



УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

ПРЕДСТАВИТЕЛЬСТВО РОССОТРУДНИЧЕСТВА В РЕСПУБЛИКЕ
БЕЛАРУСЬ «РУССКИЙ ДОМ»

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ НЕЗАВИСИМОСТЬ И КОНКУРЕНТОСПОСОБНОСТЬ СОЮЗНОГО ГОСУДАРСТВА, СТРАН СНГ, ЕАЭС И ШОС

Сборник статей
VI МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ «МИНСКИЕ НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ- 2023»
г. Минск, 06-08 декабря 2023 г.

В 3-х томах

Том 2



Минск 2023

УДК 001.891
ББК 72
Т 38

Технологическая независимость и конкурентоспособность Союзного Государства, стран СНГ, ЕАЭС и ШОС : сб. ст. VI Междунар. науч.-техн. конф. «Минские научные чтения-2023» в 3 т. Минск, 06–08 декабря 2023 г. [Электронный ресурс]. – Минск : БГТУ, 2023. – Т. 2. – 480 с. – ISBN 978-985-897-155-7

В издании представлены научные статьи, рассматривающие широкий спектр научных и практических вопросов: разработка инновационных технологий, внедрение новых материалов и веществ, использование аддитивных технологий, полимерных и композиционных материалов, а также материалов электронной техники, разработка природоподобных технологий; общие вопросы машиностроения.

Адресовано практикам, преподавателям, научным работникам, аспирантам, студентам I и II ступени получения высшего образования, интересующимся современным состоянием и перспективами развития общества, науки и экономики.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

ВОЙТОВ Игорь Витальевич, ректор Белорусского государственного технологического университета, доктор технических наук, профессор (председатель);

ДОРМЕШКИН Олег Борисович, директор международного информационно-аналитического центра трансфера технологий Белорусского государственного технологического университета, доктор технических наук, профессор;

КАЛИНИЧЕНКО Александр Сергеевич, директор центра «Научно-технологический парк БГТУ» Белорусского государственного технологического университета, доктор технических наук.

ISBN 978-985-897-155-7 (Т. 2)
ISBN 978-985-897-153-3

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2023

Секция 2. Инновационные технологии производства и использования новых материалов и веществ, в том числе аддитивные технологии и технологии двойного назначения, полимерные, композиционные и наноматериалы, природоподобные технологии, машиностроение, материалы электронной техники

УДК 628.16+ 658.6.

А.М. Алексеюк, В.В. Сарока, Д.С. Карпович
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ АДАПТИВНОГО УПРАВЛЕНИЯ В РЕАГЕНТНОЙ ОЧИСТКЕ ВОДЫ

Аннотация. В статье описывается применение роботизированных гальванических линий. Разобран способ реагентной очистки воды. Предлагается модернизировать систему с помощью адаптивного регулятора, который может оптимизировать процесс очистки воды путем динамической регулировки дозировки реагентов на основе данных о качестве воды.

A.M. Alekseyuk, V.V. Saroka, D.S. Karpovich
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

APPLICATION OF ADAPTIVE CONTROL METHODS IN REAGENT WATER PURIFICATION

Abstract. The article describes the use of robotic galvanic lines. The method of reagent water purification has been disassembled. It is proposed to modernize the system using an adaptive regulator that can optimize the water purification process by dynamically adjusting the dosage of reagents based on water quality data.

Роботизированные гальванические линии – это универсальный и в настоящее время наиболее рациональный вариант автоматизации всех типов гальванических производств – от массового до мелкосерийного. Режим гибкой автоматизации универсальной гальванической линии обеспечивает совмещение обработки в одном потоке деталей по индивидуальным технологическим программам без предварительного планирования работы линии; работа в свободном ритме, определяемом рабочим на загрузке; программированием

работы линии, доступным непрофессионалу; возможностью коррекции процесса обработки деталей в линии с последующим восстановлением прерванного автоматического режима; непрерывным контролем и диагностикой аварийных ситуаций в линии.

Образующиеся в ходе процесса обработки поверхности стоки (кислые стоки, щелочные и промывные) попадают в соответствующие баки-накопители при помощи насоса. Стоки после накопления поступают в реактор автоматически в следующей последовательности - от объема реактора: 85% промывных вод, 3% щелочных стоков и 2% кислых стоков от объема реактора. После окончания наполнения реактора происходит перемешивание стоков. При постоянном перемешивании стоков в реактор автоматически добавляется коагулянт, стоки перемешиваются, и автоматически дозируется известковое молочко. Дозировка известкового молочка происходит до тех пор, пока рН не будет соответствовать значению 7-7,5. После окончания дозировки известкового молочка происходит перемешивание стоков в реакторе, а затем происходит дозировка флокулянта. После дозировки флокулянта содержимое реактора перемешивается в течение 5 минут, а затем мешалка останавливается. Основным этапом проведения процесса является седиментация осадка около двух часов или до образования четко выраженной границы между фазами.

После седиментации осадка система управления приступает к декантации воды, которая образовалась над осадком через клапана. Вода поступает при помощи насоса в промежуточный бак, а после накопления определенного уровня воды в баке автоматически поступает на фильтр тонкой очистки.

После декантации стоков в реакторе осадок при помощи насоса поступает на пресс-фильтр.

Предлагается модернизировать систему адаптивным регулятором. Адаптивный регулятор является методом управления, который позволяет системе автоматически адаптироваться к изменяющимся условиям и требованиям. В контексте реагентной очистки воды адаптивный регулятор может быть использован для оптимизации процесса очистки и поддержания требуемого качества воды.

Процесс реагентной очистки воды включает в себя добавление химических реагентов (например, коагулянтов или флокулянтов) для удаления загрязнений. Применение адаптивного регулятора позволяет системе динамически реагировать на изменения входных параметров

(например, изменения концентрации загрязнений в подаваемой воде) и настраивать процесс очистки для оптимизации результатов.

Одним из примеров использования адаптивного регулятора в реагентной очистке воды является автоматическая регулировка дозировки реагентов. Адаптивный регулятор может анализировать данные о качестве воды (например, с помощью датчиков мутности или рН) и на основе этих данных определять оптимальные значения дозировки реагентов. При изменении качества воды (например, повышение концентрации загрязнений) адаптивный регулятор автоматически корректирует дозировку реагентов для стабилизации уровня очистки.

Применение адаптивного регулятора в реагентной очистке воды может улучшить эффективность процесса очистки, снизить затраты на реагенты и обеспечить более стабильное качество очищенной воды. Однако, для его успешной реализации необходимо правильно настроить алгоритмы адаптации, выбрать соответствующие датчики и обеспечить надежную систему сбора данных о качестве воды.

Список использованных источников

1. Принципы синтеза АСУ автооператора для гальванических линий // В.В. Сарока, Д.С. Карпович, О.Г. Барашко, М.Ю. Подобед // Техника и технология пищевых производств: тезисы докладов Т38 IX Международной научно-технической конференции, Могилев, 25–26 апреля 2013 г. В 2 ч. -- С. 52.

УДК 622.23.05

С.А. Амосов, Р.Д. Козлов, А.Н. Ермаков
Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачёва
Кемерово, Россия

СОЗДАНИЕ МАКЕТА БУРОШНЕКОВОЙ МАШИНЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА 3D ПЕЧАТИ

Аннотация. В данной статье описывается процесс макетирования бурошнековой машины с применением метода 3D-печати. Рассматриваются этапы, от создания 3D модели в программном обеспечении САД, до настройки и печати модели на 3D принтере. Уделяется внимание проблемам, которые могут

возникнуть при использовании данного метода, таким как дефекты печати и сложности с настройкой принтера.

S.A. Amosov, P.D. Kozlov, A.N. Ermakov
Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev
Kemerovo, Russia

CREATING PHYSICAL MODEL OF A DRILLING RIG MACHINE APPLYING 3D-PRINTING TECHNOLOGY

***Abstract.** This article describes the process of a drilling rig machine modeling using 3D-printing method. The steps from creating a 3D model in CAD software, to setting up and printing the model on a 3D printer are discussed. Attention is paid to problems that can arise when using this method, such as printing defects and difficulties with printer setup.*

В научно-исследовательской лаборатории цифровой трансформации предприятий минерально-сырьевого комплекса на базе КузГТУ ведется разработка буровых машин (БШМ). Разработка находится на этапе технического проекта. В соответствии с ГОСТ 27.002–2015 на данном этапе предусматривается создание макета установки для оценки ее конструктивных, технологических и эксплуатационных свойств в процессе проектирования [1]. Использование макета позволяет увидеть визуально готовый продукт еще на этапе технического проекта и выявить потенциальные проблемы или недостатки в деталях конструкции заранее [2]. Это значительно снижает вероятность ошибок в производстве и позволяет сэкономить время и бюджет [1, 3]. Существует множество технологий для создания макетов. В данной статье представлен обзор использования технологии FDM (печать методом послойного наплавления) 3D-печати при построении макета. Данный метод макетирования ускоряет процесс создания макета и делает его более доступным в техническом плане, поскольку позволяет изготавливать детали сложной формы с высокой точностью [4]. Создание макета с помощью 3D принтера подразделяется на этапы: создание 3D модели, подготовка к печати, печать, постобработка и сборка.

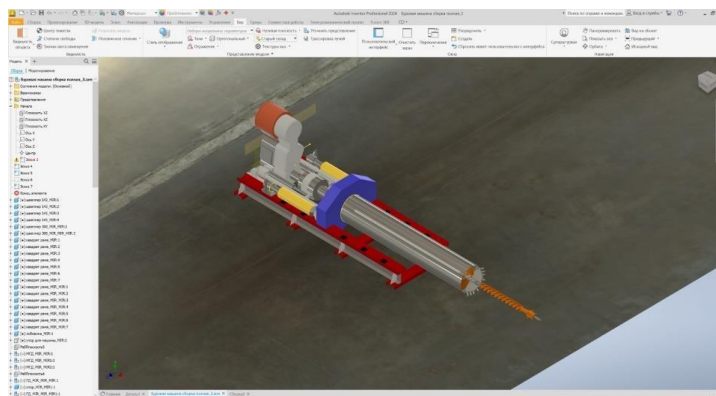


Рис. 1 - Общий вид модели БШМ в окне программы Autodesk Inventor

Этап создания 3D модели включает разработку 3D модели объекта с помощью специального программного обеспечения, например, AutoCAD, Autodesk Inventor, 3ds Max или ZW CAD 3D [5]. При разработке модели необходимо обеспечить возможность последующего экспорта файла модели в формат допустимый для обработки принтером. При создании макета БШМ использовалась среда Autodesk Inventor (рис. 1) [6, 7, 8].

После создания 3D модели необходимо подготовить ее к печати на 3D принтере. Для этого используются специальные программы – слайсеры, которые проверяют модель на ошибки и оптимизируют ее для печати, этап был реализован в программе Flash print, интерфейс которой представлен на рис. 2 [9].

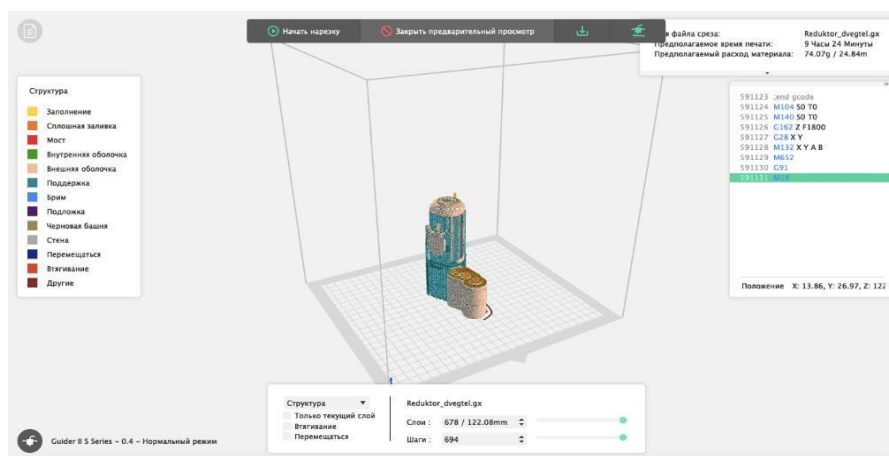


Рис. 2 - Подготовка детали к печати в программе слайсер

После подготовки модели запускается печать на 3D принтере. Для макета принят пластик PLA, настройки печати: температура экструдера 230°C, температура печатного стола 60°C, скорость печати: 40–60 мм/с. Рекомендуемые настройки печати можно найти на сайте производителя пластика. На этом этапе пришлось столкнуться с рядом

проблем, таких как недостаточная адгезия, при которой во время работы принтера, модель отлипала от печатного стола, после чего дальнейшая печать изделия не может быть произведена (рис. 3).

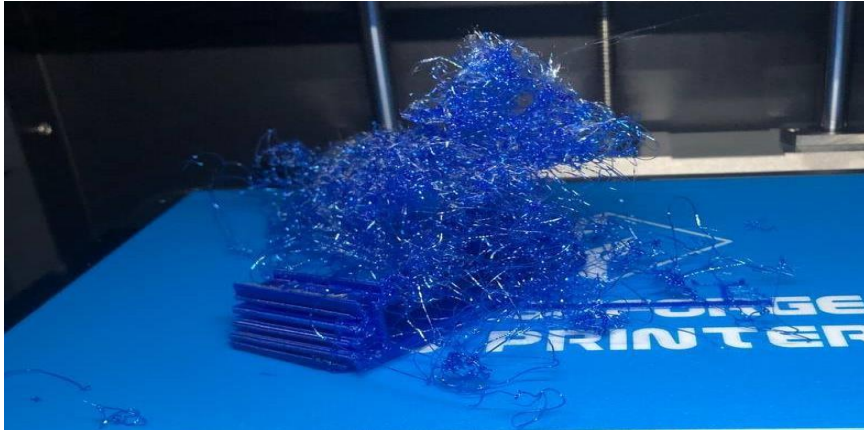


Рис. 3 - Результат отлипания модели от печатного стола

Данная проблема решается увеличением адгезии нанесением на печатный стол специального клея для 3D принтеров, но можно использовать и обычный клей карандаш.

Обратная предыдущей проблеме – излишняя адгезия, когда объект, который печатается на 3D-принтере, слишком сильно прилипает к платформе, что затрудняет его удаление после печати. Есть несколько способов предотвращения излишней адгезии при печати на 3D-принтере: нанесение тонкого слоя лака для волос или клей спрея на поверхность платформы или использование силиконовых подложек, специальных листов из капрона или подложек из полиамидной пленки (каптон). Также решением может быть изменение настроек печати, изменение геометрии модели или ее расположения на платформе. Например, добавление опорных структур, полость в модели для создания воздушных карманов или поворот модели на 45–90 градусов на платформе для печати. В некоторых моделях 3D-принтеров есть функция нагрева платформы. Это помогает снизить адгезию, так как во время печати пластик не остывает слишком быстро и не липнет к платформе [4]. Также можно покрыть печатный стол слоем малярного скотча, это даёт возможность легко снять модель вместе с ним.

После того как деталь была успешно напечатана, её необходимо снять с печатного стола и переходить на этап постобработки: удалить поддержки и избавиться от дефектов на макете, которые могут появиться в процессе печати. Методы постобработки зависят от пластика, например на PLA, из которого был сделан макет БШМ, мелкие дефекты можно устранить при помощи протирания деталей

ацетоном [10]. Ацетон немного разжижает поверхностный слой PLA пластика и сглаживает его. При более грубых дефектах пластик можно отшлифовать. Затем детали грунтуются и красятся [7, 9, 11]. При создании, данного макета покраска происходила непосредственно после полной сборки модели.

Когда все детали прошли этап постобработки, производится сборка макета. Детали склеиваются между собой (рис. 4)

В следующих макетах планируется применение магнитного соединения деталей, так как это упрощает их сборку, и позволяет при необходимости разобрать макет.

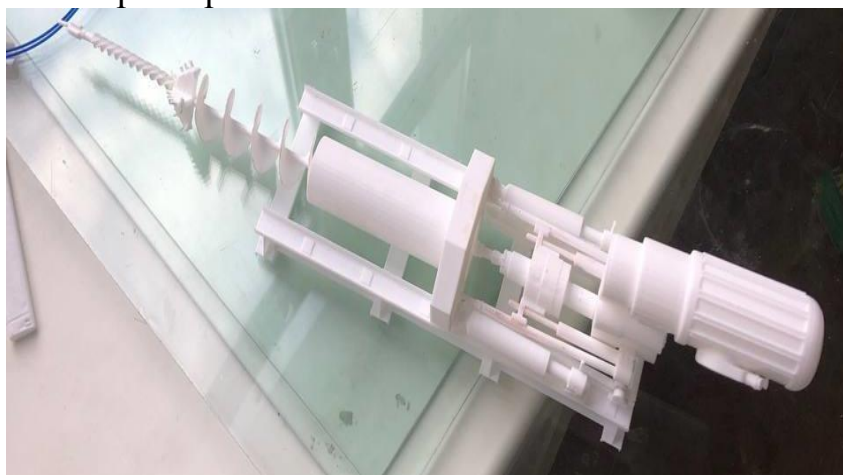


Рис. 4 - Сборка макета

В результате работы по созданию макета БШМ, с помощью технологии FMD 3D печати удалось быстро и точно создать копию будущей машины (рис. 5), что значительно упростит и ускорит процесс проектирования.



Рис. 5 - Готовый макет БШМ

Макет позволил увидеть слабые стороны установки и на основе этого внести изменения в её конструкцию. В дальнейшем планируется

создание подвижного макета с целью демонстрации его на выставках и привлечения инвесторов в данный проект.

Исследование выполнено при финансовой поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 075-03-2021 138/3).

Список использованных источников

1. ГОСТ Р 2.002-2019. Единая система конструкторской документации. Требования к моделям, макетам и темплетам, применяемые при проектировании.: дата введения 01.02.2020. – Москва: Технический комитет по стандартизации ТК 065 «Разработка и постановка продукции на производство», 2019. – 8 с.

2. Макетирование и конструирование: Учебное пособие / А. А. Жамбалова, Л.

Г. Цыбенова, Т. В. Ульзутуева [и др.]. – Улан-Удэ: ВСГУТУ, 2016. – 178 с. – ISBN 978-5-89230-733-8

3. Калмыкова, Н.В. Макетирование из бумаги и картона: Учебное пособие / Н.В. Калмыкова, И.А. Максимова. – Москва: КД Университет, 2000.– 80 с.

4. Аддитивные технологии - динамично развивающееся производство / О.Н. Гончарова, Ю.М. Бережной, Е.Н. Бессарабов [и др.] // Инженерный вестник Дона. – 2016. – №4 (43). – С. 123.

5. Кочегаров, Б.Е. Промышленный дизайн: учебное пособие / Б.Е. Кочегаров. – Владивосток: ДВГТУ, 2006. – 297 с.

6. Проектирование и моделирование промышленных изделий: учебное пособие / С.А. Васин, А.Ю. Талашук, В.Г. Бандорин [и др.]. – Москва: Машиностроение-1, 2004. – 692 с.

7. Сабирзянова, А.Т. Макетирование в процессе создание прототипа шлема виртуальной реальности / А.Т. Сабирзянова, И.А. Филатов, А.А. Чекулаева // Будущее машиностроения России. – Москва: Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), 2019. – С. 374-379.

8. Перминова, Д.И. Создание натуральных и виртуальных макетов подъемнотранспортных машин / Д.И. Перминова // Энерго-ресурсосберегающие технологии и оборудование в дорожной и строительной отраслях. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2021. – С. 205-210.

9. Моделирование и виртуальное прототипирование / И. И. Косенко, Олейник Андрей Владимирович, Л. В. Кузнецова, А. В. Николаев, А. В. Олейник. – Москва: Альфа-М, 2016. – 176 с.

10. Моделирование и макетирование в промышленном дизайне: учебное пособие / В.Г. Быстров, Е.А. Быстрова, Ю.Р. Муратов, М. В. Панкина. – Екатеринбург: Уральский государственный архитектурно-художественный университет, 2021. – 252 с.

11. Дорофеюк, Н. В. Макетирование как метод моделирования объектов предметно-пространственной среды при изучении основ архитектурнодизайнерского проектирования / Н. В. Дорофеюк, Ю. О. Костина // Вестник Череповецкого государственного университета. – 2014. – № №1. – С. 54.

УДК 66.081.3

**О.А. Ананьева, А.Е. Бураков, И.В. Буракова, В.О. Яркин,
Т.С. Кузнецова, А.Г. Ткачѳв**

Тамбовский государственный технический университет
Тамбов, Россия

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ
КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА,
МОДИФИЦИРОВАННЫЙ БИОПОЛИМЕРАМИ – ЛИГНИН И
ХИТОЗАН**

Аннотация. Разработан синтез нового гибридного наноструктурированного сорбента на основе оксида графена, модифицированного хитозаном и лигнином. Изучена кинетика жидкофазной адсорбции ионов свинца и молекул метиленового синего (МС) на разработанном материале. Установлено, что сорбционная емкость составляет 1849,8 мг/г по МС и 324,6 мг/г по ионам свинца при времени сорбции 15 мин.

**O.A. Ananyeva, A.E. Burakov, I.V. Burakova, V.O. Yarkin,
T.S. Kuznetsova, A.G. Tkachev**

Tambov State Technical University
Tambov, Russia

**FUNCTIONAL NANOSTRUCTURED COMPOSITE BASED
ON GRAPHENE OXIDE, MODIFIED WITH BIOPOLYMERS -
LIGNIN AND CHITOSAN**

Abstract. The synthesis of a new hybrid nanostructured sorbent based on graphene oxide modified with chitosan and lignin was developed. The kinetics of liquid-phase adsorption of lead ions and methylene blue molecules on the developed material was studied. It was found that the sorption capacity is 1849.8 mg/g for MB and 324.6 mg/g for lead ions at a sorption time of 15 minutes.

Мировое научное сообщество возлагает большие надежды на углеродные наноматериалы, ввиду их уникальных структурных, теплофизических и химических свойств. Кроме того, углеродные наноматериалы могут быть получены из природного органического сырья и, следовательно, являются экологически безопасными [1].

Присущие углеродным наноматериалам свойства, такие как размер в наномасштабе, развитая поверхность, реализация макроквантовых и квантовых эффектов, способствуют их высокой реакционной способности, адсорбционной активности и эффективности, в частности, при очистке сточных вод, технической и бытовой водоподготовке, ремедиации техногенно-деградированных водных систем [2].

Среди всех углеродных наноматериалов особенно выделяется графен, либо его окисленная форма – оксид графена, которые обладают уникальными характеристиками, включая значительную реакционную активность, высокую удельную поверхность, отличные механические, электрические и термические свойства [3].

Тем не менее, промышленное применение различных форм графена для удаления токсичных загрязнителей различной химической природы ограничено из-за недостаточной адсорбционной эффективности, относительной сложности и неочевидной экономической целесообразности промышленного производства подобных сорбентов. Чтобы преодолеть это, необходимо повысить адсорбционную способность и активность подобных наноматериалов путем их модифицирования и функционализации биомолекулами, полимерами и неорганическими соединениями [3].

За последнее время существенно возрос интерес к модифицированию графеновых материалов «зелеными» биополимерами, в частности, хитозаном, лигнином.

Лигнин - одна из трех основных биомакромолекул лигноцеллюлозной биомассы, обладает большим количеством кислородсодержащих функциональных групп, таких как фенольные гидроксильные группы, и трехмерной структурой, и является

логичным кандидатом для синтеза и модифицирования адсорбентов [4]. Хитозан представляет собой деацетилированный продукт хитина (второго по распространенности полисахарида в мире после целлюлозы), это общедоступный бюджетный природный продукт [5].

Целью работы является синтез и исследование физико-химических свойств сорбционного материала на основе ОГ, модифицированного хитозаном и лигнином, а также оценка сорбционной способности полученного нанокompозита по отношению к загрязнителям различной химической природы.

Получение нанокompозита заключалось в следующем: в исходную суспензию оксида графена (1 мас.% суспензия производства ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов, Россия) добавили 1 М раствор NaOH для доведения смеси до pH=10. Далее источник лигнина – лигносульфонат (ЛС) порошкообразный (ООО «АКВАХИМ», г. Казань, Россия) растворили в дистиллированной воде, предварительно нагретой до 70 °С, в течение 30 мин. Остывший ЛС добавили в суспензию ОГ и продолжили перемешивание в течение 10 мин. В полученную смесь ОГ/ЛС добавляли сшивающий агент – хитозан (Х) C₆H₁₂NO₄ (Fengchen Group Co., Ltd., China), предварительно растворенный в растворе уксусной кислоты (1,5 М СН₃СООН). Для лучшего распределения хитозана в смеси ОГ/ЛС, проводили перемешивание с использованием УЗ в течение 10 мин. Для образования гидрогеля, полученную смесь ОГ/ЛС/Х подвергали нагреву в течение 24 ч при 90 °С.

Завершающим этапом синтеза являлась загрузка гидрогеля ОГ/ЛС/Х в лиофильную сушилку (Scientz-10n, China) для замораживания образца до -30 °С и последующей лиофилизации в течение 48 ч, что способствует образованию пористого каркаса вследствие сублимации растворителя. Для выявления лучшего соотношения ОГ, ЛС и Х были выбраны следующие пропорции смеси: 100:1:1, 20:1:1, 10:1:1, 5:1:1, 2:1:1, 1:1:1.

Структура и морфология полученного материала были исследованы с помощью сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии (рис. 1).

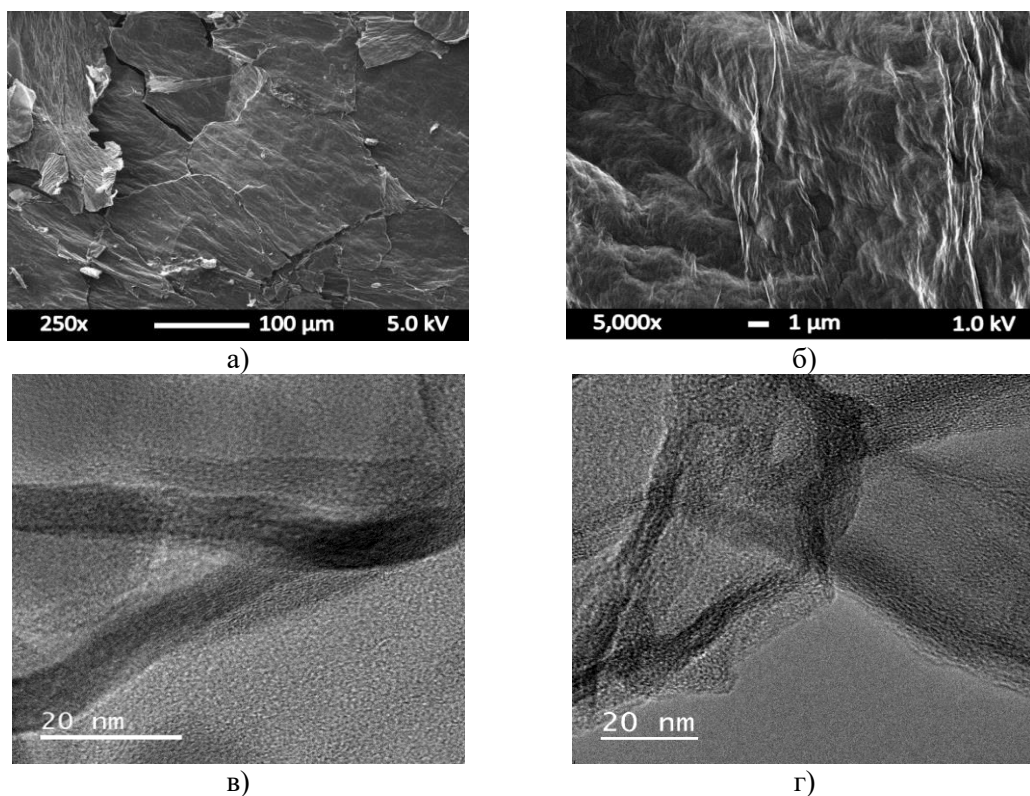


Рис. 1 - СЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г) изображения нанокompозита ОГ/ЛС/Х (20:1:1)

Согласно полученным СЭМ и ПЭМ изображениям (рис. 1), микроструктура нанокompозитов представляет собой плотные слои материала, равномерно покрытые графеновыми листами. Отмечается, что на микроуровне не выявлено дефектов графеновой структуры.

Для определения сорбционной способности нанокompозитов по отношению к ионам Pb^{2+} и молекулам метиленового синего (МС) были проведены кинетические эксперименты в ограниченном объеме. Условия проведения эксперимента: 0,01 г сорбента, 30 мл раствора с $C_0=100$ мг/л для Pb^{2+} и $C_0=1500$ мг/л для МС при $pH=6$, время сорбции – 10 мин. Оптическую плотность растворов синтетического красителя определяли на спектрофотометре ПЭ-5400В (ООО «Экрос-Инжиниринг», Санкт-Петербург, Россия) при длине волны $\lambda=815$ нм. Равновесную концентрацию ионов тяжелых металлов в водных растворах измеряли с помощью энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (спектрометр ARLQuant ThermoScientific, ThermoScientific, США).

В результате проведенных экспериментальных исследований по определению наилучшего соотношения исходных компонентов ОГ/ЛС/Х получены данные, приведенные на рис. 2.

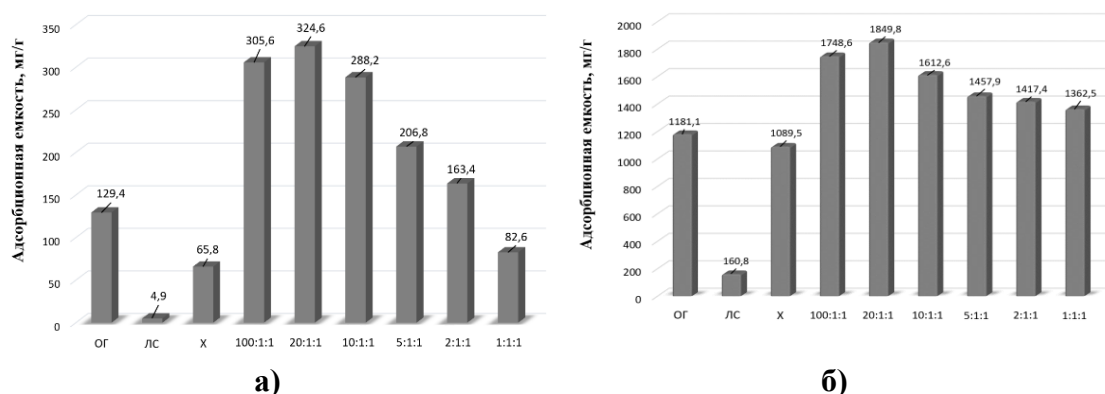


Рис. 2 - Сорбционная способность различных партий нанокompозита ОГ/ЛС/Х по ионам свинца (а) и по молекулам красителя МС (б)

Согласно рис. 2 установлено, что максимальную сорбционную емкость как по МС – 1849,8 мг/г, так и по ионам Pb²⁺ – 324,6 мг/г демонстрируют нанокompозиты с массовым соотношением «оксид графена : лигносульфонат : хитозан» равным 20:1:1. Увеличение относительного содержания в композите смеси лигносульфоната и хитозана способствует уменьшению показателей адсорбции обоих поллютантов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074, <https://rscf.ru/project/22-13-20074>

Список использованных источников

1. Mauter M.S., Elimelech M. Environmental applications of carbon-based nanomaterials. *Environmental Science and Technology*, 2008, vol. 42, no. 16, pp. 5843-5859.
2. Yang J., Hou B., Wang J., Tian B., Bi J., Wang N., Li X., Huang X. Nanomaterials for the removal of heavy metals from wastewater. *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, no. 3, pp. 424.
3. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 2010, vol. 39, no. 1, pp. 228-240.
4. Qian H., Wang J., Yan L. Synthesis of lignin-poly(N-methylaniline)-reduced graphene oxide hydrogel for organic dye and lead ions removal. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2020, vol. 5, no. 3, pp. 204-210.
5. Van Hoa N., Minh N.C., Cuong H.N., Dat P.A., Nam P.V., Viet P.H.T., Phuong P.T.D., Trung T.S. Highly porous hydroxyapatite/graphene

oxide/chitosan beads as an efficient adsorbent for dyes and heavy metal ions removal. *Molecules*, 2021, vol. 26, no, 20, pp. 6127.

УДК 666.7

З.А. Бабаханова¹, Х.Н. Акбарходжаева², Ш. Содикова¹

¹Ташкентский химико-технологический институт

²Ташкентский медицинский педиатрический институт
Ташкент, Узбекистан

СИНТЕЗ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Аннотация. Изучена возможность получения технической керамики корундового состава с использованием кремний-органических связок. Введение силикона способствует образованию шпинели и силлиманита при более низких температурах и спеканию керамических образцов при 1500 °С.

Z.A. Babakhanova¹, Kh.N. Akbarkhodjaeva², Sh. Sodiqova¹

¹Tashkent Institute of Chemical Technology

²Tashkent Medical Pediatric Institute
Tashkent, Uzbekistan

SYNTHESIS OF CORUNDUM CERAMICS USING THERMOSETTING POLYMER COMPOUNDS

Abstract. The possibility of producing technical ceramics of corundum composition using silicon-organic binders has been studied. The introduction of silicone promotes the formation of spinel and sillimanite at lower temperatures and sintering of ceramic samples at 1500 °C.

Керамические материалы технического назначения демонстрируют широкий спектр свойств, которые обеспечивают их использование во многих отраслях промышленности. Использование технической керамики в быту включает в себя изготовление огнеупорной и термостойкой посуды, керамических поверхностей плит, линз, бытовой электроники, микроволновых преобразователей; в автомобилестроении они используются при изготовлении каталитических нейтрализаторов, керамических фильтров, датчиков подушек безопасности, керамических роторов, клапанов, свечей

зажигания, датчиков давления, термисторов, датчиков вибрации, кислорода, защитных стекол, поршневых колец.

В аэрокосмической промышленности техническая керамика используется в защитных элементах космических челноков, тепловых барьерах, высокотемпературных стеклопакетах, топливных элементах; в медицине широко используется биокерамика - при ортопедической замене суставов, протезировании и восстановлении зубов, в виде костных имплантатов; при изготовлении компьютеров керамика используется в виде изоляторов, резисторов, сверхпроводников, конденсаторов, сегнетоэлектрических компонентов, микроэлектронной упаковки.

Наибольшее распространение получили изделия из корунда, отличающиеся широкой распространенностью основного сырья, устойчивостью и стабильностью физико-химических свойств. В частности, технический глинозем традиционно является одним из основных видов сырья для производства корундовой керамики. Порошок технического глинозема представляет собой шарообразные (сферолитные) агломераты кристаллов γ - Al_2O_3 размером менее 0,1 мкм. Средний размер сферолитов составляет 40–70 мкм.

В технологии керамики на основе Al_2O_3 широко применяют также белый электроплавленный корунд, который получают путем плавки в электрических дуговых печах технического глинозема. Содержание α - Al_2O_3 в белом электрокорунде составляет 98% и более.

Все порошки Al_2O_3 , независимо от технологии их получения, перед формованием подвергают прокаливанию при температуре 1500°C с целью обезвоживания и перевода в устойчивую, более плотную α -модификацию.

Для оксида алюминия при отсутствии модифицирующих добавок характерны следующие фазовые превращения: $(\eta, \gamma)\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1]. Метастабильные фазы оксида алюминия при высоких температурах превращаются в стабильную фазу α - Al_2O_3 (корунд). Формирование α - Al_2O_3 в зависимости от совокупности факторов лежит в интервале температур 900–1350°C, после чего следует быстрый рост пористых зерен α - Al_2O_3 до микронного размера и более за счет процесса рекристаллизации [2]. Чем выше температура и продолжительность спекания, тем больше размер кристаллитов α - Al_2O_3 . Кроме того, присутствие некоторых соединений, например Y_2O_3 [3], также способствует укрупнению зерен корунда. Для получения материалов с высокой прочностью требуется ограничивать рост зерен, снижать пористость и улучшать спекание. Это достигается введением

специальных добавок, правильным выбором и строгим контролем режима термообработки.

Следует отметить, что свойства технических керамик, в особенности механические, в решающей степени зависят от технологии получения исходного сырья, компактирования и спекания изделий. Поэтому материалы одного и того же химического состава, но полученные различными способами, могут иметь качественно разные уровни физико-химических и механических характеристик и самые разнообразные области применения.

Для получения корундовой керамики с требуемой плотностью и прочностью возможно использование различных методов: введение спекающих добавок, кристаллизация аморфного образца при термообработке; конденсация из газовой фазы на холодную подложку или быстрая закалка расплава; метод твердофазной аморфизации. Особый интерес представляют исследования по влиянию кремний-органических соединений на процессы спекания корундовой керамики.

С целью получения изделий технической керамики были рассчитаны составы, в соответствии с требованиями к марке КС-95 (корундовые средне-плотные с содержанием Al_2O_3 - более 95) согласно ГОСТ 24704-94; корундовые и корундовые с добавками (с содержанием Al_2O_3 - более 90 и 80 % соответственно) - по ГОСТ 28874-2005 с использованием электрокорунда производства Казогнеупор. В качестве модификаторов процесса кристаллизации корундовой керамики были выбраны оксид магния, диоксид циркония, оксид кремния. Введение указанных оксидов в корундовую шихту способствует снижению температуры спекания и изменению характера кристаллизации корундовой керамики при спекании.

В качестве терморепактивной связки при получении керамических материалов были использованы кремний - органические соединения, в частности фенилметил полисилоксан Н44 SILRES® (SILRES®, Wacker Chemie GmbH, Munchen, Germany). Химический состав обожженных керамических образцов приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав обожженных керамических образцов на основе электрокорунда

№ сост.	Содержание оксидов, мас. %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	По ГОСТ 24704-94
1-1	1,92	95,66	0,44	0,18	1,80	Al ₂ O ₃ > 95; Fe ₂ O ₃ < 0,6 (КС-95)

1-2	3,83	90,71	0,69	0,21	4,56	$Al_2O_3 > 90$; $Fe_2O_3 < 0,8$ (КС-90)
1-3	8,21	79,59	0,95	0,30	10,95	$Al_2O_3 > 72$; $Fe_2O_3 < 1,5$ (КС-72)

При обжиге керамических образцов, полученных на основе электрокорунда при 1500°C основными кристаллическими фазами являются α -корунд (гексагональная сингония, ромбоэдрическая форма) и шпинель (кубическая сингония), с небольшим содержанием силлиманита Al_2SiO_5 (орторомбический). Минералогический состав синтезированных материалов приведен в таблице 2.

Таблица 2 - Минералогический состав синтезированных керамических образцов на основе электрокорунда, обжиг при 1500 °С

№ состава корундовой керамики	Содержание компонентов в материале, мас.%		
	Корунд Al_2O_3 (# 00-071-1123)	Шпинель $MgAl_2O_4$ (#00-077-0435)	Силлиманит Al_2SiO_5 (#00-083-1566)
1-1	91	7	2
1-2	87	10	3
1-3	62	33	5

Результаты рентгенографического анализа для образца 1-3 (корунд Al_2O_3 – 61,5 %, $MgAl_2O_4$ -33,2 %, Al_2SiO_5 – 5,4 %) приведены на рис. 1.

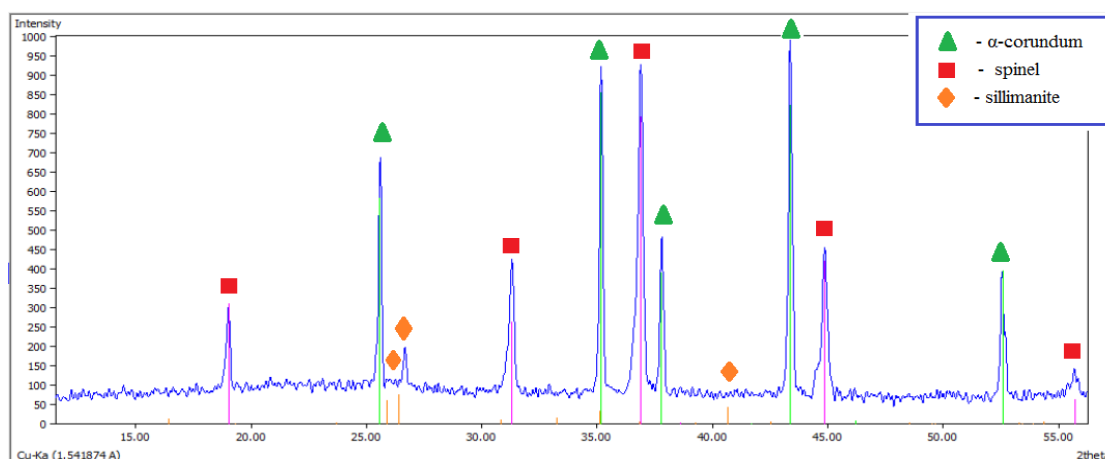


Рис. 1- Дифрактограмма образца керамики состава 1-3

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что при синтезе корундовой керамики на основе электрокорунда основная

кристаллическая фаза представлена α -корундом. Небольшие количества оксида магния образуют шпинельную связку, обеспечивающую уплотнение керамических материалов и связывание отдельных кристаллов корунда. Кремний - органическое соединение (силикон) при нагревании от 400 до 1000 °С на воздухе разлагается с выделением углекислого газа и оксида кремния с переходной пористой структурой. Образовавшийся при этом в небольшом количестве оксид кремния взаимодействует с оксидом алюминия и магния с образованием шпинели и силлиманита соответственно и способствует спеканию керамических образцов.

Образование в качестве связки магнезиальной шпинели $MgAl_2O_3$, которая используется как огнеупорный, конструкционный и электроизоляционный материал с температурой плавления 2135°С и высокой химической стойкостью, способствует повышению свойств корундовой керамики.

При этом синтез материала на основе электрокорунда в присутствии силиконов происходит при гораздо более низких температурах (на 250-300 °С ниже), чем традиционная температура спекания шпинели и корунда. Это способствует значительной экономии энергетических расходов при синтезе высокопрочных и огнеупорных материалов.

Определение физико-механических свойств образцов показало, что более высокой плотностью 3000-2890 кг/м³ при температуре синтеза 1500°С обладают составы 1-3 и 1-2 соответственно. Состав №1-1 из-за высокого содержания Al_2O_3 является трудноспекаемым и требует более высокой температуры термообработки. Полученные данные свидетельствуют о возможности получения качественных керамических изделий корундового состава № 1-2 и 1-3 при 1450-1500 °С, которые были выбраны в качестве оптимальных для дальнейших исследований.

Список использованных источников

1. Матренин С.В., Овечкин Б.Б., Мячин Ю.В., Индюков Д.С. Исследование влияния условий механической активации порошка белого электрокорунда и влияния добавок наноразмерных порошков Al, Al_2O_3 , TiO_2 на физико-механические свойства спеченной керамики // Известия вузов. Физика. – 2013. - Т. 56 - №. 7/2. - С. 265-269.
2. Kim M.J., Kim S.M., Yoon D.Y. Singular Grain Boundaries in Alumina Doped with Silica // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. P. 507– 509.
3. MacLaren R.M., Cannon M.A., Gülgün R., Voytovych N., Popescu-

Porion C., Scheu U., Täffner M. Rühle. Abnormal grain growth in alumina: Synergetic effects of Yttria and Silica //Journal of American Ceramic Society. 2007. V. 86(4). P. 650–659.

УДК 66.067

**Д.А. Бадин, Т.С. Кузнецова, А.Е. Бураков, И.В. Буракова,
О.А. Ананьева, А.Х. Кадум, А.Н. Тимиргалиев**
Тамбовский государственный технический университет
Тамбов, Россия

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ АКТИВИРОВАННЫХ БИОУГЛЕЙ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ С/Х СЫРЬЯ

Аннотация. В данной работе предложена методика переработки сельскохозяйственных культур (подсолнечник, рапс, соя, травяная мука) в высокоэффективные активные угли, обладающие физико-химическими свойствами, ориентированными на применение в жидкофазных сорбционных процессах удаления вредных примесей различной химической природы.

**D.A. Badin, T.S. Kuznetsova, A.E. Burakov, I.V. Burakova,
O.A. Ananyeva, A.Kh. Kadum, A.N. Timirgaliev**
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF ACTIVATED BIOCHAR BASED ON RENEWABLE SOURCES OF AGRICULTURAL RAW MATERIALS

Abstract. This work proposes the processing of agricultural waste (sunflower, rapeseed, soybean, grass meal) into highly efficient activated carbons with physical and chemical properties aimed at use in liquid-phase sorption processes for removing harmful impurities of various chemical natures.

Синтез углеродных веществ путем гидротермальной карбонизации (ГТК) растительного сырья различного происхождения – косточки плодовых фруктовых деревьев, рисовая шелуха, отходы кофе, скорлупа орехов, иные отходы сельскохозяйственного производства на основе целлюлозы и различных ее модификаций (карбоксиметилцеллюлоза, микрокристаллическая целлюлоза и др.)

является одним способов получения пористых углеродных материалов для решения экологических проблем.

Целью настоящей работы получение бюджетных сорбционных материалов для эффективного удаления вредных примесей из водных сред. Выбор углеродсодержащего сырья в данной работе обусловлен традиционно высокой урожайностью с/х культур на территории Тамбовской области. Также авторами исследуется возможность введения на стадии ГТК-синтеза графеновых наноструктур, а именно, оксида графена (ОГ), с целью повышения сорбционных свойств.

Методика получения образцов методом ГТК заключается в следующем: в автоклав из нержавеющей стали объемом 100 мл загружали измельченный порошкообразный продукт и дистиллированную воду, помещали в сушильный шкаф, предварительно нагретый до 180 °С, и выдерживали в течение 12 часов. Затем содержимое фильтровали на водоструйном насосе через тканевый фильтр для удаления побочных продуктов реакции и сушили при 110°С до постоянной массы. Далее подвергали карбонизации при постоянной подаче аргона (скорость потока 1 л/мин) в 3 этапа путем нагревания и выдерживания образца при 150, 500 и 750 °С ступенчато в течение 1 часа при каждой из температур. Для синтеза образца П/ОГ на стадии загрузки растительного сырья в автоклав к содержимому добавляли определенное количество суспензии оксида графена. Для развития пористой структуры биоуглей применялась щелочная активация карбонизированных образцов. Для этого материал смешивали с гидроксидом калия в различном соотношении (1:3 и 1:6), после чего загружали в реактор и помещали в муфельную печь. Активация проводилась при постоянной подаче аргона (скорость потока 1 л/мин) в 2 этапа путем нагревания и выдерживания образцов при 400 и 750 °С ступенчато в течение 1 часа при каждой из температур. После активации полученный материал промывали дистиллированной водой, в дальнейшем остатки щелочи нейтрализовали соляной кислотой, после чего материал повторно промывали дистиллятом и сушили при 100 °С [1].

В таблице 1 приведены параметры пористого пространства полученных сорбентов.

Таблица 1 -Величина удельной поверхности и объем пор активированных углей из различного растительного сырья

Образец	Параметры пористой структуры*		
	$S_{БЭТ}$, м ² /г	S_{DFT} , м ² /г	V_{DFT} , см ³ /г
П/КОН(1:3)	2137,048	2037,930	1,003

П/ОГ/КОН(1:3)	1986,434	1594,801	1,052
П/КОН(1:6)	3244,298	2058,098	1,616
Рапс/КОН(1:6)	3193,770	1927,473	1,664
Соя/КОН(1:6)	1297,465	1102,136	0,663
ТМ/КОН(1:6)	3152,938	2017,343	1,653

* $S_{БЭТ}$ – удельная поверхность по БЭТ, m^2/g ; S_{DFT} – удельная поверхность по DFT, m^2/g ; V_{DFT} – удельный объем пор по DFT, cm^3/g .

Анализируя таблицу 1, следует отметить, что добавка оксида графена существенно не влияет на удельную поверхность и объем пор при рассмотрении образцов П/КОН(1:3) и П/ОГ/КОН(1:3). А вот количество щелочи существенно увеличивает параметры пористой структуры, делая эти материалы перспективными для адсорбции токсичных примесей, в особенности, органической природы

Для ГТК-материалов определена сорбционная способность по отношению к ионам тяжелых металлов Zn^{2+} и Pb^{2+} , а также молекулам синтетического органического красителя – метиленового синего (МС). Экспериментальные исследования проводились в ограниченном объеме в статическом режиме. Начальная концентрация модельного раствора ионов металла объемом 30 мл составляла 100 мг/л, МС – 1500 мг/л, вес сорбента – 0,01 г. Время сорбции – 60 мин. Полученные данные приведены таблице 2.

Таблица 2 - Адсорбционная емкость активированных углей из различного растительного сырья

Образец	Адсорбционная емкость, мг/г		
	Zn^{2+}	Pb^{2+}	МС
П/КОН(1:3)	28,6	92,04	1687,32
П/ОГ/КОН(1:3)	44,61	132,1	2301,2
П/КОН(1:6)	40,38	112,31	2265,84
Рапс/КОН(1:6)	20,16	116,24	2873,29
Соя/КОН(1:6)	19,21	64,29	1721,34
ТМ/КОН(1:6)	30,27	74,73	2685,27

Согласно таблице 2, степень активации оказывает существенное влияние на сорбцию ионов тяжелых металлов – сорбционная емкость материалов увеличивается в 1,2–1,5 раза. Введение ОГ также

целесообразно – сорбционная емкость в 1,5–1,6 раза выше в сравнении с активированным образцом без ОГ по отношению к ионам тяжелых металлов. Похожая тенденция наблюдается и при извлечении красителя МС, однако, отмечается, что введение ОГ не существенно влияет на сорбционную емкость АУ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074, <https://rscf.ru/project/22-13-20074>.

Список использованных источников

1. Sorption kinetics of organic dyes methylene blue and malachite green on highly porous carbon material / A. N. K. Kadum, I. V. Burakova, E. S. Mkrtchyan [et al.] // Journal of Advanced Materials and Technologies. – 2023. – Vol. 8, No. 2. – P. 130-140. – DOI 10.17277/jamt.2023.02.pp.130-140.

2. Бураков А. Е., Кузнецова Т. С., Буракова И. В., Ананьева О. А., Мкртчян Э. С., Дьячкова Т. П., Ткачев А. Г. Гидротермальный синтез высокоэффективного углеродного сорбента на основе возобновляемых ресурсов // Жидк. крист. и их практич. использ. – 2023. – Т. 23, № 3. – С. 54–65.

УДК 662.639:612.398.193:633.11:631.84

**М.Ю. Белаш¹, Е.В. Веприкова¹, А.А. Соболев¹,
О.П.Таран¹, А.Г. Липшин²**

¹Институт химии и химической технологии

²Красноярский научно-исследовательский институт сельского хозяйства
Красноярск, Россия

РАЗРАБОТКА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РЕЗУЛЬТАТЫ ПОЛЕВОГО ИСПЫТАНИЯ БИОКОМПОЗИТНОГО УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ КОРЫ СОСНЫ, СОДЕРЖАЩЕГО АММИАЧНУЮ СЕЛИТРУ

***Аннотация.** Традиционным направлением утилизации отходов древесной коры является получение органоминеральных удобрений для сельского хозяйства. Большой интерес представляет получение удобрений, способных к медленному выделению питательных элементов в почву и обладающих эффектом пролонгированного действия [1].*

**M.Yu. Belash¹, E.V. Veprikova¹, A.A.I. Sobolev¹,
O.P. Taran¹, A.I.G. Lipshin²**

¹Institute of Chemistry and Chemical Technology

²Krasnoyarsk Research Institute of Agriculture
Krasnoyarsk, Russia

DEVELOPMENT, PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND BIOCOMPOSITE FERTILIZER FIELD TESTING RESULTS BASED ON PINE BARK CONTAINING AMMONIUM NITRATE

***Abstract.** The traditional direction of recycling bark waste is to obtain organomineral fertilizers for agriculture. Of great interest is the production of fertilizers capable of slowly releasing nutrients into the soil and having a prolonged effect [1].*

Медленное выделение питательных элементов в почву повышает их биодоступность для растений, поэтому удобрения пролонгированного действия более эффективны по сравнению с традиционными водорастворимыми удобрениями. Получение азотсодержащих удобрений подобного действия представляет практический и научный интерес, так как азот необходим для достижения высокой урожайности и качества сельскохозяйственных культур.

Отходы коры сосны по своему масштабу и распространенности на территории России являются наиболее доступным сырьем для получения новых видов удобрений. Поскольку древесная кора разной природы различается по физико-химическим свойствам и капиллярно-пористой структуре, изучение возможности создания на их основе новых азотсодержащих удобрений является актуальной задачей.

Цель работы состояла в разработке способа получения биокomпозитного удобрения на основе коры сосны, содержащего аммиачную селитру, изучении его физико-химических свойств и проведение полевых испытаний в земледельческой зоне Красноярского края.

Сырьем для получения удобрения служила воздушно-сухая кора сосны фракции 1-3 мм. Процесс получения удобрения включал две основные стадии: 1) приготовление пористой подложки из коры сосны; 2) нанесение на подложку аммиачной селитры.

Для получения подложки кору сосны обрабатывали 1,0 мас.% водным раствором NaOH при следующих условиях: температура 93 ± 3 °C; продолжительность 1 ч; значение гидромодуля равно 10; перемешивание. Потом реакционный раствор подвергали фильтрованию. Далее проводили промывку подложки водой и

нейтрализацию остатков щелочи раствором 0,1 N HNO₃ (значения гидромодулей равны 9 и 7, соответственно). Подложку сушили до воздушно-сухого состояния при 50±5 °С.

Нанесение аммиачной селитры (марка «ч») проводили пропиткой подложки ее водным раствором. Объем пропиточного раствора аммиачной селитры (4,1 см³ на 1 г подложки) соответствовал влагоемкости подложки, которую определяли по ГОСТ 24160-80. На 1 кг подложки наносили 1333,34 г аммиачной селитры. Это количество рассчитано так, чтобы удобрение содержало 20,0 мас.% азота. Пропиточный раствор добавляли к подложке порциями при непрерывном перемешивании. Пропитанную подложку уплотняли и выдерживали в закрытой таре в течение 24 ч при комнатной температуре. Затем сушили до воздушно-сухого состояния при 100 - 105 °С [2].

Исследования морфологии азотсодержащего удобрения на основе подложки из коры сосны выявило высокую равномерность распределения частиц аммиачной селитры на его поверхности. Частицы NH₄NO₃ локализованы по краям крупных пор подложки и заполняют более мелкие поры (например, поры шириной от 3 до 12 мкм) (рис. 1 а, б).

Наблюдаемый характер распределения NH₄NO₃ на поверхности подложки будет влиять и на удаление азота при взаимодействии удобрения с водой. Локализация частиц аммиачной селитры в мелких порах подложки, очевидно, способна затруднять переход азота в почвенный раствор вследствие внутридиффузионных процессов.

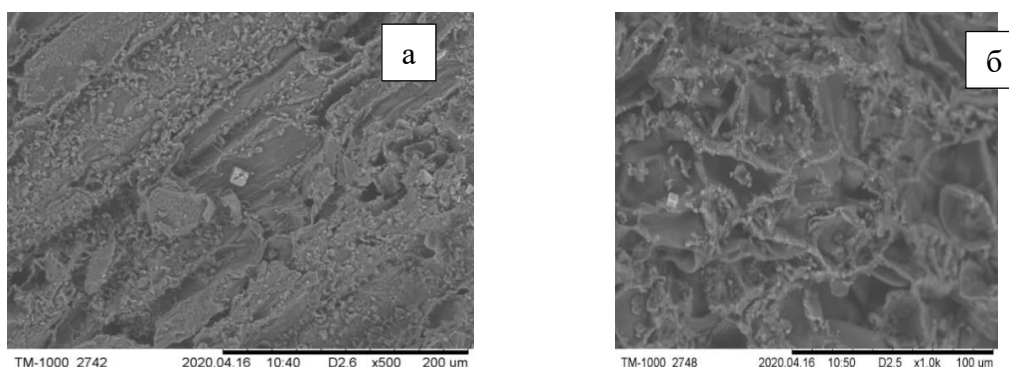


Рис. 1 - РЭМ – изображения удобрения на основе подложки из коры сосны. а, б - увеличение в 500 и 1000 раз [2].

За счет этого может происходить медленное вымывание азота водой в течение длительного времени, что определяет эффект пролонгированного действия удобрения. Удаление водой аммиачной селитры, находящейся по краям крупных пор, способно достаточно быстро обеспечить повышенное содержание азота в почвенном

растворе, что необходимо для устранения дефицита этого элемента питания.

Следует отметить, что содержание азота в удобрении, равное 20 мас.%, является максимальным и ограничено особенностью капиллярно-пористой структуры подложки из коры сосны. В предварительных экспериментах было установлено, что при повышении содержания азота до 22-25 % визуально наблюдается побеление частиц удобрения за счет выноса аммиачной селитры фронтом испарения на внешнюю поверхность подложки. Очевидно, что в этом случае устойчивость удобрения к вымыванию азота водой будет снижаться.

Характер распределения вещества, нанесенного методом пропитки на пористую подложку, зависит от температуры сушки [3]. При получении азотсодержащего удобрения температура сушки составляла максимум 100-105 °С. Применение более высокой температуры нецелесообразно, поскольку выше 110 °С аммиачная селитра диссоциирует с образованием аммиака и азотной кислоты.

Термостабильность аммиачной селитры в процессе сушки удобрения при 105 °С подтверждают результаты сравнения ИК-спектров полученного удобрения и NH_4NO_3 (рис. 2).

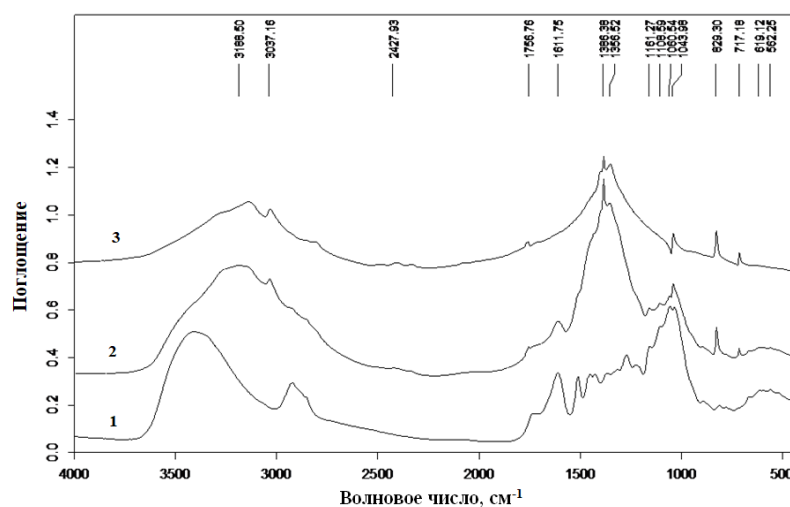


Рис. 2 - ИК-спектры подложки из коры сосны (1), азотсодержащего удобрения на ее основе (2) и аммиачной селитры (3).

В ИК-спектре поглощения удобрения есть полосы, которые можно отнести к колебаниям структурных групп аммиачной селитры, например, полосы при 3037, 1386, 1044, 829 и 717 cm^{-1} . Практически отсутствует смещение полос NH_4NO_3 входящего в состав удобрения, по сравнению с индивидуальным веществом (рис. 2, кривые 2 и 3). Данный факт свидетельствует об отсутствии термического разложения аммиачной селитры при выбранной температуре сушки удобрения.

Сравнение ИК-спектров подложки из коры сосны до и после нанесения аммиачной селитры показало отсутствие сдвига ее характеристических полос (рис. 2, кривые 1 и 2), что указывает на отсутствие химического взаимодействия подложки с нанесенным веществом [4]. Инертность подложки из коры сосны позволяет сохранить форму нахождения и биодоступность азота в виде аммиачной селитры.

В результате было приготовлено 50 кг азотсодержащего удобрения следующего состава (мас.%): 42,83 подложка из коры сосны, 57,17 аммиачная селитра (20,0 мас.% азота). Насыпная плотность удобрения составляет 0,17 г/см³. В результате проведения полевого опыта по выращиванию пшеницы сорта «Красноярская 12» выявлено ростостимулирующее действие азотсодержащего удобрения на основе коры сосны. Данное удобрение по эффективности не уступает аммиачной селитре - повышение урожайности составило 2,7 ц/га при внесении в паровое поле аммиачной селитры и 2,9 ц/га при внесении азотсодержащего удобрения на основе коры сосны. Применение азотсодержащего удобрения на основе коры сосны приводит к увеличению натуре зерна в сравнении с аммиачной селитрой и неудобренным фоном, что характеризует более высокую пищевую ценность выращенного зерна (таблица 1).

Таблица 1 - Характеристика посевов пшеницы сорта «Красноярская 12» [2]

Показатель		Вариант полевого опыта		
		контроль (без удобрений)	аммиачная селитра	удобрение на основе коры сосны*
Число в колосе: шт.	колосков	10-16	12-16	12-18
	зерен	35	36	37
Масса зерна, г	одного зерна	0,042	0,043	0,044
	с колоса	1,4	1,5	1,5
	1000 шт.	41,8	42,8	43,7
Масса, г	соломы	2,9	3,0	2,9
Урожайность, ц/га	зерна	37,1	39,8	40,0
Натура зерна, г/л		768	772	778

* удобрение содержит 20,0 мас.% азота в виде аммиачной селитры.

Список использованных источников

1. Беловежец Л.А., Волчатова И.В., Медведева С.А. Перспективные способы переработки вторичного лигноцеллюлозного сырья // Химия растительного сырья. 2010. № 2, С. 5 – 16.
2. Белаш М.Ю., Веприкова Е.В., Соболев А.А., Романов В.Н.,

Козулина Н.С., Сныткова Т.А., Василенко А.В., Михайлец М.А., Липшин А.Г., Таран О.П. Разработка азотсодержащего удобрения на основе коры сосны и изучение его эффективности при выращивании пшеницы в земледельческой зоне Красноярского края // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2020. – Т. 13. – № 4. – С. 578-592.

3. Аристов Ю.И., Гордеева Л.Г., Токарев М.М. Композитные сорбенты «соль в пористой матрице»: синтез, свойства, применение // Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т катализа им. Г.К. Борескова. – Новосибирск: Издательство СО РАН. – 2008. – 362 с.

4. Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts // John Wiley – Sons. – 2004. – 347 p.

УДК 004.021

П.В. Бернацкий, И.А. Алексеев, В.В. Смелов
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ПЛОТНЫЙ НЕЛИНЕЙНЫЙ РАСКРОЙ ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРОИЗВОЛЬНОЙ ФОРМЫ: ФОРМАЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ

Аннотация. В статье формально описан алгоритм плотного раскроя поверхности произвольной формы на фрагменты заданной формы, предназначенный для применения в массовом производстве. Сформулированы числовые характеристики алгоритма позволяющие оценить его эффективность.

P.V. Bernacki, I.A. Alekseev, V.V. Smelov
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

DENSE NONLINEAR CUTTING OF A FLAT SURFACE OF ARBITRARY SHAPE: FORMAL DESCRIPTION

Abstract. The article formally describes an algorithm for dense cutting of a surface of arbitrary shape into fragments of a given shape, intended for use in mass production. Numerical characteristics of the algorithm are formulated to evaluate its effectiveness.

Введение. Алгоритм плотного нелинейного раскроя плоской поверхности произвольной формы (далее АПР) применяется при раскросе кожи (производство обуви, одежды и мебели), раскросе дерева (производство изделий из дерева) и раскросе металла (металлообработка). Некоторые предприятия Республики Беларусь используют проприетарное зарубежное программное обеспечение, реализующее этот алгоритм, в которое в силу лицензионного соглашения невозможно самостоятельно вносить изменения. Это приводит к тому, что через некоторое время программное обеспечение морально устаревает и перестает устраивать пользователя по ряду показателей. В Республике Беларусь не осуществлялась разработка подобного алгоритма. Предлагаемое далее формальное описание АПР ориентировано на применение его в массовом производстве, в технологическом цикле которого применяется раскрой плоского материала.

АПР относится к классу трудоемких задач (NP-задача) [1], не имеющих общепринятого решения. В общем случае задача не имеет оптимального решения в виду того, что для его вычисления потребуются неоправданно большие вычислительные ресурсы и/или чрезмерное время. Обычно для решения таких задач применяются эвристические алгоритмы, основанные на переборе [2] вариантов раскроя.

Формальное описание алгоритма. Рассмотрим множество поверхностей $P = \{p_i, i = \overline{1, n}\}$, для которых задан способ вычисления их меры $\|p_i\|$ (значение в общем случае не совпадает с площадью). Поверхности P представляют собой простые многоугольники (далее, полигоны). Известно также множество $L = \{l_j, j = \overline{1, m}\}$ с вычислимыми мерами $\|l_j\|$, служащих образцами (лекалами) для раскроя поверхностей P . Будем далее предполагать, что $\forall (p, l) | p \in P, l \in L: \|p\| > \|l\|$.

В результате раскроя поверхности p_i образуются полигоны подобные $l \in L$, которые будем называть деталями. В производстве детали служат для производства изделия (предполагаем, что изделие единственное), которое состоит (включает в себя, применяет) несколько деталей, причем некоторые детали могут входить в изделие несколько раз. Введем множество $K = \{k_j, j = \overline{1, m}\}$, каждый элемент k_j которого является кратностью вхождения детали в изделие.

В общем случае операция раскроя одной и той же поверхности p_i осуществляться несколько раз. Будем говорить о вариантах (попытках) раскроя $v_i^t = \langle p_i, L_i^t \rangle$, где t – номер варианта,

а $L_i^t = \{l_{i,r}^t, r = \overline{1, r_i^t}\}$ – множество полигонов $l_{i,r}^t = \alpha_{i,r}^t(l)$, $l \in L$, полученных в результате выбора из множества L лекала l и аффинного его преобразования $\alpha_{i,r}^t$. Будем считать, что $\|l_{i,r}^t\| = \|l\|$, а величину $\|L_i^t\| = \sum_{r=1}^{r_i^t} \|l_{i,r}^t\|$ будем называть мерой множества L_i^t . Будем также предполагать, что множество L_i^t обладает свойством полноты, которое означает, что $\nexists l \in L \|l \cup L_i^t\| \leq p_i$. Другими словами, мера объединения множества L_i^t с любым элементом (лекалом) множества L превышает меру поверхности p_i .

Ограничим максимальное количество попыток (вариантов) раскрытия величиной \bar{t} и введем множество $V_i = \{v_i^t, t = \overline{1, \bar{t}}\}$, $t_i \leq \bar{t}$ вариантов раскрытия. Введем меру эффективности для вариантов раскрытия $\mu(v_i^t) = \frac{\|L_i^t\|}{\|p_i\|}$ и величину $\bar{\mu}$, которую будем назвать достаточной эффективностью варианта.

Обозначим процедуру формирования варианта v_i^t , оператором **gen** и будем записывать: $v_i^1 = \mathbf{gen}(p_i, L, K)$, $v_i^2 = \mathbf{gen}(p_i, L, K)$, ..., $v_i^{t_i} = \mathbf{gen}(p_i, L, K)$, $t_i \leq \bar{t}$. Аргументами оператора **gen** являются $p_i \in P$ – поверхность, множество образцов L и множество K описывающее кратность образцов. Будем далее предполагать, что при каждом выполнении **gen** случайным образом формируется вариант v_i^t (оператор не является детерминированным). Другими словами, при каждом выполнении **gen** случайным образом генерируется множество L_i^t , но при этом обладающее свойством полноты. Кроме того, распределение вероятностей подобрано таким образом, что вероятность выбора образца $l_j \in L$ при формировании L_i^t пропорционально величине $k_j \in K$ – кратности соответствующей детали.

Введем оператор **while** описывающий принцип построения ранее введённого множества вариантов раскрытия V_i . Запись $V_i = \mathbf{while}(\mu(\mathbf{gen}(p_i, L, K)) < \bar{\mu}), t \leq \bar{t})$ обозначает цикл выполнения оператора **gen** и два условия, при выполнении которых, цикл генерации вариантов v_i^t продолжается. Первое условие $\mu(\mathbf{gen}(p_i, L, K)) < \bar{\mu}$: эффективность сгенерированного варианта меньше достаточной $\bar{\mu}$. Второе условие $t \leq \bar{t}$: количество сгенерированных вариантов не превышает максимальное количество попыток раскрытия величиной \bar{t} .

Если нарушено первое условие, то множество V_i дополняется вариантом $v_i^{t_i}$, эффективность которого $\mu(v_i^{t_i}) \geq \bar{\mu}$. Если нарушено

второе условие, то V_i дополняется вариантом $v_i^{\bar{t}}$. В обоих случаях генерация вариантов останавливается.

Построим множество $\bar{V} = \{\bar{v}_i, i = \overline{1, n}\}$, содержащее варианты \bar{v}_i выбранные по одному из множеств V_i в соответствии со следующим

$$\text{выражением: } \bar{v}_i = \begin{cases} v_i^{t_i}, t_i < \bar{t} \\ \max_{\mu(v_i^t)}\{v_i^t, t = \overline{1, t_i}\}, t_i = \bar{t} \end{cases} \text{ где } v_i^{t_i} \in V_i, i = \overline{1, n}.$$

Другими словами, элементы $\bar{v}_i = \langle p_i, \bar{L}_i \rangle$ – это наиболее эффективные варианты (попытки) раскрыя поверхностей P .

Для множеств \bar{V} и P определим меры $\|\bar{V}\| = \sum_{i=1}^n \|\bar{L}_i\|$ и $\|P\| = \sum_{i=1}^n \|p_i\|$, а также эффективность $\mu(\bar{V}) = \frac{\|\bar{V}\|}{\|P\|}$.

Сформулируем две характеристики алгоритма плотного нелинейного раскрыя плоской поверхности произвольной формы: $\mu_{\text{АПР}} = \mu(\bar{V})$ – плотность раскрыя (с повышением плотности раскрыя снижаются производственные издержки), $T_{\text{АПР}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n t_i$ – среднее количество попыток затраченных на раскрыя 1 поверхности (чем выше среднее количество попыток, тем медленнее работает программное обеспечение, реализующее алгоритм).

Заключение

1. АПР ориентирован на массовое производство: характеристики алгоритма позволяют адекватно оценить его эффективность только при многократном применении. Характеристики могут быть использованы заказчиком при формулировке требований к алгоритму.

2. Очевидно, что характеристики $\mu_{\text{АПР}}$ и $T_{\text{АПР}}$ являются взаимозависимыми, повышение значения одной из них влечет снижение другой.

3. Два параметра алгоритма: $\bar{\mu}$ (достаточная эффективность варианта) и \bar{t} (максимальное количество вариантов) могут быть использованы для настройки работы алгоритма.

4. Выполнение процедур, реализующих оператор **gen**, допускает их одновременное (независимое) выполнение, что может существенно улучшить значение характеристики $T_{\text{АПР}}$.

Список использованных источников

1. Т. Кормен, Ч. Лейзерсон, Р. Ривест. Алгоритмы: построение и анализ. М.: МЦМНО: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – 960 с.

2. В. В. Смелов, А. И. Бракович. Комбинаторные алгоритмы оптимизации. – Минск: БГТУ, 2011. – 178 с.

УДК 634.0.848.004

А.Р. Бирман, С.А. Угрюмов, Г.К. Мотовилов
Санкт-Петербургский государственный
лесотехнический университет им. С.М. Кирова
Санкт-Петербург, Россия

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ИЗМЕЛЬЧИТЕЛЬ КОРЫ

Аннотация. В результате анализа способов и оборудования для обработки отходов окорки древесины предложена конструкция агрегатного устройства обезвоживания и измельчения коры. Приведено описание и принцип работы устройства, результаты экспериментального исследования процесса измельчения древесной коры.

A.R. Burman, S.A. Ugryumov, G.K. Motovilov
St. Petersburg State Forestry Engineering
University named after S.M. Kirov
St. Petersburg, Russia

EXPERIMENTAL WOOD BARK SHREDDER

Abstract. As a result of the analysis of methods and equipment for processing wood debarking waste, the design of an aggregate device for dewatering and crushing bark is proposed. The description and principle of operation of the device, the results of an experimental study of the process of crushing tree bark are given.

При первичной обработке круглых лесоматериалов объемы отделяемой коры достигают значительных объемов. Так, например, при переработке хвойной древесины они составляют 9,5% – 11,0%, при переработке лиственной древесины – до 14%, а при обработке в производственных цехах лесопромышленных складов лиственницы – 18%, что в совокупности составляет до 13 млн. плотных м³ [1]. Многочисленные исследования о способах использования коры доказывают целесообразность ее масштабной переработки и повышение экономической эффективности предприятий при организации производства товарной продукции из отходов окорки.

Существующие технологии использования коры предусматривают ее измельчение. Измельчение, обычно уже подсушенной коры, осуществляется на различных типах корорубок и молотковых мельниц, отечественные образцы которых обладают рядом существенных недостатков, тогда как оборудование, поставляемое зарубежными представителями, например, компаниями Erdwich

Erdwich, HBS, Morbark, Rudnick & Enners и Vecoplan, отличаются большой надежностью [2].

Размеры измельченных частиц коры определяют направления ее использования, а именно: в качестве топлива, продукта химической переработки, сырья для производства строительных материалов (королит, арболит), покрытий дорог и игровых площадок садово-парковых комплексов.

Дробление на молотковых мельницах с шарнирно закрепленными билами, или резание в корорубках роторного типа, оснащенных ножевым инструментом, позволяет получить измельченную кору с размерами частиц не менее 5 сантиметров.

Отдельным направлением применения отходов окорки является ее использование в сельском хозяйстве для приготовления удобрений (компостов), грубых кормов и кормовой муки для птиц и животных. В этом случае желательно, а иногда и необходимо минимизировать размеры частиц коры, что может быть достигнуто применением специальных измельчителей, которые обычно имеют две ступени измельчения. На первой ступени производит измельчение исходного продукта на частицы от 10 до 30 мм, а на второй – от 1 мм и менее. Специальными измельчителями могут быть, например, ножевые зерноизмельчители или специальные корорубки. При этом недостатком последних является необходимость предварительной сушки коры.

Положительными факторами использования отходов окорки в качестве удобрения или стимуляторов почвы является способность мелко измельченной коры фильтровать и адсорбировать нежелательные для сельского хозяйства элементы, содержащиеся в почвенных водах. Компосты из коры являются естественными органическими удобрениями, так как кора содержит много лигнина. Лубяная и прикамбиальная часть коры богата питательными элементами, необходимыми для развития полезных микроорганизмов, содержит органически связанный азот, который, постепенно освобождаясь, становится доступным для питания растений [3].

Достаточно медленно разлагаясь в почве (на протяжении 5-7 лет), корьевого компост обладает высокой способностью аэрации почвы и стимулирует деятельность почвенных бактерий. При этом смолы, входящие в состав коры, попадая в пахотную землю, очень быстро разрушаются и не вызывают токсичных явлений. Корьевые компосты, что особенно привлекательно, оказывают благоприятное воздействие на глинистые почвы.

По литературным данным увеличение урожая при внесении компостов из коры, по сравнению с не удобренной почвой, составляет по картофелю 80-100%, по зерновым и бобовым культурам – 50-100%, по подсолнечнику – 270% [3].

Так же известно использование коры в сельском хозяйстве для получения дополнительного ресурса кормов, что наиболее актуально в районах с не благоприятными для полевого кормопроизводства почвенно-климатическими условиями, а также в не урожайные годы. Кора (осины, березы, ели) пригодна для производства грубых и сочных кормов, а также объемистых кормов, которые добавляют в различные кормосмеси.

Использование коры в качестве дополнительной кормовой добавки для сельскохозяйственных животных и птиц обуславливается не только наличием в ней ряда ценных, биологически активных питательных веществ (клетчатки 20-40%, протеина 2-3%, жира 3-11%, сахара 1-3%), но и специфических (ароматических, вкусовых) веществ, потребность в которых не полностью удовлетворяется при скармливании животным обычных кормов [4].

В лаборатории кафедры технологии лесозаготовительных производств Санкт-Петербургского лесотехнического университета им. С.М.Кирова разработана и прошла испытания опытная установка для глубокого измельчения коры, схема которой приведена на рис. 1.

Рабочим материалом являлась кора различных пород древесины с влажностью 55...60%. Размеры исходных частиц коры составляли: длина 30...50, ширина 10...15, толщина до 5 мм. После обработки на опытной установке максимальные размеры частиц коры не превышали 2...2,5 мм при минимальном числе оборотов ножей (60 об/мин), и не превышали 0,3...0,5 мм при максимальном числе оборотов ножей (120 об/мин).

Экспериментальный измельчитель (рис.1) содержит полый корпус 1 с загрузочной воронкой 2, подающий шнек 3, установленный в полости корпуса 1, выгрузное окно 5, перекрываемое неподвижной относительно корпуса 1 сепарирующей пластиной 6. Сменный ножевой измельчающий орган выполнен в виде пары 3-х лопастных металлических пластин 7, в центре которых имеется сквозное отверстие. Пластины 7 закреплены на хвостовике вала 8, установленного соосно внутри подающего шнека 3, с возможностью совместного, за счет двухступенчатого вертикального редуктора 4, или независимого вращения относительно подающего шнека 3. На передней части геликоида подающего шнека 3 установлены в шахматном порядке ножи 9.

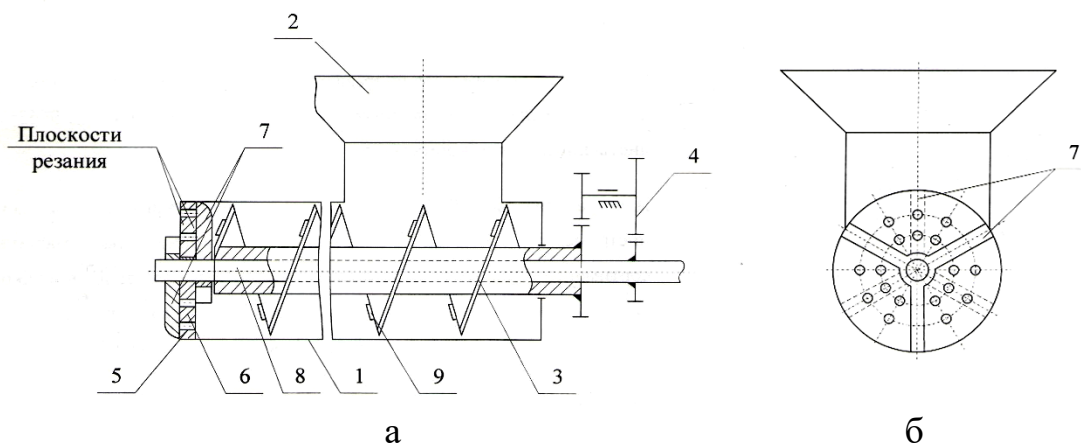


Рис. 1 - Схема измельчителя коры: а – вид спереди; б – вид слева

Измельчитель работает следующим образом. При измельчении коры на вал 8 устанавливается сменный ножевой измельчающий орган, выполненный в виде пары 2-х, 3-х или 4-х (в зависимости от требуемой степени помола) лопастных металлических пластин 7 (на рис.1 изображен вариант с установкой 3-х лопастных металлических пластин) и сепарирующая пластина 6 со сквозными отверстиями, неподвижно установленная относительно корпуса 1. Ножевой измельчающий орган собирают таким образом, чтобы в режущем механизме были образованы две плоскости резания. При этом лопасти металлических пластин 7 являются ножами, а сепарирующая пластина 6 –контрножом. Лопасты противоположных ножевых пластин устанавливают развернутыми относительно друг друга на половину угла раствора лопастей.

Загружаемый в воронку 2 сырьевой продукт подается шнеком 3 в направлении выгрузного окна 5, где, под действием ножей 9, происходит грубое разрушение коры, а затем, в первой плоскости резания за счет вращающихся лопастных металлических пластин 7 происходит первичный помол материала, дальнейший проход его через сквозные отверстия сепарирующей пластины 6 и дополнительный помол во второй плоскости резания с последующим выходом готовой продукции из измельчителя.

Зубчатая пара 4, входной вал которой вращается электродвигателем (на рис. 1 условно не показан), обеспечивает совместное или независимое вращения вала 8 относительно шнека 3.

Поясняя проведение операции измельчения коры, следует отметить, что используя дополнительный привод для вращения зубчатой передачи 4ножевого вала 8 и обеспечив независимое вращение ножей 7, можно вращать их с частотой равной или большей, чем частота вращения шнека 3. Увеличивая число оборотов ножей, а

значит и скорость резания, можно уменьшить подачу на нож, что, как следствие, пропорционально уменьшит и величину частиц коры, вырабатываемых механизмом резания. Размер частиц коры может быть определен уравнением [5]:

$$U_z = U \cdot t / V, \quad (1)$$

где U_z – подача на нож, м; U – скорость подачи обрабатываемого материала шнеком, м/сек; t – шаг ножей режущего инструмента, м; V – скорость резания, м/сек.

Так как максимальная скорость резания V равна угловой скорости вращения вала 8, умноженной на радиус металлических пласти 7, возможно регулировать размер частиц коры, меняя угловую скорость вала 8.

Очевидно, что при увеличении V (а так же при уменьшении шага ножей t) снижается величина U_z , а значит и уменьшается величина измельченных частиц коры (в экспериментальной установке до 0,3...0,5 мм).

Внедрение и промышленное использование предлагаемого универсального измельчителя позволит увеличить эффективность процесс подготовки коры к использованию и расширить области применения как свежей, так и лежалой коры.

Список использованных источников

1. Бирман А.Р., Свойкин Ф.В., Угрюмов С.А., Свойкин В.Ф. Техника и технология утилизации короотвалов лесопромышленных предприятий // Ремонт, восстановление, модернизация, 2020. – №6. – С.10-15.
2. Гомонай М.В. Производство топливных брикетов. Древесное сырье, оборудование, технологии, режимы работы. – Москва: МГУЛ. 2006. –68 с.
3. Копытков В.В., Охлопкова Н.П., Кондратенко О.В., Потапенко М.В., Наварич Е. Получение компостов с использованием отходов производств и их применение // Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства: сборник научных трудов V Международной научной экологической конференции. – Краснодар: КГАУ, 2017. –С. 177-179.
4. Эрнст Л.К., Науменко З. М. Ладинская С.И. Кормовые продукты из отходов леса. – Москва: Лесная промышленность, 1982. – 168 с.

5. Технология и оборудование лесных складов и лесообрабатывающих цехов / под. ред. В.И. Пятякина. – Москва: МГУЛ, 2008. –384 с.

УДК 620.197.6

А.А. Касач, А.В. Поспелов, Е.О. Богдан, А.Р. Цыганов
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ЗАЩИТНЫЕ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БИОПОКРЫТИЙ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ AZ91

Аннотация. Синтезированы композиционные биополимерные покрытия хитозан– $g-C_3N_4$ на поверхности сплава магния AZ91. Методом конфокальной микроскопии установлена степень ингибирования биопленкообразования *E. coli* на поверхности полученных покрытий. Показано, что модификация хитозановой полимерной матрицы частицами $g-C_3N_4$ приводит к увеличению защитных свойств формируемых покрытий на 20–35%.

A.A. Kasach, A.V. Paspelov, E.O. Bogdan, A.R. Tsyganov
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

PROTECTIVE AND ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF BIO- COATINGS ON MAGNESIUM ALLOY AZ91

Abstract. Composite biopolymer coatings chitosan– $g-C_3N_4$ have been synthesized on the surface of magnesium alloy AZ91. The degree of inhibition of *E. coli* biofilm formation on the surface of the resulting coatings was determined using confocal microscopy. It has been shown that modification of the chitosan polymer matrix with $g-C_3N_4$ particles leads to an increase in the protective properties of the formed coatings by 20–35%.

Магниевые сплавы являются наиболее перспективными материалами для изготовления биodeградируемых имплантатов ввиду их биосовместимости, высокой удельной прочности и низкой плотности. Однако отмечается быстрая и неравномерная коррозия сплавов магния в физиологических средах, которая сопровождается образованием макроструктурных дефектов и неконтролируемым выделением водорода, что может снижать механические характеристики имплантов и препятствовать формированию костной ткани [1–2].

Для повышения коррозионной устойчивости магния и его сплавов проводят лазерную и электролитно-плазменную обработку их поверхности, а также наносят покрытия на основе биосовместимых материалов [2]. Использование биополимеров в качестве функциональных покрытий на имплантатах является перспективным направлением в области создания биосовместимых материалов с антибактериальными свойствами.

Известно, что природный полисахарид хитозан характеризуется хорошей биосовместимостью, высокими ранозаживляющими и антибактериальными свойствами. С целью улучшения физико-механических и антикоррозионных свойств формируемых покрытий, повышения их биосовместимости проводят модификацию хитозановой матрицы частицами биостекла, углеродных наноматериалов, гидроксипатита и др. Особый интерес представляет использование наночастиц $g-C_3N_4$ для армирования хитозана ввиду их химической инертности и нетоксичности, а также высоких антибактериальных свойств.

Целью работы являлось получение на магниевом сплаве AZ91 хитозановых покрытий, модифицированных частицами $g-C_3N_4$, а также исследование их защитных и антибактериальных свойств.

Покрытия хитозан- $g-C_3N_4$ получали методом погружения образцов сплава магния AZ91 в предварительно приготовленную водную суспензию хитозана, содержащую наночастицы $g-C_3N_4$ в количестве 0, 10, 20, 30, 40 и 50 г/дм³. Для приготовления суспензии использовали порошок хитозана (NANOSHEL) с молекулярной массой 50–190 кДа. Для синтеза наночастиц $g-C_3N_4$ методом пиролиза в качестве прекурсора применяли карбамид марки «ч.д.а». Сушка образцов сплава AZ91 с нанесенными покрытиями осуществлялась в течение 2 ч при комнатной температуре, а затем – 1–2 ч в сушильном шкафу при температуре 50°C. Далее по тексту образцы сплавов с полученными покрытиями обозначены как *chit*, 10C₃N₄, 20C₃N₄, 30C₃N₄, 40C₃N₄ и 50C₃N₄ в зависимости от содержания наночастиц нитрида углерода в приготовленных суспензиях.

Защитные свойства полученных покрытий оценивались с помощью методов линейной вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии. Установлено, что потенциал коррозии сплава AZ91 в натрийфосфатном буфере (НБФ) составляет –1,45 В. Потенциал коррозии образцов с нанесенными покрытиями на основе хитозана смещен на 10–70 мВ в более электроотрицательную область по сравнению с образцом сплава AZ91. Плотность тока коррозии сплава магния AZ91 в исследуемой среде составляет $1,93 \cdot 10^{-5}$ А/см².

Покрытие chit способствует снижению скорости коррозии в 2,64 раза. Модификация хитозана наночастицами $g-C_3N_4$ приводит к увеличению защитных свойств формируемых покрытий на 20–35%. Увеличение концентрации частиц $g-C_3N_4$ свыше 30 г/дм^3 в суспензии хитозана, используемой для получения покрытия, не приводит к дальнейшему повышению защитных свойств формируемых покрытий.

С целью изучения антибактериальных свойств полученных покрытий, на поверхности образцов формировали биоплёнки с использованием АТСС штамма *Escherichia coli*. В чашках Петри на поверхности плотной питательной среды Мюллера-Хинтона фиксировали образцы сплавов. Вносили по 10 мл жидкой среды Мюллера-Хинтона, полностью покрывая поверхность стандартизированных металлических пластин и добавляли по 1 мл суспензии микроорганизмов с оптической плотностью 0,5 единиц, что соответствует конечной концентрации $1,5 \times 10^8$ КОЕ/мл. Инкубировали при 37°C в течение 24 часов. Учет результатов проводили с применением конфокальной лазерной сканирующей микроскопии. Для этого использовали микроскоп Leica TCS SPE с программным обеспечением LAS AF. Металлические пластины фиксировали на стекле, окраску препаратов проводили раствором DAPI 0.02 мкг/мл. Сканирование производили по всей толщине препарата в пяти точках.

На рис. 1 представлены результаты исследования биопленкообразования бактерий *E. coli* на поверхности полученных образцов. Установлено, что на поверхности сплава AZ91 образуется плотная и однородная биопленка толщиной 63 мкм. Полученные на основе хитозана покрытия обладают ярко выраженным бактериостатическим действием (рис.2). Образованные на поверхности хитозансодержащих покрытий биопленки характеризуются более низкой плотностью (рис. 2 б), по сравнению с биопленками, образующимися на поверхности необработанного сплава AZ91 (рис. 2 а).

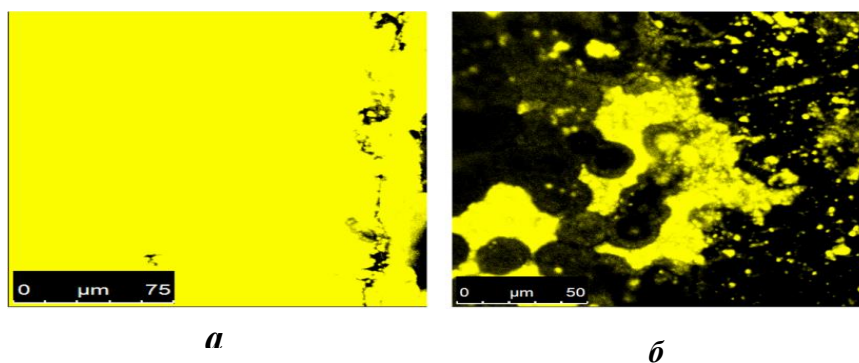


Рис. 1 - Изображение биопленок на поверхности образцов AZ91 (а) и $40C_3N_4$ (б)

Установлено, что образец *chit* характеризуется наименьшей толщиной (21 мкм) образующейся биопленки *E. coli*. Модификация хитозана частицами $g\text{-C}_3\text{N}_4$ приводит к уменьшению степени ингибирования роста биопленки в 1,5–4,7, что может быть обусловлено более неровной поверхностью композиционного покрытия хитозан– $g\text{-C}_3\text{N}_4$, которая за счет более низкой гидрофобности и пористости способствует закреплению бактерий и формированию матрикса биопленки.

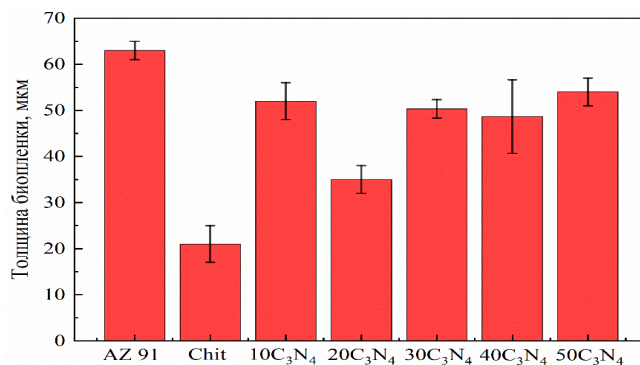


Рис. 2 - Толщина биоплёнок *E. coli* на поверхности исследуемых образцов после 24 часов инкубации

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что нанесение хитозановых покрытий на поверхность магниевого сплава AZ91 способствует снижению скорости коррозии в 2,6 раза. Модификация хитозана наночастицами $g\text{-C}_3\text{N}_4$ приводит к увеличению защитных свойств формируемых покрытий на 20–35%. Причем увеличение концентрации частиц $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в суспензии хитозана более 30 г/дм³ не приводит к дальнейшему увеличению защитных свойств формируемых покрытий.

Покрытия на основе хитозана обладают выраженным бактериостатическим действием и характеризуются более низкой плотностью образованных биопленок бактериями *E. coli* по сравнению с образцом сплава AZ91.

Список использованных источников

1. Maguire M.E., Cowan J.A. Magnesium chemistry and biochemistry // *BioMetals*. 2002. Vol. 15, № 3. P. 203–210.
2. Wu T. et al. Difference in formation of plasma electrolytic oxidation coatings on MgLi alloy in comparison with pure Mg // *J. Magnes. Alloy*. Elsevier B.V., 2021. № XXXX.

УДК 621.794.4

Н.В. Богомазова¹, В.Д. Сидоров¹, А.А. Голубева², И.М. Жарский¹

¹Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

²Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург, Россия

ОСОБЕННОСТИ ПЛЕНОК ПОЛУПРОВОДНИКОВ А^{II}В^{VI}, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЛИ НАСЛАИВАНИЯ

***Аннотация.** Проведены исследования субмикронных пленок полупроводников класса А^{II}В^{VI} на примере покрытий CdS, полученных методом гидрохимического осаждения (CBD), а также ZnO и ZnS, полученных химического наслаивания (SILD или SILAR). Наиболее высокая скорость осаждения на уровне 13 нм/мин зафиксирована при гидрохимическом осаждении CdS. Отмечено, что нанесение пленки ZnO наиболее сильно снижает прозрачность стеклянной подложки с 90 до 40 %.*

N.V. Bogomazova¹, V.D. Sidorov¹, A.A. Golubeva², I.M. Zharskii¹

¹Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

²St. Petersburg State University,
St. Petersburg, Russia

FEATURES OF A^{II}B^{VI} SEMICONDUCTOR FILMS OBTAINED BY CHEMICAL DEPOSITION OR LAYERING METHOD

***Abstract.** Submicron films of AII-VI class semiconductors were studied using the example of CdS coatings obtained by hydrochemical deposition (CBD), as well as ZnO and ZnS obtained by chemical layering (SILD or SILAR). The highest deposition rate at a level of 13 nm/min was recorded during hydrochemical deposition of CdS. It is noted that the application of a ZnO film most significantly reduces the transparency of the glass substrate from 90 to 40%.*

Современные исследователи продолжают активные материаловедческие исследования, в рамках которых реализуются актуальные тенденции развития функциональных пленочных структур. Среди них переход от микро- к наноструктурированным пленкам индивидуальных соединений и твердых растворов, замена функциональных контактов в виде р-п-перехода или контакта Шоттки на гетеропереход, что позволяет существенно повысить эффективность микро-, нано- и оптоэлектронных приборов благодаря эффектам

сверхинжекции, широкозонного окна, электронного и оптического ограничения.

Можно отметить, что в гетеропереходы уже давно находят широкое практическое применение в полупроводниковых лазерных и светодиодных функциональных структурах. При этом в области создания фотовольтаических пленочных структур гетеропереходы широко исследуются, но имеют ограниченное применение по причине недостаточно высокой интенсивности таких солнечных элементов.

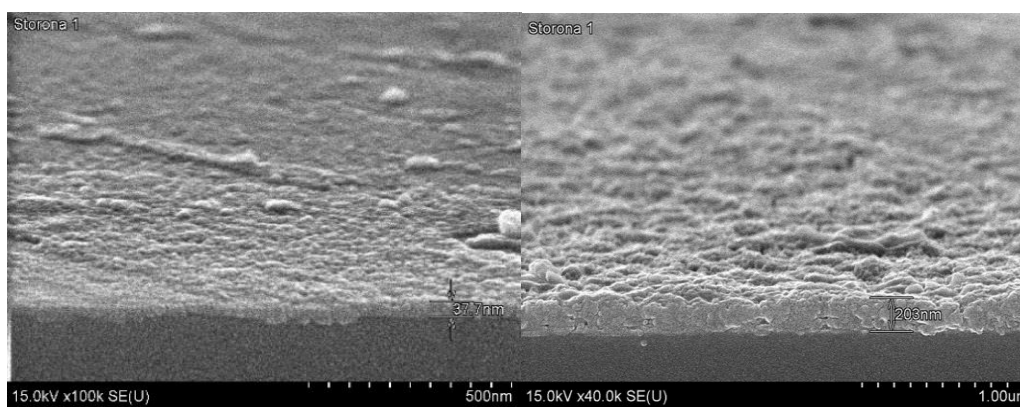
В настоящее время для фотовольтаических гетероструктур в качестве наиболее перспективных материалов поглощающего узкозонного слоя рассматриваются CdTe, сложные селениды, SnS и другие полупроводники. В качестве слоя, выполняющего функцию широкозонного окна, активно изучаются такие широкозонные полупроводники, как халькогениды CdS, ZnS, а также оксиды ZnO [84], TiO₂ [35], SnO₂ [1]. Среди указанных материалов свето пропускающего слоя бесспорными достоинствами оксидов являются их повышенная химическая и термическая стойкость, а также технологичность.

В нашей работе проведены сравнительные исследования пленок широкозонных полупроводников класса A^{II}B^{VI} на примере CdS, а также ZnS и ZnO, полученных из растворов посредством процессов химического осаждения или химического наслаивания соответственно.

Пленки CdS наносились на планарные подложки из стекла методом гидрoхимического осаждения (CBD). При этом кроме чистых стеклянных подложек в ряде опытов использовались подложки, на которые был предварительно напылен слой молибдена толщиной порядка 400 нм. При осаждении пленок CdS в качестве катионного прекурсора использовался аммиакатный раствор CdSO₄, а в качестве анионного прекурсора – раствор CS(NH₂)₂. Температура осаждения составляла 62°C, а продолжительность обработки варьировалась в ряду значений 5, 10, 15, 20 и 30 мин.

Пленки ZnS и ZnO также наносили на стеклопластины методом последовательного химического наслаивания (SILAR или SILD). В качестве катионного прекурсора использовался аммиакатный раствор 0,01 М ZnSO₄ (рН 11) при комнатной температуре, а в качестве анионного прекурсора – 0,2 М раствор Na₂S₂O₃ при комнатной температуре или 1%-ный раствор H₂O₂ при температуре 65–75°C. Продолжительность обработки в ваннах составляла 30 с. Температура окончательного отжига в воздушной атмосфере составляла 375–450°C в течение 30–60 мин. В экспериментах по формированию пленок количество циклов обработки варьировалось от 20 до 60.

Результаты исследования полученных цинксодержащих пленок с помощью сканирующей электронной микроскопии указывают на образование при наслаивании сплошных достаточно плотных пленок с плохо выраженной кристалличностью (рис. 1). Повышенной шероховатостью характеризовались пленки ZnO (рис. 1, б). Для них же при одинаковом количестве циклов наслаивания, равном 60, зафиксировано образование существенно более толстой пленки порядка 200 нм по сравнению с пленками ZnS, толщина которых составила около 40 нм.



a

б

Рис. 1 - Электронномикроскопические изображения сколов стеклянных подложек с пленками 60ZnS (*a*) и 60ZnO (*б*), полученными при химическом наслаивании

По данным электронной микроскопии определена скорость формирования цинксодержащих слоев методом химического наслаивания, которая варьировалась от 0,2 до 4,6 нм/мин (таблица 2). Отметим, что полученная скорость образования для пленок ZnS хорошо согласуется с закономерностями ионного механизма наслаивания [2]. Высокая скорость образования пленок ZnO вероятно обусловлена реализацией механизма коллоидного наслаивания.

Таблица 2 – Данные по скорости осаждения пленок

Обозначение образца	Толщина пленки, нм	Продолжительность осаждения		Скорость осаждения	
		циклы	мин	относительная, нм/цикл	абсолютная, нм/мин
ZnS	38	60	120	0,3	0,2
ZnO	203	60	120	3,4	4,6
CdS	135	1	10	135	13,5

Для пленок CdS, полученных методом гидрохимического осаждения из раствора, где одновременно присутствовали и катионный, и анионный прекурсоры, уже визуальный осмотр полученных образцов свидетельствовал об осаждении на всех образцах однородных, прозрачных пленок характерного желтого цвета. По данным профилометрических измерений авторов [3] в использованных условиях при увеличении продолжительности осаждения от 5 до 15 мин толщина пленок CdS возрастает от 102 до 257 нм.

Функциональными требованиями в широкозонным полупроводникам для фотовольтаических гетероструктур являются достаточно высокая прозрачность (более 60 %) в видимом диапазоне оптического спектра электромагнитного излучения и повышенное значение ширины запрещенной зоны (более 2 эВ).

По результатам спектрофотометрических измерений в диапазоне длин волн от 350 до 700 (или 1000) нм нами зафиксировано, что наиболее сильно уменьшилось оптическое пропускание стеклянной подложки при осаждении пленки ZnO (рис. 2).

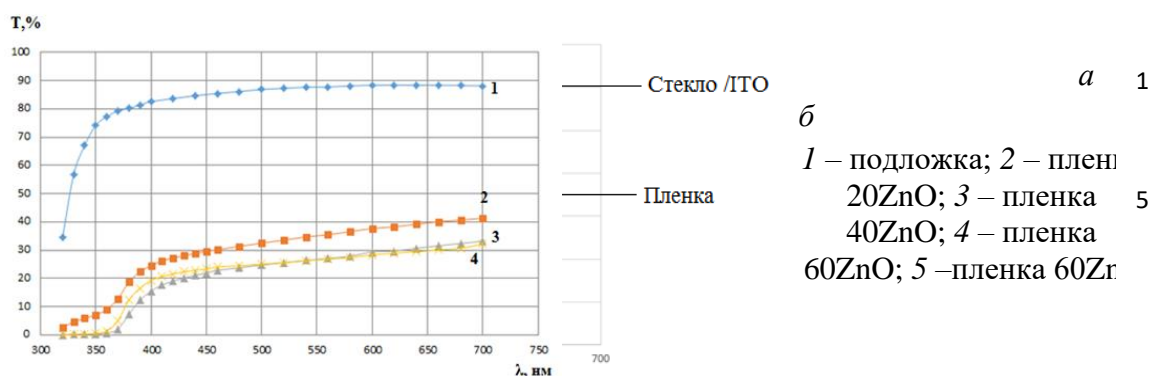


Рис. 2 - Спектры оптического пропускания подложек с пленками ZnO (а) и ZnS (б)

Это вероятно в большей степени связано со структурными особенностями пленки ZnO, а не с ее повышенной толщиной, поскольку для пленок CdS при существенном увеличении продолжительности осаждения от 5 до 15 мин и соответственно ее толщины до 250 нм прозрачность подложки не уменьшалась ниже 70 % (рис. 3).

Относительно определения оптической ширины запрещенной зоны можно отметить, что для наиболее тонких пленок широкозонного ZnS ($E_g = 3,7$ эВ) на полученных спектрах не зафиксирован край собственного поглощения. Для менее широкозонных полупроводников ZnO ($E_g = 3,4$ эВ) и CdS ($E_g = 2,4$ эВ) на спектрах зафиксированы

области собственного поглощения в диапазоне длин волн около 370 и 540 нм соответственно. Эти значения близки к справочным величинам ширины запрещенной зоны [4], что указывает на отсутствие квантоворазмерного эффекта уширения запрещенной зоны, характерного для наноразмерных полупроводников.

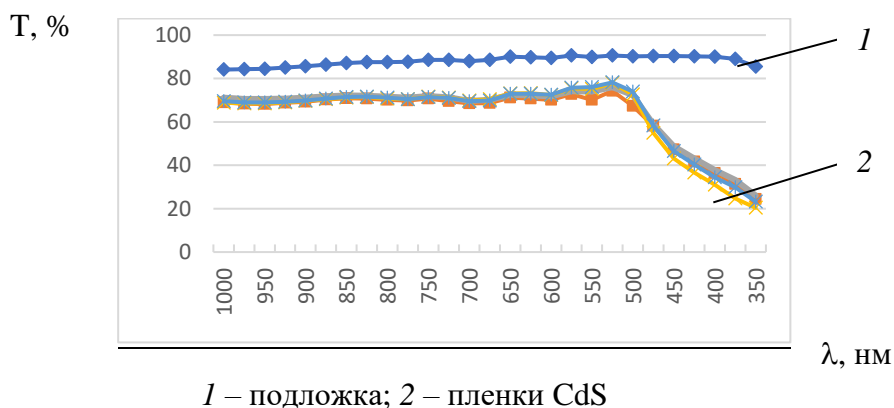


Рис. 3- Спектры оптического пропускания стеклянных подложек с пленками CdS

Таким образом, исследования субмикронных пленок CdS, полученных методом гидрохимического осаждения, а также пленок ZnO и ZnS, полученных химического наслаивания, показали, что для получения оптически прозрачных однородных полупроводниковых пленок предпочтителен метод химического осаждения, который позволяет наносить пленки, например, CdS со скоростью более 13 нм/мин. Спектрофотометрические измерения указывают на то, что нанесение пленки ZnO толщиной около 200 нм методом химического наслаивания наиболее сильно снижает прозрачность стеклянной подложки с 90 до 40 %. В тоже время нанесение пленки CdS методом гидрохимического осаждения толщиной даже 200 нм приводит к уменьшению оптического пропускания не менее, чем до 70 %.

Список использованных источников

1. Ан, В.В. Закономерности получения наноструктурных оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) и материалы на их основе для триботехники и фотовольтаики: дис. д-ра хим. наук: 05.16.08. – Томск, 2019. – 303 с.
2. Толстой, В.П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии / В.П. Толстой // Успехи химии. – 2006. – Т.75, № 2. – С. 183–199.

3. Optical properties of chemical band deposition CdS thin films / V.F. Gremenok [et al.] // X Inter. Science conference «Actual problems of solid state physics», Minsk, 2023. – P. 134–137.

4. Справочник по электротехническим материалам / Под ред. Ю.В. Корицкого, В.В. Пасынкова, Б.М. Тареева в 3-х томах. –М.:Энергоатомиздат, 1986. –Т.3. – 726 с.

УДК 541.124:542.952.6:547.313

В.П. Боуфал, Д.П. Вабищевич, А.В. Пянко, А.А. Черник

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА Ni–Co–Fe НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЯ ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Аннотация. Электрохимический сплав никель-кобальт-железо обладает рядом свойств, благодаря которым находит широкое применение в промышленности. Для получения сплава никель-кобальт-железо исследовано влияние температуры на свойства покрытия.

V.P. Boufal, D.P. Vabishchevich, A.V. Pyanko, A.A. Chernik

Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

INFLUENCE OF DEPOSITION TEMPERATURE OF NI–CO–FE ALLOY ON THE PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF SULPHATE ELECTROLYTE COATING

Abstract. The electrochemical nickel-cobalt-iron alloy has a number of properties due to which it is widely used in industry. To obtain a nickel-cobalt-iron alloy, the effect of temperature on the properties of the coating was studied.

В настоящее время широкое внимание уделяется развитию многокомпонентных сплавов. Основой таких покрытий является композиция от трех металлов, содержание каждого из которых варьирует от 5 до 35 ат.%, что дает возможность получать покрытия с улучшенными физико-химическими и механическими свойствами. Наибольшее распространение получили сплавы на основе металлов

подгруппы железа. Среди сплавов подгруппы железа наибольший интерес представляют покрытия на основе сплава Ni-Co-Fe, которые характеризуются улучшенными механическими и коррозионными свойствами. Электрохимический сплав Ni-Co-Fe не уступает по свойствам хромовым покрытиям, при этом не содержит канцерогенных элементов.

Сплавы никель-кобальт-железо формируются в виде твердых растворов во всей области концентраций и могут быть получены методом электроосаждения из таких водных растворов, как хлоридный, сульфатный и сульфатно-хлоридный.

В работе использовали сульфатный электролит для осаждения тройного сплава. В роли буфера выступала борная кислота. Для минимизации перехода железа в трехвалентное состояние вводили аскорбиновую кислоту L-модификации.

При увеличении температуры осаждения тройного сплава Ni-Co-Fe от 40 до 60°C увеличивалась микротвердость покрытия от 507,6 до 682,1 HV. При этом среднее арифметическое отклонение профиля (R_a) и высота неровностей профиля по десяти точкам (R_z) при увеличении температуры электролита до 60°C уменьшались до 0,644 мкм (R_a) и 0,886 мкм (R_z). Микрофотографии покрытий на основе тройного сплава при различных температурах осаждения представлены на рис. 1.

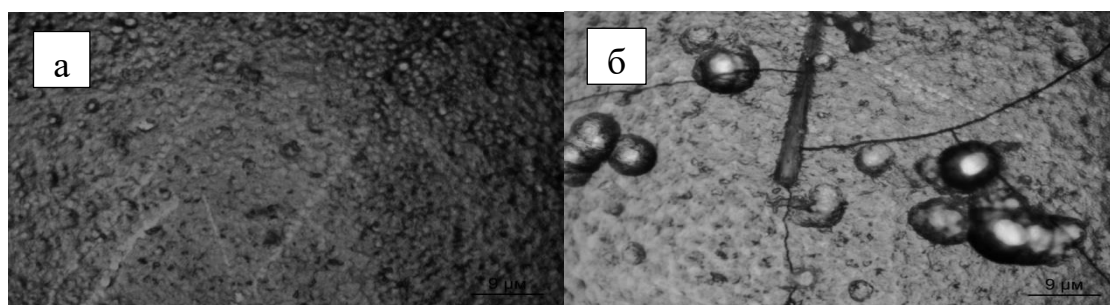


Рис. 1. Микрофотографии покрытий сплава Ni-Co-Fe при различных температурах осаждения покрытий: 60°C (а) и 40°C (б)

Из рис. 1, при температуре 40°C наблюдается наводораживание покрытия и высокие внутренние напряжения, которые приводят к растрескиванию покрытия и отшелушиванию. При увеличении температуры электролита до 60°C электрохимический сплав Ni-Co-Fe осаждается в виде структурированного покрытия с высокой степенью блеска и хорошей адгезией.

Таким образом, в работе исследовано влияние температуры на механические свойства и структуру осаждаемых покрытий на основе тройного сплава из сульфатного электролита. Установлено, что при

60°C достигается максимальное значение микротвердости и минимальное значение шероховатости покрытий. Также при данной температуре покрытия получают равномерные с высокими декоративными свойствами.

Список использованных источников

1. Yufang, Y. Preparation of Fe-Co-Ni Ternary Alloys with Electrodeposition / Y. Yufang // Int. J. Electrochem. Sci. – 2015. – V. 10, no 1. – P. 5164 – 5175.

УДК 539.234

**Н.Н. Тарасенко¹, В.В. Корнев¹, Н.В. Тарасенко¹,
С.Т. Пашаян³, А.В. Буцень²**

¹Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси

²Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

³Институт физических исследований НАН Армении
Аштарак-2, Армения

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР МЕДИ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Аннотация. В данной работе методом наносекундной лазерной абляции (ЛА) мишеней из меди и оксида меди (II) получены коллоидные растворы наночастиц в различных жидкофазных средах. Показано, что составом и морфологией наночастиц можно управлять путем выбора жидкой среды, в которой осуществлялся синтез.

**N.N. Tarasenko¹, V.V. Kornev¹, N.V. Tarasenko¹,
S.T. Pashayan³ A.V. Butsen²**

¹B.I. Stepanov Institute of Physics, NAS of Belarus

²Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

³Institute for Physical Research, NAS of Armenia,
Ashtarak-2, Armenia

SYNTHESIS OF COPPER NANOSTRUCTURES BY LASER ABLATION IN LIQUIDS

Abstract. In this work, colloidal solutions of nanoparticles in various liquids were obtained using nanosecond laser ablation (LA) of copper and copper oxide (II) targets. It was shown that the composition and morphology of nanoparticles can be controlled by choosing the liquid medium in which the synthesis was carried out.

В последние годы большой научный и практический интерес представляют наноструктурные и нанокompозитные материалы, наночастицы оксидов переходных металлов и полупроводниковые металл – оксидные наноструктуры, которые имеют широкий спектр применения в новейшей оптоэлектронной и лазерной технике, в устройстве солнечных элементов, сенсоров и детекторов, в биомедицине и катализе и т.д. [1-3]. Среди новых технологий получения наночастиц (НЧ) важными преимуществами обладает метод импульсной лазерной абляции в жидкости (ИЛАЖ) [1,2].

В настоящей работе методом двухимпульсной ИЛАЖ твердотельных мишеней в различных жидкофазных средах без использования каких-либо поверхностно-активных веществ или стабилизаторов были получены НЧ меди (Cu) и ее оксида (CuO) при вариации параметров лазерного излучения и свойств жидкости.

Для проведения эксперимента использовался импульсный наносекундный Nd³⁺ : YAG лазер (LOTIS ТП, LS 2134D, Беларусь), работающий в двухимпульсном режиме. Основные параметры лазерного излучения следующие: длина волны 1064 нм, энергия 80 мДж/импульс, длительность импульса 10 нс, частота повторения импульсов 10 Гц [2]. Задержку между сдвоенными импульсами установили равной 10 мкс, при которой, как показали предыдущие исследования, наблюдается наиболее эффективная абляция материала мишени и вследствие этого происходит формирование коллоидного раствора с максимальной концентрацией НЧ. В качестве мишеней использовались металлическая медная пластина и мишень из спрессованного порошка CuO (99, 9%). Абляцию мишеней проводили в течение 15 минут в дистиллированной воде, ацетоне и изопропиловом спирте. Плотность мощности лазерного излучения на поверхности мишени составляла от 10⁸ до 10⁹ Вт/см². Морфология, размер и структура полученных НЧ после их осаждения из раствора анализировались с использованием сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ), а также применялись абсорбционная (UV-vis) спектроскопия и рентгеноструктурный анализ.

На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения полученных НЧ после ЛА в изопропиловом спирте и ацетоне. Анализ изображений показывает, что получены квазисферические НЧ со схожей морфологией во всех растворах, размеры которых лежат в интервале от

5 до 50 нм, хотя наблюдаются и небольшие агломерации с размерами в пределах от 50 до 100 нм. Но и эти крупные частиц, скорее всего, являются результатом агломерации в процессе пробоподготовки образцов для проведения измерений на электронном микроскопе.

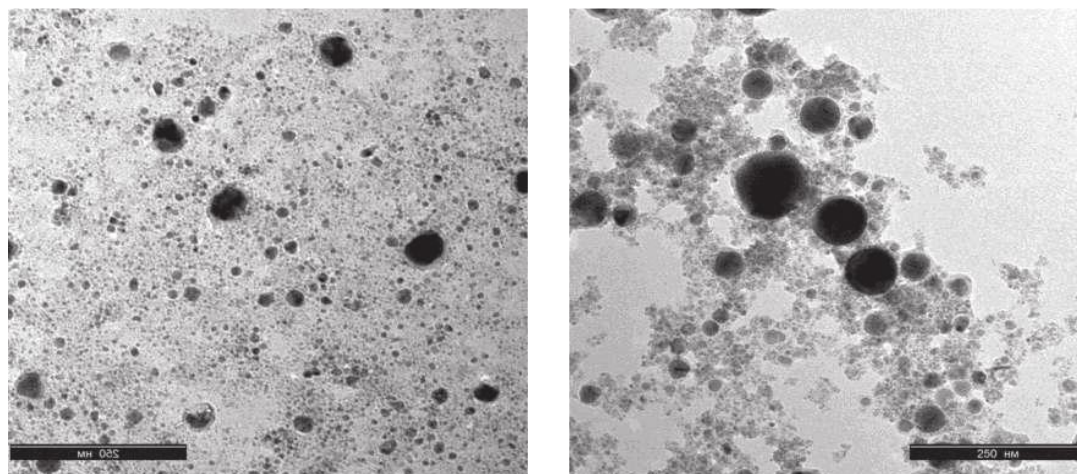


Рис. 1 - ПЭМ- изображения НЧ, полученных лазерной абляцией в ацетоне медной мишени (слева) и мишени CuO (справа)

Спектры оптического поглощения (экстинкции) растворов, полученных абляцией медной и оксидной мишеней в воде и в ацетоне, приведены на рис.2. Наблюдается полоса (пик) с максимумом около 580 нм, что относится к полосе плазменного поглощения НЧ Cu, связанного с коллективным возбуждением электронов проводимости металла. Проведение абляции в дистиллированной воде (кривые 3 и 4) не приводит к появлению указанного пика, что объясняется достаточно быстрым окислением наночастиц в воде. Напротив, лазерная абляция в ацетоне приводит к формированию медных НЧ, причем вид спектра практически не зависит от типа используемой исходной мишени (кривые 1 и 2).

Отметим, что после дополнительного лазерного облучения полученных коллоидов несфокусированным пучком второй гармоники (длина волны 532 нм) Nd:YAG-лазера во всех коллоидах наблюдалось полное исчезновение полосы поверхностного плазмона, свидетельствующее об окислении металлических частиц независимо от используемой мишени (Cu или CuO) и состава жидкости.

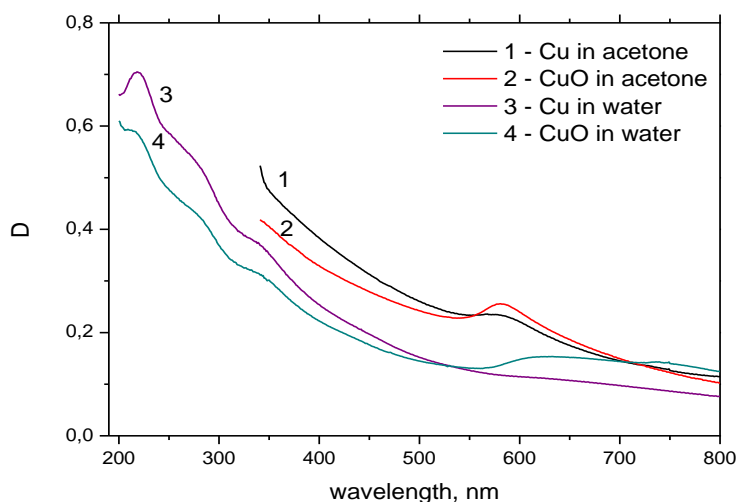


Рис. 2 - Спектры поглощения НЧ, полученных ЛА медной мишени и мишени CuO в дистиллированной воде и ацетоне

Таким образом, в настоящей работе методом двухимпульсной ИЛАЗ твердотельных мишеней в различных жидкофазных средах без использования каких-либо поверхностно-активных веществ или стабилизаторов были получены НЧ меди (Cu) и ее оксида (CuO); исследованы структурные, морфологические и оптические характеристики сформированных НЧ. Показано, что составом и морфологией наночастиц можно управлять, варьируя состав и свойства мишени и жидкой среды, в которой осуществляется синтез. Установлено, что лазерная абляция в ацетоне приводит к формированию НЧ металлической меди, изменение же растворителя на дистиллированную воду позволяет формировать преимущественно оксидные НЧ. При абляции мишени CuO в воде наблюдается слабая широкая плазменная полоса с максимумом около 633 нм (1,96 эВ), которая позволяет сделать вывод о формировании НЧ металлической меди наряду с оксидными наноструктурами.

В дальнейшем планируется использовать полученные наноструктуры для формирования активного материала фотовольтаических элементов.

Список использованных источников

1. Zeng H., Du X.W., Singh S.C., Kulinich S.A., Yang S., He J., Cai W. / Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: A review.//Adv. Funct.Mat.2012; 22: P.1333.

2. Tarasenko N. V., Butsen A. V. Laser synthesis and modification of composite nanoparticles in liquids / *Quant. Electron.* 2010; 40: P. 986-1003.

3. N. N. Tarasenko, A.V. Butsen, N.V. Tarasenko, S.T. Pashayan. Laser assisted fabrication and modification of metal oxides nanostructures. «Armenia in focus SPIE: Optics-2016», (25-28 July, 2016), Armenia, Yerevan: P. 91.

УДК 621.7

А.В. Волокитин, И.Е. Волокитина
Карагандинский индустриальный университет
Темиртау, Казахстан

ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ МЕДНОЙ ПРОВОЛОКИ ПОСЛЕ СКРУЧИВАНИЯ В РАВНОКАНАЛЬНОЙ СТУПЕНЧАТОЙ МАТРИЦЕ И ВОЛОЧЕНИЯ

Аннотация. Исследовано влияние новой технологии обработки медной проволоки на изменение ее микроструктуры. В результате деформирования была получена медная проволока с градиентной структурой. Поверхностный слой измельчен до 500 нм на глубину ≈ 1 мм. Далее размер зерен увеличивается к центральной части проволоки и составляет 4 мкм.

A.V. Volokitin, I.E. Volokitina
Karaganda Industrial University
Temirtau, Kazakhstan

EVOLUTION OF COPPER WIRE MICROSTRUCTURE AFTER TWISTING IN AN EQUAL-CHANNEL STEPPED MATRIX AND DRAWING

Abstract. The influence of a new technology of copper wire processing on the change of its microstructure has been investigated. As a result of deformation a copper wire with a gradient structure was obtained. The surface layer is crushed to 500 nm at a depth of ≈ 1 mm. Further the grain size increases to the central part of the wire and is 4 μm .

При волочении проволоки среднего и большого сечения использование больших обжатий и, следовательно, большого количества циклов деформирования нецелесообразно, так как исходный диаметр проволоки ограничен, а увеличение числа проходов

приводит к уменьшению диаметра проволоки. Поэтому в последние два десятилетия большое внимание исследователей уделяется получению ультрамелкозернистых (УМЗ) структур в металлах и сплавах методами интенсивных (больших) пластических деформаций (ИПД), в связи с возможностями резкого до 2-5 раз повышения в них прочности. На сегодняшний момент к технологиям, наиболее эффективно измельчающим структуру, относятся методы, которые при многоцикловой обработке реализуют схему простого сдвига [1,2]. Наиболее исследованным и используемым методом является равноканальное угловое прессование (РКУП).

Развитием технологий волочения и РКУП стало их объединение в один комбинированный процесс [3,4]. Данный способ обработки давлением позволил преодолеть два существенных недостатка процесса РКУП, в результате чего стало возможным деформировать заготовки неограниченной длины, а также осуществлять процесс деформирования непрерывно и без образования пресс-остатка.

Ключевым отличием исследуемого в данной работе совмещенного процесса от метода «РКУП-волочение» является то, что в равноканальной ступенчатой матрице за счет ее вращения вокруг оси заготовки происходит скручивание заготовки, что позволяет достигать создать дополнительный уровень деформации во всем поперечном сечении. При попадании заготовки в волочильный инструмент происходит калибровка поперечного сечения за счет прохождения канала фильеры. Равноканальная ступенчатая матрица, которая стоит до волоки, обеспечивает реализацию поперечной и продольной сдвиговых деформаций, что позволяет устранить главный недостаток процесса волочения - низкую пластичность.

В связи с этим использование усовершенствованного метода деформирования, сочетающего в себе схемы кручения, простого сдвига и классического процесса волочения, позволяет реализовать более высокий уровень проработки металла и расширить границы применения традиционных конструкционных материалов. Практическая значимость данной работы заключается в возможности внедрения усовершенствованной технологии в существующие волочильные станы путем добавления одного узла, без существенных изменений в конструкции стана или в технологии деформирования. Эта технология позволяет производить прутки и проволоку из цветных металлов и сплавов и имеет национальное и международное значение, так как улучшает прочностные характеристики за счет накопленной деформации и формирования градиентной микроструктуры.

В качестве образцов была использована медная проволока марки М1 диаметром 6,5 мм в термически обработанном состоянии для получения исходной равноосной структуры.

Суть технологического процесса заключается в деформировании проволоки во вращающейся равноканальной ступенчатой матрице и последующего волочения. Матрица вращается вокруг оси проволоки и тем самым создает напряжение за счет равноканальной угловой протяжки и скручивания в матрице. Вращение матрицы осуществляется в специально разработанном механизме, который устанавливается в линию оборудования волочильного стана в блок с технологической смазкой, что позволяет осуществлять подачу смазки в матрицу и фильеру в блоке волочения. Смазка состоит из мыльной стружки и служит для уменьшения усилий, возникающих при протягивании стержней через рабочие канавки фильеры.

Для реализации совмещенной технологии при деформировании медной проволоки использовали промышленный барабанный волочильный стан В-1/550М. Деформирование проводилось при комнатной температуре с использованием маршрута Вс (вращение проволоки после каждого цикла деформирования осуществлялось на 90°). Количество проходов – 3. Уменьшение диаметра проволоки после каждого цикла деформирования составляло 0,5 мм. Так после 3 проходов деформирования мы получили проволоку диаметром 5,0 мм. Скорость волочения была равна 500 мм/с, при этом скорость вращения равноканальной ступенчатой матрицы была равна 30 об/мин.

Металлографический анализ деформированной медной проволоки сначала был проведен на оптическом микроскопе для наблюдения общего вида измельчения структуры. Исследование на оптическом микроскопе в поперечном сечении показывает градиентную структуру (рис.1). Поверхностный слой измельчен до 500 нм на глубину ≈ 1 мм. Далее размер зерен увеличивается к центральной части проволоки и составляет 4 мкм. Продольная структура удлинена и параллельна направлению волочения в поверхностном слое и более равнозерниста к центру.

На рис. 2 показаны фотографии микроструктуры, полученные с помощью ПЭМ. Первое изображение получено на расстоянии $\approx 0,2$ мм от поверхности проволоки (поверхностный слой) (рис. 2а). Как видно границы зерен волокнистые и изогнутые, что обычно характерно для большого количества дефектов, средний размер зерен составляет 500 нм. Следующее ПЭМ-изображение было получено на расстоянии ≈ 2 мм от поверхности проволоки (средний слой) (рис. 2б).

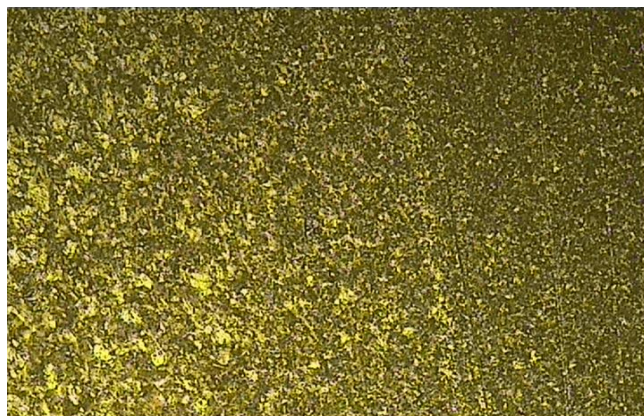
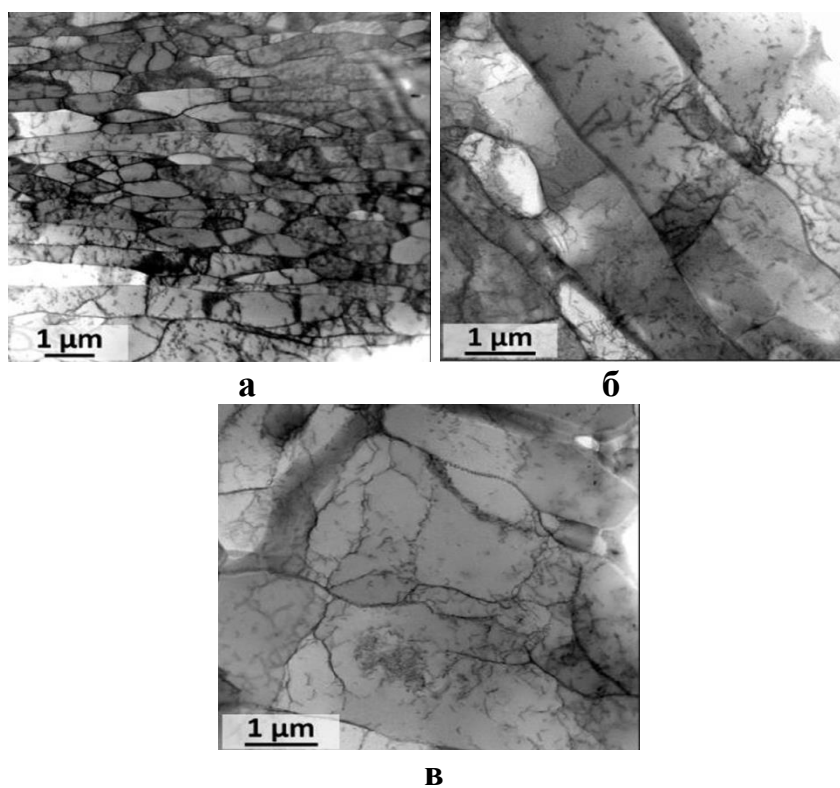


Рис. 1 - Оптическое изображение микроструктуры деформированной медной проволоки (поперечное сечение)



а – поверхностный слой, б – средний слой, в - центральная часть
Рис. 2 - Микроструктура деформированной медной проволоки (поперечное сечение)

Здесь сформирована бимодальная структура, которая состоит из мелких зерен с высокоугловыми границами и больших зерен с развитой субструктурой. Средний размер зерен составляет 2 мкм. Внутри зерен сформирована тонкая структура в виде скоплений дислокаций, и ячеек. Крупные зерна, скорее всего, образовались по механизму бездиффузионной рекристаллизации, так, как если бы произошла динамическая рекристаллизация, зерна не имели бы искажений

кристаллической решетки и не содержали бы дефектов. И последнее изображение было получено из центральной части проволоки (рис. 2в). Структура представляет собой ячеистую дислокационную структуру деформационного происхождения со средним размером зерна 4 мкм. Наблюдаются как крупные зерна с небольшим количеством субграниц, а также зерна, содержащие большое количество субграниц.

Выводы

В работе исследована медная проволока продеформированная по новой технологии, отличительной особенностью которой является совмещение в одном очаге деформации схемы сдвига и схемы растяжения. Практическая значимость данной работы заключается в возможности внедрения усовершенствованной технологии в существующие линии установок путем добавления одного узла, без существенных изменений в конструкции стана или режима технологии. Эта технология позволяет производить прутки и проволоку из цветных металлов и сплавов и имеет национальное и международное значение, так как улучшает прочностные характеристики за счет накопленной деформации и формирования градиентной микроструктуры.

Данное исследование финансировалось Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (Грант № AP19676903).

Список использованных источников

1. Xu J., Li J., Shan D., Guo B. Microstructural evolution and micro/meso-deformation behavior in pure copper processed by equal-channel angular pressing // *Materials Science and Engineering A*. 2016. Vol. 664. P. 114-125.
2. Acarer M. Electrical, corrosion, and mechanical properties of aluminum-copper joints produced by explosive welding // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2012. Vol. 21. P. 2375–2379
3. A. Naizabekov, I. Volokitina, A. Volokitin, E. Panin. Structure and mechanical properties of steel in the process "pressing-drawing. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2019, Vol. 28, No.1, P. 1762-1771
4. Lezhnev S. N., Volokitina I. E., Volokitin A. V. Evolution of Microstructure and Mechanical Properties of Steel during Pressing–Drawing // *Physics of Metals and Metallography*. 2017. V. 118. №11. P. 1167–1170.

УДК 621.7

И.Е. Волокитина, А.В. Волокитин
Карагандинский индустриальный университет
Темиртау, Казахстан

ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ УГЛЕРОДИСТЫХ ПРУТКОВ ПОСЛЕ РАДИАЛЬНО-СДВИГОВОЙ ПРОТЯЖКИ И ВОЛОЧЕНИЯ

***Аннотация.** В данной работе исследуется изменение микроструктуры прутков из углеродистой стали после радиально-сдвиговой протяжки и волочения. В результате проведенного эксперимента была получена градиентная микроструктура. На поверхности прутка были получены ультрамелкозернистые зерна размеров 0,5 мкм, а в центре микроструктура со средним размером зерна 7 мкм.*

I.E. Volokitina, A.V. Volokitin
Karaganda Industrial University
Temirtau, Kazakhstan

EVOLUTION OF MICROSTRUCTURE OF CARBON BARS AFTER RADIAL-SHIFT BROACHING AND DRAWING

***Abstract.** This paper investigates the change in microstructure of carbon steel bars after radial shear broaching and drawing. As a result of the experiment, a gradient microstructure was obtained. Ultra-fine grains of 0.5 μm size were obtained on the surface of the bar, while in the centre of the bar a microstructure with an average grain size of 7 μm was obtained.*

Среди всех существующих в настоящее время непрерывных методов наноструктурирования длинномерных заготовок наиболее близкими к практическому применению являются способы равноканальной угловой протяжки, РКУП-волочения и кручения [1]. Первоначально нами было предложено предварительно обрабатывать проволоку методом РКУП, а затем традиционным волочением в одной линии стана, данный совмещенный метод обозначился как РКУП-волочение [2].

Исследователями [3] предложена РКУПротяжка, при которой проволока многократно протягивается через специально разработанный инструмент, с двумя пересекающимися под углом каналами. Непрерывность деформирования реализуется за счет последовательной установки на волочильном стане необходимого инструмента. Обработка заготовки способом РКУПротяжки приводит

к высоким значениям степени деформации сдвига, накапливаемой в металле, а также к заметной немонотонности.

В 2001 году на факультете МГТУ им. Г.И. Носова были начаты прикладные исследования по радиально-сдвиговой протяжке (РСПр) [3]. Ее прототипом является радиально-сдвиговая прокатка. Возможность совмещения процессов поперечно-винтовой прокатки (ПВП) и волочения рассматривалась в работе [4]. Использование традиционного волочения в качестве заключительного процесса после различных процессов ИПД является хорошим вариантом, так как при этом устраняются все недостатки предварительной деформации (например, неоднородность геометрии, пористость и т.д.).

Поэтому мы хотим предложить совмещенную технологию радиально-сдвиговой протяжки и волочения. Целью данной работы является исследование изменения микроструктуры прутков из углеродистой стали после радиально-сдвиговой протяжки и волочения.

Для исследования эффективности разработанной технологии был проведен лабораторный эксперимент на отложенных прутках из углеродистой стали марки 45. Перед деформированием прутки отжигали при температуре 740°C для получения более однородной структуры и устранения влияния остальных переделов производства.

Так как в нашем университете не имеется планетарных клеток для получения длинномерных прутков решено вместо радиально-сдвиговой прокатки осуществить радиально-сдвиговую протяжку прутка на стане РСР-10/30 и совместить этот процесс с традиционным волочением на стане В-1/550 М. Так как за счет протягивания заготовки одновременно через скрецающиеся валки и волоку возникают растягивающие напряжения, которые приводят к уменьшению усилия волочения. За счет растягивающих напряжений вдоль заготовки происходит более равномерное формирования профиля протягиваемой заготовки.

В основе разрабатываемого нами процесса лежит технология радиально-сдвиговой протяжки и волочения, которая позволяет получать длинномерные прутки с повышенными механическими свойствами. При протягивании заготовка деформируется в поперечном сечении за счет протягивания ее через конусные ролики, которые располагаются под углом 120° к друг другу. Поверхностные слои заготовки испытывают радиальное скручивание, что в совокупности с обжатием дает высокую степень деформации, позволяя добиваться лучшей проработки поверхности. А в совокупности с радиально-сдвиговой деформацией большее измельчение структуры.

Исходная микроструктура после отжига являлась феррито-перлитной, объемная доля перлита составляет $\approx 58\%$. Средний размер зерен феррита ≈ 26 мкм, расстояние между пластинами перлита 0,7 мкм.

Металлографическое исследование на оптическом микроскопе прутка в поперечном сечении показывает, что в результате деформирования методом радиально сдвиговой протяжки и волочения получена градиентная структура (рис. 1). Поэтому разделим пруток на 3 зоны: поверхностная, нейтральная и центральная.

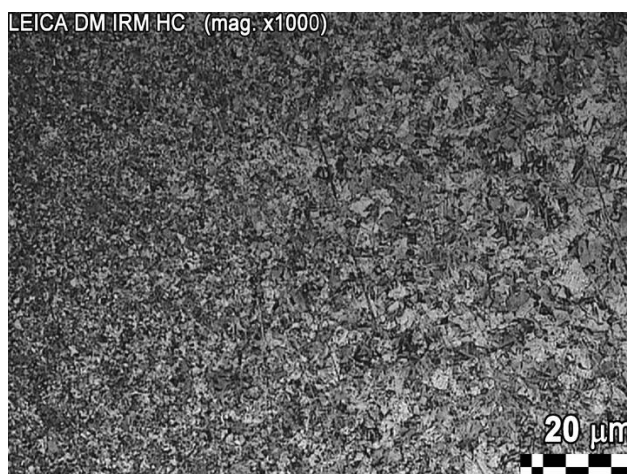
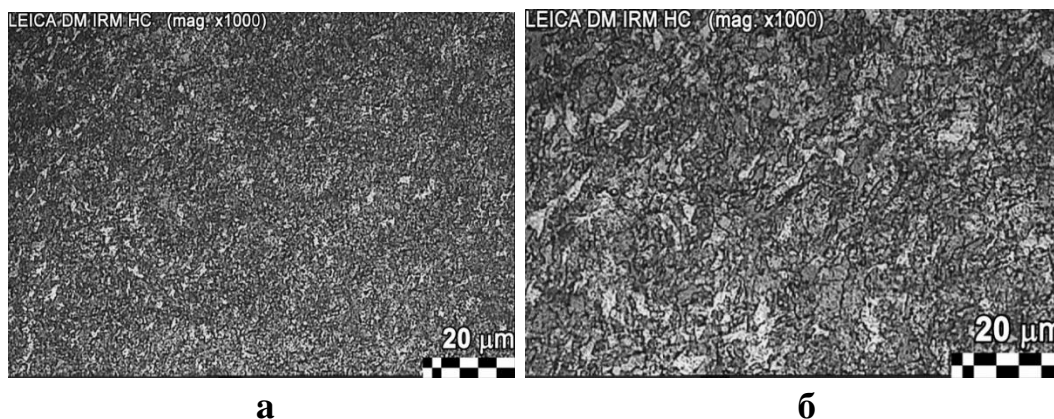
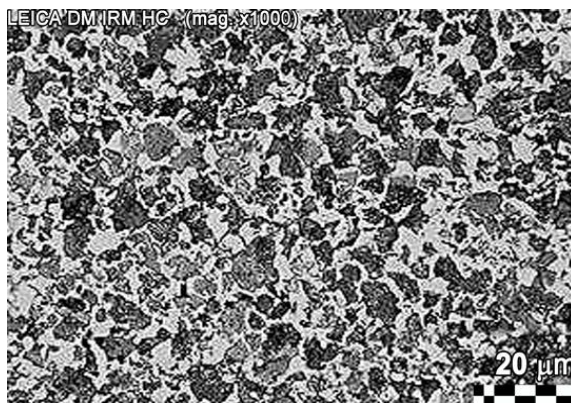


Рис. 1 - Общий вид градиентной микроструктуры прутка (поперечное сечение)

Как видно из рис. 1 поверхностная зона прутка по сравнению с центральной зоной значительно измельчается за 3 цикла деформирования. В нейтральной зоне деформация недостаточно велика, поэтому структура измельчается не так сильно.

Рассмотрим каждую зону более подробно (рис. 2).





В

а – поверхностная зона, б – нейтральная зона, в – центральная зона

Рис. 2 - Микроструктура стали марки 45

Как видно из рис. 2а поверхностная зона прутка по сравнению с центральной зоной значительно измельчается за 3 цикла деформирования. Так средний размер феррита составляет 0,5 мкм, здесь прослеживаются ультрамелкие зерна почти равноосной формы. Также наблюдается разбиение зерен феррита на более мелкие. Зерна имеют тонкие прямолинейные границы чистые от дислокаций. В нейтральной зоне деформация недостаточно велика, поэтому структура измельчается не так сильно, зерна феррита уменьшаются до 2 мкм. Здесь сформирована бимодальная структура, объемная доля фрагментированного феррита не высока. Наблюдаются как крупные зерна с развитой субструктурой, так и мелкие зерна, имеющие тонкую структуру с наличием большого количества дислокаций. Разнозернистость в структуре можно было бы объяснить наличием процессов рекристаллизации, но в нашем случае деформирование протекает при комнатной температуре, а нагрев в волоке не превышает 150-165°C, поэтому процесс рекристаллизации может протекать только по бездиффузионному механизму. В связи с этим увеличение зерен происходит не за счет диффузионных процессов, а за счет текстурного слияния зерен. Как мы знаем при волочении образуется аксиальная текстура при котором определенное кристаллографическое направление оказывается параллельным направлению волочения, и такая ориентация зерен иногда приводит к тому, что отпадает необходимость в сосуществовании отдельных границ между такими одинаково ориентированными зернами и они начинают объединяться в одно большое зерно. Полученные дислокации выстраиваются в субграницы, в результате чего появляются области относительно чистые от дислокаций.

В центральной зоне микроструктура состоит из крупных зерен со средним размером 7 мкм. Структура представляет собой ячеистую дислокационную структуру деформационного происхождения, наблюдаются как крупные зерна с небольшим количеством субграниц, а также зерна, содержащие большое количество субграниц.

Вывод

Разработана новая совмещенная технология обработки прутков из углеродистой стали. Полученная градиентная микроструктура создает перспективу для использования этих прутков в машиностроении и строительстве, так как при таком распределении микроструктуры создается повышенный запас пластичности по сравнению с традиционным процессом волочения, что позволяет проводить ее дальнейшую переработку с большими степенями деформации без проведения промежуточных отжигов. Образование градиентной микроструктуры можно объяснить совмещением двух технологий.

Данное исследование финансировалось Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (Грант № AP19678974).

Список использованных источников

1. G.V. Shimov, A.A. Bogatov, D.S. Kovin, FEM Simulation of Copper Busbar Pressing on the Continuous Extrusion Line "Conform" // Solid State Phenomena. - 2018. – P. 547-551.
2. Naizabekov A., Volokitina I., Volokitin A., Panin E. Structure and mechanical properties of steel in the process "pressing-drawing" // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2019. – Vol. 28. – P. 1762-1771.
3. В.А. Харитонов, М.А. Полякова, М.Ю. Усанов. Радиально-сдвиговая протяжка как эффективный способ повышения качества круглой проволоки // Труды научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Т.2. Екатеринбург: УрО РАН - 2011. - С. 521-532.
4. Е.Б. Блондинская, И.Г. Шубин. Исследование возможностей технологии комбинирования поперечно-винтовой прокатки и волочения при изготовлении длинномерных изделий на основе моделирования в программном комплексе Deform-3D // Материаловедение. – 2013 – С.16-18.

УДК 669.45

**И.Н. Ганиев¹, Ф.К. Ходжаев², Дж.Х. Джайллоев¹,
Х.М. Ходжаназаров²**

¹ Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана

²Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими
Душанбе, Таджикистан

МИКРОСТРУКТУРА СВИНЦОВОГО БАББИТ БК (PbSb15Sn10K) С КАЛИЕМ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ИХ ОКИСЛЕНИЙ

***Аннотация.** В статье приведены результаты исследования влияния добавок калия на микроструктуру и продуктов окислений свинцового баббита БК (PbSb15Sn10K). Показано, что добавки легирующего компонента существенно измельчают его микроструктуру. Методом РФА выявлено, что продукты окисления сплавов состоят из оксидов: PbO, Pb_{0.986}O₂, Pb₂(SnSb)O_{6.5}, Sb₂O₅, PbSb₂O₆, Pb₂SnO₄, K₄(PbO₃), K₃Sb₅O₁₄.*

***Ключевые слова:** свинцовый баббит БК (PbSb15Sn10K), калий, микроструктура, РФА, продукты окисления.*

I.N. Ganiev¹, F.K. Khojaev², J.H. Jailloev¹, H.M. Khojanazarov²

¹V. Nikitin Chemical Institute of the National Academy
of Sciences of Tajikistan

²Tajik Technical University named after Academician M.S. Osimi
Dushanbe, Tajikistan

MICROSTRUCTURE OF LEAD BABBIT BK (PbSb15Sn10K) WITH POTASSIUM AND THE PHASE COMPOSITION OF THEIR OXIDATION PRODUCTS

***Abstract.** The article presents the results of a study of the effect of potassium additives on the microstructure and oxidation products of lead babbitt BK (PbSb15Sn10K). It is shown that additions of the alloying component substantially refine its microstructure. X-ray diffraction revealed that the oxidation products of alloys consist of oxides: PbO, Pb_{0.986}O₂, Pb₂(SnSb)O_{6.5}, Sb₂O₅, PbSb₂O₆, Pb₂SnO₄, K₄(PbO₃), K₃Sb₅O₁₄.*

***Keywords:** lead babbitt BK (PbSb15Sn10K), potassium, microstructure, XRD, oxidation products.*

Цель настоящей работы является исследование влияние добавок калия на микроструктуру и продуктов окислений свинцового баббита БК (PbSb15Sn10K).

Материалом исследования служил литой промышленный свинцовый баббит, содержащий мас. %: Sb-15; и Sn-10; остальное - Pb. Сплавы для исследования были получены при температурах 450–500

°С в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ. Шихтовку сплавов проводили с учётом угара металлов. Для изучения влияния добавок калия на микроструктуру свинцового баббита БК были получены серии сплавов с содержанием калия в диапазоне 0,01-1,0 мас. %.

Микроструктуру баббита БК (PbSb15Sn10K) с калием исследовали на световом микроскопе марки БИОМЕД-1 (Украина). Для исследования микроструктуры исследуемых образцов из полученного расплава отливались цилиндрические образцы диаметром 10-16 мм и длиной 5-10 мм. Каждый образец предварительно отшлифовывали, обезжировали спиртом и погружали в 20%-ный водный раствор азотной кислоты. Время травления составляло от 10 до 20 с. После травления микрошлиф промывали в проточной воде и тщательно высушивали прижатием к чистой фильтровальной бумаге [1, 2].

Результаты исследования микроструктуры сплавов на оптическом микроскопе марки БИОМЕД-1 (Украина) приведены на рис. 1. Добавки калия к свинцовому баббиту способствуют измельчению его структурных составляющих. Согласно диаграмме состояния системы Sn-Pb-Sb, структура баббита состоит из следующих фазовых составляющих: первичные кристаллы (SnSb)-фазы, эвтектическая (или частично перитектического происхождения) смесь кристаллов Pb-SbSn. Видно, что добавки калия до 1,0 мас. % значительно измельчает структурные составляющие исходного сплава PbSb15Sn10.

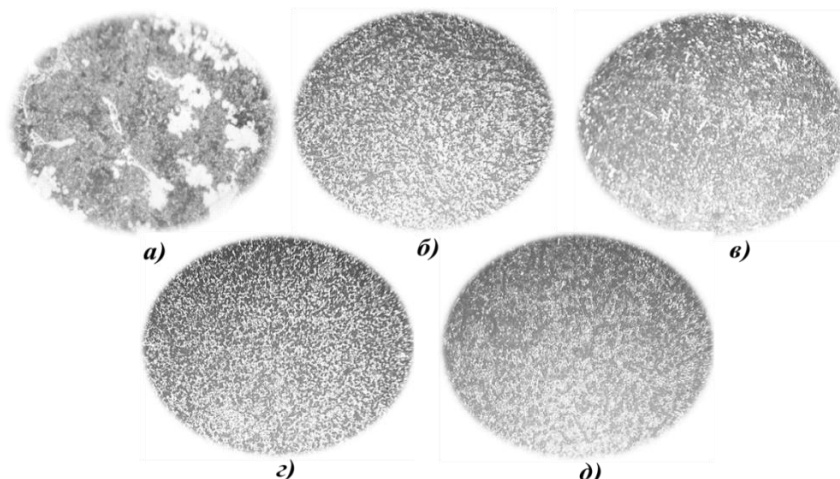


Рис. 1- Микроструктуры (x500) свинцового баббита БК (PbSb15Sn10K), содержащего калий, мас. %: 0,0(а); 0,01(б); 0,1(в); 0,5(г); 1,0(д).

Для определения вида и состава кристаллических фаз, присутствующих в природных и синтезированных материалах, широкое распространение находят рентгеновские методы

исследования. С помощью рентгенофазового анализа (РФА) исследуется качественный и количественный состав материалов, определяются параметры элементарной ячейки кристаллических веществ, рассматриваются твердые растворы и превращения, которые происходят в материалах под влиянием температуры и давления. Рентгенофазовый анализ выполняется на дифрактометрах общего назначения типа ДРОН-3 (Россия) с использованием медного монохроматического излучения $\text{Cu K}\alpha$ в угловом диапазоне 2θ от 10° до 40° [3, 4].

Образцы из свинцового баббита БК (PbSb15Sn10K), содержащего калий подвергались окислению при температурах 373, 423 и 473К.

По результатам рентгенофазового анализа продуктов окисления баббита с калием установлено, что при окислении образуются оксиды следующих составов: PbO , $\text{Pb}_{0,986}\text{O}_2$, $\text{Pb}_2(\text{SnSb})\text{O}_{6,5}$, Sb_2O_5 , PbSb_2O_6 , Pb_2SnO_4 , $\text{K}_4(\text{PbO}_3)$, $\text{K}_3\text{Sb}_5\text{O}_{14}$ (рис. 2). Эти щенелообразные оксиды сложного состава не отличаются высокими защитными свойствами и являются причиной роста скорости окисления баббита при легировании её калием.

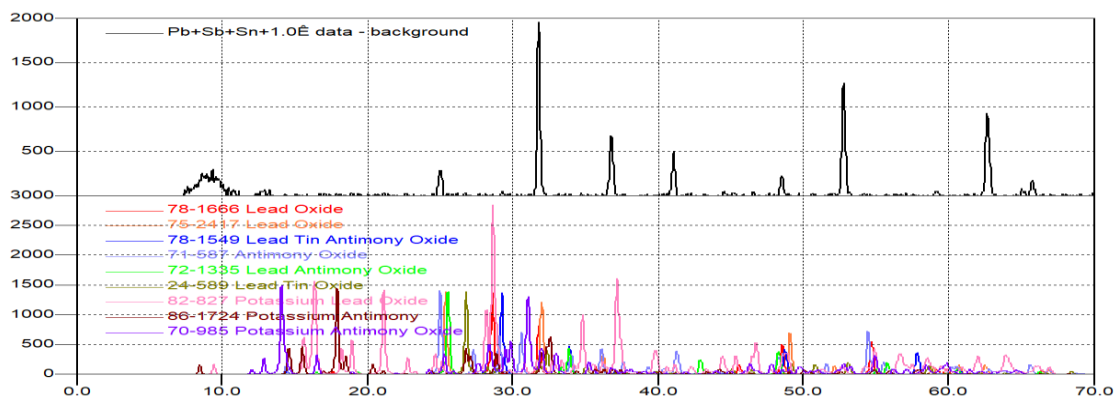


Рис. 2 - Дифрактограммы продуктов окисления исходного свинцового баббита (а) и сплава с 1,0 мас.% калием (б).

Таким образом, методом микроструктурного анализа, при увеличении 500 крат установлено влияние добавок калия на микроструктуру свинцового баббита БК (PbSb15Sn10K). Установлено, что добавки калия как модификатора структуры значительно измельчает микроструктуру исходного сплава. Методом РФА установлено, что основными фазами, образующимися при окислении баббита с калием, являются $(\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_{8,47})_{6,4}$; PbO ; Pb_3O_4 ; $\text{Pb}_{0,828}\text{O}_2$; Sb_2O_4 ; Na_3SbO_3 ; NaSbO_3 ; PbSb_2O_6 .

Список использованных источников

1. Резай Б. Влияние температуры отливки сплава Pb-Sb-Sn для решетки пластины аккумуляторной батареи на поляризацию при выделении кислорода в свинцовых кислотных аккумуляторах // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 4. С. 401-405.

2. Кубашевский О., Гопкинс Г. Окисление металлов -М.: Металлургия. 1985. С. 360-363.

3. Муллоева Н.М., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Махмадуллоев Х.А. Кинетика окисления сплавов Pb-Sr (Ba), в жидком состоянии // Журнал физической химии. 2015. Т. 89. № 10. С. 1568-1572.

4. Васильев Е.К., Нахмансон М.М. Качественный рентгенофазовый анализ. Новосибирск: Наука, 1986, 356 с.

УДК 669.017:620.197

И.Н. Ганиев¹, Р.Дж. Файзуллоев², Ф.Ш. Зокиров³, Л. Холикова⁴

¹Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана

²Институт энергетики Таджикистана

³Таджикский технический университет им. М.С. Осими

⁴Таджикский национальный университет
Душанбе, Таджикистан

ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОВОДНИКОВОГО СПЛАВА AlTi_{0,1}% С КАЛЬЦИЕМ, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА 0,03%-НОГО NaCl

Аннотация. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развёртки потенциала 2мВ/с показано, что модифицирование кальцием (0,01÷0,5 мас.%) алюминиевого проводникового сплава AlTi_{0,1} способствует смещению потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную область значений в среде 0,03%-ного NaCl. Скорость коррозии сплавов при этом снижается на 10-15%.

Ключевые слова: алюминиевый сплав AlTi_{0,1}, кальций, электролит NaCl, потенциостатический метод, стационарный потенциал, потенциал коррозии, скорость коррозии.

I.N. Ganiev¹, R.J. Faizulloev², F.Sh. Zokirov³, L. Kholikova⁴

¹V. Nikitin Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Tadjikistan

²Institute of Energy of Tajikista

³Tajik Technical University named after academician M.S. Oshimi

⁴Tajik National University
Dushanbe, Tajikistan

POTENTIODYNAMIC INVESTIGATION OF ALUMINUM CONDUCTOR ALLOY AlTi0.1%, WITH CALCIUM, IN AN ELECTROLYTE ENVIRONMENT OF 0.03% NaCl

Abstract. Using the potentiostatic method in the potentiodynamic mode at a potential sweep rate of 2mV/s, it has been shown that the modification with calcium (0.01÷0.5 wt.%) of the aluminum conductor alloy AlTi0.1 contributes to the shift of free corrosion potentials in the environment of 0.03% NaCl pitting and repassivation into the positive range. The corrosion rate of alloys is reduced by 10-15%.

Key words: AlTi0.1 aluminum alloy, calcium, NaCl electrolyte, potentiostatic method, stationary potential, corrosion potential, corrosion rate.

В большинстве случаев в электротехнике использование алюминия в качестве проводника затруднено, а часто и просто невозможно из-за его низкой механической прочности. Упрочненный холодной деформацией проводниковый алюминий теряет свою прочность при температурах около 100 °С. Повышение механической прочности алюминия возможно за счет введения легирующих добавок, т.е. создания сплавов. В таком случае механическая прочность возрастает, вызывая заметное снижение электропроводности.

Влияние различных легирующих элементов на электропроводность и прочность алюминия показали, что наибольший рост твердости отмечается при введении малорастворимых легирующих элементов: Fe, Zr, Mn, Cr, Ti, Ca и Mg. Эти элементы существенно отличаются по атомным диаметрам от алюминия. Так как электропроводность является основным параметром проводникового материала, то легирующие элементы следует выбирать с учетом их влияния на изменения электропроводности.

В настоящее время существует несколько теорий модифицирования, однако нет единого мнения в решении этой проблемы применительно к алюминиевым сплавам. Это обусловлено, во-первых, сложностью процесса модифицирования и его зависимостью от условий плавки и литья и, во-вторых, влиянием неконтролируемых примесей и компонентов, которые могут влиять на измельчение исходного зерна сплава. Вводимая в качестве модификатора добавка в нашем случае титана, должна удовлетворять следующим требованиям: обладать достаточной устойчивостью в расплаве без изменения химического состава; температура плавления добавки должна быть выше температуры плавления алюминия. Кроме того, необходимо структурное и размерное соответствие кристаллических решеток модификатора и алюминия [1,2].

Роль модификаторов сводится к уменьшению поверхностного натяжения на гранях кристалла, что способствует увеличению

скорости зарождения центров кристаллизации. Замедление роста кристаллов приводит к увеличению числа центров кристаллизации и к измельчению структуры. Однако, четкого разделения на модификаторы первого и второго рода и легирующие элементы нет, так как нет веществ, растворимых только в жидком, и абсолютно не растворимых в твердом состоянии.

Цель работы заключается в исследовании влияния добавки кальция на коррозионно-электрохимические свойства модифицированного 0.1 мас.% титаном алюминия марки А5, т.е. сплава AlTi0.1.

Для приготовления сплавов был использован алюминий марки А5 (ГОСТ 110669-01), титан марки ТГ-90 (ГОСТ 19807-91) и кальций металлический марки КаМ-1 (ТУ48-40-215-72). Из указанных металлов получали сплавы в печах типа СШОЛ и в графитовую изложницу отливали стержни диаметром 8 и длиной 140 мм для электрохимических исследований. Рабочей поверхностью служил торец электрода. Нерабочую часть образцов изолировали смолой (смесь 50% канифоли и 50% парафина). Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжиривали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в раствор электролита NaCl. Температуру раствора в ячейке поддерживали постоянной 20 °С с помощью термостата МЛШ-8.

Электрохимические испытания образцов проводили потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме на импульсном потенциостате ПИ-50-1.1 со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с, в среде электролита 0,03%-ного NaCl. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный, вспомогательным – платиновый. Исследования электрохимических свойств тройных сплавов проводили по методике, описанной в работах [3–5].

Результаты коррозионно-электрохимических исследований алюминиевого сплава AlTi0.1 с кальцием, в среде электролита 0,03%-ного NaCl представлены в таблице. Исследования показывают, что добавки кальция в пределах 0,01–0,5 % способствуют смещению потенциала свободной коррозии в положительную область значений. При этом, чем больше количество добавки, тем положительнее потенциал свободной коррозии. Как видно из таблицы, с ростом содержания кальция в исходном сплаве AlTi0.1 потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в положительную область значений, вследствие формирования устойчивой оксидной пленки на поверхности электрода.

Таблица 1 - Коррозионно-электрохимические характеристики (х.с.э) алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с кальцием, в среде электролита 0,03%-ного NaCl

Содержание кальция в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э)				Скорость коррозии	
	$-E_{св.кор.}$	$-E_{кор.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{р.п.}$	$i_{кор.}, A/m^2$	$K \cdot 10^3, г/м^2 \cdot час$
0.0	0.685	1.120	0.610	0.660	0.048	16.0
0.01	0.670	1.108	0.600	0.651	0.046	15.4
0.05	0.659	1.098	0.590	0.642	0.044	14.7
0.1	0.650	1.088	0.579	0.633	0.042	14.0
0.5	0.640	1.080	0.568	0.622	0.040	13.4

Коррозионная стойкость алюминия и его сплавов в различных агрессивных средах во многом зависит от стойкости в этих средах оксидной пленки, а также от химического состава сплава, вида термической обработки поверхности детали. Известно, что на коррозионную стойкость алюминиевых сплавов отрицательно влияют добавки железа, никеля, олова, свинца и других примесей, образующих различные фазы.

Коррозионная стойкость таких сплавов определяется не только химическим составом, но и характером кристаллизации избыточных фаз, определяющих их структуру, то есть формой их выделения. Как известно, модификацией (измельчением) двойных и тройных эвтектик в структуре сплава можно значительно изменить как механические свойства, так и коррозионную стойкость.

Положительное действие кальция на анодные свойства алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 не может объясняться только улучшением электрохимических показателей анодного процесса или уплотнением защитного фазового слоя оксидов малорастворимыми продуктами окисления. Стойкость алюминия зависит также от изменения структуры при модифицировании его титаном и кальцием, то есть от величины кристаллов фаз в структуре сплавов. Как известно, модификаторами структуры сплава могут служить металлы, имеющие малую межатомную связь и, следовательно, низкую температуру плавления, малую прочность и твердость. К таким металлам относятся и щелочноземельные металлы.

Таким образом, установлено положительное влияние добавки кальция на анодные характеристики и скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, в среде электролита 0,03%-ного NaCl. Установленные закономерности могут

использоваться при разработке состава новых проводниковых сплавов на основе алюминия для нужд электротехники и кабельной техники.

Список использованных источников

1. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1984. 282 с.
2. Куцова В.З., Погребна Н.Є. Хохлова Т.С. Алюміній та сплави на його основі. навч. Посібник. Д.: Пороги, 2004. 135 с.
3. Ганиев И.Н. Коррозионно-электрохимическое поведение особочистого алюминия и его сплава АК1, легированного скандием. // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. № 6. С. 939-943.
4. Ганиев И.Н., Файзуллоев Р.Дж., Зокиров Ф.Ш. Влияние кальция на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 в среде электролита NaCl. // Известия СПбГТИ(ТУ). 2021. №58(84). С. 33–37. DOI: 10.36807/1998-9849-2021-58-84-33-37.
5. Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Сангов М.М. Влияние стронция на анодное поведение сплава АК12М2. // Доклады АН Республики Таджикистан. 2019. Т.62. №1-2. С. 93-98.

УДК 621.785

А.С. Калиниченко¹, В.Г. Лугин¹, В.С. Нисс², А.Ю. Королев³

¹Белорусский государственный технологический университет

²Белорусский национальный технический университет

³Научно-технологический парк БНТУ «Политехник»

Минск, Беларусь

ФОРМИРОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Аннотация. В работе приводятся данные по формированию модифицированных покрытий на некоторых деформируемых алюминиевых сплавах. Показано, что толщина и качество покрытий зависят, в первую очередь, от состава электролита. Исходный химический состав алюминиевого сплава оказывает незначительное на химический состав покрытия.

A.S. Kalinichenko¹, V.L. Luhn¹, V.S. Niss², A.Yu. Korolyev³

¹Belarusian State Technological University

²Belarusian National Technical University

³Scientific and Technological Park of BNTU "Polytechnic"

Minsk, Belarus

FORMATION OF A MODIFIED COATINGS ON ALUMINUM ALLOYS

***Abstract.** The paper provides data on the formation of modified coatings on some deformable aluminum alloys. It is shown that the thickness and quality of the coatings depend primarily on the composition of the electrolyte. The initial chemical composition of the aluminum alloy has little effect on the chemical composition of the coating.*

Повышение эксплуатационных свойств рабочей поверхности деталей является важной задачей машиностроения [1-5]. Особенно это касается деталей, изготовленных из цветных сплавов, которые, в своем большинстве, характеризуются низкими триботехническими свойствами. Среди многообразия цветных сплавов важный практический интерес представляют алюминиевые сплавы, широко применяемые в автомобильной, авиационной и других областях.

Существует значительное количество способов повышения прочностных свойств, в частности, алюминиевых сплавов. Они имеют свои преимущества и ограничения. Одним из методов повышения поверхностных свойств алюминиевых сплавов является электролитно-плазменная обработка, позволяющая создать, как и микродуговое оксидирование, прочное покрытие с высокой твердостью. В отличие от микродугового оксидирования, когда на поверхности формируется слой из оксида алюминия, при электролитно-плазменной обработке можно формировать модифицированное покрытие.

В работе изучались образцы из деформируемых алюминиевых сплавов марок Д16Т, АМг2 и АД1. Для анализа влияния состава электролита на характер и состав покрытия опыты велись с использованием раствора ферроцианида калия (электролит 1) и вольфрамата натрия (электролит 2).

На рис. 1 приведены топографии поверхности покрытия после обработки в электролите 1.

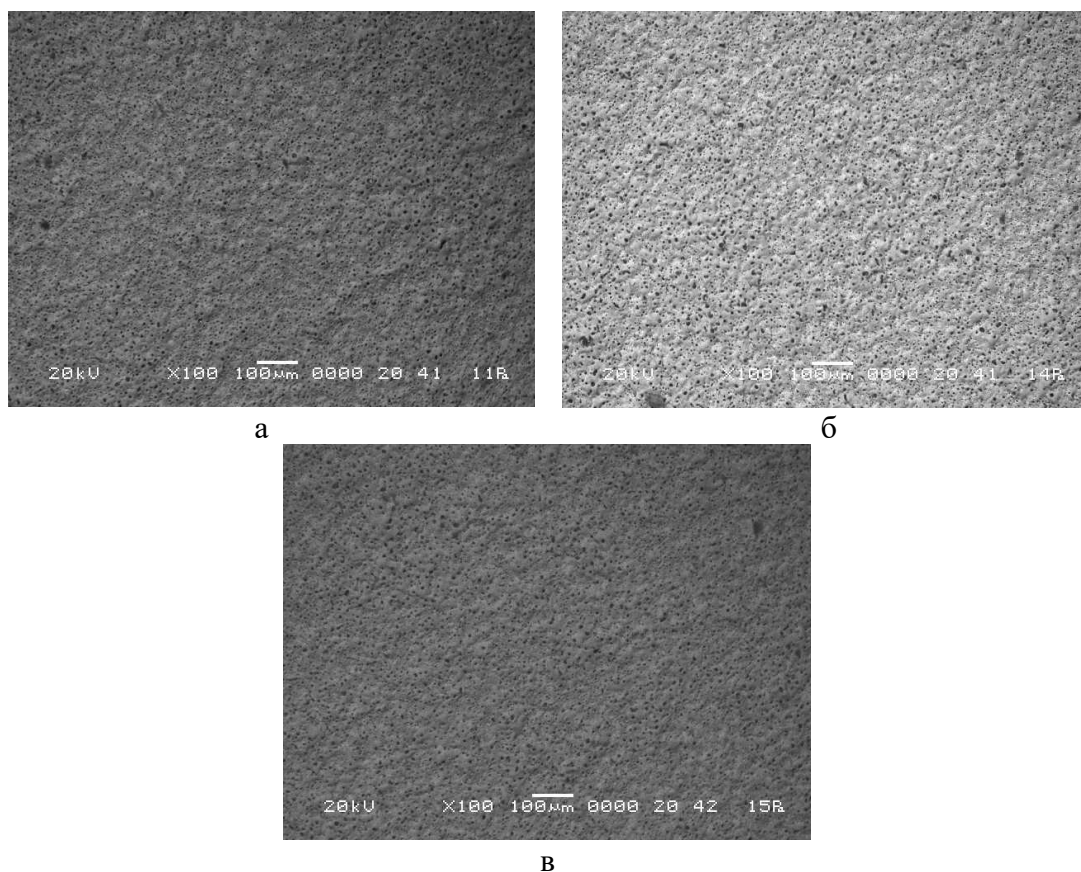


Рис. 1 - Фотографии СЭМ поверхности образцов, полученных при обработке в электролите 1: а – сплав Д16Т, б – сплав АМг2, в – сплав АД1.

Анализ рисунков показывает, что поверхности всех образцов характеризуются наличием пористости. Причем, размер пор зависит от химсостава образцов. Так, если для образцов из сплава АД1 средний размер пор не превышал 3 мкм, для сплава Д16Т – 6 мкм, то для сплава АМг2 – 10 мкм. Последнее значение можно объяснить наличием магния в составе сплава. Кроме того, покрытие на образце из сплава Д16Т характеризуется более неравномерной толщиной по сравнению с другими образцами.

Фазовый состав покрытий незначительно зависит от химического состава материала образцов (рис. 2). Химический анализ покрытий свидетельствует о том, что его состав определяется алюминием, железом и кремнием, как наиболее активными элементами.

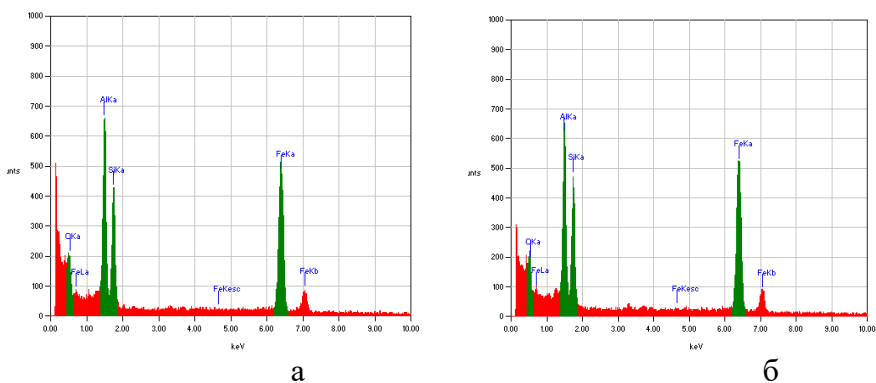


Рис. 2 - Спектры образцов из Д16Т (а) и АМг2 (б).

Это же подтверждается и химическим составом покрытий (таблица 1). Кислород присутствует в значительном количестве в покрытии, но он весь находится в связанном виде (окислы алюминия, железа, кремния).

Таблица 1 - Химический состав покрытия на образце из сплава АМг2

Element	(keV)	mass%	Error%	At%	Compound	mass%
O	0.000	41.27	0.00	0.00		0.00
Al K	1.486	21.26	0.30	30.16	Al ₂ O ₃	40.16
Si K	1.739	13.63	0.39	37.16	SiO ₂	29.17
Fe K	6.398	23.84	0.26	32.68	FeO	30.67
Total		100.00		100.00		100.00

Характер покрытий значительно меняется при обработке в электролите 2. Покрытие, формируемое на образце, более равномерное по толщине и существенно уменьшается средний размер пор (рис. 3). Однако, отдельные поры размером 5-10 мкм все еще присутствуют в покрытии. Более высокая пористость и больший размер пор по-прежнему характерны для образцов из сплава АМг2.

Фазовый состав покрытий, сформированных при обработке в электролите 2, меняется очень существенно (рис. 4) по сравнению с обработкой в электролите 1, но незначительно изменяется от химического состава образца, как и для электролита 1.

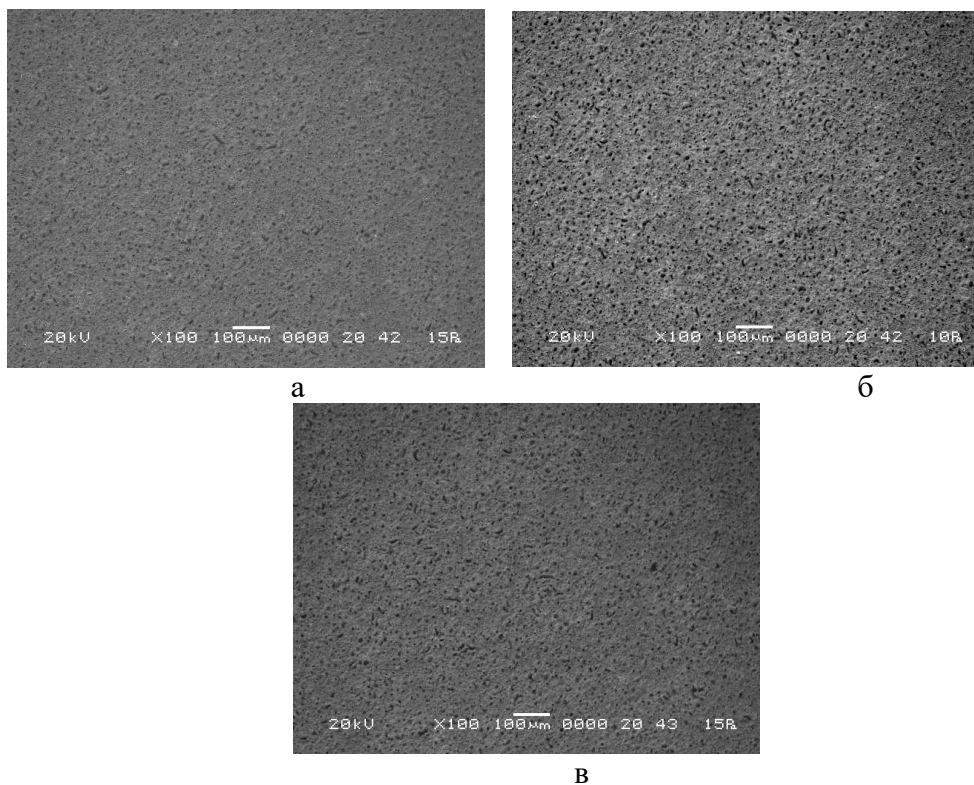


Рис. 3 - Фотографии СЭМ поверхности образцов, полученных при обработке в электролите 2: а – сплав Д16Т, б – сплав АМг2, в – сплав АД1.

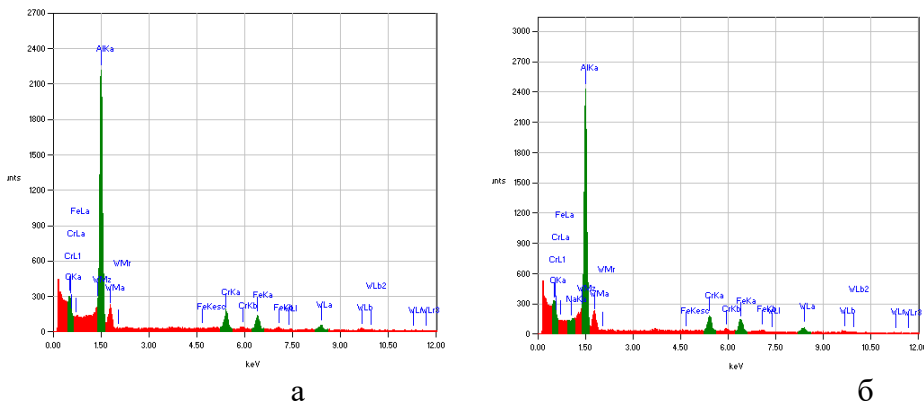


Рис. 4- Спектры поверхности образцов из Д16Т (а) и АМг2 (б) после обработки в электролите 2.

Таблица 2 - Химический состав покрытия на образце из Д16Т (электролит 2)

Element	(keV)	mass%	Error%	At%	Compound	mass%
O	0.000	42.47	0.00	0.00		0.00
Na K *	1.041	1.06	0.43	2.44	Na ₂ O	1.43
Al K	1.486	42.21	0.24	82.72	Al ₂ O ₃	79.75
Cr K	5.411	3.67	0.27	3.73	Cr ₂ O ₃	5.36
Fe K	6.398	3.80	0.28	7.19	FeO	4.89
W L	8.390	6.80	1.64	3.91	WO ₃	8.58
Total		100.00		100.00		100.00

Анализ химического состава покрытия, полученного при обработке в электролите 2 (таблица 2), показывает рост содержания окиси алюминия почти в 2 раза. Отсутствует в покрытии окись кремния, но зато присутствуют окиси натрия, хрома и вольфрама. Относительное содержание окиси железа снизилось более, чем в 6 раз. Содержание кислорода в покрытиях (в виде окисей), сформированных при обработке в разных электролитах практически не изменилось.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность формирования модифицированного покрытия на деформируемых алюминиевых сплавах. Установлено, что состав электролита оказывает определяющее влияние на химический и фазовый состав покрытия, а также равномерность и качество покрытия. Химический состав исследованных образцов незначительно влияет на фазовый и химический состав покрытия. Его влияние более заметно на качество покрытия и его равномерность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках задания 3.2.9 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограмма «Электромагнитные, пучково-плазменные и литейно-деформационные технологии обработки и создания материалов».

Список использованных источников

1. Куликов И. С., Ващенко С.В., Каменев А.Я. Электролитно-плазменная обработка материалов. – М.: Беларус. навука, 2010. – 232 с.
2. Погребняк А. Д., Тюрин Ю. Н., Бойко А. Г., Жадкевич М. Л., Калышканов М. К., Рузимов Ш. М. Электролитно-плазменная обработка и нанесение покрытий на металлы и сплавы // Успехи физического металловедения / Usp. Fiz. Met. – 2005. – Т. 6. – С. 273–344.
3. De Wit H.J., Wejenberg C., Crevecoer C. The Electric breakdown of anodic aluminium oxide/ H.J. De Wit, C. Wejenberg, C. Crevecoer // Journal of The Electrochemical Society. 1976. Y. 123. № 10. P. 1479-1486.
4. Марков, Г.А. Электрохимическое окисление алюминия при катодной поляризации/ Г.А. Марков, О.П. Терлеева, Шулепко // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1983. Вып. 3. № 7. С. 31-34.
5. Yerokhin, A.L. Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers on aluminium alloys/ A.L. Yerokhin, A.A.Voevodin, V.V. Luybimov// Surface and Coating Technology. 1998. V. 110. № 3. P. 140-146.

УДК 669.715: 669.2

З.Ф. Нарзуллоев¹, Дж.Н. Алиев², И.Н. Ганиев³

^{1,2}Таджикский технический университет им. академика М.С. Осими

³Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана

Душанбе, Таджикистан

**ВЛИЯНИЕ ЖЕЛЕЗА НА ИЗМЕНЕНИЕ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
ФУНКЦИЙ ЦИНКОВО-АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА
Zn55Al**

***Аннотация.** Приведены результаты исследования изменения термодинамических функций цинково-алюминиевого сплава Zn55Al с железом. Применено известная удельная теплоёмкость эталонного образца из меди с использованием скорости охлаждения образцов.*

***Ключевые слова:** цинково-алюминиевый сплав Zn55Al, режим «охлаждения», железа, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса.*

Z.F. Narzulloev¹, J.N. Aliev², I.N. Ganiev³

^{1,2}Tajik Technical University named after academician M.S. Oshimi

³V. Nikitin Chemical Institute of the National Academy
of Sciences of Tajikistan

Dushanbe, Tajikistan

**INFLUENCE OF IRON ON CHANGES IN THE
THERMODYNAMIC
FUNCTIONS OF THE ZINC-ALUMINIUM ALLOY Zn55Al**

***Abstract.** The results of a study of changes in the thermodynamic functions of the zinc-aluminum alloy Zn55Al with iron are presented. The known specific heat capacity of a standard copper sample is applied using the cooling rate of the samples.*

***Keywords:** zinc-aluminum alloy Zn55Al, "cooling" mode, iron, enthalpy, entropy, Gibbs energy.*

Цель работы заключается в исследовании влияния добавки железа на термодинамические функции сплава Zn55Al. Главные прикладные области использования цинка включают строительство, транспорт, товары народного потребления и электроприборы, а также общее машиностроение.

Цинково-алюминиевые сплавы применяются в качестве конструкционного материала в приборостроении, в полиграфической промышленности, в авиационной промышленности, в автомобильной промышленности для изготовления предметов домашнего обихода. Защита от коррозии осуществляется в зависимости от состава

металлических покрытий, свойств коррозионной среды путем изоляции поверхности, или проявляется протекторное действие покрытий при их нарушении. Дополнительное легирование цинка с помощью различных элементов намного повышает указанные свойства и характеристики. В последние годы цинк как основа протекторного материала, используемого в системах электрохимической защиты нефтяных резервуаров, корпусных конструкций судов, аппаратов, судовых систем и других металлоконструкций, получил заслуженное признание [1].

Для исследования нами были получены серия сплавов в шахтной печи электрического сопротивления СШОЛ в интервале температур 500–660°C из цинка марки Ц1 (ГОСТ 3640–94), алюминия марки А7 (ГОСТ 11069–2001) и его лигатуры с железом. Лигатура алюминия с железом (2,18% Fe) предварительно синтезировалась в вакуумной печи под давлением инертного газа. Содержание железа в сплаве Zn55Al составляло, мас. %: 0,05; 0,01; 0,1; 0,5. Взвешивание шихты производили на аналитических весах АРВ-200 с точностью $0,1 \cdot 10^{-6}$ кг. Шихтовка сплавов проводилась с учетом угара металлов. Разогревая печь электрического сопротивления СШОЛ до 700°C, расплавляли алюминий и цинк, затем вводили лигатуры алюминия с железом. Для проведения опыта из полученного расплава отливали в графитовую изложницу образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм.

Исследование изменения термодинамических функций цинково-алюминиевого сплава Zn55Al с железом проведено по известной удельной теплоемкости эталонного образца из меди с использованием скорости охлаждения образцов [1, 2].

Экспериментальное измерение теплоемкости является основным методом определения термодинамических свойств веществ [3–4]. Измерение теплоемкости проводилось на установке, схема и принцип работы которой представлен в работах [5–6].

Зная удельную теплоемкость эталона C_{p1}^0 , скорости охлаждения эталона $\left(\frac{dT}{dt}\right)_1$ и измеряемого образца $\left(\frac{dT}{dt}\right)_2$ и массы образцов m_1 и m_2 , можно рассчитать теплоёмкость неизвестного вещества C_{p2}^0 по следующей уравнению

$$C_{p2}^0 = \frac{C_{p1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{dt}\right)_1}{m_2 \left(\frac{dT}{dt}\right)_2}. \quad (1)$$

Полученные в ходе эксперимента зависимости температуры образцов от времени охлаждения для цинково-алюминиевого сплава Zn55Al описываются уравнением вида

$$T = T_0 + \frac{1}{2} \left[(T_1 - T_0) e^{-t/\tau_1} + (T_2 - T_0) e^{-t/\tau_2} \right]. \quad (2)$$

П

ри дифференциации уравнения (2) по t для скорости охлаждения образцов из сплава Zn55Al с железом имеем

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{2} \left[-\frac{(T_1 - T_0)}{\tau_1} e^{-t/\tau_1} - \frac{(T_2 - T_0)}{\tau_2} e^{-t/\tau_2} \right]. \quad (3)$$

С применением уравнения (1) и программы *Sigma Plot* для температурной зависимости удельной теплоемкости сплава Zn55Al с железом в интервале температур 300–600К получено уравнение

$$C^0_P = a + bT^2 + cT^3 + dT^4. \quad (4)$$

При вычислении температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (5) – (7) были применены интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (4).

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (5)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (6)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (7)$$

где $T_0 = 273,15\text{K}$.

В таблице представлены результаты расчета изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для цинкового сплава Zn55Al с железом через 100 К:

Таблица - Температурная зависимость изменений термодинамических функций цинково-алюминиевого сплава Zn55Al с железом и эталона (Cu марки M00)

T, К	Эталон	Сплав Zn55Al (1)	(1)+0,01%	(1)+0,05%	(1)+0,1%	(1)+0,5%
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$ для сплавов						
300	0,7120	1,2411	1,26988	1,27595	1,28276	1,290312
400	39,8686	69,6924	71,30713	71,6442	72,0274	72,45606
500	80,1679	141,052	144,3264	145,001	145,777	146,6539
600	121,4193	215,649	220,6639	221,683	222,872	224,2241
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)], \text{кДж/(кг} \cdot \text{K)}$ для сплавов						
300	0,0024	0,004033	0,004246	0,00426	0,00428	0,00431
400	0,1154	0,193365	0,205538	0,20651	0,20761	0,20884

500	0,2058	0,342954	0,368345	0,37007	0,37205	0,37428
600	0,2816	0,467235	0,507428	0,50978	0,51251	0,51561
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
300	-0,0042	0,031264	-0,00393	-0,00395	-0,00397	-0,00399
400	-6,27802	-7,65338	-10,9080	-10,95980	-11,0184	-11,0837
500	-22,7266	-30,4249	-39,8460	-40,03390	-40,2482	-40,48810
600	-47,5615	-64,6913	-83,7931	-84,18580	-84,6366	-85,14400

Примечание. * $T_0 = 273,15\text{K}$.

Из таблицы следует, что с ростом температуры и содержания железа энтальпия и энтропия цинково-алюминиевого сплава Zn55Al с железом увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается. Увеличение энтальпии и энтропии сплавов от концентрации железа связан с его модифицирующим действием на микроструктуру цинково-алюминиевого твердого раствора в сплаве Zn55Al, и увеличением при этом степени гетерогенности структурных составляющих тройных сплавов.

Список использованных источников

1. Алиев Дж., Обидов З., Ганиев И. Цинк-алюминиевые защитные покрытия нового поколения. Физико-химические свойства цинк алюминиевых сплавов с щелочноземельными металлами. Германия: Издательский дом LAP LAMBERT Academic Publishing. - 2013. 130 с.
2. Кечин В.А., Люблинский Е.Я. Цинковые сплавы. - М.: Металлургия. -1986. 247 с.
3. Влияние железа на изменение термодинамических функций цинкового сплава Zn5Al / И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, З.Ф. Нарзуллоев // Химия. Экология. Урбанистика. Материалы всероссийской научно-практической конференции (с международным участием) Том 1. – 2021. – С. 339–343.
4. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функции сплава АК1, легированного стронцием / Ганиев И.Н., Отаджонов С.Э., Иброхимов Н.Ф., Махмудов М. // Теплофизика высоких температур. - 2019. -Т.57. - №1. - С. 26-31.
5. Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Якубов У.Ш., Кабутов К. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функции сплава АЖ 4.5 с оловом // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. - 2019. №1. -С. 50-28.
6. Влияние титана на удельную теплоемкость и изменений Термодинамических функций сплава Zn55Al / Ф.М. Аминов, И.Н.

Ганиев, Дж.Н. Алиев, А.Г. Сафаров //Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. 2019. № 1. - С. 26-31.

УДК 674.023

Б.В. Войтеховский, С.А. Гриневич, А.Ф. Аникеенко
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ РЕЖИМЫ ОБРАБОТКИ КРОМОК ЛАМИНИРОВАННЫХ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ МЕТОДОМ ФРЕЗЕРОВАНИЯ

Аннотация. В настоящее время энерго- и ресурсосбережение является одной из наиболее актуальных задач для производства. Одним из направлений решения данной задачи может быть установление рациональных режимов механической обработки древесины и древесных материалов, обеспечивающих требуемое качество обработки при минимальных энергетических затратах.

B.V. Voitechovsky, S.A. Grinevich, A.F. Anikeenko
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

ENERGY-EFFICIENT MODES OF PROCESSING THE EDGES OF LAMINATED CHIPBOARD BY MILLING

Abstract. Currently, energy and resource conservation is one of the most urgent tasks for production. One of directions for solving this problem can be the setting of rational modes of mechanical processing of wood and wood materials that ensure the required quality of work with minimal energy costs.

В мебельной промышленности широкое распространение нашли ламинированные древесностружечные плиты (ЛДСП). Обработка кромок заготовок из данного вида древесного материала методом фрезерования обеспечивает высокое качество получаемой поверхности. Так как древесностружечные плиты обладают повышенными абразивными свойствами, то в качестве режущего инструмента применяют ножи, изготовленные из материалов, обладающих повышенной износостойкостью (твердые сплавы, алмазы и др.).

Фрезерование кромок ЛДСтП является довольно энергоемким процессом. Одним из способов снижения потребляемой мощности и повышения качества обработки является создание угла наклона режущих элементов. Эффективность этого приема для натуральной древесины экспериментально доказана в работах В.Д. Лескива [1] и А.М. Векшина [2]. Однако эти результаты не могут быть применены к ламинированным древесностружечным плитам в силу специфических физико-механических свойств данного древесного материала. В тоже время установлено, что создание угла наклона при фрезеровании ламинированных древесностружечных плит позволяет повысить стойкость режущего инструмента [3].

Целью настоящего исследования является определение влияния основных технологических факторов (угол наклона режущей кромки ω , угол резания δ , скорость резания V , толщина снимаемого слоя h , толщина стружки a) на энергоемкость процесса фрезерования ЛДСтП.

В работах [4, 5] приведены результаты проведенных исследований по определению влияния основных переменных технологических факторов на мощность, затрачиваемую при цилиндрическом фрезеровании кромок ламинированных древесностружечных плит. Однако мощность процесса не в полной мере характеризует его энергозатратность. Мощность, по определению это работа, отнесенная к единице времени. Другой важной величиной широко применяемой в теории резания древесины и древесных материалов, является удельная работа резания K .

$$K = \frac{A}{V_{cm}}, \quad (1)$$

где A – затраченная работа, Дж; V_{cm} – объем снятого слоя, см³.

Таким образом, удельная работа – это работа, затрачиваемая на снятие 1 см³ объема стружки. Также удельная работа резания при работе острым инструментом может быть выражена через мощность

$$K = \frac{60 \cdot N_0}{b \cdot h \cdot V_s}, \quad (2)$$

где N_0 – потребляемая мощность при остром ноже, Вт; b – ширина обрабатываемой кромки, мм; h – величина снимаемого припуска, мм; V_s – скорость подачи, м/мин.

$$V_s = \frac{S_z \cdot z \cdot n}{1000}, \quad (3)$$

где S_z – подача на нож, мм; z – число ножей, шт; n – частота вращения режущего инструмента, мин^{-1} .

$$S_z = \frac{a}{\sqrt{\frac{h}{D}}}, \quad (4)$$

где a – средняя толщина стружки, мм; D – диаметр фрезы, мм.

$$n = \frac{60 \cdot 1000 \cdot V}{\pi \cdot D}, \quad (5)$$

где V – скорость резания, м/с.

Подставив значения из формул (3-5) в формулу (2) и преобразовав получим

$$K = \frac{N_0 \cdot \pi \cdot \sqrt{\frac{D}{h}}}{b \cdot a \cdot z \cdot V}, \quad (6)$$

Выражение (6) использовано для расчета удельной работы резания.

При проведении опытов применен метод планирования эксперимента и выбран план В₅. Для проведения эксперимента была специально разработана конструкция сборной цилиндрической фрезы с изменяемыми углами наклона режущей кромки и углами резания (рис. 1).



Рис.1 - Экспериментальная фреза

Условия проведения исследований аналогичны с приведенными в работе [4]. Основными переменными технологическими факторами приняты: угол наклона резца в плане ω , угол резания δ , скорость

резания V , толщина срезаемого слоя (припуск) h , средняя толщина стружки a .

В результате статистической обработки данных получено уравнения регрессии для начальной мощности.

$$N_0 = -598,98 - 5,51 \cdot \omega - 9,63 \cdot \delta + 59,75 \cdot V + 64,84 \cdot h + 178,56 \cdot a - 1,19 \cdot V^2 - 6682,75 \cdot a^2 + 0,42 \cdot \delta \cdot V + 41,73 \cdot \delta \cdot a + 41,6 \cdot V \cdot a. \quad (7)$$

Адекватность полученной математической модели подтверждена проверкой по F-критерию Фишера.

На основании полученной зависимости проведен анализ влияния переменных технологических факторов на удельную работу резания при фрезеровании кромок ламинированной древесностружечной плиты и сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что наклон режущих элементов фрезы при обработке ламинированных ДСтП приводит к снижению энергоемкости процесса на нижнем уровне варьирования в 2,20 раза, на верхнем – в 1,10 раза.

2. Рост угла резания вызывает увеличение удельной работы резания в 1,05 раза на нижнем уровне варьирования, в 1,62 раза – на верхнем.

3. Скорость резания неоднозначно влияет на энергоемкость процесса. Особенно это проявляется на нижнем уровне переменных факторов, где от 20 до 30 м/с наблюдается рост удельной работы резания в 1,27 раза, а затем при дальнейшем увеличении скорости – падение в 2,32 раза.

4. При увеличении величины припуска с 1,5 до 4,5 мм на верхнем и нулевом уровне варьирования переменных факторов наблюдается падение удельной работы резания в 1,05-1,47 раз соответственно и только на нижнем уровне при росте припуска от 3,8 до 4,5 наблюдается незначительный рост.

5. Увеличение толщины стружки от 0,05 до 0,45 мм на всех уровнях варьирования вызывает резкое падение энергоемкости процесса фрезерования. На рассматриваемых уровнях оно составляет: на нижнем уровне варьирования в 7,42 раза, на верхнем – в 3,96 раза.

Список использованных источников

1. Лискив В. Д. Исследование зависимостей силовых и качественных показателей процесса цилиндрического фрезерования древесины от положения лезвия относительно направления резания: автореф. дисс... канд.техн.наук:– Львов; 1973. – 24 с.

2. Векшин А. М. Исследование процесса цилиндрического фрезерования древесины тонкими винтовыми ножами автореф. дисс... канд.техн.наук:– М., 1970. – 31 с.

3. Войтеховский Б. В., Гриневич С. А. Особенности износа твердосплавного инструмента при фрезеровании ламинированных ДСтП наклонными ножами. // Труды БГТУ. Сер II, Лесная и деревообаб. пром-сть. – 2010. – Вып. XIX. С. 252–255.

4. Гриневич С. А., Войтеховский Б. В. Исследование технологической стойкости при фрезеровании ламинированных древесностружечных плит наклонными резцами // Труды БГТУ. Сер II, Лесная и деревообаб. пром-сть. – 2010. – Вып. XVIII. – С.284–286.

5. Аникееенко А. Ф., Фридрих А. П. Рекомендации по методике проведения исследований в области механической обработки ламинированных древесностружечных плит // Труды БГТУ. Сер II, Лесная и деревообаб. пром-сть. – 2011. – Вып. XIX. – С. 313–317.

УДК 621.396.669.8

**Д.А. Гринюк, Н.М. Олиферович, И.Г. Сухорукова,
Т.А. Дейнека, А.О. Алешевич**
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ПОДАВЛЕНИЕ ПОМЕХ В ЗАМКНУТЫХ КОНТУРАХ РЕГУЛИРОВАНИЯ

Аннотация. Для уменьшения влияния шумов измерительного канала на процесс регулирования в качестве фильтра был использован управляемый ограничитель. Предложены различные точки установки и варианты рассматриваемой структуры. Разработаны алгоритмы настройки системы с управляемым ограничителем для получения субоптимального подавления шумов.

**D.A. Hryniuk, N.M. Oliferovich, I.G. Sukhorukova,
T.A. Deineka, A.O. Aleshevich**
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

INTERFERENCE SUPPRESSION IN CLOSED CONTROL LOOPS

Abstract. To reduce the influence of noise from the measuring channel on the control process, a controlled limiter was used as a filter. Various installation points and variants of the structure under consideration are proposed. Algorithms have been developed for tuning a system with a controlled limiter to obtain suboptimal noise suppression.

Сегодня появилось много решений по улучшению динамики регулирования за счет введения в структуру регулирования ПИД-регулятора элементов ускоренного реагирования на изменения разности между выходным сигналом от измерительного преобразователя и сигналом задания [1]. Здесь проявился недостаток классического ПИД-регулирования: сложность обеспечения быстродействия при наличии высокого уровня шумов в измерительном канале. Эта проблема еще больше усугубляется преобразованием аналогового сигнала в цифровой в технических устройствах регулирования. По этой причине большинство типичных алгоритмов ПИД-регулирования имеют различные варианты встроенных решений по сглаживанию тренда от измерительного устройства. В некоторых присутствует фильтр низкой частоты (ФНЧ) первого порядка. В аналоговых устройствах это было реализовано на резисторах и конденсаторах. В цифровых устройствах автоматизации можно встретить или цифровую реализацию ФНЧ, или фильтр бегущего среднего.

Использование нелинейных фильтров для решения проблемы шумов не является редким. Как уже отмечалось выше, некоторые технические устройства имеют встроенный фильтр бегущего среднего. Иногда там же присутствует функция исключения из текущих значений, значения с наибольшим отклонением. Фильтр Калмана тоже по сути является нелинейным фильтром. Используют его для фильтрации с применением метода наименьших квадратов ФМНК [2].

Фильтр бегущего среднего и ФМНК демонстрируют лучшую динамику на переходных процессах. Однако следует отметить, что для них характерен проигрыш ФНЧ по цене и качеству при стационарных режимах. Выходом может быть комбинация работы ФНЧ и ФМНК в зависимости от текущей динамики [3].

Управляемый ограничитель является нелинейным прибором, поэтому эффективность места его установки во многом зависит от целей и динамики объекта управления.

Одним из вариантов подавления является использование управляемых ограничителей (ФУО). В случае необходимости обеспечить снижение шумов не только для повышения надежности работы исполнительного механизма, но и для удобства наблюдения за техническим параметром, ФУО следует располагать после

измерительного преобразователя. При необходимости обеспечить легкий режим работы только исполнительного механизма ФУО можно установить уже после вычисления ошибки. Частным случаем такого варианта может быть установка управляемого ограничителя уже после усиления сигнала ошибки. Особенно, если коэффициент усиления регулятора значительно больше 1. Это улучшит его работу, поскольку всегда существуют ограничения, связанные с цифровой обработкой информации. Как вариант, можно использовать ФУО только для пропорциональной kp и дифференциальной td составляющих регулятора, поскольку интегральная часть ti сама по себе хорошо снижает влияние шума. Фильтрацию с помощью управляемого ограничителя лучше производить только для контура обратной связи, так как он может вносить существенные нелинейные искажения в измерительный канал. Для контроля за параметрами лучше применять классические подходы к фильтрации.

Может быть предложено несколько вариантов структур управляемого ограничителя (рис. 1), в которых коэффициент a формирует некоторое компромиссное значение между уровнем снижения амплитуды помех и временными задержками.

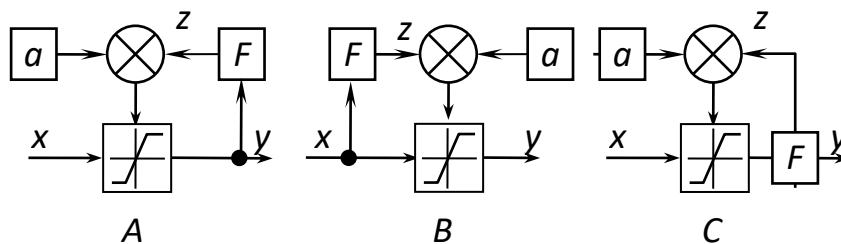


Рис. 1 -Структуры ФУО: F – сглаживающий фильтр; z – сигнал после фильтра

Значение z в самом простом случае может представлять параметр на выходе фильтра с управлением уровнем ограничения функции верхней и нижней границы:

$$\begin{cases} s_{up} = \bar{x} + a, \\ s_{down} = \bar{x} - a. \end{cases} \quad (1)$$

Для уменьшения временных задержек при динамическом изменении входного параметра x рациональным будет учитывать и скорость изменения входного параметра. Например, формировать уровень ограничения по функции

$$\begin{cases} s_{up} = \bar{x} + \left| b \frac{d\bar{x}}{dt} \right| + a, \\ s_{down} = \bar{x} + \left| b \frac{d\bar{x}}{dt} \right| - a, \end{cases} \quad \text{или} \quad \begin{cases} s_{up} = \bar{y} + \left| b \frac{d\bar{y}}{dt} \right| + a, \\ s_{down} = \bar{y} + \left| b \frac{d\bar{y}}{dt} \right| - a. \end{cases} \quad (2)$$

Еще одним вариантом может быть каскадное построение ФУО, при котором последующий каскад будет иметь меньшее значение a , чем предыдущий.

Для оценки предложена структура замкнутого регулирования, представленная на рис. 2. Для комплексной оценки предложенного решения в данной структуре величина запаздывания принимала значения $\tau = [0,1 \ 1 \ 5 \ 15]$.

Дисперсия создавалась встроенным генератором в Matlab со значениями $R = [0 \ 0,00003 \ 0,0001 \ 0,0003 \ 0,001 \ 0,003 \ 0,01]$.

Для выбора критерия настройки была произведена настройка данной структуры по различным интегральным критериям.

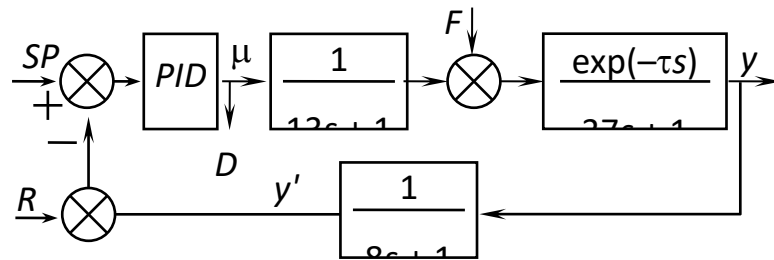


Рис. 2 - Структура объекта исследования: y' – сигнал датчика, s – оператор передаточной функции в преобразовании Лапласа

$$IAE = I_1 = \int_0^{t_M} |x| dt \rightarrow \min; \quad (3) \quad ITAE = I_2 = \int_0^{t_M} |x| t dt \rightarrow \min; \quad (4)$$

$$I_3 = \int_0^{t_M} |x| t^2 dt \rightarrow \min; \quad (5) \quad I_4 = \int_0^{t_M} (|x| + |u|) dt \rightarrow \min; \quad (6)$$

$$ISE = I_5 = \int_0^{t_M} x^2 dt \rightarrow \min; \quad (7) \quad I_6 = \int_0^{t_M} x^2 t dt \rightarrow \min; \quad (8)$$

$$I_7 = \int_0^{t_M} x^2 t^2 dt \rightarrow \min; \quad (9) \quad I_8 = \int_0^{t_M} (x^2 + u^2) dt \rightarrow \min. \quad (10)$$

Результат настройки можно видеть в таблице 1. Наличие шума больше влияет на критерии с временным штрафом I_2 – I_3 . Отличие в настройках для квадратичных критериев I_5 – I_8 незначительны.

Таблица 1- Настройки ПИД-регулятора для критериев I_1-I_8

ПИД	R	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8
kp	R_1	3,98	3,27	2,82	1,05	3,84	3,96	3,57	0,995
	R_6	3,92	2,95	2,35	1,04	3,88	3,93	3,47	0,852
ti	R_1	13,7	16,5	18,8	51,5	9,29	12,5	14,7	49,5
	R_6	14,1	18,1	22,2	51,6	9,39	12,7	15,4	50,0
td	R_1	59,6	39,5	31,5	0,0091	94,1	63,8	48,0	9,20
	R_6	58,7	34,4	24,6	0,0001	93,5	62,5	45,0	0,0003

В результате введения ФУО значения интегрального критерия, по которому были настроены контуры регулирования, показали изменение меньше чем на 1%. Более того, время переходного процесса за редким исключением уменьшилось. Если время переходного процесса изменилось незначительно, то дисперсия уменьшилась на несколько порядков (таблица 2).

Таблица 2 - Отношение дисперсии без ФУО и с ФУО при минимизации по ВВП

τ	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7
0,1	697,0	2162	7774	24545	58223	148320
1	698,6	2159	7757	24525	53237	195344
5	698,0	2155	7671	19904	35530	152292
15	928,3	2636	8259	15825	16050	31093

Из рассмотренных вариантов самые лучшие результаты продемонстрировал ДФУО. Применение для определения ФВЧ позволит получить еще больший эффект. Такие результаты может продемонстрировать и алгоритм квадратичного сглаживания, что будет проверено в следующих работах. Более подробно материал представлен в [5]

Для прикладного использования следует рекомендовать следующий последовательный синтез: 1. Настройка ПИД-регулятора с учетом параметров шума с помощью интегрального критерия. Вариация только sample time можно обеспечить минимум интегрального критерия. После этого получаем по формулам три настройки регулятора. 2. Находим настройки для статического ФУО, обеспечивая в первую очередь подавление шумов. 3. Настраиваем ФНЧ или другое решение, для увеличения ограничения при динамических процессах и обеспечения быстродействия.

Список использованных источников

1. Somefun O.A., Kayode A., Folasade D. The dilemma of PID tuning // Annual Reviews in Control. 2021. No. 52. P. 65–74.
2. Оптимизация параметров фильтра с управляемым ограничителем для слабых сигналов / Д. А Гринюк [и др.] // Наука и Техника. 2003. № 5. С. 32-34. DOI: 10.21122/2227-1031-2003-0-5-32-34.
3. Гринюк Д. А., Олиферович Н.М., Сухорукова И.Г. Использование алгоритмов аппроксимации для сглаживания трендов измерительных преобразователей // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2017. № 2 (200). С. 82–87.
4. Bialecki Y., Hryniuk D. Controlled Limiter in the Synchronous Detection Circuit // Science – Future of Lithuania. Electronics and Electrical Engineering, 2017. Vol. 9, issue 3. P. 289–292.
5. Гринюк Д.А., Олиферович Н. М, Сухорукова И. Г., Дейнека Т. А., Клютко М. В. Уменьшение влияния помех измерительного канала на замкнутую систему регулирования // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2023. № 2 (261). С. DOI:10.52065/2520-6141-2023-272-2-11.

УДК 691-413

**И.М. Грошев¹, Ю.В. Дойлин¹, А.А. Кожемяко¹, К.И. Гарутько¹
Е.В. Дубоделова², А.Д. Заровский³**

¹ОАО «Витебскдрев»

Витебск, Беларусь

²Белорусский государственный технологический университет

³ООО «ФедВар»

Минск, Беларусь

СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТОЙ ПЛИТЫ СРЕДНЕЙ ПЛОТНОСТИ СУХОГО СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА ПОВЫШЕННОЙ ВОДОСТОЙКОСТИ

Аннотация. Рассматривается способ приготовления древесноволокнистой плиты средней плотности сухого способа производства повышенной водостойкости для использования во влажных зонах.

I.M. Groshev¹, Y.V. Doylin¹, A.A. Kozhemyako¹, K.I. Tarutko¹
E.V. Dubodelova², A.D. Zarovsky³

¹JSC "Vitebskdrev"

Vitebsk, Belarus

²Belarusian State Technological University

³FedVar LLC

Minsk, Belarus

METHOD FOR PRODUCING MEDIUM DENSITY FIBER BOARD WITH DRY PRODUCTION METHOD FOR INCREASED WATER RESISTANCE

Abstract. A method for preparing dry-process medium-density fiberboard with increased water resistance for use in wet areas is being considered.

Плиты сухого способа производства средней плотности (МДФ) сегодня наиболее востребованы на потребительском рынке. К сожалению, в Республике Беларусь и странах ЕАЭС производятся МДФ в основном общего назначения, что ограничивает область их применения. Разработка технологии МДФ специального назначения, в т.ч. повышенной влагостойкости, позволит создать инновационный материал как для внутреннего рынка, так и для экспорта в ближнее и дальнее зарубежье.

Основная цель повышения водостойкости древесноволокнистых плит – обеспечение постоянства свойств во времени и неизменности их формы при эксплуатации при переменных условиях влажности и температуры. Известны способы придания плитам водостойкости – проклеивание ДВП, пропитка, поверхностная обработка их лакокрасочными и плёночными составами. При этом, для придания водостойкости, применяют химические вещества – гидрофобизаторы, индифферентные к воде, не растворимые и не набухающие в ней. Они создают механический барьер для проникновения в древесные частицы воды, уменьшают скорость смачивания волокна водой, что предотвращает деформацию (набухание) в течение определённого промежутка времени, то есть временно изолирует материал от воздействия внешней среды [1].

Использование фенолформальдегидных смол и карбаминоформальдегидных смол (КФС) позволяет повысить устойчивость плит к влаге, но не снимает проблему смоляных пятен и пригаров [2].

В качестве гидрофобизатора, может быть применён сульфатный лигнин (а.с. 187285, СССР), смола октофор-N. Снизить

гидрофильность волокон при одновременном улучшении прочностных плит, возможно при использовании смолы на основе полиизоцианатов (а.с. 442952, СССР; а.с.849990, СССР), кремнийорганических соединений (а.с. 905257, СССР; а.с. 103092 СССР), синтетических волокон (а.с. 956686, СССР; а.с. 416253, СССР), нефтеполимерных смол (а.с. 8727800, СССР) и др.

Известны способы придания водостойкости древесноволокнистым плитам с одновременным снижением горючести путём обработки волокнистой массы синтетическими смолами, хлорированными латексами, водорастворимыми антипиренами; пропиткой готовых плит антипиренами и карбамидомеламиновой смолой; обработкой поверхности плит карбамидомеламиновой смолой введением в волокнистую массу минеральных наполнителей [3]. Недостатками вышеуказанных способов является сохранение уровня или снижение водостойкости плит, требуются дополнительные операции – пропитка и сушка плит.

Эффективными модификаторами древесных волокон в производстве ДВП являются составы на основе таллового масла [1]. Однако водостойкость при этом повышается незначительно, требуется применение ненасыщенных жирных кислот с большой молекулярной массой, входящих в состав таллового масла.

В качестве гидрофобного вещества в основном рекомендуется использовать парафин, а также вещества, обладающие гидрофобными свойствами (петролатум, гач, церезин, воски, эфиры жирных кислот, различные кубовые остатки). Парафин обладает наилучшими гидрофобными свойствами и применяется в виде эмульсии или расплава [1, 2].

Известна композиция для изготовления MDF (древесноволокнистые плиты средней плотности от англ. medium density fibreboard), включающая древесное волокно, модифицированную карбамидоформальдегидную смолу аминами (полиэтиленполиамином (ПЭПА) или реагентом ОХН (отходом производства ПЭПА и меламина), отвердитель и гидрофобизатор (парафин). Недостатком данной композиции является слабая технологическая проработка использования ПЭПА и высокие затраты по использованию меламина. При этом постоянная водостойкость не достигается.

Изучена возможность получения ДВП, обладающих длительной гидрофобностью [4]. Недостатком данного способа является дополнительная техническая операция – нанесение модифицирующего

состава на поверхность ДВП с последующей термообработкой, что значительно повышает затраты на производство продукции.

Возможен способ придания влагостойкости (гидрофобизации) с использованием неполярных углеводородов (парафины, гачи) в виде тонкодисперсных эмульсий (суспензий) на основе парафина [5]. Недостатком способа является придание плитам только временной водостойкости.

Приводится способ гидрофобизации древесных материалов с использованием парафинового нефтяного воска в виде нанодисперсии [6]. Недостатком способа является получение только временной влагостойкости древесных плит, требуется специальное оборудование для подготовки нанодисперсии.

Задачей настоящей работы является придание плитам MDF постоянной водостойкости.

Указанная задача решается введением в известную композицию, включающую древесное волокно, карбамидоформальдегидную смолу, отвердитель, парафин и карбамид, гидрофобизирующую жидкость в количестве 0,1...0,5 % от массы абс. сух. волокна.

Гидрофобизирующая жидкость представляет собой водный раствор на основе кремнеорганических олигомеров – алкилсиликонаты с массовой долей активного вещества 55...58 %. Хорошо смешивается со смолой, не снижает скорость и степень отверждения КФС, обеспечивая при этом постоянную водостойкость.

При нанесении на обрабатываемые волокна древесины алкилсиликаты калия разлагаются под действием присутствующей в воздушной среде углекислоты, с образованием алкилсилантриолов и полисилооксанов. Образовавшиеся соединения взаимодействуют с отвердителем КФС, окисями и гидроокисями входящими в их состав и подвергаются под их действием дальнейшей поликонденсации с образованием на поверхности волокон нерастворимой водоотталкивающей плёнки. Алкилсиликонаты химически связываются также с солями, входящими в состав древесного волокна. Преимущества алкилсиликонатов перед другими гидрофобизаторами заключается в том, что их применяют в виде водных растворов, они не имеют запаха и достаточно дешёвы.

Расход гидрофобизирующей жидкости, определённый на основании исследований составляет 0,1...0,5 % к абс. сух. волокну, оптимальный расход – 0,3 %. Композицию готовят следующим образом. Окрашенное древесное волокно смешивают со связующим, парафином, карбамидом. Проклеенную массу сушат до влажности 10,0...10,2 %. Добавляют гидрофобизирующую жидкость после чего

формируют древесноволокнистый ковёр и осуществляют его горячее прессование. Результаты физико-механических испытаний плит, изготовленных в промышленных условиях приведены в таблице.

Анализ данных, приведённых в таблице, показывает, что по сравнению с прототипом, не значительно, но уменьшается содержание свободного формальдегида в плитах, физико-механические показатели плит улучшаются. Применение предлагаемой композиции повышает водостойкость плит. Рекомендуемый расход гидрофобизирующей жидкости составляет 0,3 % к абс. сух. волокну (пример 3).

Таблица – Физико-механические показатели плит

Пример	Количество вводимых добавок, масс. %				Физико-механические показатели плит					
	КФС	Отвердитель	Парафин	Гидрофобизирующая жидкость	Прочность, Н/мм ²		Опция 1	Опция 2	Содержание формальдегида, мг/100 г а.с.п.	Примечание
					на изгиб	на поперечное растяжение				
1	10,3	0,1	1,0	0,1	33,32	0,72	15,6	0,17	6,91	приемлемо
2	10,3	0,1	1,0	0,2	38,23	0,88	13,8	0,21	6,84	приемлемо
3*	10,3	0,1	1,0	0,3	41,65	0,98	13,6	0,24	6,79	приемлемо
4	10,3	0,1	1,0	0,4	41,32	0,92	14,6	0,22	6,73	приемлемо
5	10,3	0,1	1,0	0,5	35,12	0,84	15,3	0,18	6,78	неприемлемо
6	10,5	0,15	1,0	0,1	34,07	0,80	14,7	0,20	7,34	приемлемо
7	10,5	0,15	1,0	0,2	39,04	0,82	14,8	0,22	7,28	приемлемо
8	10,5	0,15	1,0	0,3	37,89	0,89	14,4	0,24	7,25	приемлемо
9	10,5	0,15	1,0	0,4	41,85	0,84	14,9	0,20	7,23	приемлемо
10	10,5	0,15	1,0	0,5	37,16	0,87	15,0	0,23	7,17	приемлемо
Прототип	10,3	0,10	1,0	0	40,20	0,75	27,0	0,06	7,80	-

Примечание: опция 1 – разбухание толщины после циклического теста, %; опция 2 – прочность на поперечное растяжение после циклического теста, Н/мм² EN 321; * – толщина плит MDF 18 мм

Таким образом, включение в композицию гидрофобизирующей жидкости позволяет получить постоянную водостойкость MDF, что приводит к увеличению срока эксплуатации плит и расширяет область их применения. Предлагаемая композиция прошла промышленную проверку в цехе MDF ОАО «Витебскдрев», начато её промышленное производство и реализация полученной водостойкой плиты. Получен сертификат соответствия на плиту MDF.Н водостойкую №BY/112 03/12/024. Евразийская патентная организация зарегистрировала Евразийскую заявку «Способ производства древесно-волоконистой плиты и древесно-волоконистая плита» под номером EA202293412.

Список использованных источников

1. Карасев Е.И., Киселев И.Ю., Мерсов Е.Д., Киселева Г.В. Водостойкость древесноволокнистых плит: Обзор инф. – М.: ВНИПИЭИлеспром, 1986. – 32 с.
2. Бекетов В.Д., Обседшевская Г.Н. Развитие сухого способа производства древесноволокнистых плит за рубежом: Обзор инф. – М.: ВНИПИЭИлеспром, 1979. – С. 1-40.
3. Демченко Н.С. Производство водостойких и огнеупорных древесных плит / Древесно-волокнистые плиты / Труды Всесоюзной науч.-техн. конф. по производству и применению древесноволокнистых материалов и пластиков, г. Архангельск: Под ред. к.т.н. Б.Д. Богомолова, ГНТК СССР, – М. – 1961. – С. 111-118.
4. Гамова И.А., Царев Г.И., Просвирин И.А. Композиция таллового масла и полиизоцианатов для водостойких ДВП // Древесные плиты: теория и практика / Под. ред. Леоновича А.А.: 8-я Междунар. науч.-прак. конф., 23-24 марта 2005 г. – СПб, 2005. – С. 46-50.
5. Гаврилюк С.Ф., Галкин П.В. Гидрофобизация древесных плит парафиновой эмульсией «Эрговакс-60» // Древесные плиты: теория и практика / Под. ред. Леоновича А.А.: 12-я Междунар. науч.-прак. конф., 18-19 марта 2009 г. – СПб, 2009. – С. 178-179.
6. Богачев Д.А. Перспективы применения восковых нанодисперсий для гидрофобизации древесных материалов // Состояние и перспективы развития производства древесных плит / Под ред. Гнутовой Е.П.: сборник докладов 19-й международной науч.-прак. конф. 16-17 марта 2016 г. – Балабаново, 2016. – С. 127-131.

УДК 547.32:539.23

З.С. Гурина

Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси
Минск, Беларусь

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОСЛОЕВ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Аннотация. Исследованы трибологические свойства монослоев на основе олеиновой и эруковой кислот полученных на кремниевой поверхности методами окунания «*dip-coating*» и Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Установлено, что монослои

ЛБ стабильнее к механическому воздействию стального шарика — индентора, чем покрытия, полученные методом окунания.

Z.S. Gurina

Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy
of Sciences of Belarus
Minsk, Belarus

TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF MONOLAYERS BASED ON UNSATURATED FATTY ACIDS

***Abstract.** The tribological properties of monolayers based on oleic and erucic acids obtained on a silicon surface by dip-coating and Langmuir-Blodgett (LB) methods have been studied. It was found that LB monolayers are more stable to the mechanical effects of a steel ball — indenter than coatings obtained by dip-coating.*

Введение. Микроэлектромеханические системы (МЭМС) широко применяются в различном оборудовании, начиная с малогабаритных устройств, таких как телефоны и ноутбуки, и заканчивая аэрокосмической и военной техникой [1]. Физические размеры МЭМС могут варьироваться от 20 микрометров до одного миллиметра. Они изготовлены из компонентов размером от 1 до 100 микрометров. В случае микросистем отношение площади поверхности к объему велико, поэтому на работоспособность МЭМС существенно влияет износ, который происходит внутри контактирующих материалов, что приводит к снижению производительности и срока службы данных устройств [1, 2].

Кремний, который является наиболее используемым материалом прецизионных узлов трения МЭМС, подвержен быстрому истиранию из-за низкой ударной вязкости и отсутствия естественной смазки [2]. Минимизации трения и износа деталей машин и механизмов можно добиться за счет использования защитных покрытий на основе соединений природного происхождения [1, 2]. В качестве таких веществ могут быть использованы жирные кислоты, которые содержатся в рыбьем жире, кунжуте, какао, рапсе, пшенице и др. продуктах [3, 4].

Для формирования защитных покрытий микроэлектромеханических систем (МЭМС) используются различные методы, такие как центрифугирование «spin-coating», окунание «dip-coating», самоорганизация, Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) и т. д. [1, 5]. Защитные моно- и мультислой, полученные по технологии ЛБ, находят разнообразное применение в различных областях науки и техники. Преимущество данной технологии — незначительные экономические затраты, не требует вакуумирования и высоких температур.

Цель данной работы сформировать защитные покрытия для МЭМС на основе олеиновой (ОК) и эруковой (ЭК) кислот и исследовать их трибологические свойства.

Материалы и методы. В качестве подложки для формирования покрытий ОК и ЭК использовали прямоугольные пластины монокристаллического кремния, которые предварительно подвергали гидрофилизации в растворе «пираньи» (H_2O_2 и H_2SO_4 в соотношении 1:2,5 по объему) в течение часа при температуре 60°C . Монослой ЛБ на основе ОК и ЭК формировали методом горизонтального осаждения [5], при поверхностном давлении, которое соответствует фазовому состоянию ленгмюровского слоя «твердая пленка» 18 мН/м на установке LT-103 (ОДО «Микротестмашины», Республика Беларусь) используя растворы ОК и ЭК в хлороформе с концентрацией $0,1 \text{ мг/мл}$. В качестве субфазы использовали дистиллированную воду температурой $25,0^\circ\text{C}$ с $\text{pH } 5,5$. Монослой ЭК формировали также методом окунания подложки в её раствор в хлороформе с аналогичной концентрацией, скорость перемещения подложки $0,045 \text{ мм/с}$.

Триботехнические испытания покрытий осуществляли на микротрибометре возвратно-поступательного типа, который наиболее точно воспроизводит малые контактные нагрузки и скорости скольжения узлов трения МЭМС. Условия трибоиспытаний: приложенная нагрузка – $1,0 \text{ Н}$, индентор – стальной шарик диаметром $3,0 \text{ мм}$ (сталь 95Х18), длина хода индентора – $3,0 \text{ мм}$, его линейная скорость – $4,0 \text{ мм/с}$. Тестирование образцов прекращали при достижении значений коэффициента трения (k_f) $\sim 0,4$ [2]. Толщину полученных монослоев оценивали, анализируя профиль сечения поверхности через искусственно созданный дефект в их структуре. По данным атомно-силовой микроскопии толщина мономолекулярных слоев ОК и ЭК не превышает 2 нм .

Результаты и обсуждение. На графике зависимости коэффициента трения от числа циклов скольжения (рис. 1) представлены данные по трибологическим свойствам монослоев на основе олеиновой и эруковой кислот, полученных методом ЛБ и окунанием. Кремниевая подложка без покрытия разрушается в течение одного цикла скольжения. Монослой ненасыщенных жирных кислот уменьшают коэффициент трения (k_f) кремниевой поверхности в $2,5$ раз и выдерживают 35 и 40 циклов скольжения стального шарика соответственно до достижения значения $k_f 0,4$. В то время как монослой ЭК, полученный методом окунания, удаляется из зоны контакта поверхностей после 6 циклов. Таким образом, трибологические

свойства монослоев ЛБ мононенасыщенных жирных кислот улучшаются при увеличении длины алкильной цепи их молекул, причем метод горизонтального осаждения позволяет сформировать более упорядоченные и однородные монослои по сравнению с покрытиями полученными методом окунания.

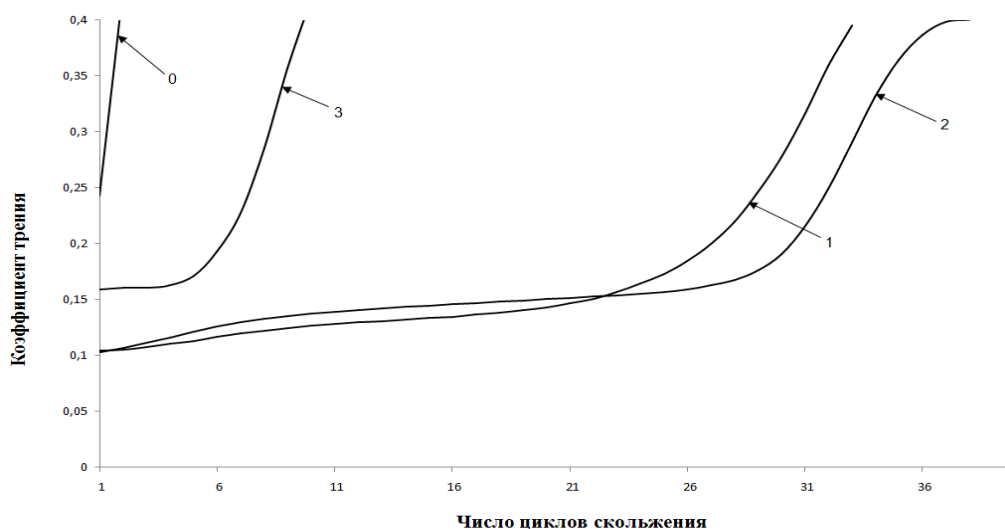


Рис. 1 – Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения: 0 – поверхность кремния без покрытия; 1 – монослой ОК, 2 – монослой ЭК, полученные методом ЛБ; 3 – монослой ЭК, полученный методом окунания

Заключение. Исследованы трибологические свойства покрытий на основе олеиновой и эруковой кислот, сформированных на кремниевой поверхности методом окунания и по технологии Ленгмюра-Блоджетт. Установлено, что монослои ЛБ стабильнее к механическому воздействию индентора, чем покрытия, полученные методом окунания. Монослои олеиновой и эруковой кислот, полученные методом ЛБ, выдерживают до 40 циклов скольжения.

Тонкопленочные материалы на основе монослоев ЛБ олеиновой и эруковой кислот могут быть использованы в качестве защитных покрытий в узлах трения микроэлектромеханических устройств.

Список использованных источников

1. A. Abdelbary, Li Chang Introduction to engineering tribology / Abdelbary A., Chang Li // Principles of Engineering Tribology, – 2023. – P. 1 – 32;
2. Покрытия Ленгмюра-Блоджетт на основе мононенасыщенных жирных кислот / Ю. В. Синькевич [и др.] // Central asian food engineering and technology. – 2023. – Vol.1, № 3. – P. 54–62;

3. Олеиновая кислота. Свойства и применение олеиновой кислоты [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://www.umeks.ru/articles/oleinovaya-kislota-svoystva-i-primeneniye-oleinovo-y-kisloty/> (дата обращения 28.06.2023);

4. Эруциновая кислота [Электронный ресурс] / Режим доступа: https://www.atamanchemicals.com/erucic-acid_u25887/?lang=RU (дата обращения 19.10.2023);

5. А.Е. Salamianski, V.E. Agabekov // Tribological Properties of Composite Langmuir–Blodgett coatings of oleic acid with molybdenum disulfide nanoparticles // International Journal of Nanoscience – 2019 – Vol. 18, № 3 & 4 – P. 1940068-1 – 1940068-3.

УДК 669-155.4

М.Д. Гушин, Д.В. Остальцева, Е.А. Маринин, А.С. Погудина
Вятский государственный университет
Киров, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ПРОЦЕССА ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ НА ВЕЛИЧЕНУ ГЛУБИНЫ И ТВЕРДОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОГО СЛОЯ

Аннотация. Одним из перспективных направлений повышения физико-механических свойств металлов является импульсное лазерное излучение. В статье представлены результаты лазерного упрочнения валов из коррозионностойкой стали 14X17H2.

M.D. Gushchin, D.V. Ostaltseva, E.A. Marinin, A.S. Pogudina
Vyatka State University
Kirov, Russia

RESEARCH OF THE INFLUENCE OF THE INTENSITY OF THE PULSE LASER PROCESSING PROCESS ON THE VALUATION OF THE DEPTH AND HARDNESS OF THE MODIFIED LAYER

Abstract. One of the promising directions for improving the physical and mechanical properties of metals is pulsed laser radiation. The article presents the results of laser hardening of shafts made of corrosion-resistant steel 14X17H2.

Поиски и исследования инновационных методов обработки с целью повышения эксплуатационных свойств будущего изделия всегда

были актуальной задачей в машиностроении. Одним из таких перспективных методов является поверхностное термическое упрочнение при помощи импульсного лазерного излучения [1].

Главным преимуществом данного метода является возможность получения твердой износостойкой поверхности с сохранением вязкой сердцевины, что положительно сказывается на прочности детали. А также снижается вероятность возникновения коробления детали благодаря низким внутренним напряжениям, возникающим при поверхностном упрочнении импульсным лазерным излучением. Операции по лазерному модифицированию также могут использоваться в качестве окончательной обработки. При грамотно подобранных режимах улучшается шероховатость поверхности без изменения геометрии поверхностного слоя обрабатываемого материала [2,3].

Для проведения исследования в качестве упрочняемого образца использовался шестигранный вал из коррозионностойкой стали 14X17H2 с исходной твердостью 250 HV. Данный сплав обладает высокой прочностью и стойкостью к коррозионным воздействиям сплавов и используется для изготовления изделий, работающих в агрессивных средах. Экспериментальные исследования проводились на импульсном твердотельном лазере с ЧПУ TST-W200.

Для оценки процесса упрочнения поверхности были проведены измерения твердости и глубины упрочненного слоя при различных режимах. Измерение твердости по методу Виккерса было проведено с помощью автоматического твердомера ТВМ 1000. Величина глубины упрочненного слоя была получена в результате измерений микротвердости на микротвердомере ПМТ-3М.

После проведения экспериментальных исследований был произведен расчет интенсивности лазерного излучения для каждого режима. В большинстве случаев для этого используют плотность мощности W_p , Вт/м² [3], рассчитываемую по формуле 1, но данная величина характеризует только отдельно взятый импульс. Для расчета интенсивности импульсного лазерного излучения W_s использовалась формула 2 [4], которая, учитывая фактор времени, характеризует процесс импульсной лазерной обработки целиком.

$$W_p = \frac{E_u}{S_p \cdot \tau}, \text{ Вт/м}^2 \quad (1)$$

где E_u – энергия импульса, Дж;
 S_p – площадь пятна лазера, м²;
 τ – ширина импульса, с.

$$W_s = \frac{E_u \cdot n}{S_l \cdot t}, \text{ Дж/мм}^2 \cdot \text{с} \quad (2)$$

где n – количество импульсов на участке;
 t – длительность обработки участка, с;
 S_l – площадь участка единичной длины, мм².

В таблице 1 приведены параметры режимов лазерной обработки, результаты замеров глубины и твердости упрочненного слоя, а также значения интенсивности лазерного воздействия.

Таблица 1 – Результаты экспериментальных исследований

№	Скорость обработки, мм/мин	Частота обработки, Гц	Сила тока, А	Ширина импульса, мс	Размер сварного пятна, мм	Твердость, HV	Глубина, мм	Ws, Дж/мм ² ·с
1	90	3	50	5	1	374	0.107	6.5
2	90	15	50	5	1	495	0.205	7.05
3	90	3	50	8	1	386	0.185	10.34
4	90	15	50	8	1	457	0.279	11.22
5	90	3	130	5	1	376	0.187	16.9
6	90	15	130	5	1	353	0.249	18.33
7	90	3	130	8	1	377	0.141	26.9
8	90	15	130	8	1	371	0.321	29.18

На основе анализа результатов опытов, представленных в таблице 1, отмечаем, что при режиме №1 глубина закаленного слоя наименьшая, а при режиме № 8 – наибольшая. Максимальная твердость заготовки получилась при режиме № 2, по сравнению с исходной твердостью, повысилась на 235 HV, минимально твердость получилась при режиме № 6, твердость повысилась всего на 103 HV.

На рис. 1 и 2 изображены графики зависимости, полученные в результате расчетов и анализа собранных данных.

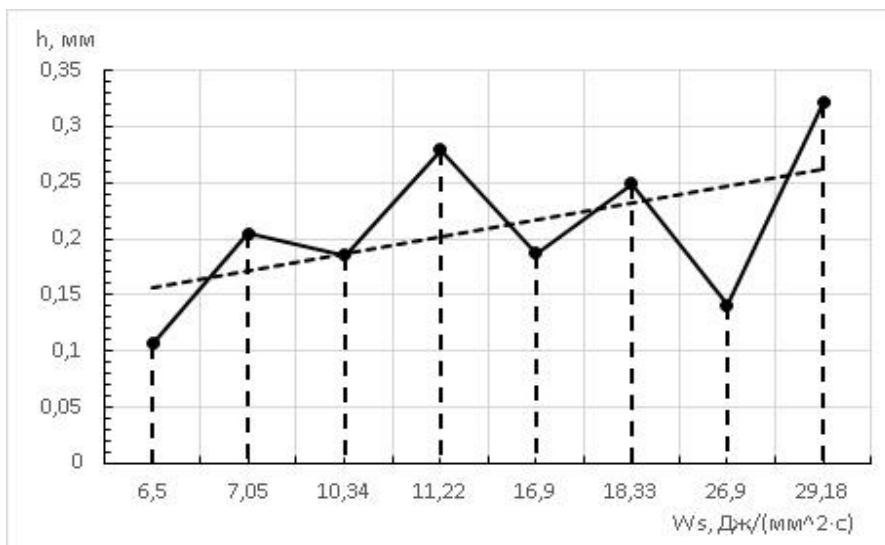


Рис. 1 – Графики зависимости глубины модифицированного слоя от интенсивности обработки

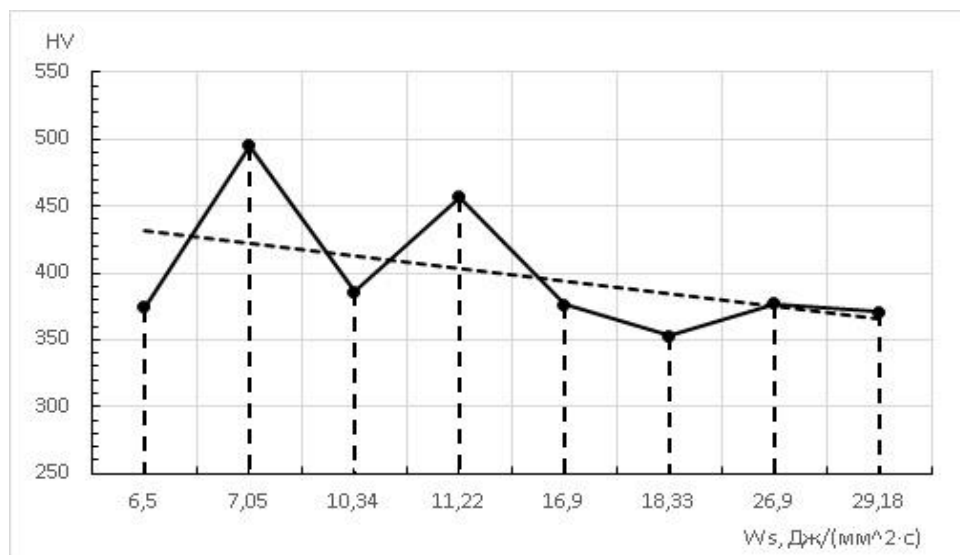


Рис. 2 – Графики зависимости твердости модифицированного слоя от интенсивности обработки

Проанализировав полученные графики, были сделаны следующие выводы:

1. С повышением интенсивности лазерного воздействия увеличивается глубина упрочненного слоя. Это связано с тем, что тепловая энергия, полученная за один импульс, не успевает полностью распределиться в материале детали до наступления следующего, в результате чего увеличивается глубина прогрева достаточная для фазовых превращений.

2. Твердость в результате повышения интенсивности обработки уменьшается, так как увеличивается количество тепла, отводимого из

обрабатываемой зоны в ранее обработанную, в результате чего повышается степень отпуска.

Список использованных источников

1. Белый, А.В. Поверхностная упрочняющая обработка с применением концентрированных потоков энергии. - Мн., 1990. - 78с.
2. Sergeev D. G., Marinin E. A., Marinina N. I., Durseneva M. D. The choice of pulse laser radiation modes for hardening a metal cutting saw // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. 971(3). Q. 032024
3. Григорьянц, А. Г. Технологические процессы лазерной обработки: учебное пособие / А. Г. Григорьянц, И. Н. Шиганов, А. И. Мисюров; под редакцией А. Г. Григорьянца. — Москва: МГТУ им. Баумана, 2006. — 664 с.
4. Гушин М. Д., Невиницына В. С., Остальцева Д. В., Погудина А. С., Маринин Е. А., Сергеев Д. Г. Формирование формулы и методики расчета интенсивности процесса лазерной обработки // Общество. Наука. Инновации. (НПК-2023): Сборник материалов XXIII Всероссийской (национальной) научно-практической конференции, приуроченной к 60-летию ВятГУ. В 2-х томах, Киров, 12–22 июня 2023 года. Том 2. – Киров: Вятский государственный университет, 2023. – С. 111-115.

УДК 631.841.7

Н.И. Артюхов, О.Б. Дормешкин, О.Г. Барашко
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ ПРИЛЛИРОВАННОГО КАРБАМИДА

Аннотация. Раскрывается проблема сохранения качества продукции, выпускаемой промышленными предприятиями. Установлено, что для повышения прочности карбамида на большинстве промышленных предприятий используется КФК-85. Предложена альтернативная модифицирующая добавка на основе магния. Полученные результаты лабораторных исследований позволяют рекомендовать ее для проведения опытно-промышленных испытаний на действующих производствах.

N.I. Artyukhov, O.B. Dormeshkin, O.G. Barashko
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

METHODS FOR INCREASING THE STRENGTH OF PRILLED UREA

Abstract. The problem of maintaining the quality of products produced by industrial enterprises is revealed. It has been established that to increase the strength of urea, KFK-85 is used at most industrial enterprises. An alternative modifying additive based on magnesium has been proposed. The obtained results of laboratory studies allow us to recommend it for carrying out pilot tests at existing production facilities.

В условиях активной санкционной политики логистические цепочки перевалки товаров, в частности производителей минеральных удобрений Беларуси и России, изменились, стали более сложными, с большим количеством промежуточных контрагентов. Помимо естественного ухудшения физико-химических свойств минеральных удобрений в результате длительной транспортировки, многочисленной перевалки и длительного хранения, зачастую производители сталкиваются с недобросовестным поведением контрагентов, которые с целью снижения своих издержек необоснованно подвергают сомнению качество выпускаемой продукции.

Все вышеописанное дает толчок для улучшения качественных характеристик, особенно физико-механических свойств, с целью сохранения регламентированных качественных показателей продукта при попадании к конечному потребителю.

В условиях активной перевалки минеральных удобрений особое внимание на производствах уделяется прочности гранул. В частности, прочность гранул карбамида зависит от нескольких факторов: способ получения твердого карбамида (гранулирование или приллирование), наличие воды, свободного аммиака, среднего размера гранулы и содержание кондиционирующих добавок.

В Республике Беларусь, как и на постсоветском пространстве, для увеличения прочности гранул карбамида и соответственно уменьшения пылимости, в подавляющем большинстве используется карбамидоформальдегидный концентрат (КФК-85), который вводится в качестве кондиционирующей добавки после стадии выпаривания.

Однако, как показал выполненный анализ литературы и интернет-источников, начинает наблюдаться устойчивая мировая тенденция по сокращению использования КФК-85. Это связано с тем, что входящий в состав КФК-85 формальдегид оказывает сильное угнетающее действие на рост растений и прорастания семян.

Вопросу улучшения физико-механических свойств минеральных удобрений посвящено значительное количество научных работ и публикаций. Целью исследований, результаты которых представлены в данном докладе, является изучение влияния содержания оксида магния на прочность приллированного карбамида.

В качестве объекта исследования выбран приллированный карбамид цеха карбамид-4 ОАО «Гродно Азот».

Перед получением модифицированных гранул в лабораторных условиях, был произведен анализ качественных характеристик исходного карбамида, пробу которого отобрали сразу после установки кипящего слоя без добавления КФК-85 и обработки поверхностно-активным веществом (антислеживателем). Рассев пробы осуществили на делителе средней пробы «Laborette 24:27» для определения гранулометрического состава (в том числе и расширенного) и установления среднего размера гранулы. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Гранулометрический состав исходного приллированного карбамида

Массовая доля гранул на ситах с размером отверстий, %						Средний диаметр гранул, мм	Статическая прочность, кгс/г
< 1 мм	1-2 мм	2-2,5 мм	2,5-3 мм	3-4 мм	> 4 мм		
0,9	0,8	3,2	83,6	10,7	0,8	97,2	2,54
1,0	0,9	3,3	83,1	10,9	0,8	97,3	2,54
0,9	0,9	3,2	83,0	11,0	1,0	97,2	2,54

Таким образом определено, что основной фракцией является фракция 2,5-3 мм, а средний диаметр 2,54 мм.

Для модифицирования в лабораторных условиях часть карбамида из данной пробы была расплавлена и введен модификатор на основе магния. В качестве модификатора использовали брусит Кульдурского месторождения. Перемешивание осуществляли магнитной мешалкой, гранулирование осуществляли путем забора расплава в пипетку и диспергированием в трансформаторное масло. Затем из полученных гранул отбирались гранулы фракции 2,5-3 мм для соизмерения показателей с гранулами, полученными на производстве. Таким же образом получили гранулы без модификатора. Прочность измеряли на аппарате ИПГ-1. Показатели прочности в зависимости от наличия магния в той или иной форме, его содержания приведены в таблицах 2, 3.

Таблица 2 – Показатели прочности гранул карбамида, модифицированного нитратом магния, полученного из брусита

MgO, %	0	0,99	2,7	5,9	6,9
Прочность, кгс/г	1,2	1,1	0,9	0,5	0,4

Таблица 3 – Показатели прочности гранул карбамида, модифицированных бруситом

MgO, %	0,95	1,25	2,2	2,9	3,9	4,9	8,2	10,7
Прочность, кгс/г	1,17	1,17	1,43	1,40	1,44	1,27	1,31	1,26

Исходя из полученных данных следует отметить, что регранулирование, в данном случае в лабораторных условиях, даже без ввода модифицирующих добавок способствует повышению прочности. Связано это с частичным удалением воды и свободного аммиака при расплавлении гранул.

Выводы

Положительное влияние твердого брусита на прочность связано с тем, что имеющиеся в расплаве карбамида нерастворимые частицы являются зародышами твердой фазы, ускоряющими процесс кристаллизации. Однако для малорастворимых модификаторов в расплаве карбамида важно максимально равномерно распределить их в объеме расплава (за счет диспергирования) и создать условия, исключая агрегирование частиц модификатора в среде расплава карбамида.

Напротив, показано, что при введении в карбамид нитрата магния и с увеличением его содержания прочность гранул уменьшается. Это вызвано тем, что нитрат магния образует с карбамидом твердый раствор и, потому не кристаллизуется в виде отдельной фазы.

Список использованных источников

- ГОСТ 2081-2010. Карбамид. Технические условия. Москва. Стандартинформ, 2010.
- Колышкин А.С. Модифицирование гранул приллированного карбамида и технология получения комплексных НК-, NMg-удобрений на основе карбамида. Пермь, 2005 г.
- Д.М.Горловский, Л.Н. Альтшулер, В.И.Кучерявый. Технология карбамида.–Л.: Химия, 1981

УДК 004.896

Е.В. Дубиковская, Д.А. Гринюк, М.В. Чепурко, Д.О. Арпентий

Белорусский государственный технологический университет

Минск, Беларусь

ВОЗМОЖНОСТИ ПОДДЕРЖКИ СЛОЖНЫХ ВЫЧИСЛЕНИЙ НА ПОЛЕВОМ УРОВНЕ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ

Аннотация. Для повышения эффективности функционирования систем управления технологическими процессами существуют ограничения со стороны традиционных технических решений. Проведен анализ современных информационных технологий и вычислительных ресурсов технических средств автоматизация для расширения возможностей анализа и управления

E.V. Dubikovskaya, D.A. Hryniuk, M.V. Chepurko, D.O. Arpenty

Belarusian State Technological University

Minsk, Belarus

CAPABILITIES TO SUPPORT COMPLEX COMPUTING AT THE FIELD LEVEL OF CONTROL SYSTEMS

Abstract. To improve the efficiency of process control systems, there are limitations from traditional technical solutions. An analysis of modern information technologies and computing resources of technical automation tools was carried out to expand the capabilities of analysis and management

Программируемые логические контроллеры (ПЛК) являются ключевым элементом в промышленной автоматизации, обеспечивая управление и контроль над различными производственными процессами. ПЛК представляют собой форму компьютеров, применяемых в промышленных системах управления и других областях, где необходимо осуществлять цифровое управление электрооборудованием. Они созданы для высокой прочности и надежности, а их программирование осуществляется при помощи специализированного программного обеспечения, позволяющего выполнять различные функции управления. В традиционной автоматизации часто применяются языки программирования, определенные стандартом МЭК 61131-3.

Однако принципы, заложенные в стандарте МЭК 61131-3, становятся недостаточно адаптированными для эффективного решения задач управления технологическими процессами. Концепция разработки современных ПЛК и их ключевой стратегии внедрения

алгоритмов управления также претерпевают изменения. Вместо прежних закрытых систем, на передний план выходит Linux, становясь основным стержнем в реализации данных алгоритмов.

Существует множество вариантов программных и аппаратных решений в области промышленной автоматизации, однако, использование Python предоставляет несколько значительных преимуществ.

Python — это высокоуровневый интерпретируемый язык программирования, который был создан в конце 1980-х годов Гвидо ван Россумом. Он известен своей простотой, элегантностью и читаемостью. Python является интерпретируемым языком, что означает, что он выполняется построчно с помощью интерпретатора, а не компилируется в машинный код. Это упрощает процесс разработки и отладки программ, так как программисты могут немедленно видеть результаты своего кода. Python нашел широкое применение в различных областях, включая научные исследования, разработку веб-приложений, автоматизацию, обработку данных, машинное обучение, искусственный интеллект, а также в сетевом и системном программировании.

Python поддерживает большинство операционных систем, включая Windows, macOS, и различные дистрибутивы Linux. В сравнении с другими языками, такими как C++, Python считается языком более высокого уровня из-за своего выразительного синтаксиса, который во многих случаях напоминает естественный язык, и обширного набора встроенных структур данных, таких как списки, кортежи, множества и словари. Python обладает огромным количеством библиотек и фреймворков, которые позволяют разработчикам эффективно решать разнообразные задачи. Что делает его универсальным языком программирования, а также привлекательным выбором для разработчиков, работающих в разных сферах.

Тем не менее, активный темп развития Python также влечет за собой свои трудности. Постоянные обновления создают проблемы совместимости между версиями. Python, как интерпретируемый язык высокого уровня, не может конкурировать с C++ по скорости и эффективности. Однако это преодолевается использованием библиотек, написанных на C++ и предварительно скомпилированных. В таких случаях Python выполняет роль скриптового языка, обеспечивая эффективную интеграцию с кодом, скомпилированным на C++.

Интеграция программируемых логических контроллеров и Python предоставляет широкий набор преимуществ для автоматизации. ПЛК являются надежными и приспособленными к трудным промышленным условиям устройствами, что делает их идеальным выбором для

управления электрооборудованием в различных секторах. Эта устойчивость позволяет создавать надежные системы управления, способные справляться с жесткими требованиями производства. В совокупности с широким спектром функциональных возможностей Python получаем мощный инструмент для разработки сложных алгоритмов управления и решения разнообразных задач в автоматизации.

Гибкость и универсальность Python выделяют его среди других языков программирования. Эта особенность облегчает обучение новичков в программировании и ускоряет адаптацию инженеров, не знакомых с языками МЭК 61131-3.

При всех преимуществах использование Python не всегда является оптимальным выбором для всех аспектов, связанных с программируемыми логическими контроллерами. Например, интеграция Python с специализированными аппаратными или программными системами может представлять трудности по сравнению с использованием других языков. Также в случаях, где требуются тесные связи с оборудованием или реальным временем ПЛК, более предпочтительными могут быть языки программирования, такие как релейная логика или структурированный текст. Необходимо объективно оценить все возможности языка программирования перед началом проекта.

Использование Python с программированными логическими контроллерами может быть целесообразным в различных случаях. Обычно лучше всего воспользоваться Python, когда требуется решение задач обработки высокого уровня. Это включает в себя проведение анализа данных, визуализацию и применение методов машинного обучения к данным, собранным с ПЛК.

На языке Python существует несколько специализированных библиотек, предназначенных для работы с ПЛК, такие как pyModbus или python-snap7. Также возможно использование библиотек общего назначения для последовательной связи, например, pySerial, для взаимодействия с ПЛК через последовательное соединение. Для передачи данных в и из ПЛК через сетевое соединение часто используют протоколы, такие как Modbus или Ethernet/IP.

Для взаимодействия с ПЛК и управления им можно использовать библиотеку pyModbus. Она предназначена для работы с протоколом Modbus, который широко используется в промышленной автоматизации для обмена данными между устройствами. PyModbus поддерживает как последовательный протокол Modbus RTU, так и сетевой протокол Modbus TCP. Это позволяет использовать библиотеку для

взаимодействия с устройствами, поддерживающими различные физические интерфейсы. Библиотека предоставляет обширный набор функций для чтения и записи различных типов данных, таких как биты, байты, 16-битные и 32-битные целые числа, вещественные числа и другие. Что делает pyModbus универсальным инструментом для обмена данными с различными устройствами.

Для работы с библиотекой pyModbus следует выполнить установку этого инструмента, а затем применить его для установки соединения по протоколу Modbus TCP с программным логическим контроллером (ПЛК). После успешного установления связи, доступны функции pyModbus для чтения и записи данных в регистры и обмотки ПЛК.

Многие факторы в настоящее время привлекают внимание к языку программирования Python. Прежде всего, Индустрия 4.0 представляет собой концепцию цифровой трансформации производства, в которой современные технологии информации и связи интегрируются в промышленные процессы, создавая умные, автоматизированные и взаимосвязанные системы производства. Что изменяет наше представление о промышленной автоматизации.

Еще одним важным аспектом стал промышленный Интернет вещей (IIoT), который представляет собой сеть физических устройств, оборудованных датчиками, программным обеспечением и другой технологией для сбора и обмена данными через Интернет. Это приводит к слиянию информационных технологий и операционных технологий, разрушая традиционные границы между специалистами в этих областях. В конечном итоге устройства IIoT используют полученную информацию для оптимизации своей работы.

Возвращаясь к Python, рассмотрим его сильные стороны в контексте промышленного интернета вещей (IIoT). Прежде всего, следует отметить способность Python эффективно обрабатывать обширные объемы данных. Во-вторых, Гвидо Ван Россум, создатель Python, разработал язык, сделав его высококочитаемым, что является ключевым фактором при совместной работе инженеров над кодом или его поддержке.

Особое влияние он оказывает в области машинного обучения (ML) и искусственного интеллекта (ИИ), где алгоритмы основаны на данных, а не на явно закодированных правилах. Применение Python включает в себя такие области, как профилактическое обслуживание и автономная робототехника. В данной сфере большинство современных инструментов машинного обучения, таких как PyTorch и TensorFlow, а также облачные сервисы, вроде AWS SageMaker от Amazon,

предоставляют встроенную поддержку для Python.

Запуская вычисления на периферийных устройствах с интегрированными графическими процессорами или используя ресурсы локального шлюза ПоТ для туманных вычислений, мы можем применять обученную модель на месте [1]. В области компьютерного зрения, необходимого для того, чтобы роботизированная рука могла что-то взять, машины используют свои камеры в роли глаз и способны распознавать объекты [1].

Несколько авторов рассматривают Python как альтернативу Matlab [2-4] и высоко ценят его преимущества. В конечном итоге, умение использовать Python для решения задач автоматического управления становится несомненным преимуществом для инженера по автоматизации.

Список использованных источников

1. Jivan S. Parab, Madhusudan Ganuji Lanjewar, Marlon Darius Sequeira, Gourish Naik, Arman Yusuf Shaikh. Python Programming Recipes for IoT Applications, – Springer Singapore 2013 192 p.

2. Kumar, R.Mathusoothana & Lakshmi, S.L. & K.V., Shiny & P., Venkadesh. (2023). Problem Solving and Python Programming. 10.59646/pythonprog/049.

3. Raja, K. (2023). Python-based fuzzy logic in automatic washer control system. Soft Computing. 27. 1-27. 10.1007/s00500-023-07979-3.

4. Shaw, Rabindra. (2021). Innovations in Electrical and Electronic Engineering. 10.1007/978-981-16-0749-3_.

УДК 621.798:664

Е.А. Дынько, П.Г. Крупская

Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНАЯ УПАКОВКА: ОБЗОР, ТЕНДЕНЦИИ, ИННОВАЦИИ

Аннотация. Потребители заинтересованы в покупке безопасных продуктов питания. В связи с этим разработаны интеллектуальные упаковки, отслеживающие состояние продукта и предотвращающие покупку

некачественного товара. В статье рассматриваются основные виды таких упаковок, их преимущества и недостатки, применение в мире, а также тенденции и перспективы развития

El.A. Dynko, P.G. Krupskaya

Belarusian National Technical University
Minsk, Belarus

INTELLIGENT PACKAGING: OVERVIEW, TRENDS, INNOVATIONS

***Abstract.** Consumers are keen to purchase safe food products, prompting the creation of intelligent packaging that monitors product condition and prevents the acquisition of substandard goods. This article delves into the primary types of such packaging, its corresponding merits and demerits, its global applicability, as well as trends and future prospects of development.*

Качество продукции напрямую зависит не только от соблюдения технологических параметров в процессе производства, но и от условий её хранения. В соответствии с исследованием ФАО, в глобальном масштабе теряется или выбрасывается примерно треть продуктов, предназначенных для потребления человеком, что эквивалентно примерно 1,3 миллиарда тонн в течение года. Около 40–50% фруктов и овощей годового урожая используется неэффективно из-за физиологического метаболизма после сбора, неправильных условий хранения и порчи, вызванной размножением микробов. Нарушение температурного режима, влажности и газового состава может изменить физиологический метаболизм овощей и фруктов, что, в свою очередь, ускоряет их порчу [1]. Например, мясо является благоприятной средой для развития и размножения микрофлоры, так как оно содержит воду, азотистые вещества, жиры. Поэтому создание эффективных технологий с целью снижения порчи продуктов питания путем воздействия на вышеупомянутые факторы остается актуальным направлением исследований.

Упаковка играет ключевую роль в предотвращении загрязнения пищевых продуктов воздействием химических веществ, механическим повреждением, пылью, температурными изменениями, воздействием света, влажностью и микробами. Это эффективное средство для увеличения срока хранения и сокращения потерь и порчи продуктов. Полимерная упаковка до сих пор не проявила своего максимального потенциала в уменьшении потерь и продлении срока годности. Эти возможности могут быть реализованы при использовании технологий, гарантирующих высокий уровень санитарно-гигиенической обработки

и обращения с продукцией до упаковывания, а также при строгом соблюдении условий хранения в холодильных условиях. Но современные исследования в области упаковочных решений не стоят на месте. На сегодняшний день выделяются перспективные направления в области упаковки, включая внедрение новых компонентов, обеспечивающих дополнительные функции для мониторинга различных параметров, связанных с прослеживаемостью, безопасностью и качеством упакованных продуктов. Это активно развивающееся направление получило название «интеллектуальная упаковка» [3].

Интеллектуальная упаковка определяется как система, которая способна формировать, принимать, фиксировать и обмениваться информацией между продуктом и потребителем в режиме реального времени. Внедрение в упаковку специализированных устройств, способных обнаруживать и сигнализировать об изменениях внешних и внутренних параметров в процессе хранения, транспортировки и реализации продукции, расширит функциональные возможности упаковки, а также обеспечит своевременное информирование всех участников рынка о нарушениях, таких как изменения температуры хранения, влажности, повреждение упаковки или микробиологическая порча. Наиболее актуальной интеллектуальная упаковка является для скоропортящихся продуктов, в том числе для мясной и рыбной продукции, фруктов и овощей.

Интеллектуальную упаковку для фруктов и овощей можно условно разделить на две группы: индикаторы и датчики. Индикаторы включают в себя колориметрические индикаторные этикетки или плёнки и индикатор температуры и времени (ТТИ). Датчики подразделяются на биосенсоры и химические сенсоры.

Этикетки-индикаторы, созданные из высокомолекулярных полимеров (чаще всего белков или полисахаридов), в сочетании с химическими или натуральными красителями, представляют собой наиболее распространенную форму интеллектуальной упаковки для оценки таких характеристик продукции из фруктов и овощей, как свежесть и спелость, путем изменения цвета. Принцип работы индикаторов следующий: цвет меток изменяется в результате химического взаимодействия между красителем и целевыми метаболитами, что свидетельствует об изменении качества продукта.

В качестве химических хромогенных красителей используют метиловый красный, феноловый красный, бромфеноловый синий и бромкрезоловый фиолетовый. Несмотря на эффективность индикаторных этикеток с одним красителем для оценки качества

свежих продуктов, их ограниченный диапазон цветовых переходов и нечеткость в различении состояний ограничивают их применение. Поэтому проводятся исследования по созданию этикеток с несколькими красителями для улучшения чувствительности и более эффективного обнаружения ухудшения качества продукции. Также необходимо учитывать потенциальную токсичность миграции химических красителей в пищевые продукты. В связи с этим такие натуральные красители, как куркумин, антоцианы и пигменты свеклы, становятся приоритетными для исследований, обеспечивая доступность и безопасность в умной упаковке фруктов и овощей.

Индикаторы времени и температуры (ТТІ) эффективно применяются для мониторинга температурных колебаний в цепочке поставок пищевых продуктов в режиме реального времени, что обеспечивает контроль качества и безопасности продукции.

Датчики, объединяя компоненты идентификации, преобразования, электроники отображения сигнала и обработки сигналов, генерируют сигнал через взаимодействие компонента идентификации с обнаруживаемым веществом. Это инициирует модификацию рецептора и последующее преобразование в полезный электронный сигнал для отображения с использованием компонента преобразования. В качестве компонента обнаружения у фруктов и овощей могут выступать продукты метаболизма сырья (кислород, этилен и альдегиды), а также эндогенные вещества (токсины, остатки пестицидов, микроорганизмы).

В зависимости от взаимодействия компонента идентификации с анализируемым веществом различают биосенсоры и химические сенсоры. В биосенсорах вещества, используемые для анализа, состоят из ферментов, антител, антигенов, нуклеиновых кислот, фагов. Химические датчики работают на основе реакций между рецепторами и аналитами, которые генерируют сигналы, подлежащие записи и последующему анализу [1].

Интеллектуальные упаковочные системы для мясной продукции включают в себя индикаторы температуры, температурно-временные индикаторы, индикаторы целостности упаковки, колориметрические индикаторы микробиологической порчи и биосенсоры.

Индикатор температуры функционирует на основе того, что при повышении температуры активное вещество переходит из твердого в жидкое состояние, в результате чего этикетка поглощает образовавшуюся жидкость и частично теряет цвет, включая печатный штрих-код, из-за чего впоследствии потребитель не может отсканировать испорченный товар на кассе [2].

Колориметрические индикаторы микробиологической порчи и индикаторы целостности упаковки изменяют цвет при взаимодействии с веществами, которые выделяются микрофлорой, вызывающей порчу, что говорит об нарушении потребительских свойств продукта либо о времени с момента вскрытия упаковки в случае индикатора целостности [3].

В интеллектуальных упаковочных системах также используется такая технология, как метка радиочастотной идентификации (RDIF). Данная метка представляет собой устройство с радиочастотным микрочипом и антенной, предназначенными для беспроводной передачи данных. Прогресс в технологии RDIF значительно улучшили интеллектуальную упаковку, позволяя более эффективно определять качество продукции и предотвращать ее порчу. Интеграция датчиков контроля и меток RFID расширяет возможности технологии RFID в мониторинге холодной цепи, а также управлении температурой и влажностью при упаковке пищевых продуктов. Преимущества RFID-меток по сравнению со штрих-кодами включают дистанционное управление, способность одновременного контроля в разных местах и возможность хранения разнообразной информации для идентификации продукции [1, 2].

Несмотря на многочисленные преимущества инновационной упаковки для продуктов питания, включая более эффективное использование сырья, улучшение безопасности продуктов и сокращение отходов, существует ряд препятствий, которые требуется преодолеть для широкого внедрения интеллектуальной упаковки в промышленности. Основные проблемы широкого промышленного использования интеллектуальной упаковки включают в себя безопасность компонентов интеллектуальной упаковки, чувствительность отклика и точность показаний, высокая стоимость производства, вопросы правового регулирования и признание потребителями [1].

Несмотря на существующие препятствия внедрения интеллектуальной упаковки, уже есть примеры ее промышленного производства: разработанные две биосенсорные системы. Первая, разработана компанией ToxinGuard, встраивается непосредственно в упаковку и представляет из себя пленку, в которой находятся антитела, которые обнаруживают болезнетворные бактерии (*Listeria*, *Salmonella*). Вторая биосенсорная система, созданная Food Sentinel System, имеет схожее предназначение, однако микроорганизмы обнаруживаются при помощи иммунологических реакций. Эти реакции связаны с областью

штрих-кода и, если внутри упаковки начали размножаться опасные микроорганизмы, считать на кассе товар не получится [2].

На текущий момент из перспективных направлений является концепция интеграции биосенсоров с системой RFID-меток, обеспечивая возможность мониторинга состояния продукта в реальном времени. Также направлениями для будущих исследований являются колориметрические индикаторы с использованием природных красителей и повышение стабильности их цвета, ДНК-биочипы, способные распознавать запах и вкус, использование растительных отходов для создания компонентов интеллектуальной упаковки.

Таким образом, интеллектуальная упаковка, предназначенная для мониторинга продуктов, в особенности для скоропортящихся, предоставляет возможность потребителям избежать покупки некачественных, небезопасных товаров и минимизировать риски для здоровья. Несмотря на активные исследования в этой области, существующие недостатки пока ограничивают массовое внедрение интеллектуальных упаковок.

Список использованных источников

1. Бурак, Л.Ч. Интеллектуальная упаковка для овощей и фруктов, классификация и перспективы использования / Л.Ч. Бурак, А.Н. Сапач, М.И. Писарик // Здоровье, пищевая и биотехнология. – 2023. – Т. 5, вып. 1. с. 51 – 80
2. Ревуцкая, Н.М. Интеллектуальная упаковка – индикатор качества мяса и мясной продукции / Н.М. Ревуцкая, В.В. Насонова // Все о мясе. – 2019. – №4. С. 48 – 51
3. Семенова, А.А. Достижения и перспективы развития полимерной упаковки мяса и полуфабрикатов / А. А. Семенова, В. В. Насонова, Н. М. Ревуцкая [и др.] // Техника и технология пищевых производств. – 2018. – Т. 48, № 3. С. 161 – 174

УДК 666.1

М.В. Дяденко, И.А. Левицкий, В.Г. Лугин, А.С. Глинский
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ВЛИЯНИЕ TeO_2 и V_2O_5 НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Аннотация. В работе представлено сравнительное влияние оксидов теллура и ванадия на технологические характеристики (кристаллизационную способность и вязкость) щелочных алюмосиликатных стекол, предназначенных для ослабления электромагнитного излучения сверхвысокочастотного диапазона.

M.V. Dyadenko, I.A. Levitskii, V.G. Lugin, A.S. Glinskii
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

THE EFFECT OF TeO_2 AND V_2O_5 ON THE TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF ALUMINOSILICATE GLASSES

Abstract. The thesis presents a comparative effect of tellurium and vanadium oxides on the technological characteristics (crystallization ability and viscosity) of alkaline aluminosilicate glasses designed to decrease electromagnetic radiation of the ultrahigh frequency range.

Разработка функциональных стекловидных материалов с особым комплексом свойств предопределяет в первую очередь их технологичность, которая традиционно определяется температурной зависимостью вязкости стекла и устойчивостью его стеклообразного состояния.

Работа посвящена изучению влияния оксидов теллура и ванадия на кристаллизационную способность и вязкость алюмосиликатных стекол в интервале значений 10^9 – 10^5 Па·с.

С целью получения изделий, ослабляющих электромагнитное излучение сверхвысокочастотного диапазона, синтезированы 2 серии щелочных алюмосиликатных стекол, модифицированных оксидами TeO_2 и V_2O_5 в количестве 2,5–15,0 мол.% с шагом 2,5 мол. %.

Синтез стекол осуществлялся в газовой пламенной печи периодического действия при максимальной температуре 1490 ± 20 °С с выдержкой при ней в течение 1 ч.

По результатам варочно-выработочных характеристик установлено, что алюмосиликатные стекла, включающие 10–15 мол. % TeO_2 либо V_2O_5 проявляют признаки фазового разделения при

выработке. Электронно-микроскопические снимки образцов стекол, включающих 15 мол. % TeO_2 или V_2O_5 , представлены на рис. 1.

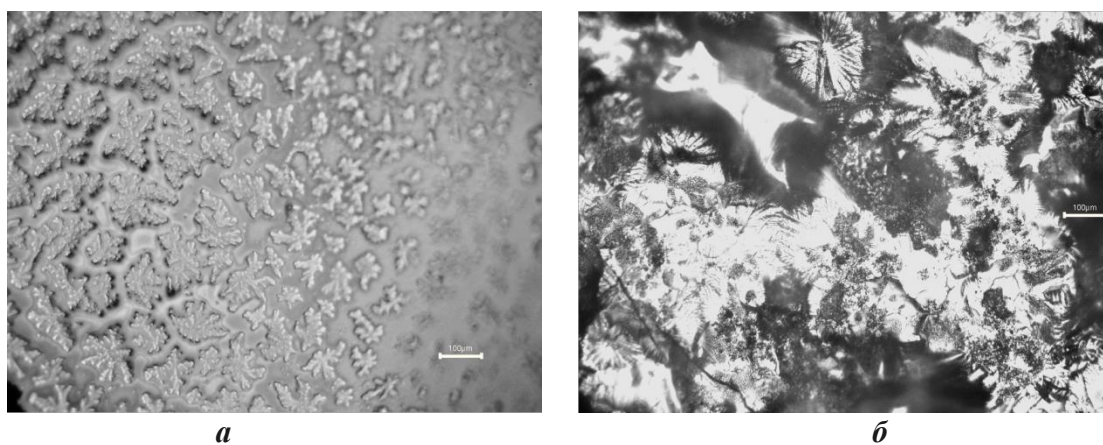


Рис. 1 – Электронно-микроскопически снимки образцов стекол, включающих, мол. %: 15 TeO_2 (а), 15 V_2O_5 (б)

Как следует из рис. 1, стекла с содержанием 15 мол.% TeO_2 характеризуются формированием по всему объему стекла кристаллов скелетного облика размером 100–125 мкм, а введение 15,0 мол. % V_2O_5 вызывает образование кристаллов в форме сферолитов.

Как известно [1], существенное влияние на фазовое разделение стекол оказывают структурные взаимодействия между их компонентами, а также прочность электростатической связи, определяемая как Z/C_N (где Z – заряд катиона, C_N – координационное число).

Известно, что структурная группировка $[\text{TeO}_4]$ представляет собой односторонне координированный многогранник со свободной электронной парой и высококомобильными аксиальными связями.

Активное взаимодействие таких многогранников при наличии свободных электронных пар с ненасыщенными ионами кислорода, по-видимому, не обеспечивает образования в щелочном алюмосиликатном стекле прочных ковалентных связей мостикового типа Si-O-Te или Al-O-Te . Это, на наш взгляд, и вызывает структурную дифференциацию и, как результат, несмешиваемость расплава.

В работе проведено изучение вязкости стекол в диапазоне 10^9 – 10^5 Па·с, который для ряда стекол, в том числе промышленных составов, является недостаточно изученным.

Изучение вязкости в данном диапазоне позволит оценить поведение стекла при его переходе из высоковязкого в пластическое состояние, а также оценить влияние природы и эквивалентного содержания вводимых оксидов на данный показатель.

На рис. 2 приведено влияние оксидов теллура и ванадия на вязкостные характеристики стекол в интервале 10^9 – 10^5 Па·с.

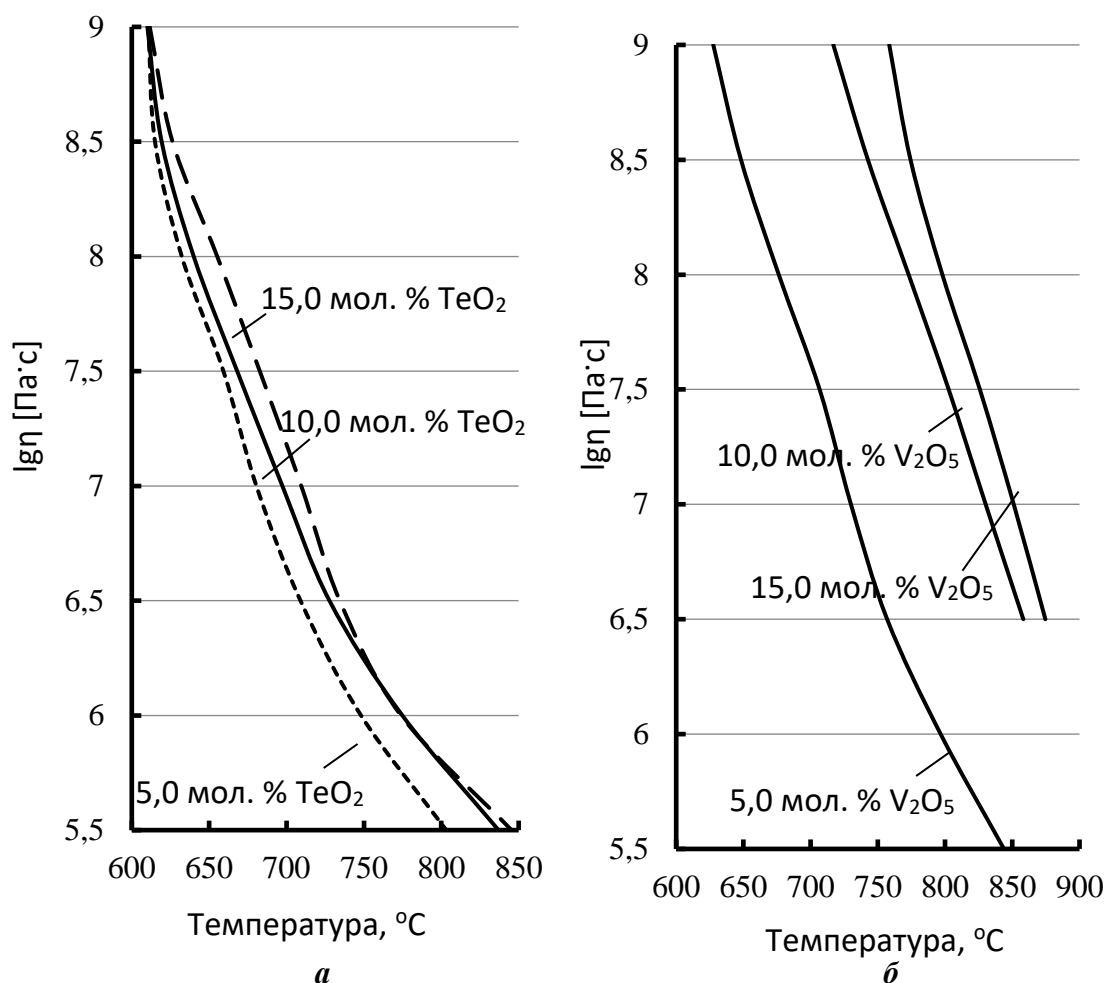


Рис. 2 – Температурная зависимость вязкости алюмосиликатных стекол, модифицированных, мол.‰: TeO_2 (а), V_2O_5 (б)

Как следует из рис. 2а, введение оксида TeO_2 взамен SiO_2 в количестве от 5 до 15 мол. % обуславливает смещение кривой вязкости в высокотемпературную область в среднем на 30–40 °С. При этом с ростом температуры данное смещение между крайними концентрационными пределами содержания TeO_2 изменяется от 2 до 42 °С.

Следует отметить, что в интервале значений 10^9 – 10^8 Па·с градиент вязкости выше, чем в интервале значений ниже 10^8 Па·с.

Примечательно, что концентрация оксида теллура, вводимого в пределах 5–15 мол.%, практически не оказывает влияния на температуру образца при значении вязкости 10^9 Па·с, что предположительно может свидетельствовать об иной концентрационной зависимости вязкости в интервале выше 10^9 Па·с.

То есть, при данном значении вязкости предположительно происходит изменение структурного влияния оксидов SiO_2 , Al_2O_3 , TeO_2 .

Напротив, введение оксида ванадия в состав исследуемых стекол взамен SiO_2 в количестве 5–15 мол. % вызывает смещение температурной зависимости вязкости в высокотемпературную область. Градиент вязкости при этом остается практически постоянным и составляет 125 ± 5 °C.

Поскольку стекла, включающие оксид ванадия в количестве 10–15 мол. %, склонны к кристаллизации, кривые температурной зависимости вязкости для них представлены до значения $10^{6,5}$ Па·с. Ниже этой величины активно развиваются процессы фазового разделения, отражающиеся на кривой температурной зависимости вязкости.

На рис. 3 приведено сравнительное влияние оксидов теллура и ванадия, вводимых взамен SiO_2 в количестве 5,0 мол. %.

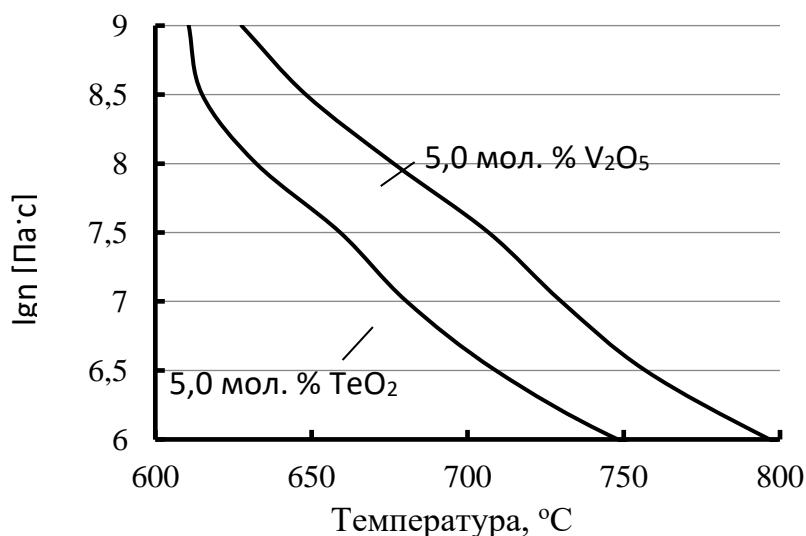


Рис. 3 – Сравнительное влияние TeO_2 и V_2O_5 на вязкость алюмосиликатных стекол

Как следует из рис. 3, введение 5,0 мол. % V_2O_5 взамен SiO_2 в большей степени повышает (в среднем на 45 ± 5 °C) вязкость исследуемых щелочных алюмосиликатных стекол, чем эквивалентное количество TeO_2 . Причем в интервале значений вязкости 10^9 – $10^{8,5}$ Па·с различие во влиянии минимально и составляет порядка 30 °C.

Высокая прочность единичной связи Si–O (443 кДж/моль), доля которой снижается в рамках указанных эквимольных замен, должна способствовать уменьшению вязкости исследуемых стекол, однако на практике наблюдается противоположный эффект.

На наш взгляд, увеличение вязкости опытных стекол при замене оксида кремния на TeO_2 или V_2O_5 связано с силой поля катиона по Дитцелю и электроотрицательностью. Для оксидных стекол электроотрицательность представляет собой энергию притяжения катионом валентных электронов при соединении его с кислородом, характеризует силовое поле атомного ядра и зависит от его заряда и степени экранирования ядра как законченными электронными слоями так и отдельными электронами. По величине электроотрицательности и силы поля по Дитцелю катионы теллура, ванадия и кремния возрастают в следующем порядке:

для электроотрицательности $\text{V}^{5+}(1,6) \rightarrow \text{Si}^{4+}(1,8) \rightarrow \text{Te}^{4+}(2,1)$ [2];

для силы поля катиона $\text{Si}^{4+}(1,56) \rightarrow \text{V}^{5+}(1,85) \rightarrow \text{Te}^{4+}(1,92)$ [2].

Как следует из приведенных данных минимальная сила поля характерна для иона кремния. Различия в данном параметре для катионов кремния, ванадия и теллура свидетельствуют о том, что они оказывают различное поляризующее действие на кислород, который отличается прочностью единичной связи с указанными выше катионами. Чем выше сила поля вводимого катиона (V^{5+} и Te^{4+}), тем в большей степени он поляризует кислород и ослабляет связь Si-O. В связи с этим, по-видимому, формируются ванадий- и теллурсодержащие структурные области, обладающие достаточно высокой прочностью связей. Для их разрыва необходимы более высокие затраты энергии, что выражается в повышении значений вязкости стекол.

Различие во влиянии оксидов теллура и ванадия на вязкость алюмосиликатных стекол обусловлено более высокой энтальпией связи V-O (644 кДж/моль) в сравнении со связью Te-O (376 кДж/моль) [3, 4].

Таким образом, изучено влияние оксидов TeO_2 и V_2O_5 , вводимых взамен SiO_2 , на кристаллизационную способность и вязкость щелочных алюмосиликатных стекол. Определены концентрационные пределы их содержания, обеспечивающие усваиваемость щелочным алюмосиликатным стеклом.

Список использованных источников

1. El-Mallawany R. A.H. Tellurite glasses. Handbook Physical Properties and Data / R. A.H. El-Mallawany. – New York: CRC Press LLC, 2002. – 525 p.

2. Scholze, H. Glass: nature, structure, and properties / H. Scholze. – Springer-Verlag: New York, 1991. – 454 p.

3. Kaur, N. Structural characterization of borotellurite and aluminoborotellurite glasses / N. Kaur, A. Khanna // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2014. – Vol. 404. – Pp. 116–123.

4. Structural and thermal properties of vanadium tellurite glasses / R. Kaur [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2018. doi: 10.1063/1.5028826.

УДК 630*2:502.174

И.А. Евкович, П.А. Протас

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЛЕСНЫХ ПОЖАРОВ

Аннотация. В статье анализируются причины и факторы возникновения пожаров в лесном массиве. Приводится описание и программа основных этапов прогнозирования лесного пожара на основе статистических данных, получаемых при воздушном мониторинге лесного фонда. В программе применен подход к прогнозированию, дающий возможность учитывать вероятность распространения огня в различных направлениях.

I.A. Evkovich, P.A. Protas

Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

MODERN METHODS FOR FOREST FIRES FORECASTING

Abstract. The article analyzes the causes and factors of fires in forests. A description and program of the main stages of forest fire forecasting are provided based on statistical data obtained from aerial monitoring of the forest fund. The program uses a forecasting approach that makes it possible to take into account the likelihood of fire spreading in various directions.

Проблема лесных пожаров (ЛП) очень актуальна для Беларуси, поскольку лесной фонд занимает примерно 40,1 % территории страны. В борьбе с лесными пожарами важную роль играет их раннее обнаружение с последующим прогнозированием процесса распространения огня.

Прогнозирование лесных пожаров объединяют погодные

факторы: рельеф местности, сухость, типы легковоспламеняющихся предметов и их источники возгорания для анализа и прогнозирования рисков возгорания в лесу [1].

Главная опасность заключается в том, что при благоприятных условиях (ветер, сухая растительность) огонь способен распространиться на большие площади в течение небольшого промежутка времени со скоростью 70 км/час. При этом разные виды лесных пожаров ведут себя по-разному. Их особенности необходимо учитывать в процессе осуществления мероприятий по ликвидации огня в лесном фонде.

Лесные пожары подразделяются на подземные (торфяные), низовые и верховые в зависимости от того, какие ярусы леса, участки территории вовлечены в процесс распространения огня. Низовые пожары – самые распространенные в природе. Большинство лесных пожаров начинаются как низовые, которые могут потом перейти в подземные или верховые в зависимости от типа лесных горючих материалов и климатических условий.

Причиной большинства лесных пожаров является человек – его небрежность при пользовании в лесу огнем во время работы и отдыха. За прошедший 2021 год на территории Республики Беларусь произошло 6085 пожаров. В сравнении с 2020 годом их количество снизилось на 27 пожаров или на 0,44 %. В 2022 году в зеленых угодьях потушили 344 возгорания на общей площади 323 гектара. Чаще всего горят леса в южных областях Беларуси, самое большое количество пожаров с начала года было в Брестской области – 137, в Гомельской области – 83 возгорания, в Гродненской – 56, в Минской – 41, Могилевской – 20, и в Витебской – 7 [2].

Статистика повреждения лесных массивов пожарами за последние 5 лет (по данным Министерства лесного хозяйства Республики Беларусь) [3] представлена на рис. 1.

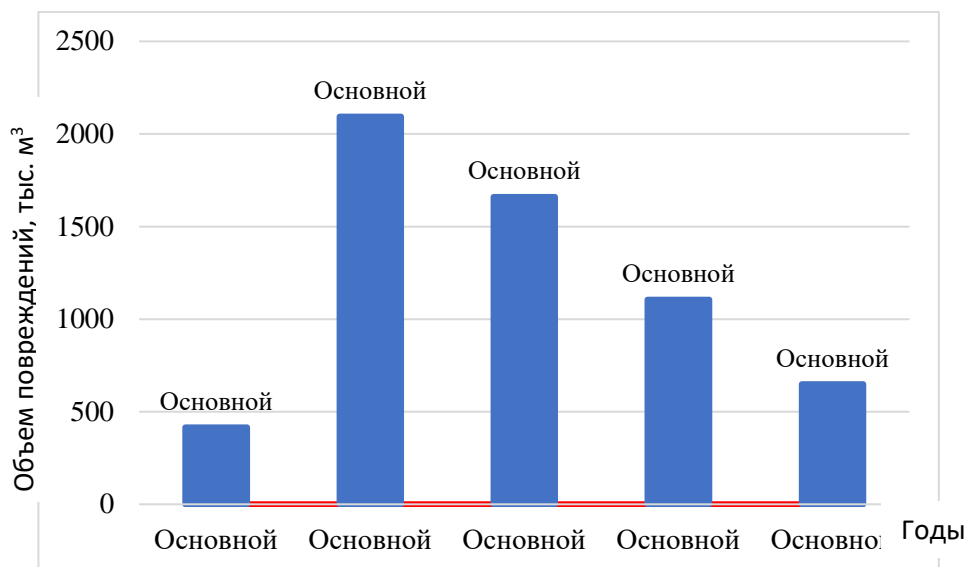


Рис. 1. – Динамика повреждений лесных насаждений пожарами

Пожары из множества природных и антропогенных факторов оказывают доминирующее негативное влияние на состояние и динамику лесных экосистем, наносят лесному фонду значительный материальный и экологический ущерб.

Для научно обоснованных, успешных действий, направленных на предупреждение, прогноз развития и ликвидацию лесных пожаров, требуется разработка соответствующих компьютерных моделей, их включение в состав систем поддержки принятия решений по предотвращению стихийных бедствий в лесах.

Исходя из вышесказанного, необходимо выбрать такой метод исследования, который с одной стороны, позволил бы выявить характерные черты изучаемого явления и осуществить его прогноз, а с другой стороны, данный метод должен быть в материальном отношении доступным и выгодным, давать информационно емкий и быстрый результат. Разработанная математическая модель должна быть использована для оценки и прогнозирования воздействия лесных пожаров на окружающую среду с учетом как можно большего количества факторов.

Выполнив анализ различных методов, установили, что для решения задачи прогнозирования лесных пожаров на базе математических моделей может быть применен программный пакет MathCAD и MathLAB. В качестве исходных данных для прогнозирования процесса распространения лесного пожара является:

- 1) скорость ветра (м/с);
- 2) направление ветра;
- 3) вид пожара (1 — низовой, 2 — верховой, 3 — подземный);

- 4) класс горимости;
- 5) класс пожарной опасности погоды;
- 6) масштабный коэффициент, определяющий расстояние на местности;
- 7) значения вероятности распространения огня, полученные в результате обработки аэрофотоснимков;
- 8) координаты очага возгорания;
- 9) длительность времени прогноза.

Для оценки пожарной опасности погодных условий в лесах используется комплексный показатель, который учитывает основные факторы, влияющие на пожарную опасность лесного фонда. Основными этапами математического моделирования являются:

1. Анализ процесса распространения лесного пожара, определение типа среды (биогеоценоза).
2. Расчет свойств среды (коэффициентов переноса и параметров структуры среды).
3. Выбор метода численного решения задачи.
4. Численное решение задачи в программе MathLAB.
5. Проверка полученных результатов модели.

Математическое моделирование в программе MathLAB таких объектов природы как лесной пожар, представляет собой единый неразрывный цикл от исследования проблемы до детальных численных расчетов показателей эффективности объекта. Уже на основе созданных математических моделей осуществляется вычислительный эксперимент в программе MathLAB.

При изучении таких сложных многокомпонентных задач, связанных с возникновением и распространением лесных пожаров, а также изучением их воздействия на окружающую среду, методы математического моделирования являются наиболее эффективными и удовлетворяют современным требованиям. Разработка математических моделей возникновения и распространения лесных пожаров позволяет предсказать их поведение, что способствует более эффективной борьбе со стихией огня.

Список использованных источников

1. Проблема борьбы с лесными пожарами. Электронный ресурс [<https://cyberleninka.ru/article/n/problemy-borby-s-lesnymi-pozharami>]. Дата обращения 06.11.2023 г.
2. Лесные пожары в Беларуси в 2022 году: статистика и причины. Электронный ресурс [<https://sputnik.by/20220705/lesnye-pozhary-v->

belarusi-v-2022-godu-statistika-i-prichiny-1064422919.html].
Дата обращения 07.11.2023 г.

Дата

3. Министерство лесного хозяйства Республики Беларусь.
Электронный ресурс- [<http://mlh.by/>]. Дата обращения 07.11.2023 г.

УДК 621.9.048.7

Е.П. Елисеева, А.П. Слива, Е.В. Терентьев
Национальный исследовательский университет «МЭИ»
Москва, Россия

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Аннотация. В работе рассмотрена технология модификации поверхности алюмоматричного композиционного материала ($AlMg3 + 5\%SiC$) электронным лучом. Определено влияние параметров обработки, а именно: скорости обработки, тока луча и типа развертки, на микроструктуру и механические свойства поверхности. Установлено, что электронно-лучевая модификация позволяет повысить твердость поверхности.

E.P. Eliseeva, A.P. Sliva, E.V. Terentyev
"National Research University "MPEI"
Moscow, Russia

ELECTRON BEAM MODIFICATION OF THE SURFACE OF AN ALUMINUM MATRIX COMPOSITE MATERIAL

Abstract. The paper considers the technology of surface modification of an aluminum matrix composite material ($AlMg3 + 5\%SiC$) by an electron beam. The influence of processing parameters, namely, processing speed, beam current and scan type, on the microstructure and mechanical properties of the surface is determined. It is established that the electron beam modification allows to increase the hardness of the surface.

Введение. Композиционные материалы являются классом гетерофазных материалов, состоящих из наполнителя и матрицы. В комбинации с алюминиевой матрицей, обладающей высокой пластичностью, в роли наполнителя могут выступать высокопрочные карбиды (например, SiC). Композиционные материалы на основе алюминия сочетают в себе хорошие механические и триботехнические

свойства, что обуславливает их применение в промышленности в качестве антифрикционных сплавов [1].

Модификация поверхности алюмоматричных композиционных материалов может быть осуществлена с помощью деформационной обработки накатыванием, виброударом, взрывом, электромеханической обработкой. Одним из перспективных методов является обработка поверхности концентрированными потоками энергии, такими как лазерный луч, сварочная дуга и электронный луч [2–4].

При применении методов поверхностной модификации, позволяющих изменять режимы обработки в широком диапазоне, появляется возможность регулировать скорость нагрева и охлаждения, время пребывания материала при высоких температурах и получать требуемую глубину оплавления, структуру и свойства поверхностного слоя. Так же обработка алюмоматричных композиционных материалов концентрированными потоками энергии снижает коэффициент поверхностного трения и повышает износостойкость [2].

Применение развертки электронного пучка при поверхностной модификации позволяет перераспределять плотность мощности [5], и увеличивать скорость охлаждения поверхности, что благоприятно влияет на структуру обработанного слоя.

Поскольку алюминиевые материалы склонны к высокому порообразованию, газовая защита, используемая при дуговых и лазерных способах модификации, не способствует уменьшению количества дефектов. Электронно-лучевая обработка производится в вакууме не хуже 10^{-2} Па, что обеспечивает активную дегазацию жидкого металла и уменьшение количества растворенных газов.

Таким образом, целью данной работы является исследование влияния параметров режимов электронно-лучевой модификации алюмоматричного композиционного материала на микроструктуру и микротвердость поверхности.

Методика. Модификацию поверхности осуществляли на алюмоматричном композиционном материале АМгЗ + 5 мас. % SiC на установке АЭЛТК-344-12, с ускоряющим напряжением 60кВ и давление в вакуумной камере 10^{-3} Па.

В качестве первого типа развертки была использована поперечная развертки типа «прямая». При данном типе развертки пучок сканирует поверхность от одного края до другого и обратно, после чего перебрасывается в начальное положение и цикл отклонения повторяется. При этом электронная пушка движется поступательно

вдоль образца, а электронный пучок сканирует поверхность в поперечном направлении с частотой 3–24 Гц (рис. 1 а).

Второй применяемый тип развёртки «импульсная» подразумевает движение электронного луча с определенным шагом между точками для увеличения скорости охлаждения. Для минимизации термического влияния соседней точки заполнение поверхности осуществляли с пропусками и последующим возвратом к соседней точке, (рис. 1 б). Для осуществления такого способа электронную пушку перемещали в непрерывном режиме с постоянной скоростью, а электронный пучок отклоняли в импульсном режиме. Ширина зоны обработки во всех случаях составила 22 мм.

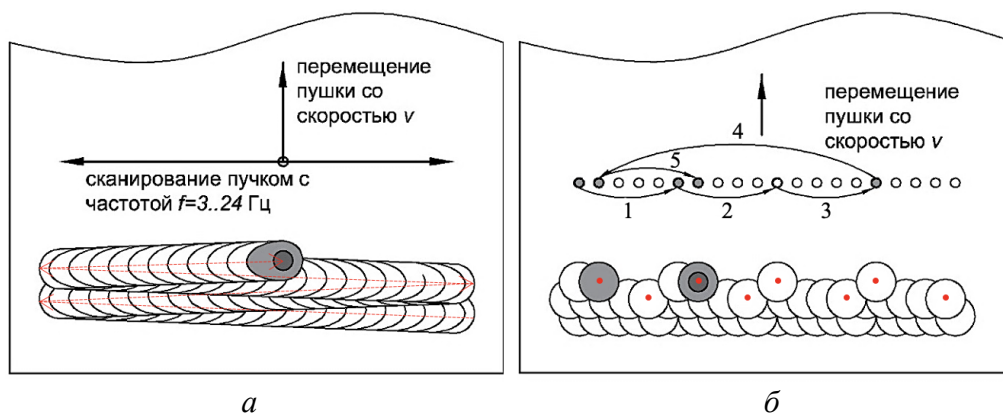


Рис. 1 – Схемы обработки при развертках типа «прямая» (а) и импульсной (б): ■ – источник теплоты; ■ – жидкая ванна; □ – закристаллизовавшийся металл

Обработка 5 образцов из алюмоматричного композиционного материала АМг3 + 5 мас. % SiC проводилась по режимам, представленным в таблице 1. Частоту развертки подбирали таким образом, чтобы обеспечивать перекрытие валиков при заданной скорости обработки.

Металлографические исследования проводили на образцах, вырезанных поперек направлению обработки. Образцы запрессовывали в термопластический фенольный компаунд, затем поверхность механически шлифовали, полировали и травили для выявления микроструктуры.

Исследование микроструктуры проводили на оптическом микроскопе Zeiss Observer ZIm при увеличениях до 1000х. Измерения проводились на твердомере Wolpert Wilson Instruments Vickers Hardness Tester 432SVD по методу Виккерса с нагрузкой 0,3 кгс и выдержкой под нагрузкой 15 секунд. На каждом участке проводилось по 3 измерения, затем данные усреднялись и заносились в таблицу.

**Таблица 1 – Режимы электронно-лучевой модификации поверхности
AMg3 + 5 мас. % SiC**

№ режима	Скорость пушки v, мм/мин	Ток пучка I, mA	Частота развертки f, Гц	Тип развертки	Погонная энергия q, Дж/мм
1	120	6	4	Прямая	180
2	240	10	8	Прямая	90
3	150	10	3	Импульсная	250
4	600	25	12	Импульсная	150
5	600	25	12	Импульсная (2 прохода)	150 (2 раза)
6	1200	40	24	Импульсная	120

Результаты. После обработки по заданным режимам оценивали качество формирования поверхности и глубину оплавленного слоя.

Образцы из алюмоматричного композиционного материала (AMg3 + 5% SiC) были обработаны по режимам №1–2 (рис. 3, 4). После обработки у всех образцов наблюдается стабильное формирование поверхности.

Для оценки свойств обработанного слоя были определены изменение глубины проплавления и твердости в начале и в конце образцов (таблица 2). Из таблицы видно, что на всех образцах глубина проплавления увеличивается по мере обработки, что вполне закономерно связано с постепенным нагревом.

Таблица 2 – Результаты измерения глубины и микротвердости композитного материала после поверхностной обработки электронным пучком

№	Глубина обр. слоя, мкм		Микротвердость, HV		Тип микроструктуры		Длительность импульса мс
	начало	конец	начало	конец	начало	конец	
1	210	422	39,1	46,6	1	1+2	5
2	275	476	35,4	42,3	1	1+2	2,5
3	184	1705	38,7	51,0	1	3	3,74
4	74	178	40,6	38,7	1	1	0,94
5	223	611	35,5	41,5	2	2	0,94
6	127	274	57,5	57,7	1	1	0,47

После обработки композитных материалов была исследована микроструктура образцов. Во всех образцах основной металл представляет собой светлые зерна твердого раствора на основе алюминия с выделившейся по границам вторично избыточной фазой (рис. 2а). В некоторых местах между зернами встречается грубая эвтектика двух фаз в виде чередующихся полос твердого раствора на основе алюминия и кремниевой фазы. Средний размер зерен составляет порядка 50 мкм.

В оплавленных слоях получили микроструктуры 3 типов. Первый тип микроструктуры представляет собой твердый раствор алюминия с дисперсными включениями по всему объему зерен (рис. 2б). Такая структура образцов характерна для режимов №1, 2, 4, 6.

Второй тип по микроструктуры модифицированного слоя наблюдается в образце по режимам №5 на конечном участке обработки (рис. 2в). Микроструктура представлена мелкими зернами твердого раствора, с включениями вторично-избыточной фазы преимущественно по границам зерен. Характерный размер зерен твердого раствора составляет порядка 10 мкм.

К третьему типу относится образец по режиму №3 на конечном участке обработки (рис. 2г). Микроструктура модифицированного металла представлена крупными зернами и выделением фазы на основе кремния по границам зерен.

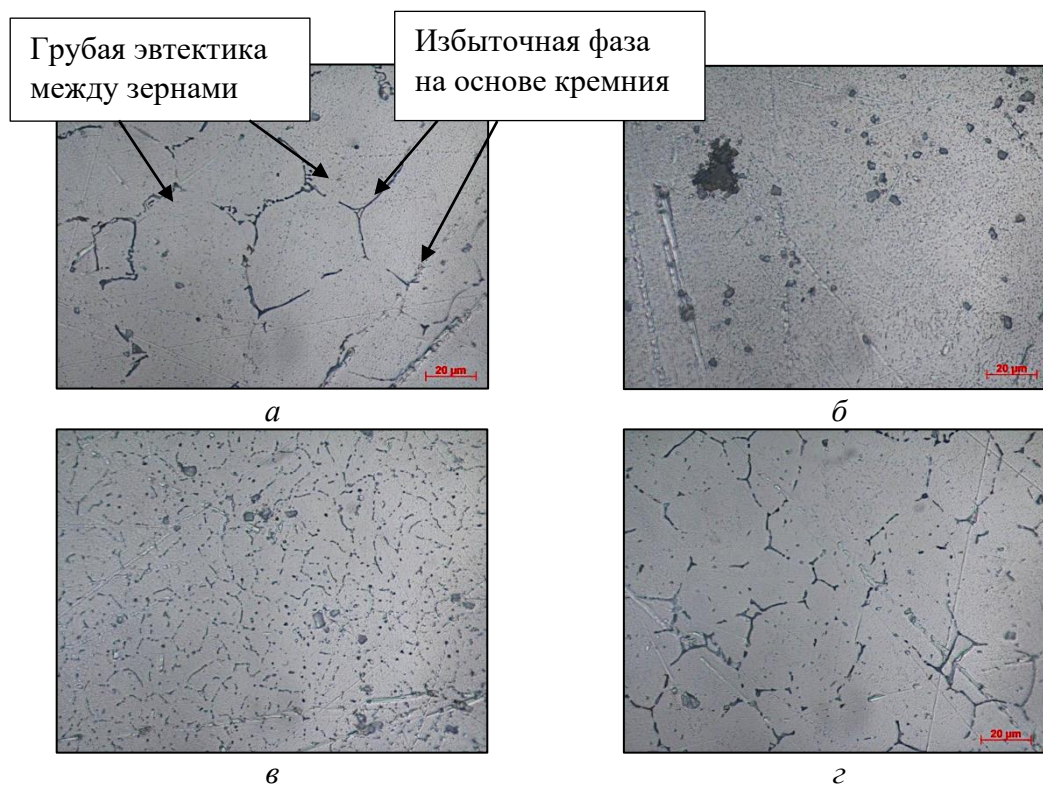


Рис. 2 – Структура основного (а) модифицированного металла (б, в, г) (AMg1 + 5%SiC), 1000x

Обсуждение. На микроструктуру и свойства поверхности образцов оказывают влияние параметры режима обработки и тип развёртки. При увеличении тепловложения происходит укрупнение зерна, по границам зерен формируются вторичные фазы, а следовательно, уменьшается микротвердость поверхности. Наибольшее увеличение твердости произошло на режиме с большой

скоростью обработки и применением импульсной развертки, которая позволяет увеличить скорость охлаждения. При увеличении скорости охлаждения происходит измельчение зерна, карбиды кремния дисперсно распределяются по всему объему зерен (рис. 2 б).

Снижение твердости на некоторых образцах произошло вследствие уменьшения содержания магния в поверхностном слое, вследствие высокой упругости пара магния. Интенсивность пика магния на образце, обработанном на режиме №6 в два раза выше, чем на образцах, обработанном по режимам №1, 2, 3, как следствие, произошло снижение микротвердости поверхности.

Исходя из полученных результатов измерений, самое большое увеличение микротвердости поверхности произошло при обработке на режиме 6 (таблица 1). При обработке была использована большая скорость перемещения пушки и импульсная развертка, что обеспечило большую скорость охлаждения. Образец обладает мелкозернистой дисперсной структурой.

Заключение. Электронно-лучевая модификация композиционных материалов позволяет увеличить твердость поверхности на определенных режимах. Термический цикл определяет микроструктуру получившегося слоя. При увеличении тепло вложения происходит испарение магния, и как следствие, снижается микротвердость поверхности. Поэтому, целесообразнее применение импульсной развертки.

Тип развертки оказывает влияние не только на скорость охлаждения обработанного слоя, но и на формирование поверхности. Применение развертки типа «импульсная» позволяет получить стабильное формирование по всей поверхности с незначительным рельефом. При этом уменьшается длительность импульса и увеличивается скорость охлаждения.

Среди рассмотренных режимов обработки композиционных материалов импульсный метод с параметрами: скорость обработки $v_{обр} = 1200$ мм/мин, ток луча $I_{л} = 40$ мА, обеспечивает наименьшую интенсивность испарения магния, измельчение зерна, а также наибольшее увеличение твердости поверхности

Список использованных источников

1. Михеев Р.С. Алюмоматричные композиционные материалы карбидным упрочнением для решения задач новой техники / Р.С. Михеев, Т.А. Чернышова // 2013, 356 с.

2. Михеев Р.С. Перспективные покрытия с повышенными триботехническими свойствами из композиционных материалов на основе цветных металлов: дис. д-ра техн. наук: 05.16.06. Москва: РГБ, 2018. - 442 с.

3. Михеев, Р.С. Разработка износостойких дисперсно-наполненных композиционных материалов и покрытий из них: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.06: защищена 31.03.2010: утв. 09.07.2010 / Михеев Роман Сергеевич. - М., 2010. - 194 с.

4. Григорьянц, А.Г. Лазерная техника и технология. В 7 кн. Кн. 3. Методы поверхностной лазерной обработки: Учеб. пособие для вузов / А.Г. Григорьянц, А.Н. Сафонов, под ред. А.Г. Григорьянца. - М.: Высш. шк., 1987. - 191 с.

5. Слива, А.П. Основы технологии электронно-тучевой сварки: учеб. пособие / А.П. Слива, Р.В. Родякина, Е.В. Терентьев. - М.: Издательство МЭИ, 2019. - 84 с

УДК 620.178.152

А.Н. Демидов, А.Е. Жукарев
НИУ «МЭИ»
Москва Россия

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРА «АЭРОТЕКС» ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ ЭЛЕМЕНТОВ БПЛА

Аннотация. Статья посвящена определению физико-механических свойств, композита «Aerotex» (SAN+CF), методами растяжения и инструментального индентирования, выявлена оптимальная температура 3D-печати по FDM-технологии, проведено сравнение с данными производителя. Установлена возможность безобразцового определения физико-механических свойств.

Ключевые слова: полимеры, композиты, углеволокно, инструментальное индентирование, испытание на растяжение.

A.N. Demidov, A.E. Zhukarev
National Research University «Moscow Power Engineering Institute»
Moscow, Russia

PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE «AEROTEX» POLYMER FOR 3D-PRINTING OF THE UAV ELEMENTS

Abstract. The article is devoted to the determination of the physico-mechanical properties of the Aerotex composite (SAN+CF) by stretching and instrumental indentation methods, the optimal temperature of 3D printing using FDM technology was revealed, and a comparison with the manufacturer's data was carried out. The possibility of an ugly determination of physical and mechanical properties has been established.

Keywords: polymers, composites, carbon fiber, instrumental indentation, tensile testing.

Введение

В настоящее время наблюдается стремительный рост производства полимеров и композитов на их основе, их использование в самых разных областях, рынок FDM (Fused Deposition Modeling) 3D-печати чувствует потребность в новых конструкционных материалах, которые расширяют возможности аддитивных технологий. Поэтому компанией “Filamentarno” был создан новый вспенивающийся при печати композит на основе полимера SAN (стиролакрилонитрил), наполненный углеволокном (CF – Carbon Fiber) под названием «Aerotex» [1].

Для исследования термопластичных полимеров используются аддитивные технологии (AF – Additive Fabrication, AM – Additive Manufacturing). Одним из таких методов является процесс послойного наложения расплавленной полимерной нити – FDM. FDM-технология позволяет преобразовать виртуальную 3D – модель в реальную [2].

Целью данной статьи является определение физико-механических свойств композита «Aerotex» методами растяжения и инструментального индентирования, выявление оптимальной температуры печати, сравнение полученных данных с данными производителя. Помимо этого, необходимо найти зависимость между методом растяжения и кинетическим индентированием для безобразцовой оценки временного сопротивления.

Подготовка образцов к испытаниям

Экспериментальное исследование физико-механических свойств выполняется с использованием плоских образцов типа 1ВА по ГОСТ 11262-2017. Эскиз образца представлен на рис. 1.

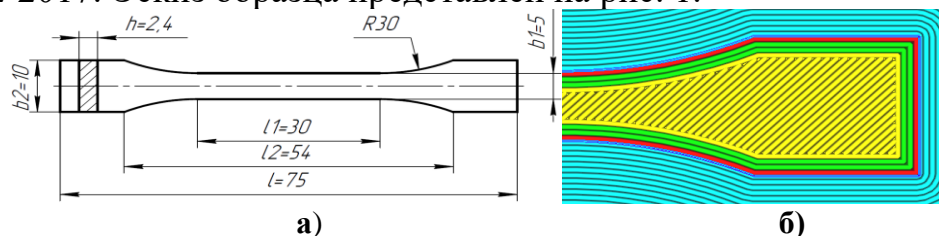


Рис. 1 – Образец для испытаний:

а – образец типа 1ВА по ГОСТ 11262-2017;

б – зигзагообразное заполнение в виртуальной САД-модели

Образцы для испытаний получали при помощи 3D-принтера по FDM-технологии, композита «Aerotex». Образцы для испытаний печатаются по трем группам, по пять образцов в каждой, при температурах: 230°C, 240°C и 250°C. Параметры настройки печати 3D-принтера приведены в таблице 1:

Таблица 1 – Параметры настройки печати

Температура стола, °C	105 – первый слой, 80 – следующие слои
Заполнение, %	100
Высота слоя, мм	0,2
Ширина линии, мм	0,6
Скорость печати, мм/с	60
Расположение образца при печати	Горизонтальное
Количество линий в контуре	3

Прежде чем испытать образцы измеряют их рабочую длину (l_1), ширину (b) и толщину (h), полученные усредненные данные для каждой группы приведены в таблице 2, по полученным данным рассчитывается площадь поперечного сечения (F_0).

Таблица 2 – Геометрические размеры образцов

№ группы образцов	h , мм	b , мм	l_1 , мм	F_0 , мм ²
I (230°C)	2,1	5,1	30	10,7
II (240°C)	2,3	5,2	30	11,9
III (250°C)	2,5	5,1	30	12,7

Проведение испытаний

Испытания для определения физико-механических свойств композита проводились на универсальной разрывной машине Instron 5982 – рис. 2.

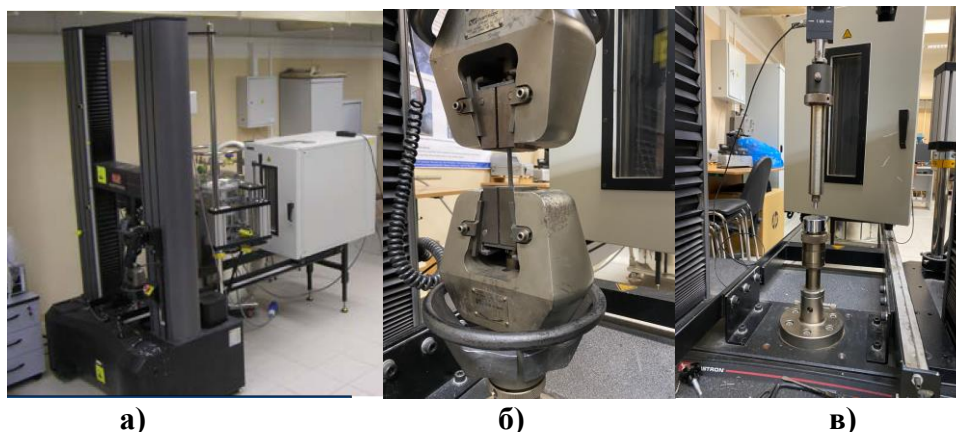
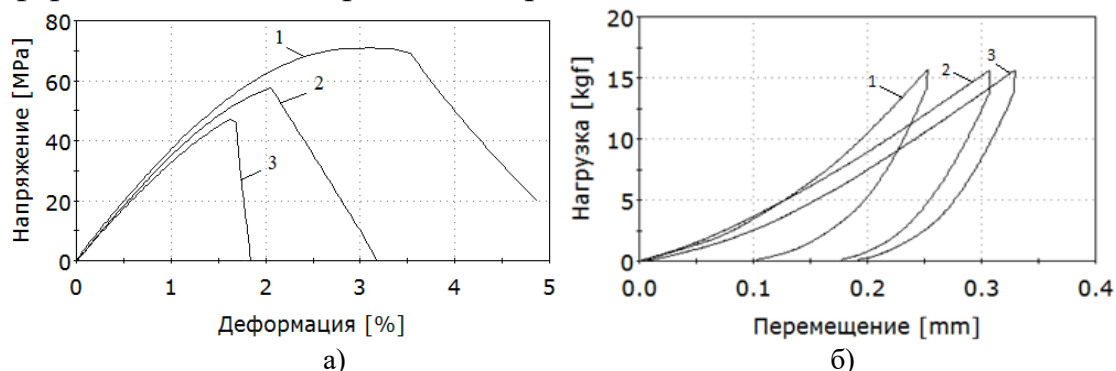


Рис. 2 – Общий вид электромеханической испытательной машины Instron 5982 (а); крепление образца в зажимах при испытаниях на растяжение (б); приспособление для испытаний инструментальным индентированием (в)

В процессе испытаний образцов растяжением регистрировались диаграммы в координатах напряжение – деформация ($\sigma - \delta$) и диаграммы инструментального индентирования в координатах нагрузка – перемещение ($F - h$) – рис.3, вдавливание выполнялось сферическим индентором диаметром $D = 2.5$ мм.



**Рис. 3 – Диаграммы, полученные после испытаний: а – диаграммы растяжения образцов; б – диаграммы инструментального индентирования образцов ($D=2,5$ мм)
1 – 230°C; 2 – 240°C; 3 – 250°C**

Анализ результатов физико-механических испытаний

Были определены механические характеристики пятнадцати образцов при разных температурах печати материала «Aerotex», полученных методом 3D – печати по FDM – технологии.

По диаграммам растяжения определяли: условный предел текучести ($\sigma_{0.2}$), временное сопротивление (σ_B), модуль упругости (E), относительное конечное удлинение (δ_K).

По диаграммам инструментального индентирования определялись следующие свойства: показатель упрочнения (q), твердость на пределе текучести (HB_T), твердость при максимуме нагрузки (HB_{IT}) и модуль упругости (E_{IT}). Расчет проводился, учитывая, что модуль упругости материала E_s сильно меньше, модуля упругости индентора E_i ($E_i = 210915$ МПа), а значит E_s можно пренебречь. Во время расчета твердости HB_{IT} учитывалась упругая податливость испытательной машины [3].

Таблица 3 – Механические свойства образцов

Растяжение				Инструментальное индентирование			
$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	E , МПа	δ_K , %	q , МПа	HB_T , МПа	HB_{IT} , МПа	E_{IT} , МПа
T=230°C							
56	71	4000	3,5	1223	-	97	3712
T=240°C							
52	58	3849	2,1	687	54	77	3154
T=250°C							
42	48	3779	1,7	632	50	70	2970

Для оценки временного сопротивления σ_B по HB существует статистическая обработка большого числа экспериментальных данных для металлических материалов [4]. Что касается неметаллических материалов, полимеров и композитов на их основе, то такая корреляционная связь на данный момент не известна, поэтому, были определены соотношения σ_B/HB_{IT} для каждой группы образцов – таблица 4.

Таблица 4 – Значения коэффициентов σ_B/HB_{IT}

Коэффициенты	T = 230°C	T = 240°C	T = 250°C	Среднее значение
σ_B/HB_{IT}	0,720	0,755	0,686	0,721

Заключение

Были проведены физико-механические испытания трех групп образцов, напечатанных при помощи 3D-принтера при разных температурах печати по FDM-технологии. Образцы были подвергнуты испытанию на растяжение и инструментальное индентирование с регистрацией диаграмм вдавливания и растяжения. Найдена возможность определения временного сопротивления инструментальным индентированием, отношение временного сопротивления σ_B к твердости HB_{IT} оказались примерно одинаковыми для всех групп, что дает возможность разработать методику определения временного сопротивления по показателям твердости для полимеров и армированных композитов на их основе.

Список использованных источников

1. PRO AEROTEX 1.75 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.filamentarno.eu/ru/glavnaya/24-pro-aerotex-175-0369918465005.html>
2. Зленко М.А., Нагайцев М.В., Довбыш В.М. Аддитивные технологии в машиностроении: пособие для инженеров. –М. ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ» 2015. 220 с.
3. Матюнин В.М., Марченков А.Ю., Нуха А., Стасенко Н.А. Оценка упругой податливости твердомера при кинетическом индентировании материалов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Том 85. №4. С 57-63.
4. Матюнин В.М., Марченков А.Ю., Каримбеков М.А. Механические и технологические испытания конструкционных материалов: учебное пособие для вузов / под ред. Матюнина В.М. – М.: Издательский дом МЭИ, 2018. – 192 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ С ПОЛИМЕРНОЙ ФАЗОЙ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И NPK-УДОБРЕНИЯМИ

Аннотация. В работе исследована возможность использования азот, фосфор, калийного удобрения в качестве наполнителя для полимерных композиций с ацетилцеллюлозной матрицей.

PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON CELLULOSE ACETATE AND NPK FERTILIZERS

Abstract. The work investigated the possibility of using nitrogen, phosphorus, and potassium fertilizers as a filler for polymer compositions with a cellulose acetate matrix.

Удобрения являются одним из важных условий, обеспечивающих высокую продуктивность сельскохозяйственного производства. В связи с этим непрерывно ведутся исследования, направленные на повышение эффективности использования удобрений, а также минимизации их воздействий на окружающую среду.

Поставленных целей можно добиться путем разработки удобрений с медленным или контролируемым высвобождением действующего вещества. К этому классу удобрений относятся матричные составы, малорастворимые органические соединения азота и удобрения с покрытием. Первый тип имеет структуру композита: удобрение используется в качестве наполнителя, а матрица композита играет роль барьера, контролирующего диффузию и высвобождение водорастворимой дисперсной фазы (удобрения) [1]. Для получения композитных удобрений в качестве полимерной матрицы рекомендуется использовать материалы с относительно низкой гидрофильностью, высокой гидролитической стабильностью и хорошими механическими свойствами, которые были бы способны противостоять быстрому высвобождению водорастворимых удобрений [2]. В тоже время в качестве матрицы нельзя использовать крупнотоннажные синтетические термопласты, так как они практически не подвержены биодegradации и будут оказывать

долгосрочное негативное воздействие на окружающую среду. Кроме того, стоимость и экологичность применяемых материалов также являются важными факторами, которые учитываются исследователями. Недавние исследования показывают возможность использования пластифицированного ацетата целлюлозы в качестве полимерной матрицы для получения композитов с лигноцеллюлозными наполнителями [3-4]. Изменяя степень ацетилирования ацетата целлюлозы, содержание и тип наполнителей и пластификаторов можно в широких пределах варьировать не только физико-механические свойства материала, но и его способность к разложению в грунте. Целью настоящей работы являлось исследование физико-механических свойств композитов, наполненных NPK-удобрением и полиакрилатом натрия.

Для получения композитных удобрений в качестве полимерной матрицы применялся ацетат целлюлозы, пластифицированный триацетином и трибутилфосфатом. Массовое соотношение между полимером и пластификаторами для всех образцов составляло соответственно 667: 266: 67 мас. ч. В качестве функциональных добавок использовали NPK-удобрение, содержащее 15 мас. % азота, 15 мас. % оксида фосфора и 15 мас. % оксида калия (производства ООО «Фосагро»), полиакрилат натрия (ТУ 2219-501-00208947-2008) и древесную муку марки 180 производства ООО «Юнайт».

Смешение компонентов композиционных материалов производили на вальцах марки ПД-320-160/160 при 160-170 °С. Стандартные образцы изготовили методом горячего прессования. Рецептуры композитов приведены в таблице 1. Для каждой рецептуры определяли твердость по Бринеллю по ГОСТ 4670-2015, прочность при изгибе по ГОСТ 4648-2014 и ударная вязкость по Шарпи ГОСТ 4647-2015.

Результаты испытаний физико-механических свойств композитов приведены в таблице 2. Экспериментально-статистические зависимости свойств композитов от содержания в них NPK-удобрения, полиакрилата натрия и древесной муки представлены в таблице 3, а их графические интерпретации на рис. 1-3.

Увеличение содержания NPK-удобрения в полимерной матрице в целом негативно сказывается на твердости (рис. 1) и жесткости материала, что связано с плохой совместимостью фаз ацетата целлюлозы с полярными молекулами, входящими в состав NPK. Зависимость твердости материала от содержания полиакрилата натрия имеет экстремальный характер. Минимальных значений показатель достигает при содержании полиакрилата порядка 10-12 мас. %.

При увеличении содержания удобрения в композите наблюдалось падение прочности при изгибе (рис. 2). Влияние содержания полиакрилата на прочность при изгибе имеет экстремальный характер и так же экстремум функции (минимум) наблюдается в области 10-12 мас. %.

Таблица 1 - Состав образцов полученных композитов

	Содержание компонента в образцах, мас. %			
	Древесная мука (Z ₁)	НРК-удобрение (Z ₂)	Полиакрилат натрия (Z ₃)	Пластифицированный ацетат целлюлозы
	36,0	4,5	14,4	45,1
	35,1	17,5	3,5	43,9
	12,0	23,8	4,8	59,5
	40,8	10,2	8,2	40,8
	10,5	20,8	16,6	52,1
	25,6	12,8	10,3	51,3
	23,3	11,6	18,6	46,5
	29,4	0,0	11,8	58,8
	22,7	22,7	9,1	45,5
0	25,6	12,8	10,3	51,3
1	31,7	15,9	12,7	39,7
2	25,6	12,8	10,3	51,3
3	40,3	5,1	4,1	50,5
4	12,4	6,2	19,7	61,7
5	28,6	14,3	0,0	57,1
6	14,6	7,3	5,8	72,3
7	0,0	17,2	13,8	69,0

Таблица 2- Результаты испытаний физико-механических свойств образцов композитов

Номер образца	Показатели свойств композитов		
	Твердость по Бринеллю, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ² .
1	186	46	4,0
2	114	27	3,1

3	76	29	7,7
4	131	23	2,9
5	66	23	7,3
6	126	36	5,2
7	135	40	4,2
8	148	39	5,1
9	81	20	4,8
10	93	34	4,9
11	114	34	4,6
12	90	31	5,6
13	150	35	3,9
14	110	39	5,5
15	158	47	4,4
16	102	43	6,0
17	75	34	6,0

Показатель ударной вязкости растет при увеличении содержания НРК-удобрения и снижается при увеличении содержания полиакрилата натрия (рис. 3).

Таблица 3 - Экспериментально-статистические зависимости показателей свойств композитов от содержания древесной муки (Z_1) НРК удобрения (Z_2) и полиакрилата натрия (Z_3)

Показатели свойств	Регрессионная зависимость Y_i	Статистические параметры		
			2	Ст. ошибка
Твердость по Бринеллю, МПа (Y_1)	$Y_1 = 162,378 - 16,144 \cdot Z_3 - 0,064 \cdot Z_2^2 + 0,468 \cdot Z_3^2 + 0,329 \cdot Z_1 \cdot Z_3 + 0,216 \cdot Z_2 \cdot Z_3 - 0,014 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot Z_3$	$\cdot 10^{-4}$,91	12,0 МПа
Прочность при изгибе, МПа (Y_2)	$Y_2 = 78,83 - 0,99 \cdot Z_1 - 4,51 \cdot Z_3 - 0,04 \cdot Z_2^2 + 0,12 \cdot Z_3^2 + 0,07 \cdot Z_1 \cdot Z_3$	$\cdot 10^{-4}$,83	4,0 МПа
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ² (Y_3)	$Y_3 = 3,44 + 0,19 \cdot Z_1 + 0,196 \cdot Z_2 - 0,004 \cdot Z_1^2 - 0,002 \cdot Z_3^2 - 0,01 \cdot Z_1 \cdot Z_2$	$\cdot 10^{-5}$,88	0,5 кДж/м ²

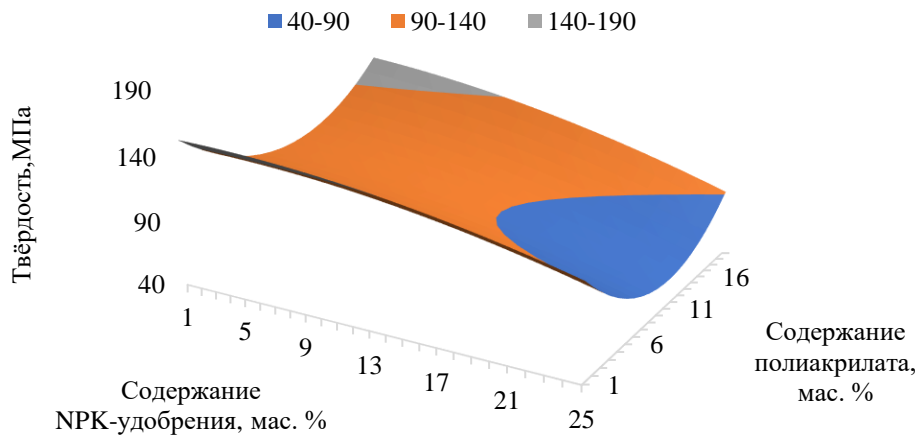


Рис.1 - Зависимость твердости по Бринеллю от содержания NPK-удобрения и полиакрилата натрия при содержании древесной муки 20 мас. %

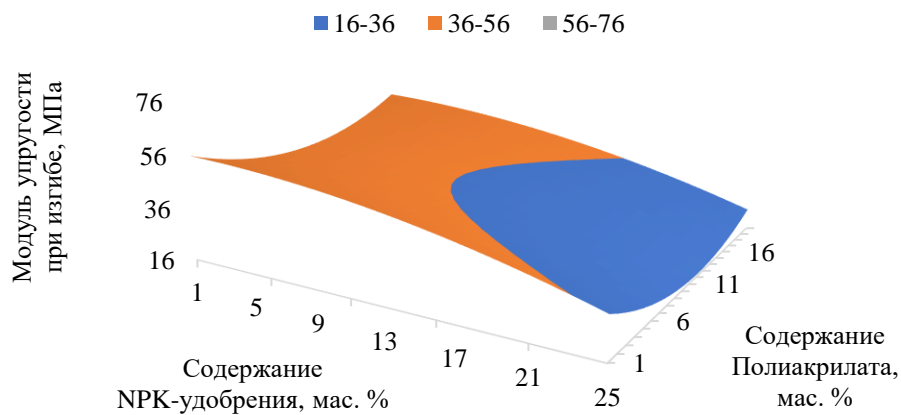


Рис.2 - Зависимость прочности при изгибе от содержания NPK-удобрения и полиакрилата натрия при содержании древесной муки 20 мас. %

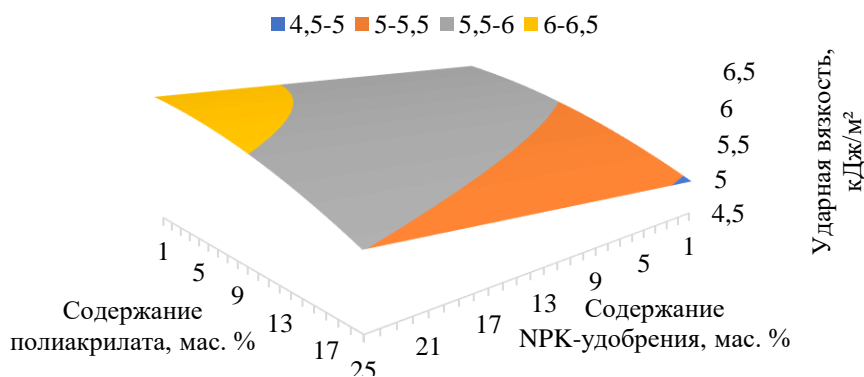


Рис.3 - Зависимость ударной вязкости от содержания в NPK-удобрения и полиакрилата натрия при содержании древесной муки 20 мас. %

В целом, использование как NPK-удобрений, как и полиакрилата натрия оказывает негативное влияние на рассмотренные физико-механические свойства материала. Однако, комбинируя содержание этих компонентов в составе композита, можно добиться минимального

падения эксплуатационных свойств изделия. По показателям прочности и жесткости такой материал будет превосходить ненаполненный полиэтилен высокой плотности в 3-4 раза, в тоже время сохраняя способность у биоразложению и оказывая эффект подкормки. Перспективным направлением дальнейших исследований представляется изучение скорости выделения из композита дисперсной удобряющей фазы, и поиск способов ее регулирования.

Список использованных источников

1. Shiping W. Surface modification of pyrophyllite for optimizing properties of castor oil-based polyurethane composite and its application in controlled-release fertilizer / W. Shiping, L. Xiang, R. Kun // Arabian Journal of Chemistry. - 2023. – V. 16, I. 2.

2. Babar A. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer / A. Babar, K. KuZilati, B. Zakaria // Journal of Controlled Release. – 2014. – V. 181, P. 11-21.

3. Исследование физико-механических свойств композиционных материалов с полимерной фазой диацетата целлюлозы и древесной мукой / П. С. Захаров, К. А. Усова, А. Е. Шкуро, В. В. Илюшин // Деревообрабатывающая промышленность. – 2023. – № 1. – С. 99-105.

4. Получение биокompозитов с полимерной фазой пластифицированных ацетатов целлюлозы с различной степенью ацетилирования / А. Е. Шкуро, В. В. Глухих, К. А. Усова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2023. – № 4. – С. 155-168. – DOI 10.37482/0536-1036-2023-4-155-168.

УДК 620.22

Н.С. Зинчик, О.В. Кадырова

Санкт-Петербургский государственный экономический университет
Санкт-Петербург, Россия

К ВОПРОСУ РАЗВИТИЯ ЦИФРОВОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ В РОССИИ

Аннотация. В статье рассмотрено современное состояние и области применения цифрового материаловедения, сформулированы вызовы, препятствующие развитию данного направления и определены перспективы цифрового материаловедения в России.

N.S. Zinchik, O.V.Kadyrova

St. Petersburg State University of Economics
Saint-Petersburg, Russia

ON THE DEVELOPMENT OF DIGITAL MATERIALS SCIENCE IN RUSSIA

***Abstract.** The article examines the current state and areas of application of digital materials science, formulated the challenges that hinder the development of this direction and identified the prospects of digital materials science in Russia.*

Повсеместная цифровизация затрагивает все новые сферы жизни и диктует новый подход к результатам научно-исследовательских разработок. В сложившихся обстоятельствах необходимо расширять горизонт формирования и развития цифровых технологий, выявлять успешно внедренные практики, тиражировать их. Фундаментальные научные исследования и концептуальные разработки затронули область моделирования новых материалов с перспективными свойствами и инструменты цифрового материаловедения.

Цифровое материаловедение сегодня – это наука, объединяющая материаловедение и вычислительные методы для исследования и проектирования новых материалов. Исследования проводятся по направлениям разработки новых материалов, улучшения свойств материалов, изучения структуры материалов на атомном уровне и прогнозирование поведения материалов в экстремальных условиях. Изучение структуры, свойств и поведения материалов на молекулярном и атомном уровне происходит с использованием компьютерного моделирования, симуляции и анализа данных. Компьютерное моделирование и симуляции помогают предсказывать свойства и поведение материалов до их физического создания, что позволяет ускорить процесс разработки новых материалов и сократить затраты на их тестирование. Возможность моделирования изменений таких характеристик материалов, как прочность, эластичность, теплопроводность и пр., способствует созданию более прочных и легких материалов для авиационной и автомобильной промышленности, повышению эффективности солнечных батарей. Симуляторы позволяют исследователям изучать и оценивать воздействие на материалы высоких температур, высокого давления или химических веществ, помогая в разработке новых материалов, выдерживающих экстремальные условия для применения, например в аэрокосмической, энергетической отраслях. Технология работы по созданию новых материалов включает несколько этапов (таблица 1).

Таблица 1 -Этапы создания новых материалов

Этап	Наименование этапа	Основные действия
1	Сбор данных о материалах	Этап предполагает использование экспериментальных данных, полученных в результате лабораторных испытаний, а также данных предыдущих исследований, симуляций и моделирования
2	Создание компьютерных моделей	Для анализа и изучения материалов создаются компьютерные модели структуры материала, включая атомы, молекулы и их взаимодействие
3	Компьютерное моделирование и симуляции	Появляется возможность проводить эксперименты и анализировать поведение материалов при различных условиях, например изменение температуры, давления и других внешних и внутренних факторов
4	Анализ данных	На этапе проводятся вычисления физических свойств материалов, анализ структуры, изучение взаимодействия между атомами и молекулами, а также выявление закономерностей и тенденций
5	Валидация и экспериментальное подтверждение	Результаты, полученные в ходе предыдущих этапов, должны быть проверены и подтверждены экспериментально, что предполагает проведение физических испытаний и тестирование материалов в реальных условиях
6	Оптимизация и дальнейшее исследование	После валидации результатов исследования, полученные знания и данные могут быть использованы для оптимизации свойств материалов, разработки новых материалов или для дальнейшего исследования

Главное внимание исследователей направлено на такие тренды в отрасли новых материалов, как самовосстанавливающиеся, суперконструкционные материалы, цифровые паспорта материалов и создание инфраструктуры ускоренной разработки материалов. Создаются материалы, которые способны самовосстанавливаться, а это значит, что экран мобильного телефона не будет трескаться при падении, а неудачная парковка автомобиля не приведет к поездке в автосервис. Разрабатываются облегченные материалы – углеродонаполненные материалы на основе новых связующих ПЭЭК, ПЭКК и пр., так называемые суперконструкционные термопласты, которые значительно легче, чем традиционные конструкционные материалы сталь, титан или алюминий. Для авиационной промышленности внедрение таких материалов позволит снизить стоимость готовых изделий за счет сокращения количества компонентов, увеличить межсервисный интервал обслуживания,

снизить выбросы углекислого газа. Создание и использование цифрового паспорта материалов – электронного документа, содержащего информацию о свойствах и характеристиках конкретного материала – помогает улучшить качество и надежность материалов, упростить процессы контроля качества и повысить эффективность производства. В России цифровые паспорта материалов активно разрабатываются и внедряются в таких отраслях, как металлургия, химическая промышленность, строительство и другие.

Очевидно, что в России цифровое материаловедение имеет огромный потенциал, однако остановимся на существующих барьерах и ограничениях. К ним можно отнести недостаточный или низкий уровень цифрового моделирования с применением суперкомпьютеров на базе искусственного интеллекта, охват фундаментальных исследований или уровень автоматизации и роботизации производственных технологий, кроме того, нехватку или отсутствие уникального научно-технологического оборудования и площадей, компетенций мирового уровня в области химии, механики веществ на нано-мезоуровне, понимания нужд промышленности на горизонте стратегического планирования.

Цифровое материаловедение в России – это относительно новая исследовательская область, которая объединяет в себе знания и методы материаловедения с использованием современных цифровых технологий. Основные направления исследований в этой области включают в себя разработку новых методов и инструментов для анализа и моделирования свойств материалов, создание баз данных и информационных систем для хранения и обработки материаловедческой информации, а также применение искусственного интеллекта и машинного обучения для решения задач материаловедения. К лидерам, разрабатывающим новые технологические решения для развития наукоемких отраслей, можно отнести госкорпорацию Росатом и ряд других промышленных и инновационных предприятий, исследовательские институты РАН – Институт машиноведения им. А.А. Благонравова, Институт проблем химической физики, среди образовательных университетов – Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербургский государственный морской технический университет, Дальневосточный федеральный университет и др. Перед исследователями стоит задача создания подхода к проектированию, разработке и применению новых материалов и веществ. Для решения задачи был сформирован Центр компетенций

НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества», выступающий драйвером развития цифрового материаловедения в России.

Большой потенциал заложен в цифровом материаловедении, заключающийся в сокращении времени и расходов на исследования новых материалов, улучшении их свойств и создании более эффективных технологий производства. Уже сегодня достижения в материаловедении в дополнении с новые цифровыми инструментами и языками позволяют обойти ограничения проектирования и способствуют развитию сотрудничества между научными и промышленными организациями, что обеспечивает повышение конкурентоспособности российской промышленности.

Список использованных источников

1. Материалы нового века. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://atomvestnik.ru/2023/03/30/materialy-novogo-veka/>
2. Тенденции цифрового материаловедения в 2023 году. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://compositeworld.ru/articles/market/id641c6af6c0b2e200121f9576>

УДК 669. 017:536.4

Ф.Ш. Зокиров

Таджикский технический университет им. М.С. Осими
Душанбе, Таджикистан

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛООТДАЧИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК12М2 С БАРИЕМ

Аннотация. В статье приведены результаты исследования температурной зависимости коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АК12М2 с барием в диапазоне температуры 300–800К. Установлено, что модифицирующий компонент в изученном концентрационном интервале (0,01÷0,5 мас.%) уменьшает коэффициент теплоотдачи исходного сплава.

Ключевые слова: алюминиевый сплав АК12М2, барий, теплоёмкость, коэффициент теплоотдача.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE HEAT TRANSFER COEFFICIENT OF AK12M2 ALUMINUM ALLOY WITH BARIUM

***Abstract.** The article presents the results of a study of the temperature dependence of the heat transfer coefficient of the aluminum alloy AK12M2 with barium in the temperature range of 300–800K. It has been established that the modifying component in the studied concentration range (0.01÷0.5 wt.%) reduces the heat transfer coefficient of the initial alloy.*

***Key words:** AK12M2 aluminum alloy, barium, heat capacity, heat transfer coefficient, standard.*

Настоящая работа посвящена исследованию влияния добавок бария на коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава АК12М2. В литературе практически отсутствуют экспериментальные данные по коэффициенту теплоотдачи этого сплава. Исследования температурной зависимости коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АК12М2 с барием провели путём измерения теплоёмкости [1,2].

Для приготовления сплавов был использован алюминий марки А5 (ГОСТ 110669-01), кремний кристаллический (ГОСТ 25347-82); медь марки МО9995 (ГОСТ 97172-82) и барий металлический марки БМ–1 (ТУ48-4-465-85). Сплавы для исследования были получены в шахтной печи электрического сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 750-850°С. Состав полученных сплавов выборочно контролировалось взвешиванием образцов до и после сплавления, а также химическим анализом. Затем проводилась выборка сплавов и исследовались сплавы, у которых до и после сплавления разница в массе не превышала 1% (отн.). Алюминиевый сплав АК12М2 с барием подвергался химическому анализу на содержание основных компонентов в Центральной заводской лаборатории алюминиевой компании ГУП “ТАЛКО”. Из полученных сплавов отливались цилиндрические образцы длиной 30 мм и диаметром 16 мм.

Как известно [2], теплоёмкость твердых тел в режиме «охлаждения» определяется по уравнению

$$C_{P_2}^0 = C_{P_1}^0 \frac{m_1}{m_2} \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}, \quad (1)$$

где $m_1 = \rho_1 V_1$ – масса эталона, $m_2 = \rho_2 V_2$ – масса исследуемого образца; $(dT/d\tau)_1, (dT/d\tau)_2$, – скорости охлаждения эталона и образцов из сплавов при данной температуре.

Для определения скорости охлаждения строят кривые охлаждения образцов.

Полученные кривые охлаждения образцов из сплавов описываются уравнением вида

$$T = T_0 + \frac{1}{2} [(T_1 - T_0) e^{-\tau/\tau_1} + (T_2 - T_0) e^{-\tau/\tau_2}]. \quad (2)$$

Обработка результатов измерений и построение графиков производились с помощью программ MS Excel и Sigma Plot. Коэффициент корреляции составил $R_{\text{корр.}} > 0.999$, что подтверждает правильность выбора аппроксимирующей функции. Временной интервал фиксации температуры составлял 10 с. Относительная ошибка измерения теплоёмкости в интервале от 40°C до 400°C составляла $\pm 1\%$, а выше 400°C – $\pm 2.5\%$ [2].

Результаты исследования температуры охлаждения изучаемых сплавов представлены на рис. 1а. В общем случае полученные графики температуры (Т) от времени охлаждения (τ) для образцов из алюминиевого сплава АК12М2 с бариумом показывают непрерывное уменьшение температуры образцов и эталона по мере их охлаждения. На кривых охлаждения термических эффектов, связанных с фазовым превращением, не обнаружено.

Дифференцируя уравнение (2) по τ , получаем уравнение для скорости охлаждения образцов

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{1}{2} \left[-\left(\frac{T_1 - T_0}{\tau_1}\right) e^{-\tau/\tau_1} - \left(\frac{T_2 - T_0}{\tau_2}\right) e^{-\tau/\tau_2} \right]. \quad (3)$$

Значения коэффициентов в уравнении (3) для исследованных сплавов приведены в таблице. По этому уравнению были вычислены скорости охлаждения образцов, сплава АК12М2 с бариумом, графический вид которых представлен на рис. 1б.

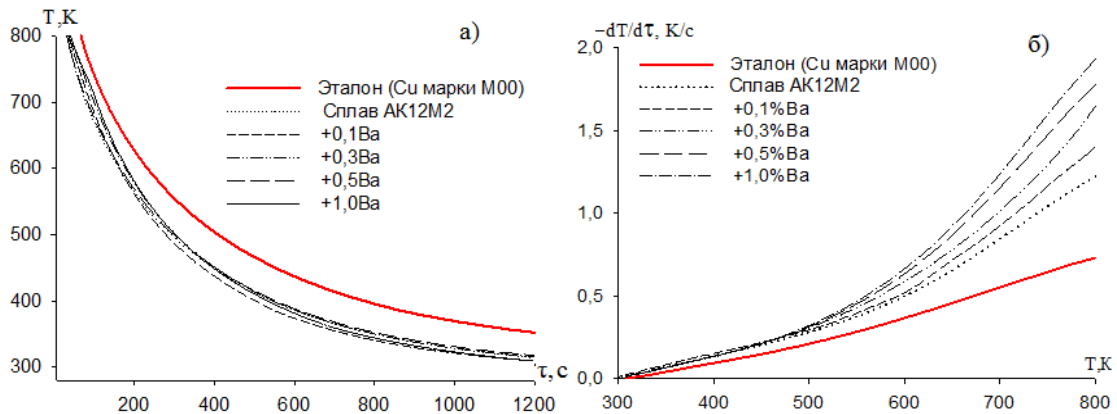


Рис. 1 - График изменения температуры от времени охлаждения (а) и скорость охлаждения образцов от температуры (б) для образцов из алюминиевого сплава АК12М2 с кальцием, мас. %: 0.1% (2); 0.3% (3); 0.5% (4); 1.0% (5) и эталона (Cu марки М00)

Таблица - Значения коэффициентов $\Delta T_1, \tau_1, \Delta T_2, \tau_2$ в уравнении (3) для алюминиевого сплава АК12М2 с барием и эталона (Cu марки М00)

Содержание бария в сплаве, мас. %	$T_1 - T_0, K$	τ_1, c	$T_2 - T_0, K$	τ_2, c	$(T_1 - T_0) / \tau_1, K/c$	$(T_2 - T_0) / \tau_2, K/c$	T_0, K
0.0	174.73	76.92	424.43	394.99	2.27	1.07	293.76
0.1	220.22	133.70	369.66	388.85	1.65	0.95	292.71
0.3	271.41	164.44	320.55	460.98	1.65	0.70	291.57
0.5	163.22	89.29	419.59	395.05	1.83	1.06	296.85
1.0	166.21	84.75	407.43	389.67	1.96	1.05	297.74
Эталон	277.41	109.73	390.83	543.51	2.53	0.72	308.35

После проведения полиномиальной регрессии получено следующее общее уравнение для описания температурной зависимости удельной теплоемкости алюминиевого сплава АК12М2 с барием

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (4)$$

Используя (4), получены следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для сплава АК12М2:

$$C_p^{0AK12M2} = 722.73 + 1.3792T - 1.07 \cdot 10^{-3}T^2 + 6.99 \cdot 10^{-7}T^3 (R = 0.9997);$$

и сплавов с барием, мас. %:

$$\left. \begin{aligned} 0.1\% : C_p^0 &= 722.04 + 1.38T - 1.07 \cdot 10^{-3}T^2 + 6.99 \cdot 10^{-7}T^3; \\ 0.3\% : C_p^0 &= 775.67 + 1.23T - 8.23 \cdot 10^{-4}T^2 + 5.41 \cdot 10^{-7}T^3; \\ 0.5\% : C_p^0 &= 757.71 + 1.15T - 7.06 \cdot 10^{-4}T^2 + 4.67 \cdot 10^{-7}T^3; \\ (5) \quad 1.0\% : C_p^0 &= 815.82 + 0.79T - 1.15 \cdot 10^{-4}T^2 + 1.06 \cdot 10^{-7}T^3 \end{aligned} \right\} (5)$$

С использованием значений удельной теплоемкости и скоростей охлаждения образцов вычислен коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава АК12М2 с барием по уравнению

$$\alpha_T = \frac{C_p^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0)S}, \quad (6)$$

где T и T_0 – температуры образца и окружающей среды; S , m – площадь поверхности и масса образца, соответственно.

На рис. 2 приведены результаты расчета коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АК12М2 с барием, в зависимости от температуры. Видно, что добавки бария и температура увеличивается коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава АК12М2.

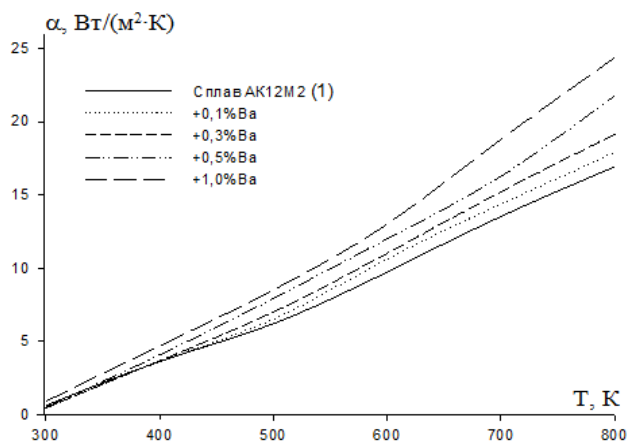


Рис. 2 - Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АК12М2 с барием

Таким образом, в режиме «охлаждения» установлен коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава АК12М2 с барием. Показано, что с повышением температуры и содержания бария в сплаве коэффициент теплоотдачи увеличивается.

Список использованных источников

1. Киров С.А., Козлов А.В, Салецкий А.М., Харабадзе Д.Э. Измерение теплоемкости и теплоты плавления методом охлаждения / М.:ООП Физ. Фак-т МГУ. 2012. 23 с.
2. Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Сангов М.М., Иброхимов Н.Ф. Влияние кальция на температурную зависимость теплоемкости и изменчивость термодинамической функции сплава АК12М2 // Теплофизика высоких температур. 2018. Т. 56. № 6. С. 867-872.

Д.Ю. Игнатовец, А.Н. Гаврилюк
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ПРОБЛЕМЫ НА СТАДИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ NPK УДОБРЕНИЙ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

Аннотация. В работе рассматриваются проблемы, возникающие на стадии нейтрализации при производстве NPK удобрения. Показано, что многие проблемы могут быть устранены при применении двухстадийной аммонизации.

D.Y. Ihnatavets, A.N. Hauryliuk
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

PROBLEMS AT THE NEUTRALIZATION STAGE IN THE PRODUCTION OF NPK FERTILIZERS AND WAYS FOR THEIR SOLUTION

Abstract. The paper discusses the problems that arise at the neutralization stage during the production of NPK fertilizers. It is shown that many problems can be eliminated with the use of two-stage ammonification.

Численность мирового населения неуклонно растет. ООН прогнозирует, что к 2050 году на планете Земля будет более 9,7 млрд человек (сейчас около 7,9 млрд.). Чтобы обеспечить такое количество продовольствием, нужно наращивать сельскохозяйственное производство, что приведет к повышению спроса на минеральные удобрения.

Для роста растениям необходимы три питательных элемента: азот, фосфор и калий. Все они должны быть в почве, заменить друг друга они не могут. Дефицит хотя бы одного из них приводит к слабой урожайности. Пополнение запасов этих элементов в почве происходит только за счет внесения минеральных удобрений. Следовательно, внесение достаточных доз комплексных удобрений является обязательным условием получения высоких урожаев сельскохозяйственных культур.

Как показал анализ основных мировых тенденций развития производства комплексных минеральных удобрений, важнейшим направлением является дальнейшее наращивание мощностей. Однако увеличение мощностей на многих имеющихся производствах требует существенного изменения технологического процесса. Это обусловлено тем, что как показал анализ, лимитирующей стадией

технологического процесса является стадия гранулирования и сушки, в частности величина удельного влагосъёма.

Применение трубчатых реакторов, работающих при избыточном давлении и повышенной температуре, позволяет достичь низкой влажности фосфатно-сульфатной пульпы перед гранулированием и, следовательно, снизить поступление влаги на стадию гранулирования-сушки, тем самым снизить нагрузку на сушильное оборудование. Однако применение данной схемы связано с тем, что весь пар, образующийся при нейтрализации поступает в аммонизатор-гранулятор (АГ) или барабанный гранулятор-сушилку (БГС), тем самым увеличивая общий расход газов через них (рис. 1) [1].

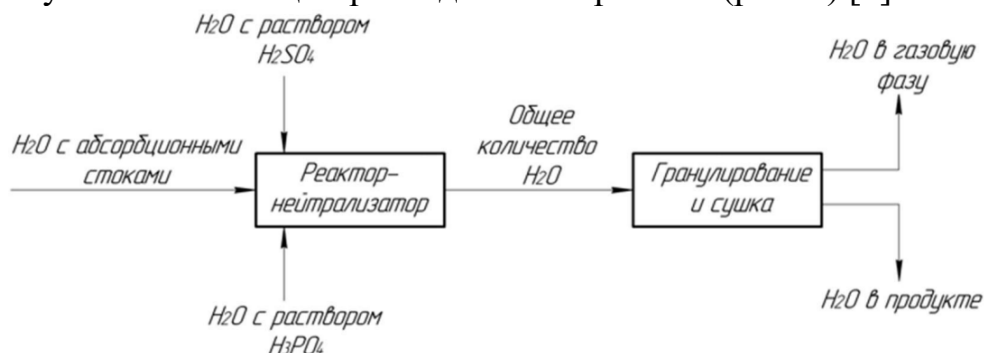


Рис. 1 - Распределение воды при одностадийной схеме аммонизации

Повышение расхода газов приводит к вынужденному увеличению количества просасываемого воздуха через АГ и увеличению скорости теплоносителя в сечении БГС, провоцируя вынос более мелких гранул из зоны распыла пульпы, тем самым нарушая нормальный режим ведения процесса гранулирования и увеличивая поступление пыли в систему очистки отходящих газов.

Описанные выше недостатки могут быть устранены при применении двухстадийной аммонизации, которая предполагает нейтрализацию смеси фосфорной и серной кислот в двух аппаратах с промежуточным отводом образовавшегося при нейтрализации пара (рис. 2).

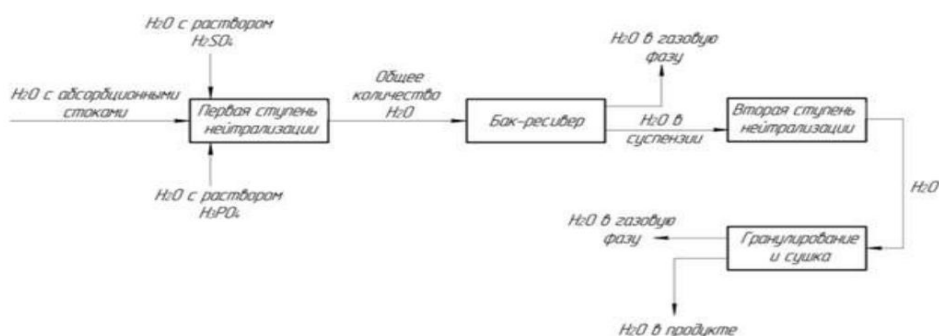


Рис. 2 - Распределение воды при двухстадийной схеме аммонизации

Таблица 1 - Тепловые эффекты реакции аммонизации кислот и количество испаряемой воды

Реакция	Тепловой эффект, МДж/кмоль	Испаряется воды, кг/кмоль
$H_2SO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2SO_4$	275,60	122,49
$H_3PO_4 + NH_3 = NH_4H_2PO_4$	98,76	43,89
$NH_4H_2PO_4 + NH_3 = (NH_4)_2HPO_4$	80,90	35,96

Как видно из таблицы 1, рассчитанные тепловые эффекты и количество испаряемой воды при аммонизации серной кислоты значительно выше по сравнению с фосфорной кислотой, что позволяет удалять значительную часть воды в газовую фазу после первой ступени аммонизации, а также варьировать состав получаемых марок удобрений [2].

Список использованных источников

1. Кононов А.В., Стерлин В.Н., Евдокимова Л.И. Основы технологии комплексных удобрений. - М.: Химия, 1988. -320 с.
2. Пагалешкин Д.А. Пути реализации принципов наилучших доступных технологий применительно к производству сложных сульфатсодержащих NPK/NPKS удобрений // Труды НИУИФ: к 100-летию основания института: в 2 т. Вологда: Древности севера. 2019. Т.2. С. 277–284.

УДК 625.084

А.В. Вавилов, Н.С. Игнатович

Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

КАНАТНО-БЛОЧНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРЕОДОЛЕНИЯ ВОДНЫХ ПРЕПЯТСТВИЙ - АЛЬТЕРНАТИВА МОСТОСТРОЕНИЮ НА ТЕРРИТОРИИ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Аннотация. В статье отмечается сложность и затратность мостостроения, что требует более эффективных и экономичных методов. Канатно-блочные системы представляют современные конструкции на основе стальных тросов, блоков и крепежных элементов. В статье подчеркиваются их гибкость и экономическая эффективность. В целом, статья подчеркивает привлекательность использования канатно-блочных систем для преодоления водных преград.

CABLE-BLOCK SYSTEMS FOR OVERCOMING WATER OBSTACLES - AN ALTERNATIVE TO BRIDGE CONSTRUCTION ON THE TERRITORY OF THE REPUBLIC OF BELARUS

Abstract: The article notes the complexity and cost of bridge construction, which requires more efficient and economical methods. Rope-block systems represent modern structures based on steel cables, blocks and fasteners. The article highlights their flexibility and cost-effectiveness. In general, the article emphasizes the attractiveness of using rope-block systems to overcome water obstacles.

В настоящее время мостостроение является одним из самых важных и сложных видов инженерных работ. Вместе с тем, строительство мостов требует значительных затрат времени, труда и финансовых средств. Возникает необходимость поиска альтернативных методов преодоления водных преград, которые были бы более эффективными и экономичными.

Канатно-блочные системы являются одним из перспективных вариантов решения этой проблемы. Они представляют собой современные конструкции, состоящие из стальных тросов, блоков и крепежных элементов. Основная идея этих систем заключается в том, что они позволяют создать прочную и надежную конструкцию, способную преодолевать водные препятствия.

Республика Беларусь, как одна из наиболее водообильных стран в Европе, столкнулась с необходимостью преодоления множества рек и озер. В связи с этим, рассмотрение канатно-блочных систем как альтернативы мостостроению является весьма актуальным.

Преимущества канатно-блочных систем заключаются в их гибкости и экономической эффективности. Они позволяют преодолевать длинные расстояния между берегами, не требуют большой площади для установки и могут быть легко демонтированы и перенесены в другое место. Кроме того, эти системы могут быть использованы для различных целей, включая туризм, спорт, а также замену устаревших мостов.

Одним из наиболее ярких примеров успешной реализации канатно-блочной системы является система в городе Полоцке. В 2018 году там был построен пешеходный мост через реку Западная Двина при помощи канатно-блочной системы. Это стало значимым событием для города и привлекло внимание не только жителей, но и туристов.

Такой мост стал не только облегчением для жителей города, но и достопримечательностью, добавившей городу особый шарм.

Однако несмотря на все преимущества канатно-блочных систем, они имеют и некоторые недостатки. Основным из них является зависимость от погодных условий. Ветер, дождь или снег могут повлиять на безопасность использования таких систем. Также важно учесть влияние приливов, которые могут оказать существенное воздействие на работу системы.

В остальном, канатно-блочные системы - это перспективное решение проблемы преодоления водных преград на территории Республики Беларусь. Они обладают рядом преимуществ, которые делают их привлекательными для использования. Кроме того, развитие этого вида альтернативного мостостроения может привести к созданию новых рабочих мест и стимулированию туристической индустрии.

Преимущества использования канатно-блочных систем очевидны. Во-первых, такие системы значительно экономят время и средства на проектирование и строительство мостов. Нет необходимости в установке фундаментов и поддерживающих конструкций, так как канаты и блоки могут быть закреплены на существующих сооружениях или других вспомогательных конструкциях.

Во-вторых, канатно-блочные системы обладают высокой гибкостью. Они могут быть установлены на большие расстояния, между загородными участками, островами или национальными парками, где строительство мостов нерационально или невозможно. Это особенно актуально на территории Беларуси, где многочисленные озера и болота создают преграды для развития инфраструктуры.

Кроме того, канатно-блочные системы отличаются высокой надежностью и безопасностью. Они проходят строгие испытания и соответствуют международным стандартам качества и безопасности. Такие системы могут выдерживать значительные нагрузки и обеспечивать безопасное перемещение людей и грузов.

В заключение можно сказать, что канатно-блочные системы - это перспективное решение проблемы преодоления водных преград. Несмотря на некоторые недостатки, эти системы имеют множество преимуществ, которые делают их привлекательными для использования на территории Республики Беларусь. Последующее развитие и совершенствование канатно-блочных систем может стать одним из ключевых факторов развития инфраструктуры и туризма в стране.

Список использованных источников

1. Вавилов, А. В. О применении канатного транспорта / А. В. Вавилов, А. А. Шавель, Н. С. Игнатович // Инженер-механик. – 2020. – № 4. – С. 5-8.
2. Механизация и автоматизация дорожно-строительного комплекса [Электронный ресурс]: материалы 76-й студенческой научно-технической конференции / редкол.: А. В. Вавилов (гл. ред.) [и др.]. – Минск: БНТУ, 2020. – С.6-12.
3. Игнатович, Н. С. Анализ использования канатного транспорта / Н. С. Игнатович, А. А. Шавель // IX Форум вузов инженерно-технологического профиля Союзного государства : сборник материалов, г. Минск, 26–30 октября 2020 г. / Белорусский национальный технический университет. – Минск: БНТУ, 2020. – С. 23-25.
4. А. В. Вавилов, Н. И. Березовский, А. А. Шавель, Н. С. Игнатович. «О целесообразности применения канатно-блочных систем при создании средств транспортирования». Горная механика и машиностроение. №1 (28.02.2023). – С. 82-87
5. Игнатович, Н. С. Обоснование конструкции и основных параметров кольцевой пассажирской канатной дороги / Н. С. Игнатович; науч. рук. А. А. Шавель // Дорожное строительство и его инженерное обеспечение : материалы III Международной научно-технической конференции [Электронный ресурс] : материалы Международной научно-технической конференции / сост.: С. Н. Соболевская, Е. М. Жуковский. – Минск: БНТУ, 2022. – С. 322-324.

UDK 66.074.663.541.12

**A.P. Abdurakhmanov, R.M. Madiev, Z.S. Alikhonova,
Sh.P. Nurullaev, N.A. Ismailova**
Shurtan gas-chemical complex
Tashkent Institute of Chemical Technology
Tashkent, Uzbekistan

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF PURIFYING SULFUR-CONTAINING GAS EMISSIONS FROM PRODUCTION

Abstract. To further purify sulfur-containing flue gas emissions, we have proposed a method for utilizing these gases using an aqueous solution of ammonium

carbonate in the presence of a 2% limestone solution $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The developed procedure for this method describes the sequence of activities that must be performed to successfully test a sulfur production plant to ensure the required standards for the degree of utilization of harmful sulfur emissions into the atmosphere. The renewability of adsorbents gives them a technological advantage, with repeated cycles of use for the purification of similar colloidal disperse systems.

Key words: adsorption, absorption, regeneration, recycling, composite absorbents, scrubber, sulfur, waste sulfur-containing process gases.

**Н.А. Исмаилова, А.П. Абдурахмонов, Ш.П. Нураллаев,
Р.М. Мадиев, З.С. Алихонова**

Шуртанский газо-химический комплекс
Ташкентский химико-технологический институт
Ташкент, Узбекистан

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЧИЩЕННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СЕРО-СОДЕРЖАЩИХ ВЫБРОСОВ

Аннотация. Для доочистки серосодержащих дымовых газовых выбросов, нами предложен метод утилизации этих газов с применением водного раствора аммония карбоната в присутствии 2% ного раствора известняка $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В разработанной процедуре этого метода описывается последовательность мероприятий, которые необходимо выполнять для успешного проведения апробации установки получения серы с целью обеспечения требуемых норм степени утилизации вредных сернистых выбросов в атмосферу. Возобновляемость адсорбентов даёт им преимущество в технологии, при многократном цикле использования для очистки подобных коллоидных дисперсных систем.

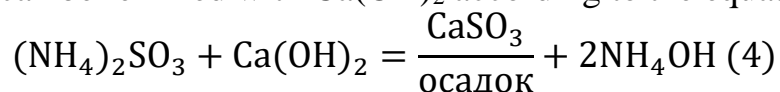
Ключевые слова: адсорбция, абсорбция, регенерация, утилизация, композиционные абсорбенты, скруббер, сера, отходящие серосодержащие технологические газы.

An analysis of foreign and domestic production practices accumulated in the field of natural gas purification shows that for the purification of sulfurous natural secondary gases, alkanol amines such as monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), triethanolamine (TEA), methyldiethanolamine (MDEA) are most often used, diisopropanolamine (DIPA), diglycolamine (DGA), composite absorbent – MDEA+DEA and others [1-4]. When replacing DEA with MDEA, it becomes possible to selectively extract H_2S and its mixtures with CO_2 in cases where complete gas purification from CO_2 is not required or the H_2S concentration in the extracted acid gases ($\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2$) must be no higher than 40%, which allows process them in Claus plants.

In recent years, large natural gas fields have been discovered in Uzbekistan (Ustyurt, Kandym, etc.), containing significant amounts of H_2S

and CO₂. In the gas processing industry of our republic, an alkaline cleaning process is used to utilize flue gases. We have proposed a new option for conducting the technological process and recycling flue gases using an aqueous solution of NaOH alkali in the presence of a 2% solution of limestone Ca(OH)₂. The use of limestone (2-5% aqueous solution) in the presence of ammonium carbonate and the resulting interaction of these reagents, such as ammonium hydroxide NH₄OH, makes it possible to replace the currently used NaOH to purify gases from SO₂ using calcium and ammonium containing reagents on an industrial scale, for example in ShGChC.

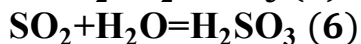
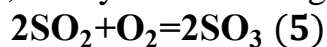
When wet scrubbing sulfur dioxide waste gases using limestone in the presence of ammonium carbonate, the resulting ammonium sulfide (NH₄)₂SO₃ can be remixed with Ca(OH)₂ according to the equation



and calcium sulfide can be treated with oxygen to produce gypsum CaSO₄·2H₂O. The NH₄OH obtained according to this scheme can be additionally sent to a scrubber for wet cleaning of sulfurous waste gases. However, for this, the concentration of the aqueous solution of NH₄OH will need to be brought to the required value, i.e. up to a concentration of 5-10%. To save financial costs on the purchase of new process equipment, it is recommended to use a 5-10% aqueous solution of NH₄OH for post-purification of waste tail sulfur dioxide gases for a sulfur production plant, instead of the 10% aqueous solution of NaOH alkali proposed in the project for a sulfur production plant.

Based on the research carried out on the proposed scheme for post-purification of waste gases from sulfur production, the main changes were made: replacement of process water with mineralized water; preparing a 5-10% aqueous solution of NH₄OH and feeding it into a wet scrubber; regulation of the temperature of the exhaust gases after the scrubber after complete evaporation by supplying demineralized water through the control valve to the upper part of the scrubber; supply of NH₄OH solution to the pump discharge line, i.e. directly, for irrigation, and not into the bottom part of the scrubber, as is currently carried out under the project; into a container intended to supply demineralized water for the preparation of a 5-10% NH₄OH solution, as well as circulating the ammonium hydroxide solution with a pump and pumping the prepared NH₄OH solution into the supply container; replacement of pumping equipment with more efficient ones; recommend installing additional equipment with a larger capacity for preparing NH₄OH solution; selection and installation of a flow meter on the supply line of a 5-10% NH₄OH solution in a wet scrubber.

A method for purifying sulfur-containing exhaust gases using an ammonium hydroxide solution is carried out by the interaction of NH_4OH reagents and sulfur dioxide, i.e. by the following chemical reaction.



Based on this interaction process, we can say that with increasing concentration of sulfur dioxide, the degree of its purification should increase to a certain value. Experiments were carried out to study the effect of SO_2 content in the gas phase on the degree of purification using a 5-10% NH_4OH solution. At the same time, the SO_2 content in the model solution varied from 0.85% to 0.26% volume. The research results are shown in Fig. 3. With a SO_2 concentration in the gas mixture of 0.85%, the degree of purification (depth) is 85-78% volume. A decrease in the SO_2 content in the exhaust tail gas leads to an increase in the degree of purification, for example, at $C_{\text{SO}_2} = 0.33\%$ and $C_{\text{SO}_2} = 0.26\%$, the degree of purification is, respectively, 95-96% and 97-99% of the volume. The reaction temperature of sulfur dioxide flue tail gases using NH_4OH solutions has a significant impact on the chemical capture process. Thus, the efficiency of binding sulfur dioxide with NH_4OH increases in the temperature range of 200-300 °C.

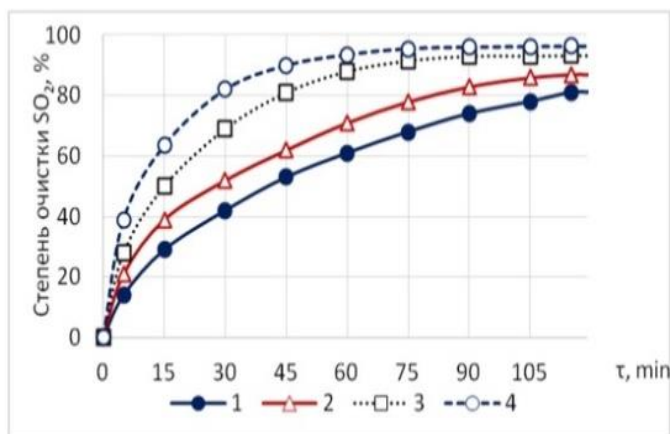


Fig.1 - The influence of the content in the gas mixture on the degree of purification using ammonium hydroxide:

$C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 5 \div 10\%$,
 $C_{\text{SO}_2} = 26 \div 85.1 -$
 $C_{\text{SO}_2} - 0,85\%; 2 -$
 $C_{\text{SO}_2} - 0,65\%; 3 -$
 $C_{\text{SO}_2} - 0,33\%; 4 -$
 $C_{\text{SO}_2} - 0,26\%$.

In the low-temperature zone (200-400 °C) the main product is $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$. In this regard, the use of the NH_4OH reagent makes it possible to purify gases from sulfur dioxide SO_2 calcium, and ammonium-containing reagents on an industrial scale.

Calcium carbonate CaCO_3 obtained by the interaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ can be recommended as a secondary raw material for the production of technical soda (Na_2CO_3). Solid waste ammonium sulfide can be partially oxidized with atmospheric oxygen to produce ammonium sulfate

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, which can be recommended as an ingredient in ammonium-containing mineral fertilizer. The reaction of tail flue gas sulfur dioxide with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ has a significant impact on the chemical capture process.

Based on the multi-component nature of exhaust gas emissions from gas processing plants, to increase the selectivity and efficiency of post-treatment and utilization of sulfur-containing substances, we have proposed a dry SO_3 separation method in combination with wet purification of such tail gases using $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ and NH_4OH at the sulfur recovery plant. For this purpose, a new adsorbent has been proposed, synthesized based on waste from the chemical industry of the republic. Adsorbents conventionally designated AK-1 and AK-2 are in solid form with a grain size of 0.3 mm. Testing of new adsorbents was carried out at the Central Factory Laboratory of ShGChC. The initial H_2S content in the natural gases tested was 0.0654 mol%. The weight of the AK-1 adsorbent was 106.41, and the AK-2 was 105.05 g. The SO_3 adsorption isotherm using AK-1 and AK-2 is shown in Fig. 2.

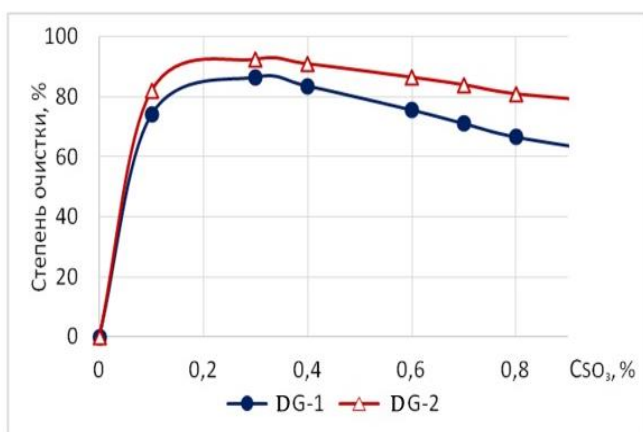


Fig.2 - Dependence of the degree of purification SO_3 (adsorption isotherm) on its concentration: 1-AK-1; 2-AK-2 (at 25°C)

When using adsorbent AK-1, the degree of purification of natural gas H_2S was 93.0% and with AK-2 - 91.0%, and in addition,

the adsorption of SO_3 from AK-1 goes up to 98.9% (0.3% C_{SO_3}) and with AK-2 to 88-89% (0.25-3.0% C_{SO_3}). The dependence between the concentrations of the adsorbed substance (mol/mol of adsorbent) on temperature is shown in Fig. 3.

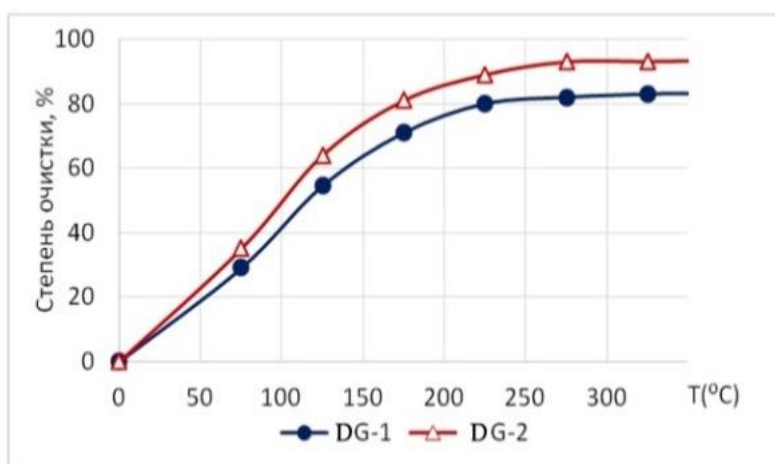


Fig.3 - The influence of temperature on the degree of purification SO_3 : $C_{SO_3} = 0,025$ mol; 1-AK-1; 2-AK-2.

With increasing adsorption temperature, the equilibrium concentration of the adsorbed substance decreases; it has also been revealed that the activity of adsorbents AK-1 and AK-2 depends on the temperature of the gas mixture being purified and the concentration of the component absorbed in it.

To effectively purify a composite absorbent solution by filtration through a sorbent, some characteristics of activated carbon, γ -alumina, silica gel, and zeolite are considered (table 1 and table 2).

Table 1 - Physical and colloidal characteristics of sorbents

Name of sorbents	P, kg/m ³	S, cm ²	V, cm ³
Activated carbon	765	560	760
Alumina, Al ₂ O ₃	1205	480	680
Silica gel Al ₂ O ₃ +SiO ₂	1800	540	700
Zeolite NaO+Al ₂ O ₃ +SiO ₃ +CaO	1456	600	750

The given adsorbents in all respects are acceptable for clarification and filtration of a composite absorbent solution from mechanical impurities.

As can be seen from the data presented, the sorbents used (activated carbon, aluminum oxide, and silica gel) showed various positive results in their absorption properties, but in terms of service life, solid sorbents will exceed the properties of activated carbon. The renewable nature of adsorbents (regeneration with hot water steam) gives them a technology advantage, with repeated cycles of use for the purification of similar colloidal disperse systems.

Table 2 -Comparative characteristics of cleaning the working solution using various adsorbents

Indicators of working solution	Saturated solution for regeneration	Regenerated 20% solution of MDEA+DEA+ additive after purification on sorbents		
		Activated carbon	Sorbent (Al ₂ O ₃)	Silica gel

Solution color	Gray green	Light yellow	Light yellow	Light yellow
Density (ρ), gr/m ³	1,092	1,045	0,040	0,034
Composition: H ₂ S, mg/l	863	38,5	21,8	16,8
CO ₂ , % mol	2,19	0,24	0,02	0,02
Hydrocarbons (C _n H _{2n+2}), %	26,8	30,0	30,8	30,7
pH	8,1	10,8	10,9	11,0
Solution viscosity, mm ² /sec.	5,1	4,4	4,1	4,0

Based on the testing of adsorbents synthesized using waste from the chemical industry of the republic, new adsorbents AK-1 and AK-2, it was established that the adsorbent, conventionally designated AK-1, can be recommended for the dry method of purification of sulfur-containing gas tail emissions.

References

1. Г.К. Зиберт, Е.П. Запорожец, И.М. Валиуллин. Подготовка и переработка углеводородных газов и конденсата. [Preparation and processing of hydrocarbon gases and condensate]. Справочное пособие, М, Недра, 2008, С. 659;
2. В.В. Николаев, Н.В. Бусыгина, И.Г. Бусыгин. Основные процессы физической и физико-химической переработки газа. [Basic processes of physical and physico-chemical gas processing]. М, Недра, 1998, С. 426
3. О.Ю. Aripdjanov, Sh.P. Nurillaev, S.M. Turobjonov. Composition adsorbents on the bases of DEA and MDEA in the presence of paraforms. Jiujiang Petroleum & Chemical Factory, №4, 2013, pp. 14-19;
4. С.М. Турабджанов, Ш.П. Нуруллаев, Ху Мань. Кинетика процессов очистки природных газов с композиционными абсорбентами [Kinetics of natural gas purification processes with composite adsorbents]. Jiujiang Petroleum & Chemical Factory, №4, 2013, pp. 20-25.

УДК 621.357:546.74

О.В. Каймович, В.В. Жилинский, Д.С. Раткевич
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ И ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Аннотация. В работе рассматривается метод очистки и окисления углеродных нанотрубок для суперконденсаторов и источников тока при помощи смеси серной и азотной кислот. Установлено, что окисление в смеси кислот повышает обратимость при циклировании в 20 % H_2SO_4 углеродных нанотрубок до 0,99.

O.V. Kaimovich, V.V. Zhyliniski, D.S. Ratkevich
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

CHEMICAL OXIDATION OF CARBON NANOTUBES FOR SUPERCAPACITORS AND CURRENT SOURCES

Abstract. The method of purification and oxidation of carbon nanotubes for supercapacitors and current sources using a mixture of sulfuric and nitric acids is considered in the paper. It was found that oxidation in a mixture of acids increases the reversibility when cycling in 20% H_2SO_4 carbon nanotubes to 0.99.

Углеродные нанотрубки (УНТ) широко используются в электронике, сорбции водорода, цензорах и катализаторах. Но суперконденсаторы должны обладать высокой объемной плотностью энергии, а материалы электродов должны быть уплотнены. УНТ обладают характеристиками превосходной электропроводности и теплопроводности, высокой химической стабильностью и большой удельной поверхностью, что является очень важным направлением исследований в области электродных материалов для суперконденсаторов. Ожидается, что это послужит основой для разработки высокоэффективных углеродных суперконденсаторов [1].

Однако УНТ и графен являются легко агломерируемыми материалами из-за их большой удельной поверхности, и потеря легкодоступной удельной поверхности приводит к снижению емкостных характеристик [2]. Кроме того, практическое использование УНТ ограничено отсутствием контролируемых методов очистки, активации и модификации УНТ [3].

Проблема заключается в организации технологически и технически возможных методов активации УНТ и оценке их эффективности [4].

Целью данной работы является изучение электрохимических, конденсаторных свойств и морфологической структуры УНТ после их химической обработки в концентрированных серной, азотной и фосфорной кислот и перекиси водорода.

В качестве исходных УНТ использовались материалы насыпной плотностью до $0,8 \text{ г/см}^3$, состоящие из аморфного углерода (не менее 59 вес. %), углеродных нановолокон диаметром 20–40 нм, длиной 1–15 мкм и многостенных углеродных нанотрубок диаметром 20–80 нм и длиной 1–10 мкм, полученные из метано-воздушной смеси в неравновесной плазме высоковольтного разряда при атмосферном давлении [5].

Для активации УНТ, удаления аморфного углерода и фрагментов катализатора использована смесь серной и азотной кислот квалификации «х.ч.» в объемном соотношении 3:1. Обработку проводили при температуре $90 \text{ }^\circ\text{C}$, продолжительностью до 2-х часов.

На рис. 1 представлены изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исходных и активированных УНТ.

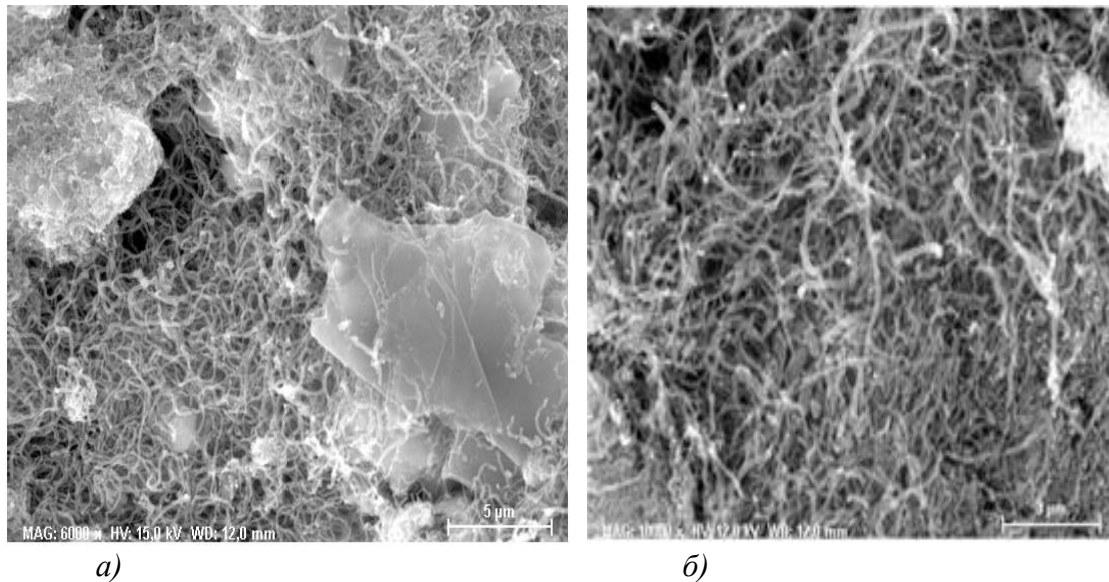


Рис. 1 - СЭМ-изображение исходных (а) и активированных (б) углеродных нанотрубок

Активация в смеси кислот приводит к удалению агломератов неструктурированного углерода.

Зарядно-разрядные и вольтамперометрические исследования проводили в трехэлектродной ячейке при помощи потециостата

AUTOLAB. Измерения проводили в среде 20 % H₂SO₄ и 6 М КОН при температуре 25 °С.

По данным кривых циклической вольтамперометрии были рассчитаны зарядно-разрядные характеристики, а также обратимость процесса заряда-разряда путем соотношения удельной емкости разряда к удельной емкости заряда. Зарядно-разрядные характеристики исходных УНТ представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Зарядно-разрядные характеристики исходных УНТ при различных скоростях развертки потенциала в 20 % H₂SO₄ и 6 М КОН

Скорость развертки потенциала v , мВ/с	Емкость заряда C_z , Кл		Емкость разряда C_p , Кл		Обратимость μ	
	20 % H ₂ SO ₄	6 М КОН	20 % H ₂ SO ₄	6 М КОН	20 % H ₂ SO ₄	6 М КОН
5	249,6	–	14,4	–	0,058	–
10	1053,0	3840,0	–	2000,0	–	0,52
28	58,0	360,0	–	168,0	–	0,46
46	96,0	125,0	–	65,0	–	0,52
64	49,3	59,5	–	24,5	–	0,41
82	30,4	42,0	–	12,0	–	0,29
100	22,4	27,8	–	8,6	–	0,31

Обратимость процесса заряда-разряда для исходных УНТ падает с увеличением скорости развертки, что связано с фарадеевским процессом накопления заряда, т.е. окислением и восстановлением метастабильных молекул водорода, который образовался в ходе циклирования. В условиях быстрой смены полярности электрода образование водорода в газовой фазе маловероятно, а процесс циклирования протекает с обратимостью 0,31 при 100 мВ/с, что указывает на окисление поверхности исходных УНТ.

Зарядно-разрядные характеристики активированных УНТ представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Зарядно-разрядные характеристики активированных УНТ при различных скоростях развертки потенциала в 20 % H₂SO₄

Скорость развертки потенциала v , мВ/с	Емкость заряда C_z , Кл	Емкость разряда C_p , Кл	Обратимость μ
10	802,7	720,0	0,99
28	142,5	114,0	0,80
46	135,0	105	0,70
64	47,3	31,5	0,60
82	28,5	23,8	0,83
100	18,8	15,0	0,80

Более того процесс заряда/разряда в щелочном электролите невозможен, что связано с формированием кислородсодержащих групп кислотного характера.

Экспериментально подтверждено, что окисление наноматериалов в присутствии серной и азотной кислот, в результате которого в материале удаляются наночастицы никеля, приводит к сдвигу баланса фарадеевской и нефарадеевской составляющих, дающего возможность стабильной обратимой работы материала при циклировании (обратимость 0,99) при сравнительно высоком уровне емкости.

Проведенные исследования показали, что разработанная технология позволяет значительно улучшить их качественные и количественные показатели, что сделало возможным использование их в суперконденсаторах и источниках тока.

Список использованных источников

1. Орлов В.Ю., Комаров А.М., Ляпина Л.А. Производство и использование технического углерода для резин. Ярославль: Изд-во «Александр Рутман», 2002. 512 с.

2. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Логос, 2006. 376 с

3. Мищенко С.В. Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение, 2008. 320 с.

4. Вигдорович В.И., Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Наноструктурированные материалы и технологии. Современное состояние, проблемы и перспективы // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2007. Т. 13. № 4. Рубрика 02. Препринт 22. 40 с

5. Дроздович В. Б., Жилинский В. В., Жданок С. А., Крауклис А. В. // Тезисы докладов Пятой российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики», С-Пб., 16-18 ноября 2009 г., С. 217-218.

ИННОВАЦИОННОЕ ПРОГРАММНОЕ СРЕДСТВО ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СОЦИАЛЬНО- ЭКОНОМИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ РЕГИОНОВ

Аннотация. Разработанное программное средство прогнозирования социально-экономического развития регионов обеспечивает оперативное получение информации для принятия эффективных решений. С применением современных методов и технологий, это высококачественное решение готово к использованию в реальных условиях. Его потенциал раскрывается в оптимизации управления регионами и повышении эффективности деятельности организаций.

A.I. Kalko

Baranovichy State University
Baranovichy, Belarus

INNOVATIVE SOFTWARE FOR FORECASTING SOCIO- ECONOMIC DEVELOPMENT OF REGIONS

Abstract. The developed software for forecasting the socio-economic development of regions ensures the prompt acquisition of information for making effective decisions. Utilizing modern methods and technologies, this high-quality solution is ready for real-world application. Its potential lies in optimizing regional management and enhancing the efficiency of organizational activities.

Информационные технологии (ИТ) представляют собой совокупность инструментов, методов и технологий, которые создают, хранят, обрабатывают и передают информацию. В современном обществе ИТ становятся неотъемлемой частью бизнеса, образования, науки и повседневной жизни [1].

Применение нейросетей в прогнозировании играет важную роль в различных областях, таких как финансы, экономика, здравоохранение, транспорт, маркетинг, наука и технологии. Эти системы предоставляют возможность предсказывать будущие события, исходы процессов и изменения в различных системах [2].

В финансовой сфере нейросети используются для прогнозирования цен на акции, курсов валют и ставок по кредитам. В здравоохранении они помогают предсказывать распространение эпидемий и вероятность заболевания пациентов определенными заболеваниями. В транспортной сфере нейросети применяются для

прогнозирования потоков транспорта и улучшения управления транспортной инфраструктурой.

Прогнозирование также имеет важное значение в маркетинге, где оно помогает предсказывать поведение потребителей и разрабатывать эффективные маркетинговые стратегии. В науке и технологиях прогнозирование нейросетей применяется для разработки новых материалов, лекарственных препаратов, электронных устройств и других продуктов, требующих предварительного анализа и определения свойств [3].

Таким образом, прогнозирование нейросетей играет ключевую роль в повышении эффективности бизнес-процессов, управлении различными системами и создании новых продуктов и технологий [4].

Данный научный проект посвящен проблеме прогнозирования индикаторов социально-экономического развития регионов. Его целью является разработка программного средства, позволяющего переобучать нейронные сети из клиентского приложения, осуществлять авторизацию пользователей, разделять пользователей по ролям, учитывать все действия пользователя с записью в базу данных, проводить прогнозирование, фиксировать данные после прогноза, строить различные графики на основе прогнозов, корректировать данные для обучения и построения графиков через взаимодействие с файлами, создавать и удалять пользователей, предоставлять три варианта прогнозирования, взаимодействовать с данными для обучения нейронной сети из пользовательского интерфейса, а также иметь возможность отката программы к исходному состоянию.

Объектом исследования является разработка программного средства для переобучения нейронных сетей, авторизации пользователей, учета их действий в базе данных, прогнозирования и фиксации данных, построения графиков, корректировки данных, создания и удаления пользователей, взаимодействия с данными для обучения и отката программы. В ходе работы были использованы методы программирования, работы с базами данных, анализа данных и машинного обучения.

Предметом исследования является создание программного средства для прогнозирования индикаторов социально-экономического развития регионов страны.

Задачей научного проекта является разработка приложения, которое позволяет прогнозировать ожидаемый доход по входящим данным: ИОК, ВВП, ФЗП и общие инвестиции.

Для прогнозирования пользователь должен выбрать один из трёх типов расчёта, сделать выбор можно в выпадающем меню «Тип

расчёта», после выбора сгенерируются строки для ввода данных, строки отличаются в зависимости от выбранного типа расчёта, а также каждая из них содержит пояснительную информацию о том какие данные должны быть введены в нее. Все данные после прогноза будут выведены пользователю в поле «Информация». Примеры прогнозирования и выбора типов расчётов показаны на рис. 1-2.

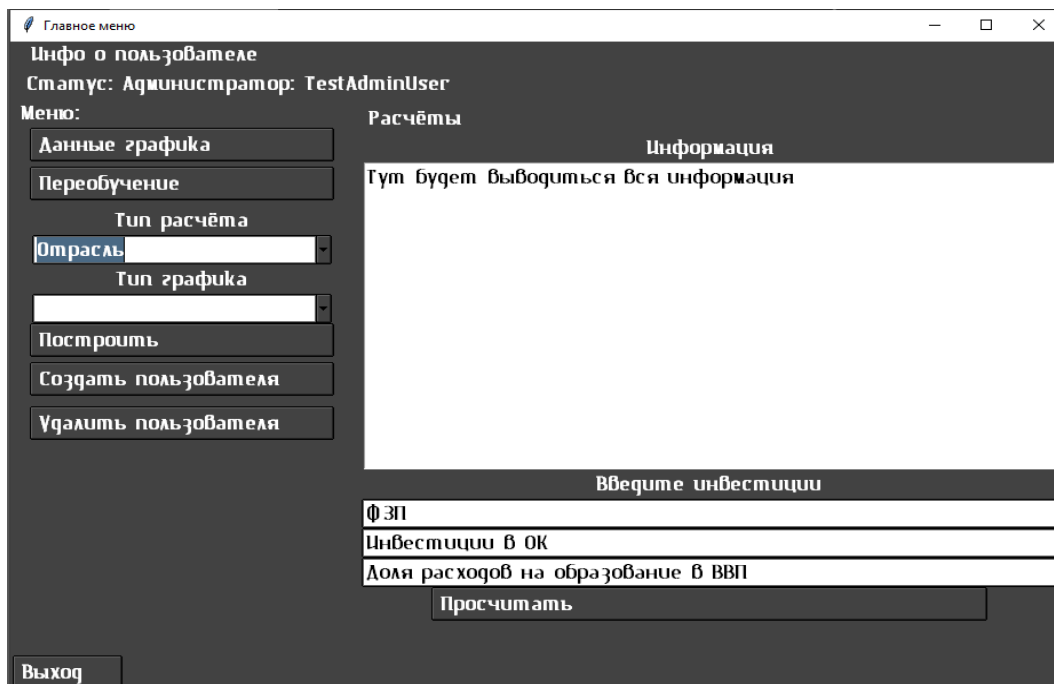


Рис. 1 - Выбор типа расчёта «Отрасль»

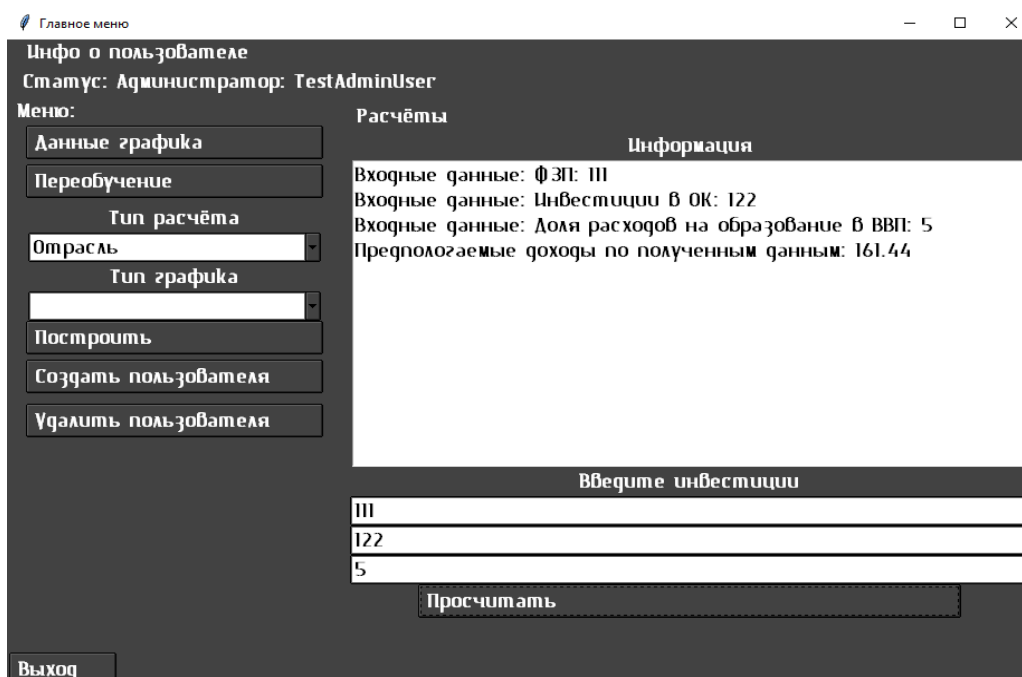


Рис. 2 - Прогноз с типом расчёта «Отрасль»

После прогноза все данные фиксируются для построения графика, сам график можно построить после выбора типа графика из выпадающего меню «Тип графика» и нажатия на кнопку «Построить», имеется возможность построить три типа графика: точечный, линейный и гистограмма. Построение графиков показано на рис. 3, 4.

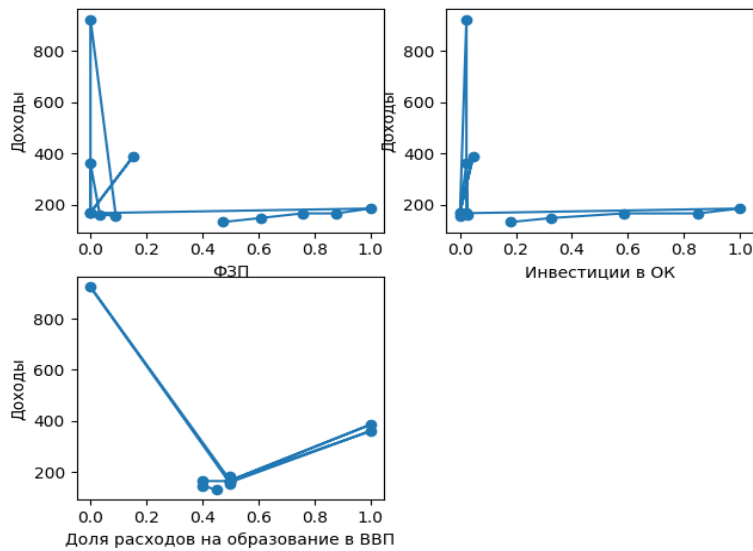


Рис. 3 - Построение линейного графика с типом расчёта «Отрасль»

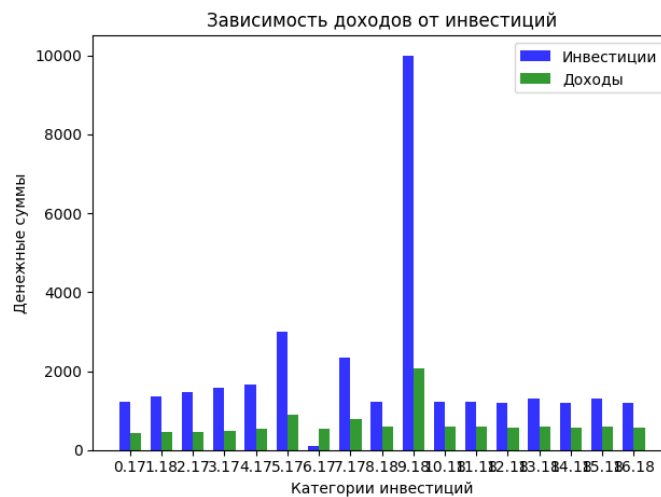


Рис. 4 - Построение гистограммы с типом расчёта «Организация»

Разработанное программное решение для прогнозирования индикаторов социально-экономического развития регионов предоставляет возможность организациям и государству оперативно получать информацию о текущей социально-экономической

обстановке, что способствует принятию эффективных решений на основе прогнозных данных. Этот инструмент способствует повышению эффективности деятельности организаций и оптимизации управления регионами на уровне государства.

Применение современных методов и технологий в процессе разработки программного комплекса обеспечило создание высококачественного продукта, который функционирует стабильно и готов к использованию в реальных условиях.

Таким образом, создание программного комплекса для прогнозирования индикаторов социально-экономического развития регионов обладает значительным потенциалом и может найти применение в различных областях, связанных с анализом и предсказанием социально-экономических показателей.

Список использованных источников

1. Новикова, В. С. Перспективы развития государственного управления в контексте информационных технологий / В. С. Новикова // Дневник науки. – 2019. – № 3(27). – С. 73.

2. Калько, А. И. Использование промптов как будущая профессия в сферах жизнедеятельности человека и инклюзивного образования / А. И. Калько // Социально-педагогическая поддержка лиц с ограниченными возможностями здоровья: теория и практика : Сборник статей по материалам VII Международной научно-практической конференции, Ялта, 25–27 мая 2023 года / Под научной редакцией Ю.В. Богинской. – Симферополь: Общество с ограниченной ответственностью «Издательство Типография «Ариал», 2023. – С. 179-182.

3. Калько, А. И. Бизнес-аналитика: ключ к структурированию данных и развитию малого и среднего бизнеса / А. И. Калько // Материалы докладов 56-й Международной научно-технической конференции преподавателей и студентов : В ДВУХ ТОМАХ, Витебск, 19 апреля 2023 года. Том 1. – Витебск: Витебский государственный технологический университет, 2023. – С. 302-303.

4. Люцко, П. П. Система обнаружения алкогольного опьянения / П. П. Люцко, Е. Г. Шапович, А. И. Калько. // Наука – практике: материалы IV Междунар. науч.-практ. конф., Барановичи, 19 мая 2023 г. : в 2 ч. / М-во образования Респ. Беларусь, Баранович. гос. ун-т, редкол.: В. В. Климук (гл. ред.) [др.]. — Барановичи: БарГУ, 2023. — Ч. 1. — С. 218–220.

УДК 621.793.14

А.В. Феоктистов¹, А.А. Каменев^{1,2}, П.Н. Дегтяренко², В.Н. Чепиков²

¹ООО КТМ

²ООО С-инновации

Москва, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛОТНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ НА СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ВТСП ПРОВОДНИКА СОСТАВА $YBa_2Cu_3O_7$

***Аннотация.** Работа посвящена изготовлению керамических мишеней состава высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_7$ для лазерного распыления и исследованию влияния свойств и характеристик мишени на свойства полученных лент сверхпроводников. Показано, что увеличение толщины плёнки из ВТСП приводит к увеличению критического тока, при неизменности фазового состава мишени и плёнки.*

A.V. Feoktistov¹, A.A. Kamenev^{1,2}, P.N. Degtyarenko², V.N. Chepikov²

¹llc KTM

²llc S-innovations

Moscow, Russia

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE DENSITY OF CERAMIC TARGETS ON THE SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF THE $YBa_2Cu_3O_7$ HTSC CONDUCTOR

***Abstract.** We study of the influence of the properties and characteristics of the ceramic target on the structure and properties of the resulting superconductor films. We produce $YBa_2Cu_3O_7$ ceramic targets of different density for deposition of HTSC layer. It was shown that the thickness increase of the HTSC film leads to an increase in the critical current, while the phase composition of the target and film remains unchanged*

Введение

С момента открытия высокотемпературных сверхпроводников был проведен ряд исследований объемных и тонкопленочных форм сверхпроводников. В частности, большое внимание уделяется высокотемпературным сверхпроводящим тонким пленкам из-за их применимости и осуществимости. Из различных методов осаждения тонких пленок импульсное лазерное осаждение (PLD) широко используется для производства металлических, керамических, сегнетоэлектрических и оптических тонких пленок, а также сверхпроводящих тонких пленок [1]. благодаря своей простоте и универсальности. Основными параметрами осаждения PLD являются плотность энергии лазера (импульса), температура подложки и

давление кислорода [2]. Влияние этих переменных на осажденные пленки широко изучалось. Однако влияние мишени, из которой получают тонкие пленки, редко исследовалось. PLD тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) обычно использует твердотельную спеченную мишень. Как правило, спеченная мишень имеет зернистую микроструктуру, что приводит к очень шероховатой и пористой поверхности. Также при повторном лазерном воздействии на поверхность мишени становится шероховатой, что ухудшает микроструктуру и свойства получаемых пленок [2]. Известно, что качество поверхности мишени, такое как гладкость поверхности, однородность состава и наличие дефектов, влияет на однородность и качество паров, выбрасываемых из мишени [3-5]. Следовательно, ожидается, что улучшенная микроструктура мишени приведет к лучшим свойствам и улучшенной микроструктуре осажденных пленок. Целью данной статьи является исследование влияния характеристик мишени на тонкие пленки YBCO, нанесенные с помощью PLD. С каждой мишени наносились тонкие пленки. Затем исследовали микроструктуры пленок и мишеней, измеряли сверхпроводящие свойства пленок и анализировали влияние мишени на пленки.

Методика эксперимента

В настоящем исследовании мы использовали метод твердофазного спекания. Процедура изготовления следующая: смешение, синтез, дробление, помол, приготовление пресс-порошка, прессование, сушки и обжиг. В качестве исходного сырья использовались порошки Y_2O_3 , BaCO_3 и CuO чистотой 99.95%. Порошки взвешивались в стехиометрическом соотношении, перемешивали в V-образном смесителе в течение 6 ч, затем прокаливали при температуре 910°C в течение 25 ч. Полученный спёк дробили в роторно-вихревой мельнице в течение 10 минут. После дробления порошок измельчали в течение 24 ч в шаровой мельнице при соотношении материал: мелющие тела = 1:2. Полученный порошок увлажнялся связкой на основе поливинилового спирта в количестве 4 мас. % сверх 100%. Образцы формы диска размером 200мм x 10мм прессовались при давлении прессования 50 МПа. Полученные образцы обжигались при температуре 900°C , 905°C и 910° . Условия осаждения тонких пленок были следующими. Использовались лазер Lear 300 Coherent длина волны 308 нм и подложки из Хастеллоя С-276. Во время осаждения температура подложки поддерживалась на уровне $725\text{-}765^\circ\text{C}$, а давление составляло ~ 60 Па. Мишени, изготовленные в различных условиях, имеют разную микроструктуру и будут по-разному взаимодействовать с падающим лазерным лучом. После

осаждения пленки покрывали серебром, после чего отжигали в атмосфере кислорода 10 часов при 300 С, остывание с печью. Толщина мишеней определялась с помощью микрометра. Исследование фаз мишеней совершалось с помощью рентгеновского дифрактометра RiGaku Smart Lab, в диапазоне 2 θ 10-90 градусов. Фазы и ориентации пленок также были проанализированы с использованием XRD и анализа кривой качания пиков (005) Морфологию поверхности мишеней и пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Evo 50.

Для измерения токонесущей способности выращенных пленок, предварительно покрытых тонким слоем серебра при помощи магнетронного распыления, использовалась установка бесконтактного измерения критического тока по длине. Пленки, намотанные на катушку, устанавливались в установку, позволяющую измерять критический ток по длине (Theva Ts). Перемотка ленты осуществляется через емкость с жидким азотом, в которой установлен магнит. Лента намагничивается полем порядка 47 мТл. Отклик пленок на внешнее магнитное поле регистрируется при помощи датчиков Холла. В результате получали распределение критического тока по длине. Далее каждая из пленок калибровалась, используя четыре контактную методику. Для этого используются участки длиной до 1м вначале и конце ленты. Лента закрепляется между двумя токовыми контактами и опускается в жидкий азот. Затем проводится развертка тока при помощи источника Sorensen 1200/10 и при помощи потенциальных контактов, подключенных к нановольметру Keithley снимается напряжение с ленты. В результате получается вольт-амперная характеристика. Используя критерий 1 мкВ/см определяется значение критического тока. По полученным значения критического тока проводится перекалибровка изначальных кривых.

Результаты и их обсуждение.

На рис. 1 представлена микроструктура порошка YBa₂Cu₃O₇ после дробления и помола. Данный порошок характеризуется неизометрической формой частиц с размерами от 2 до 20 мкм.

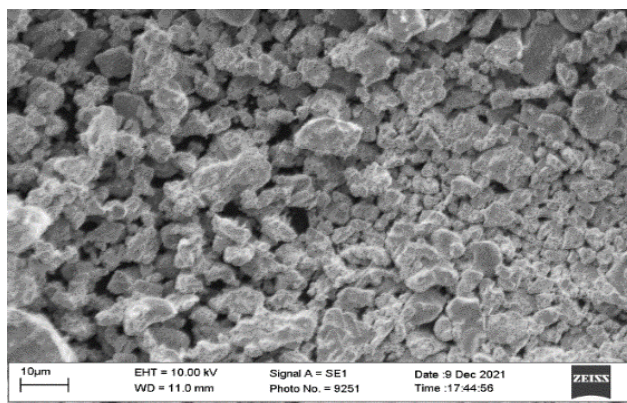


Рис. 1 - Микроструктура порошка $YBa_2Cu_3O_7$ полученного после помола при увеличении $\times 500$.

Фазовый состав по Ритвельду полученных мишеней представлен в таблице 1. Полученные данные свидетельствуют об отсутствии влияния температуры обжига на фазовый состав мишеней. Фазовый состав мишеней представлен фазами Y-123, Y-211, CuO и остатками карбоната бария.

Таблица 1 - Фазовый состав полученных мишеней

	wt. %				
	123	Y-	Y-	CuO	BaCO ₃
YBCO900	86,6	7,7	4,9	0,8	
±	1,5	0,3	0,3	0,4	
YBCO905	87,1	7,9	4,8	0,2	
±	1,3	0,3	0,3	0,2	
YBCO910	86,5	9,7	3,9	0,0	
±	1,1	0,3	0,3	0,0	

В таблице 2 указана плотность полученных мишеней. Увеличение температуры обжига от 900 до 910 °C приводит к увеличению плотности образцов за счёт ускорения процессов спекания при повышении температуры.

Таблица 2. Плотность полученных мишеней

Образец	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	Толщина плёнки, нм
YBCO900	2,95	2033
YBCO905	3,07	2149
YBCO910	3,27	2375

В таблице 2 указаны толщины полученных лент. Из полученных данных следует, что увеличение плотности мишени позволяет получать ленты большей толщины в исследуемом интервале плотностей мишеней $YBa_2Cu_3O_7$. Увеличение толщины ВТСП слоя может быть связано с увеличением количества испаряемых частиц в «пятне» лазера, при том, что увеличение плотности не приводит к

качественным изменениям структуры (изменению размера зерна, формированию монолитных структур и пр.).

На рис. 2 представлена микроструктура полученных мишеней. В исследуемом интервале температуры обжига различия в исследуемых образцах не идентифицируются. Для всех исследуемых образцов наблюдается припекание частиц. Для всех образцов наблюдается микроструктура, состоящая из кристаллов близкой неизометричной формы. Пористость представлена межкристаллическими порами размером до 10 мкм.

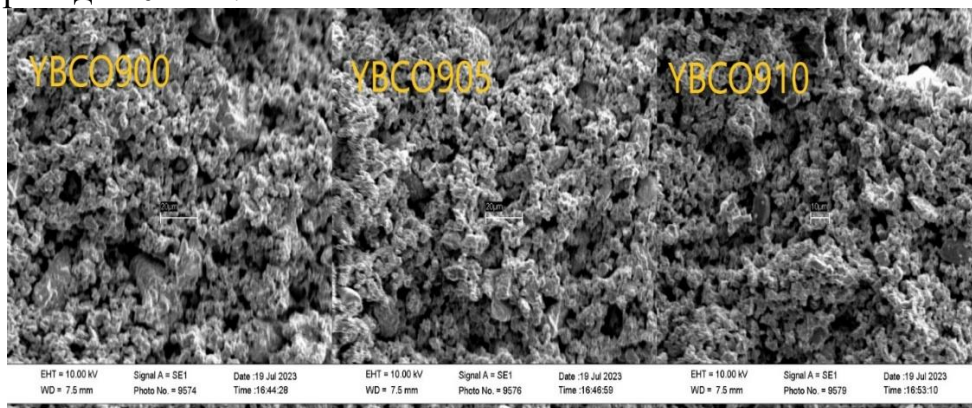


Рис. 2 - Микроструктура мишеней YBCO при увеличении x500

На рис. 3 приведены значения критического тока полученных лент ВТСП. Для мишени YBCO900 значения критического тока составляют 283 ± 6 А, для мишени YBCO905 - 353 ± 9 А, для мишени YBCO910 - 422 ± 4 А. С увеличением толщины ленты сверхпроводника повышается значения критического тока.

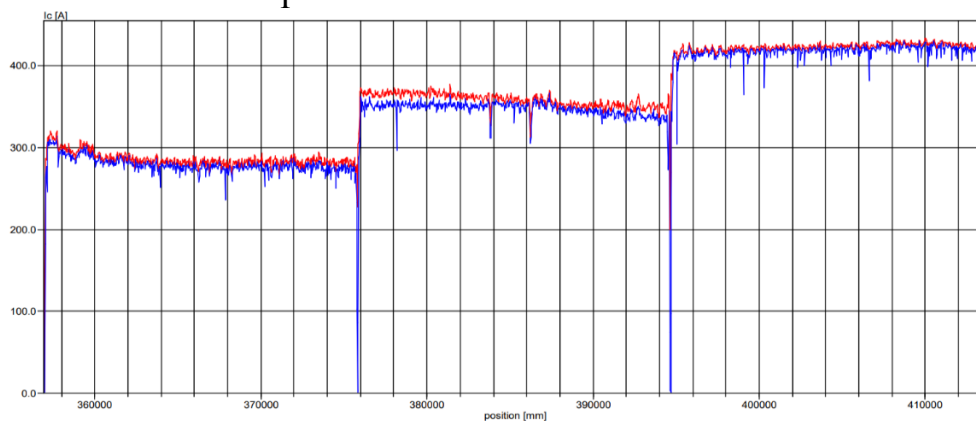


Рис. 3 - Значения критического тока для образцов YBCO900, YBCO905 и YBCO910

Заключение

В настоящей работе были получены мишени состава $YBa_2Cu_3O_7$ при различных температурах обжига - 900°C , 905°C и 910°C . Установлено, что в исследуемом интервале температур обжига не изменяется фазовый состав полученных мишеней. Увеличение

температуры обжига приводит к увеличению плотности полученных мишеней вплоть до $3,27 \text{ г/см}^3$. Изменение плотности мишеней $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в указанном интервале плотностей приводит к увеличению толщины ВТСП при импульсном лазерном осаждении. Увеличение толщины ВТСП позволяет достигать больших значений сверхпроводимости, и составляет для ленты, полученной из мишени YBCO910 - $422 \pm 4 \text{ А}$.

Список использованных источников

1. Singh R. K., Kumar D. Pulsed laser deposition and characterization of high-Tc $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconducting thin films //Materials Science and Engineering: R: Reports. – 1998. – Т. 22. – №. 4. – С. 113-185.
2. O'Brien T. P. et al. The effect of laser fluence on the ablation and deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ //Materials Science and Engineering: B. – 1992. – Т. 13. – №. 1. – С. 9-13.
3. Low B. L. et al. Substrate temperature dependence of the texture quality in YBCO thin films fabricated by on-axis pulsed-laser ablation //Superconductor Science and Technology. – 1997. – Т. 10. – №. 1. – С. 41.
4. Hase T. et al. Partial oxygen pressure effects on the morphology of Y-Ba-Cu-O thin films in laser deposition process //Journal of applied physics. – 1990. – Т. 68. – №. 1. – С. 374-376.
5. Jeong Y. S. et al. Surface modification of laser ablated YBCO target //Applied surface science. – 1997. – Т. 109. – С. 424-427.

УДК 621.793.14

А.А. Каменев П.Н. Дегтяренко
ООО С-Инновации, Москва, Россия

ВЫСОКИЕ ЗНАЧЕНИЯ ПЛОТНОСТИ КРИТИЧЕСКОГО ТОКА И СИЛЬНЫЙ ПИННИНГ В ДЛИННОМЕРНЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЛЕНТАХ 2-ГО ПОКОЛЕНИЯ

Аннотация. Работа посвящена производству сверхпроводящих лент второго поколения. Описаны технологические возможности компании по производству сверхпроводников.

HIGH VALUES OF CRITICAL CURRENT DENSITY AND STRONG PINNING IN LONG-LENGTH HIGH-TEMPERATURE 2- G SUPERCONDUCTORS TAPES

Abstract. The work is devoted to the production of 2-G superconducting tape. The technological capabilities of the company for the production of superconductors are described.

В последние годы спрос со стороны частных компаний, разрабатывающих сверхпроводящие магнитные системы для установок термоядерного синтеза, привел к необходимости увеличения производства высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) лент 2-го поколения более чем в десять раз [1]. Компания «С-инновации» стала лидером в производстве ВТСП лент второго поколения, предлагая высокопроизводительный и надежный продукт на основе YBCO (рис. 1).

Пиннинг вихревой структуры при низких температурах в сильном магнитном поле в ВТСП лентах обусловлен присутствием в матрице YBCO случайно распределенных наночастиц Y_2O_3 . Эпитаксиальные наночастицы Y_2O_3 являются полукогерентными по отношению к матрице YBCO и порождают множество точечных дефектов, таких как дислокации несоответствия, нанодеформация и, возможно, локальная кислородная нестехиометрия, которые, как полагают, являются эффективными центрами пиннинга для вихрей Абрикосова.

Использование Y_2O_3 для улучшения пиннинга отличается от существующих подходов в создании лент, в котором традиционно используют способ создания искусственных центров пиннинга (ИЦП) в REBCO на основе $BaZrO_3$ (BZO) [2]. В дополнение к общей сложности подхода, ИЦП также являются сложными наноструктурами, так как имеют тенденцию к самоорганизации в нанокolonны, предпочтительно ориентированные вдоль направления c -оси YBCO, что приводит и к изменению анизотропии. В результате, лента с ИЦП представляет собой серьезную проблему в производстве, требующем чрезвычайно строгого контроля процесса и сужения диапазона оптимальных параметров обработки, поскольку даже незначительные отклонения состава и/или условий роста могут привести к резким изменениям наночастиц в ВТСП пленке.

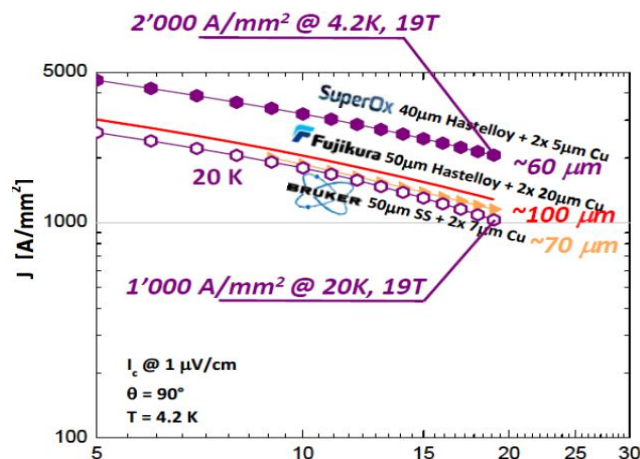


Рис. 1 -Полевая зависимость критической плотности тока при температурах 20 и 4,2К промышленных ВТСП лент 2-го поколения разных производителей [3].

Отсутствие дополнительных усложнений в слое ВТСП в виде дополнительных химических соединений и организации центров пиннинга на наноструктурном уровне позволило организовать надежное крупносерийное производство ВТСП-лент на основе YBCO со случайно распределёнными наночастицами Y_2O_3 , что обеспечило лидерство компании «С-инновации» [4]. В докладе представлены примеры реальных производственных характеристик лент, с очень высокими характеристиками инженерной плотности тока – более 750 A/mm^2 при 20 К в магнитном поле 20 Тл по сравнению с другими производителями. После успешного завершения недавнего расширения производства, нынешняя мощность компании составляет более 700 км ВТСП лент 2-го поколения шириной 12 мм в год

Список использованных источников

1. Y Zhai *et al*, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., **1241**, 012023 (2022)
2. V. Chepikov *et al*, Supercond. Sci Technol., **30**, 124001 (2017)
3. C. Senatore *et al*. In abstract book: EUCAS-2019, September 1-5.
4. A. Molodyk *et al*, Sci. Rep, **11**, 2084 (2021)

УДК 620.197

**А.Л. Желудкевич¹, С.А. Карпушенков^{1,2}, Л.С. Карпушенкова^{1,2},
А.В. Коновалова¹, О.В. Игнатенко¹**

¹ «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»

² Белорусский государственный университет
Минск, Беларусь

УВЕЛИЧЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ МАГНИЯ AZ31 ЧАСТИЦАМИ h-BN

Аннотация. В данной работе для получения покрытий с большей износостойкостью в условиях плазменно-электролитического оксидирования на поверхности магниевого сплава AZ31 использовали водно-щелочной фосфатный электролит с добавкой порошка частиц гексагонального нитрида бора (h-BN).

**A.L. Zhaludkevich¹, S.A. Karpushenkov^{1,2}, L.S. Karpushenkava^{1,2},
A.V. Kanavalava¹, O.V. Ignatenko¹**

¹ SSPA "Scientific and practical materials research center of National
academy of Science of Belarus

² Belarusian State University
Minsk, Belarus

INCREASING WEAR RESISTANCE OF COMPOSITE COATINGS ON AZ31 MAGNESIUM ALLOY WITH h-BN PARTICLES

Abstract. In this work, to obtain coatings with greater wear resistance under plasma electrolytic oxidation conditions on the surface of the AZ31 magnesium alloy, an aqueous-alkaline phosphate electrolyte with the addition of hexagonal boron nitride (h-BN) particle powder was used.

Интерес к магниевым сплавам, благодаря их низкой плотности, высокой электропроводности, нетоксичности, удельной жесткости и хорошим литейным свойствам определяет их использование в качестве перспективных материалов в медицине, автомобилестроении, аэрокосмических и других приложениях [1]. В промышленности хорошо зарекомендовали себя сплавы магния с цинком (AZ), которые обладают высокой пластичностью и хорошей прочностью, но основным их недостатком является низкая износостойкость и подверженность коррозионному разрушению [2]. Метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), применяемый для формирования оксидно-композитных покрытий на поверхности легких металлов и их сплавов (Al, Mg и др.) является относительно новым и

очень перспективным, так как процесс оксидирования осуществляется в водных экологически безопасных растворах электролитов на основе фосфатов, силикатов и алюминатов [3]. Во время проведения ПЭО процесса при высоких напряжениях оксидирования (300-600 В) создаются условия возникновения кратковременных искровых микроарядов с высокой температурой внутри. Последнее приводит к формированию на поверхности обрабатываемого сплава пористых композитных покрытий, содержащих высокотемпературные оксидные фазы из элементов оксидируемого сплава и компонентов электролита, даже если они находятся в растворе в виде твердых частиц [1,2]. Использование *in situ* в электролитах твердых нано- или микро-частиц разного типа, таких как порошки TiN, Si₃N₄, Al₂O₃ и др. приводит к их внедрению в структуру покрытия во время ПЭО обработки, что влияет на морфологию, пористость и износостойкость формируемого композитного покрытия [2,3]. Одной из таких перспективных добавок является порошок гексагонального нитрида бора (h-BN) [4].

Целью данной работы являлось исследование влияния добавки частиц гексагонального нитрида бора (h-BN) на морфологию, состав и износостойкость композитных покрытий, полученных в водно-щелочном фосфатном электролите в условиях плазменно-электролитической обработки магниевого сплава AZ31.

Образцы магниевого сплава AZ31 размером 30x20x1.5 мм перед оксидированием механически зачищали от загрязнений и естественной оксидной пленки шлифовальной бумагой (зернистостью от 500 до 2500), протирали этиловым спиртом и сушили на воздухе. В качестве катода использовали стальную пластину. ПЭО обработку проводили с использованием источника постоянного тока в стеклянной ячейке объемом 1 л в водном электролите (рис. 1а), содержащем 2 г/л КОН и 10 г/л Na₃PO₄ с добавлением 20 г/л нанокристаллического порошка h-BN. Время оксидирования варьировали от 1 до 20 мин при установленном максимальном напряжении оксидирования 550 В и плотности тока 50 мА/см². Соотношение времени импульсов протекающего тока (включено/выключено, мс) составляло t_{on}:t_{off} = 1:9.

Из рис. 1б видно, что после 3-х минут ПЭО обработки, когда на поверхности обрабатываемого сплава наблюдаются микроаряды малого и большого размера, но микродугои еще не появляются [3] в случае электролита с добавкой частиц h-BN происходит замедление роста толщины покрытия. Последнее обусловлено наличием инкорпорированных в формируемом композитном покрытии частиц h-BN, которые проявляют диэлектрические свойства и заполняют поры формируемого оксидного покрытия (рис. 1в,г).

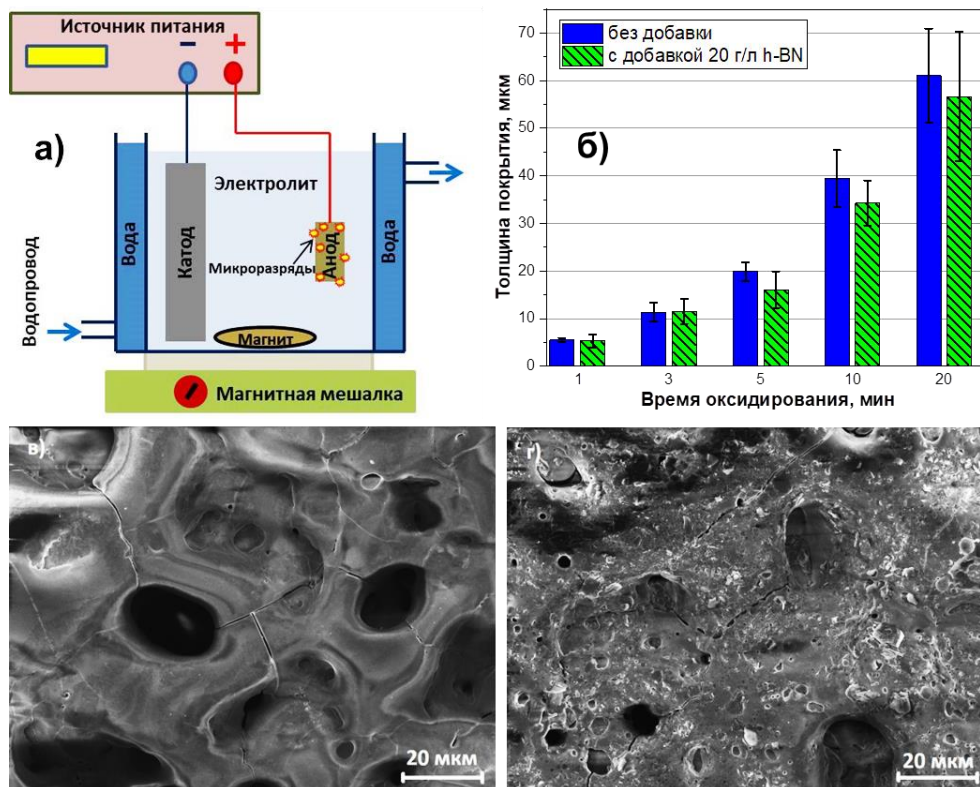


Рис. 1 - Схема установки для ПЭО обработки (а); зависимость изменения толщины покрытия (б) от времени оксидирования; морфология поверхности ПЭО-покрытий, полученных в течение 10 мин без (в) и с добавкой h-BN (г).

Согласно литературным данным [2], инкорпорирование частиц h-BN в структуру композитного покрытия происходит по инертному механизму, когда частицы h-BN, прилипшие к поверхности, постепенно обволакиваются формируемым оксидно-фосфатным слоем. Рентгенофазовый анализ покрытий сформированных в базовом электролите и электролите с добавкой h-BN в обоих случаях показал типичный фазовый состав из кристаллических структур MgO и $Mg_3(PO_4)_2$. Из-за малого размера частиц h-BN и их инертного внедрения в пористую структуру ПЭО слоя они не обнаруживаются в виде кристаллических фаз и являются рентгеноаморфными.

На рис. 2 приведены поперечные сечения композитных покрытий, полученных после 10 мин ПЭО-обработки в стандартном электролите и с добавлением частиц h-BN. Микрофотографии для обоих условий синтеза показывают, что покрытия по толщине можно разделить на две области, состоящие из основного покрытия и граничащего с металлической подложкой плотного барьерного слоя толщиной около 1–2 мкм. В структуре основного покрытия в обоих случаях наблюдаются характерные горизонтальные и сферические

поры и каналы, оставшиеся в местах последних пробоев искровых разрядов. Толщина покрытий неравномерна, что обусловлено механизмом проведения ПЭО процесса путем последовательного возникновения микроарядов с последующим оплавлением продуктов после их затухания.

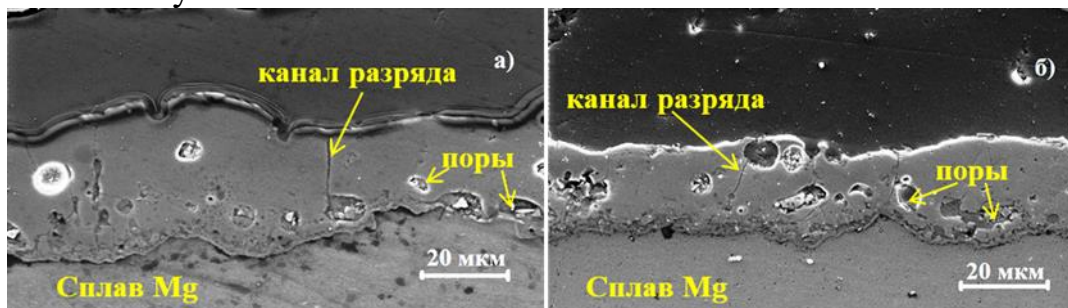


Рис. 2 - Микрофотографии поперечных сечений ПЭО покрытий, полученных в базовом электролите (а) и в электролите с добавкой 20 г/л h-BN в течение 10 мин.

Согласно данным энергодисперсионного анализа, все полученные покрытия содержат элементы сплава и компонентов электролита: Mg, Al, O, P, Si, K и Na. О содержании в покрытиях частиц h-BN можно судить по наличию азота. Так, в покрытиях, полученных в электролите без добавки частиц, фоновое содержание азота не превышает 2 масс. %, а в покрытиях, полученных в электролите с добавкой частиц h-BN, содержание азота составляло от 6 (5 мин оксидирования) до 10 масс. % (20 мин оксидирования). При этом для покрытий, сформированных в течение 1 мин ПЭО обработки, содержание азота в покрытиях, как в базовом электролите, так и электролите без добавки, практически не отличалось, так как мелкие микроаряды не способствуют внедрению частиц h-BN.

В данной работе проведено сравнительное исследование износостойкости полученных покрытий при истирании стальным шариком с целью определения максимальной нагрузки, необходимой для их истирания до поверхности магниевого сплава (таблица). Испытание магниевого сплава без ПЭО покрытия показало, что стальной шарик начинает интенсивно истирать поверхность даже при минимальной нагрузке в 1 Н и образуется глубокая колея трека.

В таблице приведены данные износостойкости ПЭО покрытий, полученных в базовом электролите без и с добавкой частиц h-BN. При всех временах оксидирования расчетные значения скорости износа партнера статического трения W_k для ПЭО покрытий с добавкой h-BN меньше, чем для покрытий без частиц h-BN. Также на лучшую износостойкость указывают и значения коэффициента трения, которые значительно больше для ПЭО покрытий с добавкой h-BN.

Таблица -Параметры испытания на износ при максимальных нагрузках для ПЭО покрытий на магниевом сплаве AZ31, полученных с добавкой h-BN и в базовом электролите в течение 5, 10 и 20 мин ПЭО обработки

Образец	Время ПЭО обработки, мин	Нагрузка, Н	Средний диаметр истирания шара, мкм	Средняя ширина трека истирания, мкм	Значение коэффициента истирания (f)			Скорость износа партнера статического трения W_k , $\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$
					мин	макс	среднее	
ПЭО	5	6	1007,2	1098,1	0,250	0,669	0,331	2,3589e-04
ПЭО+hBN	5	6	856,7	945,6	0,247	0,617	0,498	1,2341e-04
ПЭО	10	7	1237,0	1085,4	0,124	0,715	0,407	4,6253e-04
ПЭО+hBN	10	7	989,3	925,2	0,293	0,631	0,506	1,8806e-04
ПЭО	20	9	1275,0	1115,4	0,109	0,680	0,398	3,6582e-04
ПЭО+hBN	20	9	827,0	809,1	0,267	0,633	0,549	1,2889e-04

Таким образом, можно утверждать, что с увеличением времени ПЭО обработки износостойкость покрытий увеличивается, что подтверждается необходимостью приложения более высокой нагрузки (6 Н для 5 мин, 7 Н для 10 мин и 9 Н для 20 мин ПЭО обработки) для истирания покрытия с частицами h-BN. Изменения коэффициента трения показывают, что ПЭО покрытия, полученные в базовом электролите при таких же нагрузках разрушались уже 1-2 мин. Испытания покрытий на износостойкость показало, что инкорпорированные частицы h-BN позволяют значительно увеличить износостойкость как магниевое сплава так и ПЭО покрытий, полученных на поверхности сплава в базовом электролите.

***Благодарность.** Работа выполнена в рамках задания ГПНИ на 2021-2025 годы «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограммы «Наноструктурные материалы, нанотехнологии, нанотехника («Наноструктура»)), задания 2.4.2 «Исследование процессов формирования и характеристик покрытий, полученных методом плазменно-электролитического оксидирования с наноструктурами».*

Список использованных источников

1. Buling A., Zerrer J. Surface and Coating Technology. 2019. Vol. 369. P.142 – 155.
2. Molaei M., Babaei K., Fattah-alhosseini A. Journal of Magnesium and Alloys. 2021. Vol. 9. P.1164 – 1186.
3. Lu X., Blawert C., Scharnagl N., Kainer K. U. Journal of Magnesium and Alloys. 2013. Vol. 1. № 4. P.267 – 274.
4. Sun X., Zhang J., Pan W., Wang W., Tang C. Ceramics International. 2023. Vol. 49. P. 24 – 39.

УДК 665.7.038.5

А.В. Якубель, А.А. Касач, Я.А. Липинг
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ КАРБИДО-АММИАЧНОЙ СМЕСИ

Аннотация. Методами электрохимической линейной вольтамперометрии и гравиметрии установлено, что полиэтиленполиамин не оказывает ингибирующего действия на процессы коррозии углеродистой стали ст3 в карбидо-аммиачной смеси (КАС). Балл коррозионной стойкости стали равен 6. Это означает, что углеродистая сталь в присутствии указанного выше ингибитора относится к пониженно-стойким.

A.V. Yakubel, A.A. Kasach, Y.A. Liping
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

INHIBITORY PROTECTION OF CARBON STEEL IN SOLUTIONS OF CARBIDE-AMMONIUM MIXTURE

Abstract. Using electrochemical linear voltammetry and gravimetry methods, it was established that polyethylene polyamine does not have an inhibitory effect on the control processes of St3 carbon steel in an ammonium carbide mixture (AMM). The spherical corrosion resistance of steel is 6. This means that the carbon steel in the inhibitor described above is classified as low-resistant.

В настоящее время на территории Республики Беларусь в качестве жидкого высокоэффективного минерального удобрения производится и используется карбамидно-аммиачная смесь (КАС). Главным недостатком КАС является ее высокая коррозионная активность по отношению к углеродистым конструкционным сталям, используемых для изготовления резервуаров для хранения и транспортировки жидких удобрений. Чрезмерная коррозия сталей в КАС может способствовать нарушению целостности резервуаров для ее хранения, что в свою очередь наносит технологический, экономический и экологический ущерб. Одним из наиболее эффективных методов противокоррозионной защиты сталей является использование ингибиторов коррозии, приводящих к торможению самопроизвольных электрохимических процессов в коррозионных средах, и как следствие изменению механических свойств металлических конструкционных материалов в процессе их эксплуатации. В настоящее время отсутствуют систематизированные

исследования непосредственно механизмов и кинетических особенностей коррозии сталей в КАС, а также изучения ингибирующего действия экологически безопасных веществ, пригодных для введения в состав удобрения.

Целью исследования являлась поиск высокоэффективных и нетоксичных ингибиторов коррозии углеродистых сталей в растворах карбамидо-аммиачной смеси.

Оценена возможность использования адипиновой кислоты в качестве ингибитора. На рис. 1 представлена динамика изменения весового показателя коррозии стали Ст3 в карбидо-аммиачной смеси с добавками адипиновой кислоты. После 200 ч коррозионных испытаний в среде, не содержащей ингибитора, наблюдается резкое уменьшение значений весового показателя коррозии. После 800 ч испытаний весовой показатель коррозии стали Ст3 в карбидо-аммиачной смеси практически не изменяется. Данный ход зависимости обусловлен образованием на поверхности стали слоя продуктов коррозии, ограничивающий контакт металла с коррозионной средой. При введении адипиновой кислоты в количестве от 10^{-4} до 10^{-2} г/дм³ наблюдается существенное уменьшение скорости коррозии стали Ст3. В присутствии адипиновой кислоты в количестве 10^{-2} г/дм³ после 1008 ч экспозиции весовой показатель коррозии используемой стали уменьшается практически в 9 раз.

Среднее значение показателя защитного эффекта адипиновой кислоты составляет 88,83 %. Балл коррозионной стойкости стали в присутствии добавки адипиновой кислоты в карбидо-аммиачной смеси равен 2. Это означает, что углеродистая сталь в присутствии указанного выше ингибитора относится к группе весьма стойких.

Установлен защитный эффект молибдата натрия в растворе карбидо-аммиачной смеси. На рис. 2 представлена динамика изменения весового показателя коррозии стали Ст3 в карбидо-аммиачной смеси, содержащей молибдат натрия в количестве от 0,02 до 2 г/дм³. Из полученных зависимостей следует, что добавка молибдата натрия в заданных количествах оказывает существенное ингибирующее действие. В присутствии молибдата натрия весовой показатель коррозии стали Ст3 практически не изменяется во времени. Это указывает о стабильности сформированной защитной пленки ингибитора.

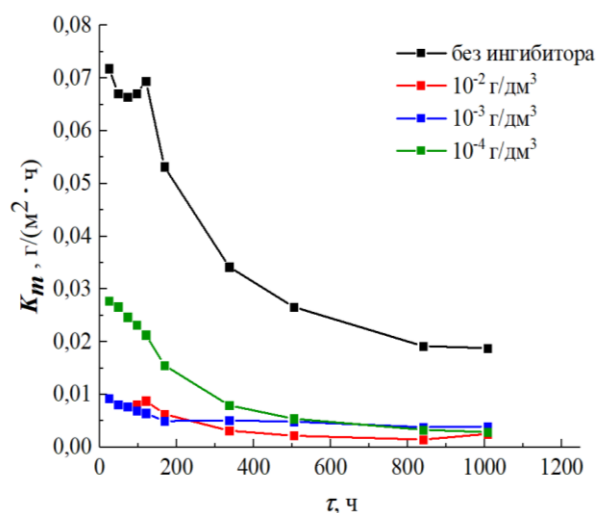


Рис. 1 - Зависимость мгновенного весового показателя стали Ст3 от времени в КАС без ингибитора и с добавлением адипиновой кислоты

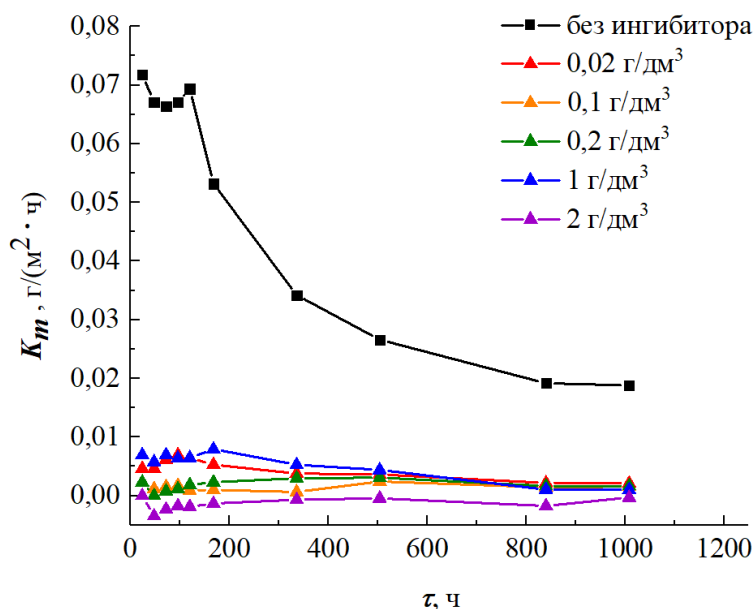


Рис. 2 - Зависимость мгновенного весового показателя стали Ст3 от времени в КАС без ингибитора и с добавлением молибдата натрия

Проведенные исследования позволили установить, что наиболее высокими значениями защитного эффекта и стабильными ингибирующими свойствами в растворах карбидо-аммиачной смеси обладают добавки адипиновой кислоты (при концентрации 0,02 г/дм³) и молибдата натрия (при концентрации 0,2 г/дм³).

УДК 678.046

**О.М. Касперович, А.Ф. Петрушеня,
А.В. Касперович, А.С. Лесогорова**

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ

Аннотация. В настоящей работе приведены данные по исследованию влияния введения дисперсных наполнителей с повышенной теплопроводностью на основе оксидов различных металлов на свойства полиэтилена, с целью дальнейших разработок в области повышения теплопроводности полимерных композиционных материалов.

**V.M. Kasperovich, A.F. Petrushenya,
A.V. Kasperovich, A.S. Lesogorova**

Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

POLYMER COMPOSITE MATERIALS WITH METAL OXIDES AS A FILLER

Abstract. This paper presents data on the study of the effect of the introduction of dispersed fillers with increased thermal conductivity based on oxides of various metals on the properties of polyethylene, with the aim of further developments in the field of increasing the thermal conductivity of polymers.

На сегодняшний день существует большое количество областей применения полимерных материалов с повышенной теплопроводностью. Среди них можно назвать энергетическое оборудование, трансформаторы, силовые кабели, трубы для их прокладки, электронные устройства, телефоны, гибкие дисплеи, светотехническое оборудование, теплопроводящие детали одежды специального назначения, например, скафандров космонавтов, медицинских средств индивидуальной защиты, изделия машино- и авиационно- строительного назначения, космических аппаратов.

Теплопроводящие полимеры дешевле, технологичнее и намного легче металлических конструкций, устойчивы к агрессивным средам и обладают низкой электропроводностью. Однако, их теплопроводность ограничена значениями 0,1–0,5 Вт/м·К [1], чего явно недостаточно для эффективного теплоотвода.

Наполнитель как один из компонентов играет ведущую роль в формировании основных характеристик полимерного композиционного материала (ПКМ). От наполнителя в значительной степени зависят эксплуатационные и технологические свойства композитов и возможности их переработки в изделия. Влияние дисперсного наполнителя на механические и прочие свойства полимера зависит в значительной степени от свойств самого наполнителя и его концентрации. Поэтому для целенаправленного и научно-обоснованного создания ПКМ с заданными свойствами путем наполнения необходимо знать как характеристики наполнителей, так и оптимальные концентрации их введения, исходя из концентрационных зависимостей наиболее важных эксплуатационных характеристик материала. Для повышения теплопроводности полимерных композиций широко используются наполнители с высокими теплопроводящими свойствами [2, 3].

К тому же не стоит забывать о том, что введение дисперсных наполнителей в полимерную матрицу, способную к кристаллизации, так же будет приводить как к повышению физико-механических свойств, так и к некоторому повышению теплопроводности за счет упорядочения молекулярной структуры. Однако тут просматривается прямая зависимость степени кристалличности от концентрации наполнителя. При концентрациях порядка 0,1 мас.% наполнители способствуют образованию в полимере большого числа центров кристаллизации, повышая ее скорость. Увеличение концентрации до средних значений (10%) способствует развитию менее совершенных надмолекулярных образований. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителей (до 40%) приводит к тому, что процесс образования совершенных надмолекулярных структур становится еще более затруднительным. Это обусловлено тем, что при больших концентрациях наполнителей полимер, в основном, находится в виде тонких прослоек между частицами [4].

В качестве перспективных наполнителей для целей повышения теплопроводности полимерных композитов были рассмотрены пудра алюминиевая пигментная ПАП-2, наноксид цинка, оксид титана и оксид магния.

В ходе исследований предстояло определить изменение физико-механических свойств композиций на основе полиэтилена при введении наполнителей, обладающих высокой теплопроводностью.

В исследовании использовался полиэтилен марки M3204RUP, который представляет собой линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), доступный в форме порошка, с показателем текучести

расплава 4 г/10 мин, пигментная алюминиевая пудра марки ПАП-2 (ГОСТ 5494-95), с насыпной плотностью 0,15-0,3 г/см³, оксид цинка, с размером частиц 21-23 нм, диоксид титана с массовой долей диоксида титана 92%, насыпной массой 800 кг/м³, размером кристаллов 0,25 мкм, оксид магния с насыпной плотностью 3,5 г/см³. Концентрации наполнителей составили от 5 до 60 мас.%

В работе нам хотелось изучить возможность введения наполнителя в достаточно большом процентном соотношении, что важно для создания теплопроводящих структур. Основным смесительным оборудованием являлся двухшнековый экструдер.

Полученные в ходе исследований экспериментальные данные позволяют предположить, что вводимые наполнители выступают в роли искусственных зародышей структурообразования (ИЗС). Механизм действия добавок заключается в том, что на поверхности твердых частиц зародышеобразователя в результате адсорбции возникают упорядоченные области полимера, играющие роль центров кристаллизации. При этом происходит измельчение сферолитов, распределение их по размерам, повышение плотности упаковки внутри них, увеличение размера кристаллитов, уменьшение гибкости участков макромолекул, находящихся в аморфных областях. Такой характер изменений в надмолекулярной структуре сопровождается повышением прочности при растяжении.

При дальнейшем увеличении концентрации вводимого модификатора на величинах механических характеристик начинают все сильнее сказываться ослабляющие факторы, связанные с ростом менее совершенных сферолитов и других надмолекулярных образований, ухудшением распределения их по размерам. Переход к крупным сферолитам сопровождается появлением большого количества дефектов в виде трещин, проходящих по границам сферолитов. Поэтому после достижения оптимальных значений происходит снижение прочностных характеристик. Таким образом, полученный характер зависимостей механических характеристик от концентрации высокодисперсного наполнителя соответствует данным, приведенным в литературе. Одновременно с увеличением прочности образцов при введении модификаторов наблюдается снижение эластичности и уменьшение относительного удлинения при разрыве.

Наполнители оказывают различное влияние на полимерную матрицу, и каждый из них формирует определенный комплекс деформационно-прочностных свойств.

Диоксид титана и оксид цинка приводят к аналогичному влиянию на полимерную матрицу. Введение этих наполнителей

приводило к незначительному снижению прочности при растяжении и росту таких характеристик как прочность при разрыве и предел текучести.

В то же время при концентрации наполнителей около 5 мас.% наблюдалось значительное повышение относительного удлинения при растяжении со 110% до 250%, после которого следовало резкое снижение этого показателя до 10% при наполнении более 30 мас.%.

Алюминиевая пудра и оксид магния проявляли аналогичные закономерности. При увеличении содержания наполнителя происходит снижение всех деформационно-прочностных показателей. Однако, для алюминиевой пудры при содержании 5 и 10 мас.% наблюдался рост прочности при растяжении с 10 МПа для чистого полиэтилена до 13,5 МПа для наполненной композиции.

Для деформационных характеристик происходило резкое снижение относительного удлинения со 110% до 20% уже при 5-10%-ном наполнении композиции.

Модуль упругости всех композиций монотонно возрастал и достигал значений около 1000 МПа при наполнении 50 мас.%

Показатель текучести расплава (ПТР) монотонно снижался. При этом снижение ПТР более выражено для композиций с алюминиевой пудрой и оксидом магния (до 0,3 г/10 мин при 50%-ном наполнении). Для оксида цинка и диоксида титана значения ПТР сохранялись на уровне 2-3 г/10 мин даже при наполнении 50 мас.%.

Список использованных источников

1. Xuyen, N.T.; Ra, E.J.; Geng, H.-Z.; Kim, K.K.; An, K.H.; Lee, Y.H. Enhancement of conductivity by diameter control of polyimide-based electrospun carbon nanofibers. *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 11350–11353.

2. Lin, Z.; Mcnamara, A.; Liu, Y.; Moon, K.; Wong, C.-P. Exfoliated hexagonal boron nitride-based polymer nanocomposite with enhanced thermal conductivity for electronic encapsulation. *Compos. Sci. Technol.* 2014, 90, 123–128.

3. Wang, X.; Wu, P. Preparation of Highly Thermally Conductive Polymer Composite at Low Filler Content via a Self-Assembly Process between Polystyrene Microspheres and Boron Nitride Nanosheets. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 19934–19944.

4. Булдык Е.П., Ревяко М.М., Струк В.А., Касперович О.М., Скаскевич А.А. Свойства полимерных систем, наполненных высокодисперсными кластерами синтетического углерода // *Материалы, технологии, инструменты*, №3, 1998, -С. 41-44.

УДК 621.382

**А.С. Калиниченко¹, В.Л. Басинюк², И.Д. Тычинская²,
А.Е. Ковенский³, Т.Л. Карпович¹, И.В. Карпова¹**

¹Белорусский государственный технологический университет

²Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси

³ОАО «Планар»
Минск, Беларусь

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ОБРАБОТКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация. В работе приводятся результаты исследований по применению лезвийной обработки твердых материалов с применением резцов из кубического нитрида бора. Также проведены основы методических подходов к созданию адаптивной системы управления приводными системами прецизионного оборудования для микроэлектроники.

**A.S. Kalinichenko¹, V.L. Basinyuk², I.D. Tychinskaya²,
A.E. Kovensky³, T.L. Karpovich¹, I.V. Karpova¹**

¹Belarusian State Technological University

²Joint Institute of Mechanical Engineering of NAS of Belarus

³JSC “Planar”

Minsk, Belarus

SOME FEATURES OF SEMICONDUCTOR MATERIALS PROCESSING

Abstract. The paper presents the results of research on the use of blade processing of solid materials using cutters made of cubic boron nitride. The basics of methodological approaches to the creation of an adaptive control system for drive systems of precision equipment for microelectronics are also carried out.

Качество поверхности изделий во многом определяют износостойкость пар трения. Примерами изделий, к которым предъявляются высокие требования по шероховатости служат многие изделия медицинского назначения, поверхности зубчатых передач, материалы для приборостроения и др. В работе приведены некоторые результаты по обработке твердых материалов (пироуглерод, сапфир), а также полупроводниковых материалов (кремний).

Проблема обработки поверхности прочных, но хрупких материалов связана с необходимостью применения черновой обработки алмазным инструментом и последующей полировки при традиционной обработке. Поскольку этот процесс достаточно трудоемкий, длительный и трудоемкий, то важной задачей является

разработка более производительных и дешевых способов обработки сверхтвердых материалов.

Анализ показал, что перспективным материалом для изготовления инструмента для обработки твердых неметаллических материалов являются синтетические поликристаллические материалы на основе нитрида бора – СПНБ. Поликристаллы на основе кубической модификации нитрида бора (КНБ) типа *эльбор-Р* имеют мелкозернистую структуру, в которой доминирующей фазой являются мелкие зерна КНБ с образованием прочного агрегата. Наряду с основной кубической модификацией *b-BN* в них возможно частичное содержание непрореагировавшего гексагонального нитрида бора *a-BN*.

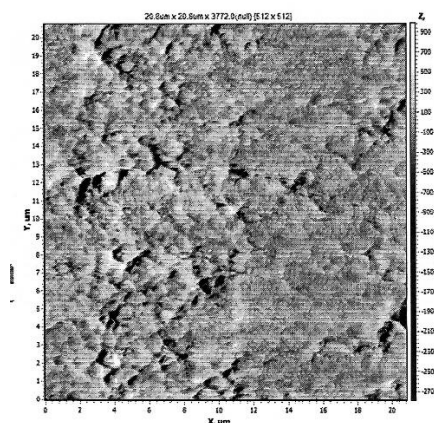
При разработке режимов обработки пироуглерода (углеситала) с использованием современных модификаций КНБ необходимо было учитывать, что этот материал чувствителен к дефектам на поверхности. Эти дефекты связаны как со структурой материала (особенно с пористостью), так и способом обработки. Кроме того, в пироуглероде наблюдаются включения с размерами более 0,1 мкм [1].

Эксперименты показали, что скоростная лезвийная обработка резцом из КНБ позволяет обеспечить шероховатость поверхности R_a порядка 0,1 мкм. Что важно подчеркнуть, что при скоростной лезвийной обработке пластины резцом из КНБ не наблюдалось изменение химического состава обрабатываемого материала, а также отсутствует диффузионное взаимодействие материалов резца и заготовки.

На рис. 1 приведены обработанные изделия из пироуглерода и топография его поверхности после предварительной скоростной лезвийной обработки с использованием КНБ.



а



б

Рис. 1 – Поверхность изделия из пироуглерода (а) и его топография (б) после лезвийной обработки резцом из КНБ

Хорошие результаты были получены и при обработке такого твердого материала, как сапфир (рис. 2), что подтверждает перспективность применения кубического нитрида бора в качестве инструмента для обработки очень твердых материалов.

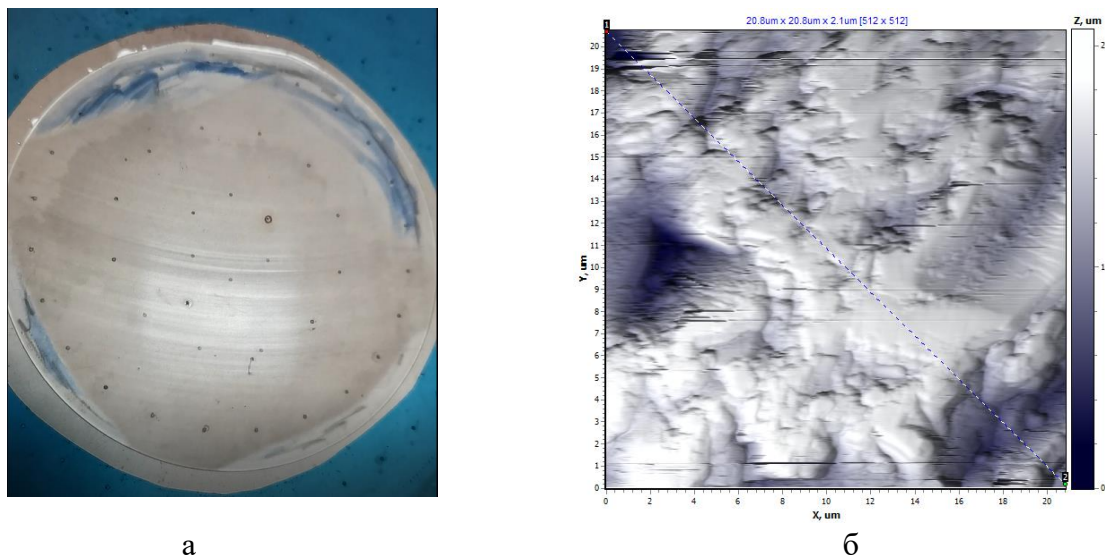


Рис. 2 – Поверхность сапфира после обработки резцом из КНБ(а) и топография его поверхности (б).

Анализ обработки поверхности кремния после лезвийной обработки кремния показал, что можно обеспечить предварительную требуемую шероховатость пластины. Однако, на поверхности видны следы резца и наблюдаются сколы глубиной 100 нм (рис. 3). Эти поверхностные дефекты могут быть легко устранены последующим прецизионным полированием.

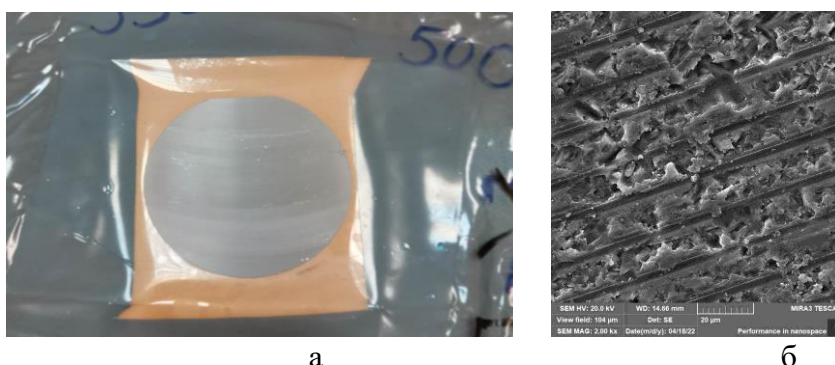


Рис. 3 – Поверхность кремния после обработки резцом из КНБ(а) и топография его поверхности (б) ($\times 650$).

Однако, результаты обработки показывают, что необходима дальнейшая оптимизация параметров обработки для повышения качества черновой обработки с применением резцов из КНБ. Тем не

менее, проведенные исследования позволили подтвердить, что использование КНБ в качестве режущего материала позволяет осуществить скоростную лезвийную обработку пластин из твердых материалов с заданным качеством поверхности.

Важной задачей минимизации размеров микросхем является необходимость уменьшения ширины реза при разделении полупроводниковых пластин на кристаллы алмазным режущим диском. Это способствует минимизации, прилегающей к зоне реза, дефектной зоны. Как результат, увеличивается число вырезаемых кристаллов на пластине и выход годной продукции.

При современном уровне требований к микронной точности, в особенности в микроэлектронике, решение этих проблем зачатую не может быть обеспечено без мониторинга механических колебаний и их учета в системах адаптивного управления приводами оборудования

В работе была выполнена разработка методических подходов к созданию адаптивной системы управления приводными системами прецизионного оборудования для разделения полупроводниковых пластин на кристаллы.

В прецизионном оборудовании для разделения полупроводниковых пластин на кристаллы для реализации этого процесса используется два основных программно-управляемых привода:

- привод рабочей подачи стола с зубчато-ременной передачей, обеспечивающий рабочую подачу до 200 мм/с;
- высокоскоростной прецизионный электрошпиндель с аэростатическими опорами, имеющий частоты вращения до 60000 об/мин.

При разгоне, рабочем ходе и торможении стола, на котором размещается разделяемая на кристаллы полупроводниковая пластина, возникают механические колебания с собственной частотой как в направлении подачи, так и в определенный момент – перпендикулярно ей в горизонтальной плоскости. При установившемся вращении электрошпинделя возникают вынужденные радиальные и осевые колебания вала с консольно установленным на оправке алмазным режущим диском. Вследствие проявления механических колебаний увеличивается ширина прорезаемого паза, а также прилегающей к нему дефектной зоны. Как результат, снижается стойкость алмазного режущего диска вследствие возникновения повышенного пульсирующего давления на боковые поверхности режущей кромки. В ряде случаев могут возникать поломки алмазного режущего диска.

В основу методического подхода к созданию адаптивной системы управления режимами функционирования приводными системами

прецизионного оборудования для разделения полупроводниковых пластин на кристаллы было положено предположение о том, что может быть установлена взаимосвязь между параметрами механических колебаний, включая колебания с собственными частотами и вынужденных колебаний, с шириной прорезаемого в полупроводниковой пластине паза и прилегающей к нему дефектной зоны, а также режимами функционирования приводов рабочего стола и высокоскоростного прецизионного электрошпинделя. На основе установления этих связей возможно определить и обеспечить посредством адаптивной системы мониторинга колебаний и автоматизированного управления оптимальные режимы функционирования.

Анализ осциллограмм показал, что параметры осевых и радиальных механических колебаний вала электрошпинделя и ширина прорезаемого паза, а также прилегающей к нему дефектной зоны взаимосвязаны. При определенном уровне этих колебаний ширина дефектной зоны, достигающая ~45% ширины реза, может быть уменьшена путем подбора и адаптивного управления частотой вращения электрошпинделя в ~1,3 раза с соответствующим увеличением числа кристаллов на полупроводниковой пластине.

Например, при величине вырезаемых кристаллов ~1x1 мм и диаметре полупроводниковой пластины $\varnothing 200$ мм число размещаемых на ней кристаллов может быть увеличено практически на 25% за счет уменьшения дефектной зоны.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках задания 1.02 подпрограммы «Механика» ГПНИ «Механика, металлургия, диагностика в машиностроении».

Список использованных источников

1. Курис, И.М. Алмазная обработка углеситалла // И. М. Курис, А. А. Лобай, Н. В. Плешивцев, В. А. Сидоренко. М.ИЭИ, 1981. – 12 с.
2. Папина С. С., Басинюк В. Л. Комбинированные приводы координатных систем для прецизионного разделения полупроводниковых пластин на кристаллы. – Объединенный ин-т машиностроения Нац. акад. наук Беларуси. – Минск: РИПО, 2016. – 118 с.

УДК 620.22:621.79.01:678:615.473.92

П.В. Ключко

Гродненский государственный университет имени Янки Купалы
Гродно, Беларусь

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Аннотация. Рассмотрены направления создания композиционных функциональных материалов на основе термопластичных полимеров для изготовления изделий специального назначения современными технологиями, включая технологию 3D-прототипирования.

P.V. Klochko

Yanka Kupala State University of Grodno
Grodno, Belarus

COMPOSITE THERMOPLASTIC MATERIALS FOR THE MANUFACTURE OF SPECIAL PURPOSE PRODUCTS

Abstract. The directions for creating composite functional materials based on thermoplastic polymers for the manufacture of special-purpose products using modern technologies, including 3D prototyping technology, are considered.

Практическая реализация инновационной стратегии функционирования экономических систем различного уровня предполагает расширение номенклатуры отечественных композиционных полимерных материалов для изготовления элементов конструкций различного функционального назначения. Особое место в полимерных и металлополимерных конструкциях занимают изделия специального назначения, используемые в технологиях лечения, обеспечения жизнедеятельности в экстремальных ситуациях и при проведении специальных действий. Для изготовления используют композиционные материалы, обладающие особым комплексом характеристик, удовлетворяющим специфическим эксплуатационным требованиям, и высокой технологичностью к переработке на современном оборудовании [1–3].

В последние десятилетия интенсивно развиваются технологии изготовления функциональных изделий методом 3D-прототипирования, которые предполагают использование для их реализации материалов с особыми параметрами характеристик, обеспечивающими необходимые эксплуатационные параметры в

условиях специального применения. Перспективным направлением создания таких материалов является реализация концепта многоуровневого модифицирования промышленных полимеров, предложенного в работах сотрудников ГрГУ им. Янки Купалы и реализованного в машиностроительных конструкциях – карданных валах, автомобильных амортизаторах и др. Расширение композиционных материалов на основе отечественных термопластов, разработанных на базе этого концепта, позволит в значительной степени обеспечить импортозамещение и будет способствовать инновационному развитию хозяйственного комплекса.

В номенклатуре изделий специального назначения особое место занимают инжекторы для ввода функциональных компонентов в экстремальных условиях. Для обоснованного выбора полимерных материалов для изготовления конструкции инжектора были проведены модельные исследования, которые позволили оптимизировать конструкционное решение (рис. 1) и технологию изготовления элементов современными способами – литьем под давлением и 3D-прототипированием. Конструктивное исполнение инжектора предполагает наличие корпуса, штока, фиксатора, размещенных в определенной последовательности. Наличие пружины позволяет с помощью штока вводить содержимое ампулы со специальным препаратом в необходимых условиях применения. Для изготовления элементов инжектора методом литья под давлением были осуществлены модельные исследования по оценке параметров крышки корпуса с целью их оптимизации (рис. 2). Это позволило установить оптимальные размерные параметры элементов и реологические характеристики расплава, необходимые для переработки методом литья под давлением.

Модельные эксперименты по оптимизации элементов конструкции инжектора, проведенные с использованием интегрированных САМ/САЕ-модулей конечно-элементного анализа в программной САД-среде SolidWorks 2022 – Plastics и Simulation, позволили разработать конструкцию, соответствующую техническим требованиям специального применения и обосновать технологические режимы изготовления элементов высокопроизводительными технологиями с использованием композиционных материалов на основе термопластов с заданными параметрами реологических характеристик.

Проведены модельные исследования конструкции насадки для гидровакуумаспирации при изготовлении ее с помощью технологий литья под давлением и 3D-прототипирования. Разработана конструкция

насадки, позволяющая изготавливать конструктивные элементы насадки методом литья под давлением, особенностью которой является наличие двух элементов, соединенных уплотнительным элементом, и канала для ручного управления потоком лекарственного препарата (рис. 3).

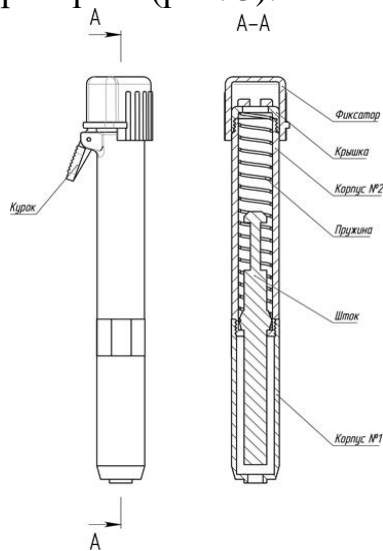


Рис. 1 - Разработанная конструкция иньектора для введения функциональных компонентов в экстремальных условиях

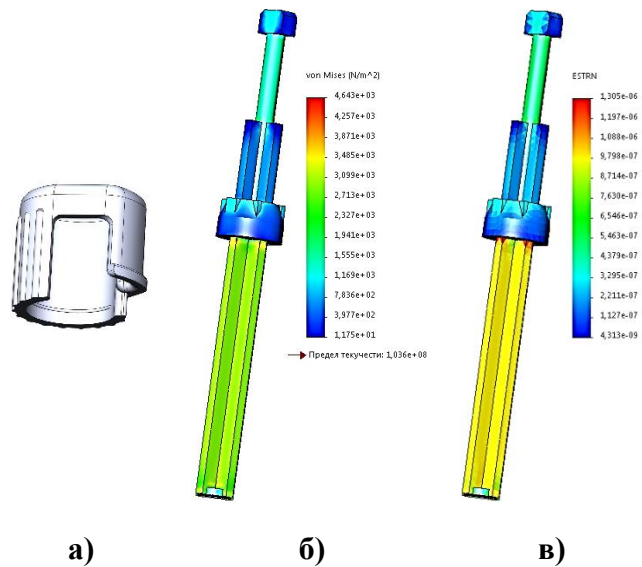
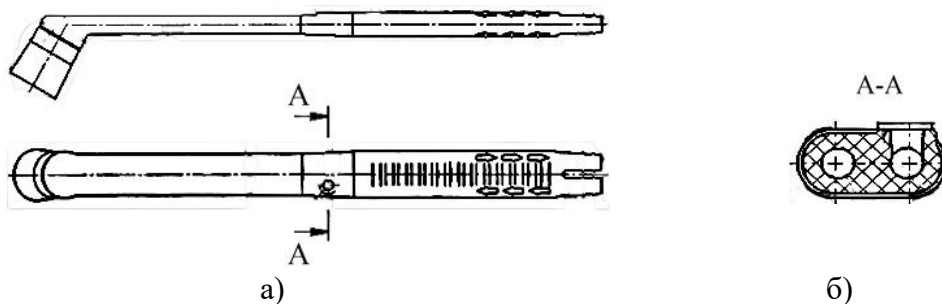


Рис. 2 - Модель фиксатора (а) и результаты анализа напряженно-деформированного состояния модели штока при оценке напряжений по Von Mises (б) и деформаций (в)



а) – общий вид; б) – сечение

Рис. 3 - Конструктивное исполнение насадки для гидровакуумаспирации

Для обеспечения технологии изготовления насадок методом литья под давлением или 3D-прототипирования необходима разработка композиционного материала с заданными реологическими параметрами или определенным уровнем взаимодействия на границе раздела фрагментов, образующихся при укладке филаментов в вязко-текучем состоянии.

Для разработки составов композиционных материалов для изготовления элементов инжектора и насадки для гидровакуумаспирации лакун небных миндалин использовали термопластичные материалы отечественного производства, обладающие необходимыми параметрами деформационно-прочностных и технологических характеристик (полиамиды, полиолефины).

Для модифицирования базовых связующих применяли компоненты с различным механизмом действия – полиамидную смолу на основе талловой канифоли (ПС) и компоненты, относящиеся к наноразмерным (органоглина) (ОГ).

Близкое молекулярное строение ПС и промышленных полиамидов (ПА6, ПА6.6) обеспечивают совместимость матрицы и модификатора при изменении комплекса параметров характеристик (рис. 4). Модифицированные композиты на основе ПА6 обладают более высокими параметрами прочностных и реологических характеристик (рис. 4). Очевидно, эффект обусловлен действием ПС как высокомолекулярного пластификатора, который способствует формированию равновесной структуры и снижению вязкости расплава вследствие особенностей структуры ПС.

Как следует из работ Флейшера В. Л., Черной Н. В., Андрюховой М.В., полиамидная смола на основе талловой канифоли (ПС) характеризуется наличием функциональных групп — NH — CO —, которые вступают в адсорбционное взаимодействие, образуя продукт термически устойчивый до 503 К (рис. 5). Наличие слоя из этой смолы на поверхности гранул промышленного полиамида (ПА6.6) обеспечивает распределение наноразмерных частиц в объеме композита.

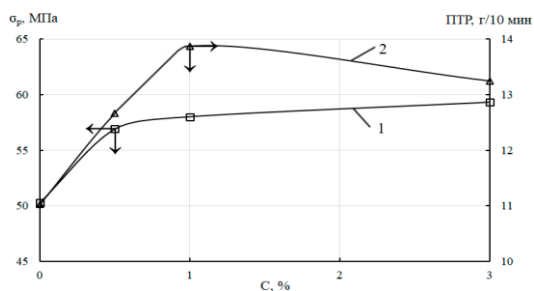


Рис. 4 - Зависимость прочности при растяжении (1) и показателя ПТР (2) полиамида 6 от содержания ПС

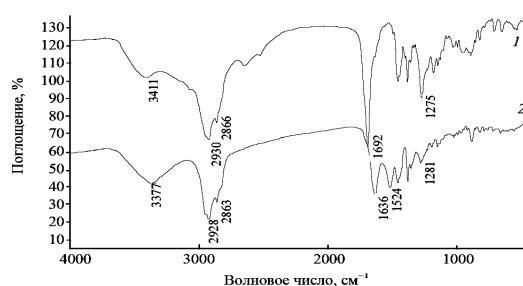


Рис. 5 - ИК-спектр полиамидной смолы (ПС) исходной (1) и термообработанной при температуре 573 К в течение 0,5 ч (2)

Технология 3D-прототипирования является одной из технологий для изготовления конструкционных элементов со сложной

геометрической формой, предназначенных для обеспечения функционирования различных устройств, в том числе специального применения.

Для разработки составов филаментов использовали композиционные материалы на основе промышленных термопластов класса алифатических полиамидов, полиэфиров (ПЭ) и полиолефинов: 1) ПА6.6 + ПА6(10 мас. %) + ПА12 (5 мас. %) + Irganox 1010 (1 мас. %); 2) ПА6 + ПЭТФ (10 мас. %) + Irganox 1010 (1 мас. %); 3) ПА6 + ПЭВД (10 мас. %) + Irganox 1010 (1 мас. %). Получение модельных образцов осуществляли на двухшнековом экструдере Rondol. Реологические характеристики расплавов композиционных материалов находятся в пределах значений ПТР от 12,4 до 15,8 г/10 мин, что позволяет применять метод послойного наплавления филаментов. При введении в состав высокоплавкого полиамида ПА6.6 более низкоплавких полиамидов ПА6, ПА12 удается получить структуру без выраженного разделения компонентов.

Проведенные исследования позволили разработать составы композиционных материалов на основе полимеров отечественного производства для изготовления изделий специального назначения методом литья под давлением и методом 3D-прототипирования.

Список использованных источников

1. The nanostate factor in the technology of polymer nanocomposites / S. Avdeychik, V. Goldade, A. Antonov, V. Struk, P. Klochko // *Machines. Technologies. Materials.* – 2021. – Year XV, Iss. 7. – P. 275–278.
2. Nanocomposite materials based on thermoplastics and layered organosilicates for medical devices / P. Klochko, D. Nakhvat, Wan Xuemin, A. Antonov, V. Struk // *Theoretical & Applied Science.* – 2022. – Iss. 10. – Vol. 114. – P. 138–144.
3. Клочко, П. В. Композиционные материалы для изготовления функциональных конструкций / П. В. Клочко, С. Вань, А. Н. Лесун // *Актуальные вопросы физики и техники : материалы X Республ. науч. конф. студентов, магистрантов и аспирантов, Гомель, 22 апр. 2021 г. : в 2 ч. Ч. 1 / М-во образования Республики Беларусь, Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины; редкол. : Д.Л. Коваленко (гл. ред.) [и др.]. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2021. – С. 104–107.*

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА УПРАВЛЕНИЯ ОБЩИМ ИМУЩЕСТВОМ СОВМЕСТНОГО ДОМОВЛАДЕНИЯ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

***Аннотация.** Данный доклад является развитием ранее рассмотренных автором вопросов оценки и изучения качества управления общим имуществом совместного домовладения в Республике Беларусь. Актуальность выбранной темы обосновывается тем, что услуга по управлению общим имуществом совместного домовладения затрагивает всех жителей страны, являющихся потребителями жилищно-коммунальных услуг.*

Y.Y. Kovalyev

Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

QUALITY MEASURE SYSTEM OF FACILITY MANAGEMENT IN CONDOMINIUM IN THE REPUBLIC OF BELARUS

***Abstract.** In this report is being considered problems of measure and discover quality of facility management in condominium in the Republic of Belarus. Outcomes of performance evaluation were identified and analyzed. The relevance of the chosen topic is justified by the fact that the housing and communal services affect all residents of the country, as they are consumers of housing and communal services.*

Управление общим имуществом совместного домовладения(далее-УОИ) - услуга по осуществлению деятельности в целях обеспечения эксплуатации общего имущества совместного домовладения, реализации собственниками прав пользования объектами недвижимого имущества и общим имуществом совместного домовладения [1]. Совместное домовладение возникает с момента возникновения права собственности на объекты недвижимого имущества, находящиеся в нескольких многоквартирных, блокированных жилых домах, иных капитальных строениях (зданиях, сооружениях), расположенных на смежных земельных участках, или в одном многоквартирном жилом доме, ином капитальном строении (здании, сооружении), расположенных на одной придомовой территории, у двух и более собственников[2].

Введение услуги по управлению общим имуществом предусмотрено Положением о порядке расчетов и внесения платы за жилищно-коммунальные услуги и платы за пользование жилыми

помещениями государственного жилищного фонда, а также возмещения расходов на электроэнергию, утвержденным постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12.06.2014 № 571. Изменения, принятые в апреле 2021 года, дополнили данный документ главой 17 «Плата за услугу по управлению общим имуществом совместного домовладения». В ней отмечается, что плата за эту услугу ежемесячно вносится плательщиками ЖКУ, являющимися участниками совместного домовладения. Исчисляться она будет соразмерно общей площади принадлежащего собственнику жилья и нежилых помещений в доме [3].

Жилищно-коммунальные услуги подразделяются на основные и дополнительные жилищно-коммунальные услуги.

К основным жилищно-коммунальным услугам относятся:

горячее и холодное водоснабжение, водоотведение (канализация), газо-, электро-, теплоснабжение, обращение с твердыми коммунальными отходами (коммунальные услуги);

техническое обслуживание;

санитарное содержание вспомогательных помещений жилого дома;

текущий ремонт;

капитальный ремонт;

техническое обслуживание лифта. [4]

Перечень дополнительных жилищно-коммунальных услуг утверждён постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 27.01.2009 N 99 (ред. от 04.12.2021) "О мерах по реализации Закона Республики Беларусь "О защите прав потребителей жилищно-коммунальных услуг" и включает в себя установку и (или) техническое обслуживание запорно-переговорных устройств жилого дома; установку и (или) техническое обслуживание систем видеонаблюдения за жилым домом и придомовой территорией; организацию работы и содержание вахтеров (консьержей) в многоквартирном жилом доме; аренду и (или) замену напольных грязезащитных ковровых покрытий; обустройство придомовых территорий элементами озеленения, благоустройства и их дальнейшее содержание.

Таким образом, услуга по управлению общим имуществом не относится ни к основным, ни к дополнительным ЖКУ. И если оценка качества оказания имеющихся ранее ЖКУ достаточно полно проработана и закреплена в законодательстве, то оценка качества управления общим имуществом в настоящее время отсутствует.

Так же необходима методика, направленная на повышения качества управления общим имуществом совместного домовладения с

целью реализации экономических и социальных целей.

Учитывая то, что большинство жилищного фонда в Беларуси является частной собственностью, принадлежащей гражданам как объекты недвижимого имущества, расположенные в совместном домовладении, т.е. имущественном комплексе, находящемся в собственности двух и более лиц, УОИ в той или иной степени затрагивает практически всех граждан Республики. Субъектами отношений в сфере УОИ являются-Министерство ЖКХ Республики Беларусь, городские и районные администрациям, организации собственников и организации застройщиков, управляющие организации, собственники помещений.

Особенностью оценки качества УОИ является многогранность предмета оценки. В УОИ входят экономическое, техническое, юридическое, социальное направление. Таким образом под управлением общим имуществом следует понимать междисциплинарное направление деятельности, которое посвящено координации людей и организаций, интеграция отдельных процессов в рамках организации, которые обслуживают и развивают определённые, согласованные службы.

Ранее мной предложена система показателей, параметров и индексов для оценки качества УОИ состоящая из:

- 7 показателей;
- 15 параметров;
- 42 индекса [5].

Так как значительная часть УОИ является плохо формализуемой, наиболее подходящим методом оценки качества управления УОИ является экспертная параметрическая оценка.

Для создания методики экспертной параметрической оценки качества УОИ на основе системы предлагается использование периодов и единиц расчёта индексов.

Актуальные данные об индексах получают из документированной информации организации, оказывающей услуги по управлению общим имуществом совместного домовладения. Это информация управленческого, кадрового, технического, юридического, экономического направлений.

Для каждого из индексов по итогам экспертной оценки определён удельный вес. Кроме того, установлено ранжирование значения индексов, в зависимости от него индекс умножается на определённый коэффициент:

- высший-коэффициент 1,0
- приемлемый -коэффициент 0,75

низкий -коэффициент 0,5
критический -коэффициент 0,25
недопустимый-коэффициент 0,0

Методика оценки качества УОИ состоит из 5 этапов:

- а) определение объекта оценки;
- б) классификация находящихся в управлении оцениваемой организации объектов недвижимости, составление портфеля общего имущества объекта оценки;
- в) получение информации для расчёта индексов;
- г) расчёт индексов;
- д) сведение результатов и оформление.

Список использованных источников

1. Жилищный кодекс Республики Беларусь. Статья 1, пункт 58 // Национальный правовой интернет-портал Республики Беларусь [Электронный ресурс]. URL: <http://www.pravo.by/document/?guid=3871&p0=Hk1200428> (дата обращения:06.08.2021).

2. Жилищный кодекс Республики Беларусь. Статья 146, пункт 1 // Национальный правовой интернет-портал Республики Беларусь [Электронный ресурс]. URL: <http://www.pravo.by/document/?guid=3871&p0=Hk1200428> (дата обращения:06.08.2021).

3. Информация Министерства жилищно-коммунального хозяйства [Электронный ресурс].URL:<https://gkx.by/poleznye-sovety/3260-cto-takoe-upravlenie-obshchim-imushchestvom-i-pochemu-podesheveyut-nekotorye-zhku> (дата обращения:11.08.2022).

4.Закон Республики Беларусь от 16.07.2008 N 405-3 (ред. от 18.12.2019) "О защите прав потребителей жилищно-коммунальных услуг". Статья 4 // Национальный правовой интернет-портал Республики Беларусь [Электронный ресурс]. URL: <https://pravo.by/document/?guid=3871&p0=h10800405>(дата обращения: 06.08.2022).

5. Ковалёв Ю. Ю. Система оценки качества управления общим имуществом совместного домовладения в Республике Беларусь / Ю. Ю. Ковалёв // Новая Экономика. -2021.-№ 2.- С.83-88.

УДК 62-2

Т.В. Кожарина, С.В. Карпов, А.Р. Гороновский
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь
Тамбовский государственный технический университет
Тамбов, Россия

АНАЛИЗ БИОНИЧЕСКИХ СТРУКТУР ДЛЯ РАБОЧИХ ОРГАНОВ ПОЧВООБРАБАТЫВАЮЩИХ МАШИН

Аннотация. В статье представлен метод повышения износостойкости инструментов почвообрабатывающих машин на основе применения бионического дизайна. Исследование основано на применении методов вычислительной гидродинамики для комплексного анализа зон повышенной истираемости почвообрабатывающих инструментов.

T.V. Kozharina, S.V. Karpov, A.R. Goronovsky
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

ANALYSIS OF BIONIC STRUCTURES FOR WORKING BODIES OF TILLAGE MACHINES

Abstract. The article presents a method of increasing the wear resistance of tools of tillage machines based on the use of bionic design. The study is based on the application of computational fluid dynamics methods for the complex analysis of zones of increased abrasion of tillage tools.

В условиях повышенного влияния эрозионного износа на поверхности почвообрабатывающих деталей, методы повышения их стойкости к износу играют важную роль. Традиционные подходы, такие как термообработка и химическое модифицирование поверхности, уже достигли своих пределов в некоторых условиях эксплуатации и стандартах безопасности. В связи с этим, исследователи обращают внимание на новые методы и подходы, включая бионический дизайн, который предлагает использовать принципы, заимствованные из природы, для снижения негативного влияния эрозии.

Бионический дизайн основан на изучении и анализе природных систем и процессов, чтобы найти эффективные решения для различных технических проблем. В контексте борьбы с эрозионным износом, бионика может предложить уникальные идеи и инновационные

методы, которые помогут повысить стойкость поверхностей деталей к износу.

Одним из примеров бионического дизайна, применяемого в борьбе с эрозионным износом, является использование структур, аналогичных структурам, наблюдаемым в природе. Например, в работе [1] говорится о том, что поверхность деталей может быть покрыта микрорельефом, который имитирует масштабные структуры, такие как поверхность листьев или кожи животных. Эти микрорельефы могут улучшить гидродинамические свойства поверхности, снизить силу трения и увеличить устойчивость к эрозии.

В исследовании [3] был исследован медвежий коготь с целью его имитации для будущей конструкции инструментов для глубокой обработки почвы. С использованием метода дискретных элементов (DEM) была разработана численная модель для моделирования взаимодействия когтя медведя с почвой. Во время моделирования регистрировались силы резания почвы когтем и отслеживалось нарушение почвы

Кроме того, бионический дизайн может включать использование материалов с уникальными свойствами, аналогичными свойствам, присущим живым организмам. Например, как показано в работе [2] использование композитных материалов с высокой прочностью и гибкостью может значительно повысить стойкость поверхностей деталей к механическому износу.

В качестве бионических прототипов выбраны строения фарерского гребешка, гавайского моллюска, дождевого (земляного) червя и кожи акулы, что показано в таблице 1.


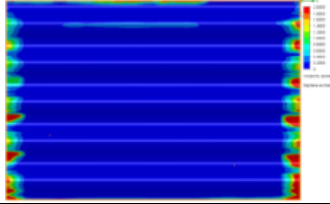

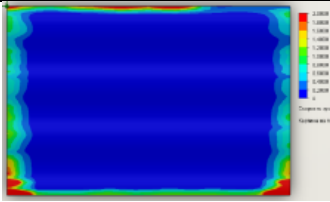

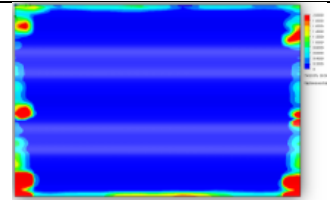


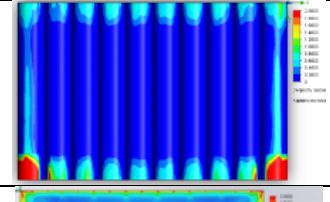

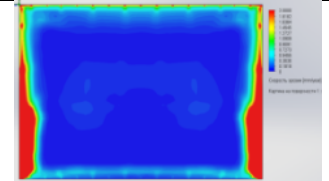
Гребешки, живущие в океане, имеют хорошую гидрофобность и стойкость к истиранию. Одной из причин такой стойкости является геометрия поверхности тела. Гавайский моллюск имеет такие же характеристики, как и Фарерский гребешок, но отличается геометрией поверхности. Дождевые черви живут в почве и могут эффективно передвигаться без прилипания почвы благодаря свойствам поверхности своего тела. Смазывающая способность тела дождевого червя является еще одним важным фактором, снижающим адгезию почвы. Кожа акулы имеет геометрию, которая эффективно контролирует естественные турбулентные вихри, что приводит к уменьшению сопротивления. Чешуйчатая структура создает для акул почти идеальные гидродинамические условия. Благодаря узору, состоящему из впадинок и выступов, чешуйки гасят турбулентные возмущения в потоках воды, обтекающих тело акулы, и снижают

сопротивление среды, что делает этих рыб чуть ли не самыми быстрыми пловцами [2-4].

Структура прототипов представляет собой прямоугольное основание 60x40x1 мм, на котором расположена геометрия. Исследуемые образцы располагались в центре прямоугольного канала 90x70x30 мм, в котором движется среда, имитирующая почву: несжимаемая жидкость с коэффициентом вязкости $\mu_s = 150$ Па·с и плотностью $\rho_s = 1500$ кг/м³.

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, подробная характеристика показана в таблице 1.

Таблица 1 - Характеристика образцов

	Прототип	Скорость эрозии	Значение интенсивности эрозии
	 $f(x) = 3 \sin(0.4x)$		$3.15 \cdot 10^{-10}$
	 $y = 56.1 + 10.1 \sin[(x - 66.8)\pi / 87.8]$		$1.20 \cdot 10^{-10}$
	 $y = \sin(\pi x / 8)$		$1.38 \cdot 10^{-10}$
	 		$1.37 \cdot 10^{-10}$
			$4.17 \cdot 10^{-10}$

На основе методики [5] 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.

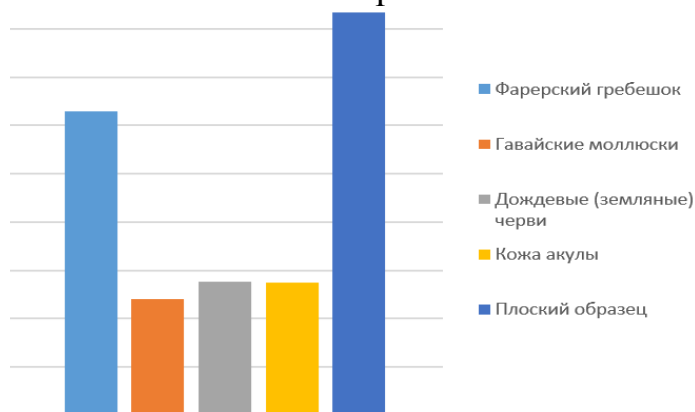


Рис. 1- Сравнение полученных результатов

Как видно из рис. 1, наибольшее значение R_e получено для гладкой пластины ($4,17 \cdot 10^{-10}$ кг/м²*с). Далее, в порядке убывания следуют образцы ФГ, ДЧ, КА и ГМ, имеющие R_e $3.15 \cdot 10^{-10}$, $1.38 \cdot 10^{-10}$, $1.37 \cdot 10^{-10}$ и $1.2 \cdot 10^{-10}$ кг/м²*с соответственно. Таким образом, интенсивность абразивного износа образца бионического дизайна отличается от износа гладкой пластины более чем в 3 раза. Следовательно, можно сделать рекомендацию, на применение бионической геометрии гавайского моллюска, дождевого червя и кожи акулы.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что применение бионического дизайна для создания новых конструкций почвообрабатывающих органов является перспективным направлением.

Таким образом, применение бионического дизайна на основе земляных животных является эффективным способом повышения износостойкости режущих частей почвообрабатывающих машин и улучшения их производительности. Изучение природных систем и процессов может помочь создать более эффективные и устойчивые технические решения, которые будут соответствовать требованиям современной экологически ответственной инженерии.

Дальнейшие исследования в этой области могут привести к разработке инновационных технологий, которые будут эффективно применяться в различных условиях эксплуатации и стандартах безопасности. Бионический дизайн открывает новые горизонты для повышения стойкости поверхностей деталей к износу и обещает улучшить эффективность существующих методов.

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. Huang W. et al. Optimization design and experimental analysis of bionic viscosity reduction of chisel type energy saving subsoiling shovel //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – Т. 1635. – №. 1. – С. 012036.
3. Li B., Chen Y., Chen J. Modeling of soil–claw interaction using the discrete element method (DEM) //Soil and Tillage Research. – 2016. – Т. 158. – С. 177-185.
4. Yu, H., Han, Z., Zhang, J., & Zhang, S. (2021). Bionic design of tools in cutting: Reducing adhesion, abrasion or friction. Wear, 203955.
5. 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.

УДК 621.791.722

Е.В. Терентьев, Х.М. Козырев, К.Т. Бородавкина, Д.В. Шишкин
"НИУ МЭИ"
Москва, Россия

ПОЛУЧЕНИЕ КОМБИНИРОВАННОЙ КОНСТРУКЦИИ СТАЛЬ-ТИТАН МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО АДДИТИВНОГО ФОРМООБРАЗОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СЛОЕВ ИЗ МЕДИ И НИОБИЯ

Аннотация. Работа посвящена получению конструкции «титан-сталь» через слои ниобия и меди. Проведено металлографическое исследование. Построено распределение твердости. Отмечены технологические сложности наплавки ниобия на титан, а также стали на медь. Получено временное сопротивление конструкции на уровне меди.

Е.В. Terentyev, К.М. Kozyrev, К.Т. Borodavkina, D.V. Shishkin
National Research University "MPEI"
Moscow, Russia

PRODUCING OF COMBINED STEEL-TITANIUM STRUCTURE BY ELECTRON BEAM ADDITIVE MANUFACTURING USING INTERMEDIATE LAYERS OF COPPER AND NIOBIUM

Abstract. The work is devoted to obtaining the "titanium-steel" structure through layers of niobium and copper. Metallographic research was carried out. The hardness distribution is constructed. The technological difficulties of surfacing niobium on titanium, as well as steel on copper, are noted. The temporary resistance of the structure at the level of copper is obtained.

На сегодняшний день большое распространение получили комбинированные конструкции из разнородных материалов так как они сочетают свойства нескольких материалов в одной конструкции. Одна из таких – комбинированная конструкция сталь-титан, сочетающая высокую коррозионную стойкость и низкую плотность титана с высокой прочностью и технологичностью стали.

Основной проблемой получения рассматриваемой конструкции является образование хрупких интерметаллидов, приводящих к разрушению места соединения. Для предотвращения образования прослоек используют методы сварки в твердом состоянии [1,2], а также промежуточные прослойки при сварке плавлением [3]. В качестве промежуточного слоя со стороны титана используют такие материалы как ниобий, ванадий и тантал, а со стороны стали используют медь или никель [3,4].

В данной работе использовался ниобий и медь. Выбор этих материалов обусловлен отсутствием областей существования фаз промежуточного состава во всем диапазоне концентраций. Выбор ниобия обусловлен следующими факторами: меньшей температурой плавления по сравнению с танталом, что не приводит к нарушению формирования наплавленного слоя, и меньшем диапазоне концентраций, в котором при взаимодействии с титаном образуются метастабильные α' , α'' и ω фазы.

Для проведения исследований образцы изготавливались на электронно-лучевой установке с энергоблоком ЭЛА-40И с ускоряющим напряжением 60 кВ. Впоследствии, было проведено металлографическое исследование посредством оптической и электронной микроскопии и определены некоторые механические свойства. Для изготовления образцов использовались следующие материалы: титан Вt1-0, ниобий Nb-1, медь М0Б, сталь Св08Г2С. Общий вид одного из образцов приведен на рис. 1.

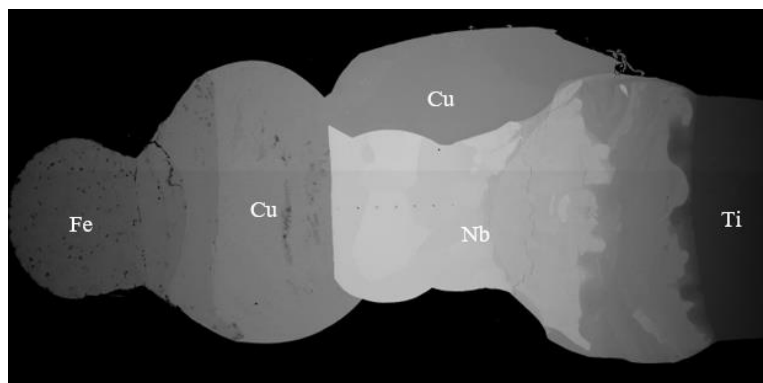


Рис. 1 - Панорамный снимок образца

При наплавке ниобия на титан отмечается неизбежное оплавления титана, вследствие большой разницы в температурах плавления. Во всех образцах отмечено ступенчатое снижение содержания титана от валика к валику, что проявляется различной травимостью слоев, и ступенчатым характером распределения твердости. Пик твердости в 220 HV наблюдается около линии сплавления, где образовалась игольчатая структура. Также по мере уменьшения содержания титана изменяется структура наплавленного металла. Если первый валик представлен ячеисто-дендритной структурой с выраженной ликвацией титана по периферии кристаллов, то в последующих валиках структура представлена крупными равноосными полигональными зернами, причем в верхних слоях структура особо крупнозернистая с размером зерна более 1 мм.

При наплавлении меди на ниобий ввиду большой разницы в температурах оплавление ниобия минимально либо отсутствует вовсе. Структура наплавленной меди характерно крупнозернистая. Твердость наплавленного слоя не имеет выраженных экстремумов и находится на уровне 50 HV. При изучении образцов установлено, что в образце с малым количеством ниобиевых валиков, и как следствие с более высоким содержанием титана в верхних слоях, активизируется межзеренное проникновение меди в ниобий. В свою очередь у образца с большим количеством валиков ниобия, и содержанием титана на уровне примеси проникновения меди не происходит. На одном из образцов капля жидкой меди стекла на боковую поверхность, вследствие чего в нижних слоях ниобия сформировалось межкристаллитное проникновение меди. Причем, за время нахождения меди в жидком состоянии, проникновения успела произойти на всю ширину образца.

После исследования дополнительной серии образцов было установлено, что наибольшее проникновение меди происходит при содержании титана в 13-20% (рис. 3а). Также было установлено, что перегрев ниобия, также активизирует межзеренное проникновение

меди, однако при незначительном содержании титана в ниобии, проникновение ограничено размерами одного зерна (рис. 3б).

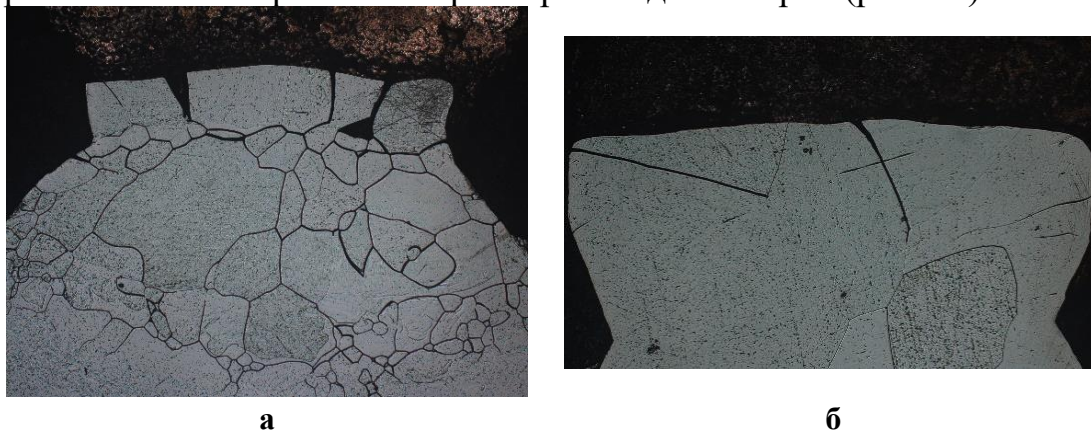


Рис. 3 - Межзеренное проникновение меди при: а) содержании титана в ниобии 13-20%, б) перегреве ниобиевого слоя

Исследование химического состава выявило диффузию титана из ниобия к меди в области затекания. Так при содержании титана в ниобии порядка 17%, в области проникновения содержания титана доходит до 26%. Исходя из концентрации, в области межзеренного проникновения наиболее вероятно образование эвтектики интерметаллидов $Ti_2Cu_3 + \beta-TiCu_4$ и $\beta-TiCu_4$. Твердость в области затекания составляет не менее 240 HV.

При наплавлении низкоуглеродистой стали на меди основным затруднением являлось оплавление и интенсивное перемешивание меди со сталью. В отдельных случаях проникновения стали, вследствие оплавления меди, может достигать ниобиевого слоя.

Структура наплавленных валиков различна. Первый слой представлен механической смесью железа с медью (рис. 4а). Во втором слое формируются закалочные структуры и включения твердого раствора на основе меди, размерами 1-2 мкм (рис. 4б). В последующих слоях количество свободной меди уменьшается. Содержание меди в верхнем слое составляет менее 0,29%, в то время как в первом слое 41,5%. Микроструктура верхнего слоя представлена закалочными структурами (рис. 4в). Максимальная твердость в 400 HV отмечена во втором слое, в котором наблюдалось дисперсное упрочнение стали медью. Также некоторое повышение твердости наблюдается в верхнем слое наплавленной стали, где выявляются закалочные структуры.

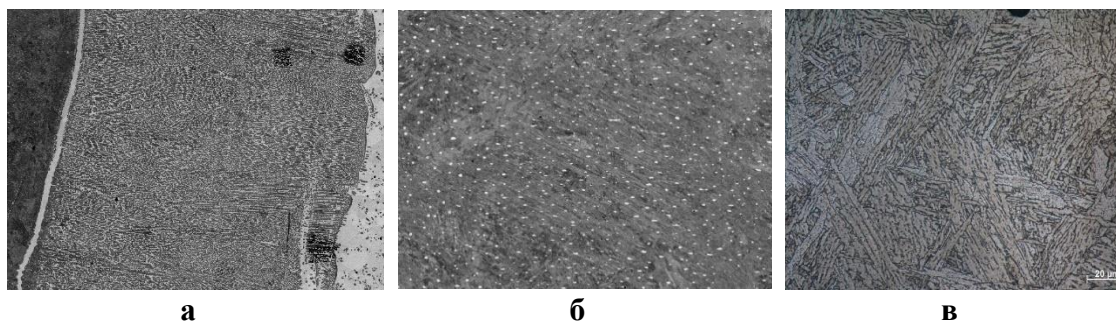


Рис. 4 - Микроструктура наплавленной стали а) первый слой, б) средний слой, в) верхний слой

Испытания на растяжение проводили на четырех образцах (рис. 5). В образцах №1 и №2 оплавление было меньшим, по сравнению с образцами №3 и №4. Временное сопротивление 3 из 4 образцов составляет 211-228 МПа, что соответствует уровню чистой меди. Образец №3 с пределом временного сопротивления в 150 МПа, по-видимому, имел дефекты в формировании соединения. Образец №4 разрушился нетипично: половина разрушения произошла по медному слою, а оставшаяся половина по ниобиевому.

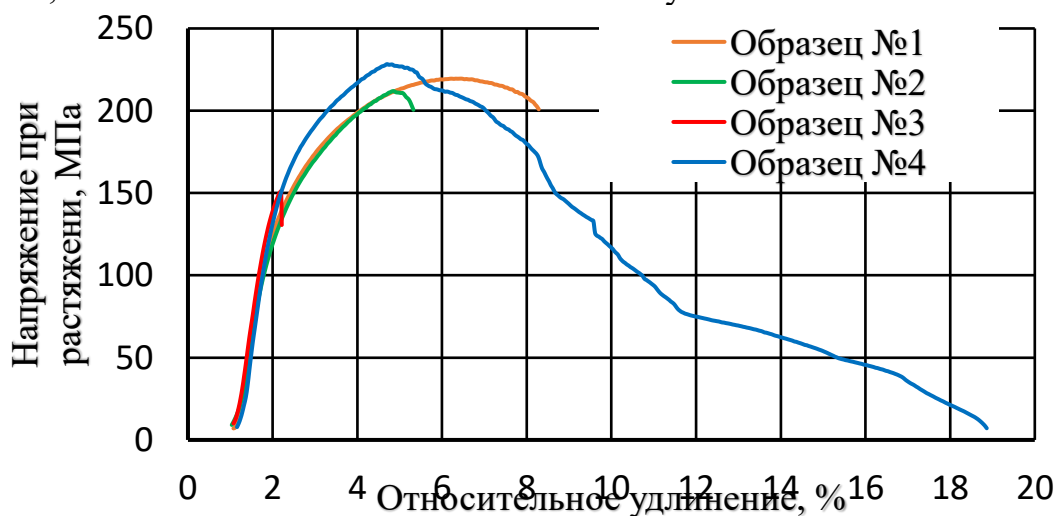


Рис. 5 - Диаграмма растяжения

Стоит отметить, что разрушения остальных образцов произошли по зоне сплавления меди с ниобия, структура которой представлено зернами меди с включением дендритов ниобия. По-видимому, вследствие различных коэффициентов линейного расширения, сформировались значительные внутренние напряжения, что обусловило разрушение по данной области.

Выводы

- Наплавка ниобиевой проволоки на титан сопряжена с технологическими трудностями, связанными с большой разницей температур плавления.

- При наплавке медной проволоки на ниобий возможно добиться таких режимов, при которых ниобий не оплавляется, что снижает вероятность возникновения межзеренного проникновения.

- Высокая концентрация титана (13-22%) в ниобиевом слое активизирует межзеренное проникновение меди с возможным образованием легкоплавких интерметаллидных фаз типа Ti_2Cu_3 и $\beta-TiCu_4$ по границам зерен.

- Наплавка стальной проволоки на медь требует тщательного подбора режима, ввиду склонности к перегреву медного слоя и нарушению стабильности формирования валика.

- Испытания растяжением показало, что временное сопротивление конструкции может достигать временного сопротивления меди или ниобия.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-79-10338).

Список использованных источников

1. Hui Zhao. The Microstructure and Property of a Titanium-Carbon Steel Clad Plate Prepared Using Explosive Welding. MDPI: metals: Corrosion and Protection of Metallic Materials, 2022. № 5. 10 с.

2. M Ghosh, S Chatterjee, B Mishra, The effect of intermetallics on the strength properties of diffusion bonds formed between Ti-5.5Al-2.4V and 304 stainless steel, Materials Science and Engineering: A, Volume 363, Issues 1-2, 2003, Pages 268-274.

3. 12. Nd:YAG pulsed laser welding of TC4 Ti alloy to 301L stainless steel using Ta/V/Fe composite interlayer, Yusi Zhang and Diankui Sun and Xuehui Gu and Zhenzhen Duan and Hongzhi Li, Materials Letters, 2018, 212, 54-57

4. Mannucci, A., Tomashchuk, I., Mathieu, A., Bolot, R., Cicala, E., Lafaye, S., & Roudeix, C. (2020). Use of pure vanadium and niobium/copper inserts for laser welding of titanium to stainless steel. Journal of Advanced Joining Processes, 1, 100022.

Е.И. Кордикова¹, Г.Н. Дьякова¹, Е.Ю. Шалай²

¹Белорусский государственный технологический университет

²ОАО «Пеленг»

Минск, Беларусь

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ КАЛИБРОВОЧНОЙ ШКАЛЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПЕЧАТИ ФИЛАМЕНТОМ

Аннотация. Предложен вариант предварительного определения диапазона температур, толщины и скорости 3D-печати филаментом по температурной калибровочной шкале (тестер «температурная башня»). Простой и наглядный способ позволяет выяснить возможности материалов, которые прежде не использовались в работе.

E.I. Kordikova¹, H.N. Dyakova¹, E.Y. Shalai²

¹Belarusian State Technological University

²OJSC «Peleng»

Minsk, Belarus

USING A TEMPERATURE CALIBRATION SCALE TO DETERMINE THE OPTIMAL PARAMETERS OF FILAMENT PRINTING

Abstract. A variant of preliminary determination of the temperature range, thickness and speed of 3D printing by filament on a temperature calibration scale (tester «temperature tower») is proposed. A simple and visual way allows you to find out the possibilities of materials that have not been used in the work before.

Рынок 3D-печати стремительно развивается и наращивает свои мощности, поэтому спрос на полимерные материалы в виде непрерывных нитей (филаментов) ежегодно возрастает. Большинство расходных материалов поставляются из Европы, США или Китая, однако и в России есть ряд производителей филаментов, их перечень расширяется, на рынке появляются новые компании [1].

Для получения качественных изделий за малое время при минимальных энергетических затратах потребителю необходимо знать оптимальные параметры печати: температуру, скорость и высоту слоя [2]. Перечисленные параметры зависят не только от вида полимера, но и от типа 3D-принтера, на котором предполагается печатать конечных изделий.

Температура печати является критическим параметром, определяющим характеристики конечной детали [2]. Производители рекомендуют для материала достаточно широкий температурный диапазон, а выбор среднего значения из предложенного не всегда позволяет получить качественную печать.

Скорость печати для большинства материалов устанавливается в диапазоне 30–60 мм/с, не отражая реального влияния на качество получаемого продукта [2].

Высота слоя связана с диаметром сопла и должна быть примерно на 20% меньше него, а для достижения наилучшего результата составлять около 50% [3].

Проведение полномасштабных экспериментов для изучения влияния одновременно трех параметров печати на качество изделия занимает много времени и приводит к большим затратам материала.

Наиболее простым подходом в поиске оптимальных параметров является опытная печать тестовой модели, «температурная башня» при различных параметрах температуры, скорости и высоты слоя. Визуальная оценка тестовых моделей по нескольким факторам конструкции: мосты, отвесы, паутина, (рис. 1) позволяет определить участки с наилучшим результатом для использования в последующем таких же настроек при 3D-печати изделий.

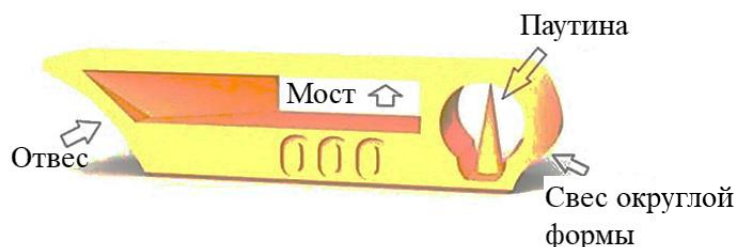


Рис. 1- Описание факторов одного блока калибровочной башни

(Источник: [gaaZolee](#) через [Thingiverse](#))

В качестве исследуемого материала применяли PETG (полиэтилентерефталат гликоль) от компании «Некрасовский полимер» (РФ), диаметр нити – 1,75 мм. Филамент перед печатью подвергали сушке при температуре 60°C в течение 3 часов. Печать образцов осуществляли на 3D-принтере с закрытой камерой Anycubic 4Max Pro.

Температуру сопла варьировали от 220°C до 260°C с интервалом 5°C, учитывая весь рекомендуемый диапазон для материала от различных производителей. Скорость печати принимали 10, 30, 40 и 50 мм/с. При диаметре сопла 0,4 мм высоту слоя устанавливали 0,1; 0,2; 0,3 мм. Температура подогрева стола – 70°C.

Настройка параметров печати для каждого элемента устанавливалась в слайсере Cura. 3D-модель импортировали в слайсер и проводили настройки температуры при неизменных параметрах скорости и толщины слоя для каждого сегмента «башни» (рис. 2).

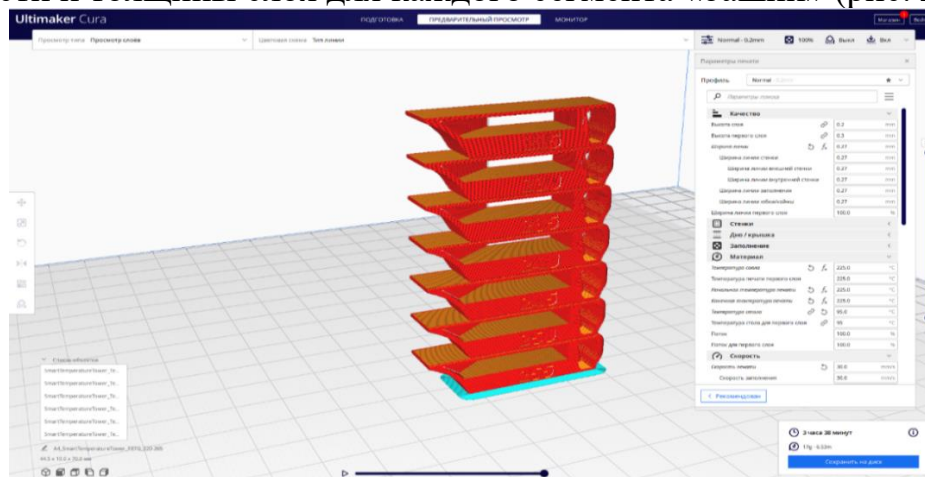


Рис. 2 - Настройки параметров «температурной башни» в Cura

Начальную температуру нижнего сегмента выставляли 260°C, каждый последующий сегмент печатался при определенной температуре, по снижающейся. Для этого модифицировали машинный код (Gcode), сгенерированный слайсером.

Проходим путь: «Расширения» (Extensions) → «Постобработка» (Post Processing) → «Модифицировать G-код» (Modify G-Code) – прописать температуры хотэнда для конкретных сегментов модели. Выбрать «Добавить скрипт» (Add a script), а затем «Изменить при Z» (Change at Z), что откроет настройки, позволяющие вносить изменения в поведение 3D-принтера в зависимости от указанной высоты или номера слоя.

Изменяем настройку «Применить» (Apply to) на «Выбранный слой + следующий» (Target Layer + Subsequent) – температура будет меняться на указанных слоях и поддерживаться до окончания 3D-печати.

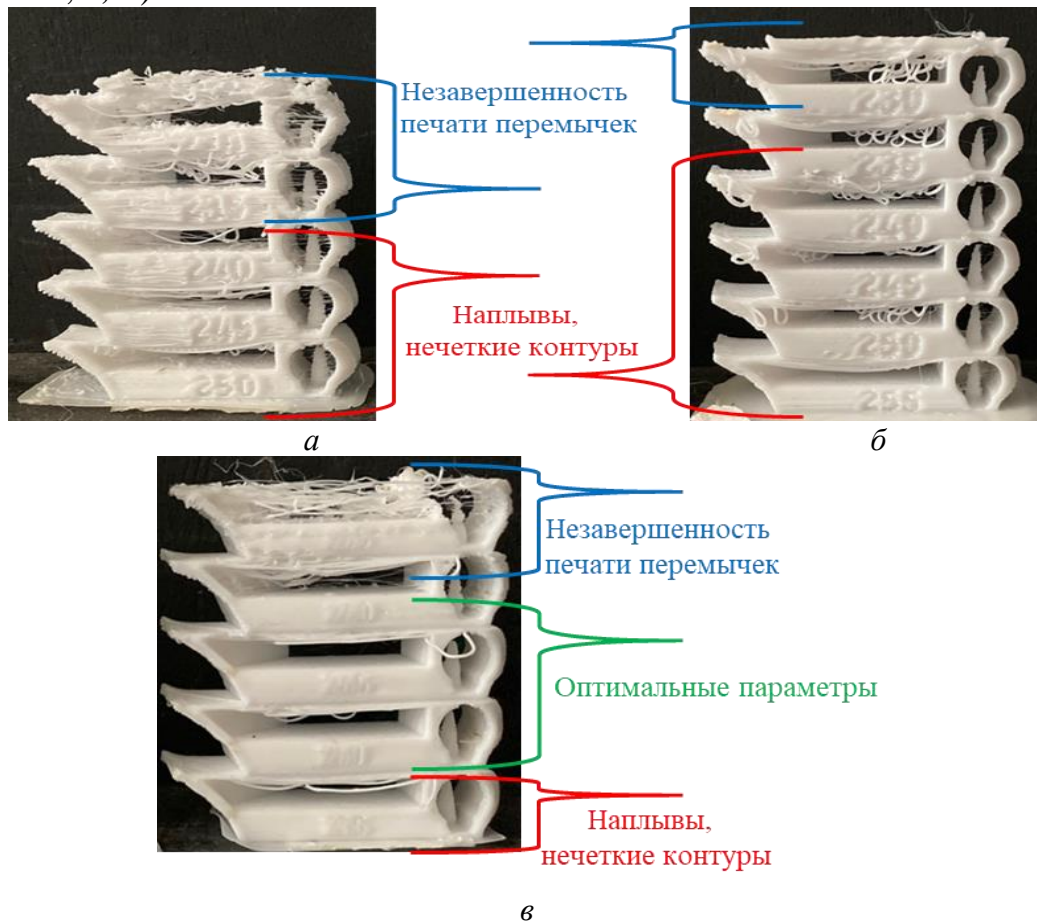
Далее включить «Изменить температуру экструдера №1» (Change Extruder 1 Temp) и прописать температуру первого сегмента, а затем повторить операцию для остальных секций, выставляя соответствующие температурные значения.

Время печати в зависимости от параметров составили от 1 ч 45 мин при скорости 50 мм/с и толщине слоя 0,3 мм до 18 ч 34 мин при скорости 10 мм/с и толщине слоя 0,1 мм.

Печать при температуре 260°C привела к пережогу материала, при этом повышение скорости до 50 мм/с не дает возможности

получить качественную печать. При деструкции материал уплотняется и забивает сопло 3D-принтера.

Высокая температура экструдера (255 и 250°C) и большие скорости (40 и 50 мм/с) привели к возникновению наплывов, нечетким контурам и большому количеству нитей, т.н. «паутины» (рис. 3 *а, б*). Слишком низкая температура (230 и 225°C) сопровождается неравномерной подачей и незавершенностью печати перемычек (рис. 3, *а, б*).



а – скорость 50 мм/с, толщина слоя 0,3 мм; *б* – скорость 40 мм/с, толщина слоя 0,2 мм; *в* – скорость 30 мм/с, толщина слоя 0,2 мм
Рис. 3 - «Температурные башни», напечатанные при различных параметрах

Пробелы в укладке слоев говорят о недостаточно эффективной подаче расплава: головка перемещается слишком быстро, и хотэнд не успевает равномерно расплавить пластик. «Паутина» не оказывает влияние на прочность изделий, но может служить признаком слишком высокой температуры экструзии и/или недостаточного ретракта.

Снижение скорости и толщины слоя позволило получить элементы без наплывов, с более четкими контурами и при более низких

температурах (230°C) (рис. 3, б). При снижении скорости печати до 30 мм/с в пределах всего диапазона температур проблем с подачей и спайкой слоев не наблюдалось (рис. 3, в).

Снижение скорости до 10 мм/с и толщины слоя в 0,1 мм дало условно качественную печать с точными пропечатками навесных элементов и перемычек в диапазоне температур 245–235°C. При этом наблюдалось незначительное образование провисающих слоев, что связано с малой скоростью печати. Образование «паутины» при неизменном расстоянии ретракта минимальное, однако время, затраченное на печать, возросло в несколько раз.

После качественной оценки напечатанных слоев выбрали оптимальные параметры: температуру печати исследуемого пластика на принтере Anycubic 4Max Pro считаем 240°C, скорость – 30мм/с и толщину слоя – 0,2 мм.

Температурная калибровочная шкала демонстрирует возможности 3D-принтера при печати одним филаментом при различных температурах экструдера.

На тестовой модели наглядно видно качество свесов, перемычек, также по изделию можно судить о способности 3D-принтера печатать изогнутые поверхности определенным пластиком.

Тестовые модели для 3D-принтера экономят время и средства пользователя.

Список использованных источников

1. Популярныe производители пластика для 3D-печати в России [Электронный ресурс] // Режим доступа: <https://vektorus.ru/blog/rossijskie-proizvoditeli-plastika-dlya-3d-printerov.html> – Дата доступа: 18.10.2023.

2. Кондрашов С. В. Влияние технологических режимов FDM-печати и состава используемых материалов на физико-механические характеристики FDM-моделей (обзор) / С.В. Кондрашов, А.А. Пыхтин, С.А. Ларионов, А.Е. Сорокин // Труды ВИАМ. – 2019. – №10(82) – С. 34–49.

3. Prithish Shubham, Arnab Sikidar and Teg Chand. The Influence of Layer Thickness on Mechanical Properties of the 3D Printed ABS Polymer by Fused Deposition Modeling // Key Engineering Materials. – August, 2016. – Vol. 706. – P. 63– 67.

УДК 669.018.296, 678.5

В.В. Королевич

Международный центр современного образования
Прага, Чехия

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ И АВИАКОСМИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЯХ

Аннотация. В работе даётся определение композиционных материалов, их классификация, краткие физико-механические характеристики и области применения. Указано на перспективность использования композитов в современных машиностроительных и авиакосмических конструкциях.

V.V. Karalevich

International Center of Modern Education
Prague, Czech

PROSPECTS FOR THE USE OF COMPOSITE MATERIALS IN MECHANICAL ENGINEERING AND AEROSPACE STRUCTURES

Abstract. The paper defines composite materials, their classification, brief physical and mechanical characteristics and applications. The prospects of using composites in modern machine-building and aerospace structures are indicated.

Современные отрасли машиностроения, авиации, ракетно-космической техники не могут обойтись без применения композиционных материалов.

Цель данной работы показать перспективность использования композиционных материалов в современных машиностроительных и авиакосмических конструкциях.

Композиционные материалы — это материалы, полученные из соединения двух или более компонентов в общей системе, в которой каждый компонент в отдельности сохраняет свои свойства [1]. Композиты можно рассматривать как соединение двух и более фаз: одна фаза непрерывна, является матрицей, другая прерывиста, является армирующей фазой [2]. Композиционные материалы принято классифицировать в зависимости от материала матрицы на следующие основные группы: *полимерные композиционные материалы* (с полимерной матрицей); *металлические композиционные материалы* (с металлической матрицей); *керамические композиционные материалы* (с керамической матрицей).

Свойства матрицы определяют эксплуатационные характеристики композита: плотность, удельную прочность, рабочую температуру, сопротивление усталостному разрушению и воздействию агрессивных сред. Наполнители или армирующие элементы часто имеют микроскопический размер, так как чем тоньше волокно или частица, тем выше их механические свойства. Они используются для упрочнения композита и могут быть сделаны из высокопрочной стали, молибдена, вольфрама и других металлов, и их сплавов, волокон из бора, углерода, стекла, монокристаллов из оксидов, нитридов алюминия и кремния и других соединений.

Помимо обеспечения прочности и монолитности конструкции матрица должна иметь необходимую пластичность и быть работоспособной в той температурной области, для которой предназначен композит.

Полимерные матрицы используются при изготовлении композитов, применяемых при температурах ниже 200°С.

В судостроении, авиации, в космической технике, автомобилестроении, центрифугостроении, аттракционной технике, строительстве, при изготовлении некоторых бытовых приборов широко применяются *стеклопластики*. Это композиционные материалы, армированные непрерывными стеклянными волокнами в виде нитей, жгутов или ткани. Стеклопластики обладают высокой прочностью, устойчивостью к тепловым ударам и знакопеременным нагрузкам, радиопрозрачностью, коррозионной стойкостью. *Стеклотекстолитами* называют слоистые стеклопластики на основе тканей. Наиболее высокие механические характеристики имеют стеклотекстолиты на основе однослойных тканей сатинового переплетения. Связующим материалом (матрицей) являются как терморезактивные смолы (эпоксидные, полиэфирные, фенолформальдегидные и др.), так и термопластичные.

Органопластики – это композиционные материалы, армированные высокопрочными арамидными волокнами. Они обладают высокими прочностными и упругими характеристиками, ударной вязкостью, высокой химической стойкостью, высокими теплоизоляционными и диэлектрическими свойствами, плохо горят и выделяют мало дыма. Органопластики — самые легкие полимерные композиционные материалы, их плотность составляет 1250 – 1350 кг/м³. По удельной прочности при растяжении органопластики занимают ведущее место среди конструкционных материалов. Для органопластиков характерны высокие параметры вязкости разрушения, длительность ресурса и надежность эксплуатации изделий в условиях

воздействия механического или акустического удара, эродирующих потоков, вибрационных нагрузок.

Из-за низкой дымообразующей способности, высоким эстетическим качествам органоластики используют при обшивке салонов самолетов, вертолётов, судов, автомобилей, для внутренней отделки жилых и промышленных зданий. При изготовлении защитных экранов в корпусах вентиляторов турбореактивных двигателей также используется органопластик, поскольку он может выдерживать механический удар при столкновении самолета с птицей.

Металлоорганопластики - алоры являются композиционными материалами нового поколения. Они состоят из чередующихся слоев алюминиевого сплава и органоластика. Такие композиты обладают высокой трещиностойкостью, что позволяет изготавливать из них безопасно повреждаемые конструкции на воздушном и автомобильном транспорте. Замена традиционных алюминиевых сплавов алорам обеспечивает снижение массы конструкции на 10 – 20%. Обладая высокими демпфирующими характеристиками, алор используется в конструкциях, подверженных высокочастотным колебаниям (вагоны скоростных поездов, автомобили, самолеты и др.), что позволяет увеличить ресурс их работы в несколько раз. Он хорошо поддается всем видам механической обработки, пластическому деформированию.

Углепластиками называют композиционные материалы, армированные высокопрочными углеродными волокнами в виде непрерывных нитей, жгутов, тканей или нетканых материалов. Матрицей углепластиков являются эпоксидные, полиамидные, полиэфирные и другие смолы. Углепластики считаются самыми перспективными композиционными материалами, обладающие высокими прочностными и жесткостными характеристиками, термостойкостью до 570°K, низким температурным коэффициентом линейного расширения, стойкостью к агрессивным средам.

Углепластики используются в конструкциях современных военных и гражданских самолетов, космических кораблей многоразового использования «Буран», что доказывает их высокую техническую эффективность и эксплуатационную надежность.

В автомобилестроении из углепластиков чаще всего делают бамперы, обтекатели, спойлеры; элементы внутренней отделки салона автомобиля, декоративные панели салона; элементы защиты корпуса автомобиля, днища автомобиля. Углекомпозиты используются как армирующие материалы для изготовления тормозных колодок и фрикционных дисков (дисков сцепления); как материалы для

изготовления уплотняющих прокладок двигателя и глушителя; как армирующий материал для покрышек (скатов) автомобильных колес.

В самолётостроении наиболее широко используют композиты с борными волокнами. Из *боропластика* и *бороалюминия* изготавливают горизонтальные и вертикальные стабилизаторы, рули, элементы хвостового оперения лонжероны, лопасти винтов, обшивку крыльев и др. Область применения металлических композитов непрерывно расширяется. Детали из бороалюминия по сравнению с титановыми сплавами дают снижение массы на 30 – 40%.

Автомобилестроительная корпорация Toyota (Япония) изготавливает детали автомобиля из металлических композитов. Так замена накладок поршней из никелевых сплавов на композит из алюминия, армированного смесью коротких волокон Al_2O_3 и SiO_2 (диаметр около 3 мкм и длина до 10 мкм) в различных соотношениях, позволило поднять температуру в камере сгорания двигателя и его мощность. За счет увеличения износостойкости поршней пробег автомобиля увеличился до 300 тыс. км. Производство таких металлических композитов, по мнению японских специалистов, открывает промышленную технологию следующего поколения.

Еще более эффективно применение бороалюминия в ракетно-космической технике. Его использование для изготовления крупных деталей для ракет «Атлас», космических кораблей «Аполлон», «Шаттл» позволило уменьшить их массу на 20 – 50%. Такая экономия массы позволила уменьшить затраты на вывод корабля на орбиту на несколько миллионов долларов, что заранее окупает затраты на стоимость элементов конструкции из этих материалов.

При создании авиационных двигателей нового поколения широко используются очень стойкие огнеупорные материалы – *керамические композиты*. Для этого сначала изготавливается ткань из волокон карбида кремния (торговая марка Sylramic), из неё формируется заготовка заданной формы и размеров, затем заготовка насыщается расплавом карбида кремния и обжигается. Для изготовления композита могут быть использованы волокна Sylramic или Sylramic с покрытием нитрида бора. Такие керамические композиты выдерживают температуру до 1200 °С.

При полёте на космических скоростях температура поверхностей передних кромок плоскостей может достигать 2700 °С, а температура в камере сгорания прямоточного воздушно-реактивного двигателя – 3000 °С.

Для обеспечения тепловой защиты и высоких прочностных характеристик конструкции при аэродинамическом нагреве

используются многослойные сэндвич-структуры Ceramic Matrix Composite/Foam Core (керамический матричный композит с внутренним слоем пористой керамики).

Основным преимуществом таких материалов по сравнению с теплозащитными плитками, используемыми в конструкции «Шаттла» или «Бурана», является высокая прочность, позволяющая встроить теплозащиту в несущую конструкцию. У «Шаттла» и «Бурана» тепловая защита устанавливалась поверх несущих конструкций и создавала «паразитный вес», т.к. не несла нагрузки.

В камере сгорания используются керамические композиты на основе высокотемпературной керамики. Такая керамика, состоящая из диборида циркония и карбида кремния, спекается с помощью электроискровых разрядов высокой частоты (так называемый метод Sparc Plasma Sintering). Для защиты композитной керамики на основе карбида кремния от реакций с продуктами горения топлива в камере сгорания и парами воды используются нанокompозитные коррозионностойкие покрытия.

Таким образом, композиционные материалы являются перспективными конструкционными материалами в современном машиностроении и авиакосмической технике.

Список использованных источников

1. Рогов, В.А. Классификация композиционных материалов и их роль в современном машиностроении /Рогов В.А., Шкарупа М.И., Велис А.К. Вестник РУДН. Серия *Инженерные исследования*. 2012. №2. С. 41 - 49.

2. Композиционные материалы: Справочник. Под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. –1990. М.: Машиностроение. 512 с.

УДК 542.06+546.05+546.72+546.74+546.76+546.82+546.881

Н.Н. Костюк¹, Т.А. Дик¹, А.Р. Цыганов²

¹Белорусский государственный университет

²Белорусский государственный технологический университет

Минск, Беларусь

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СИНТЕЗА β-ДИКЕТОНАТОВ РЗЭ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ

Аннотация. Для синтеза современных люминесцентных материалов редкоземельных элементов необходимы во все возрастающих количествах их ультрачистые хелатные соединения. Рассмотрены методы получения β-дикетонатов лантаноидов. Выделены наиболее перспективные из них для решения поставленной задачи

N.N. Kostyuk¹, T.A. Dick¹, A.R. Tsyganov²

¹Belarusian State University

²Belarusian State Technological University

Minsk, Belarus

ADVANCED RESEARCH FOR SYNTHESSES OF THE ULTRA- PURE LANTHANIDE β -DIKETONATES

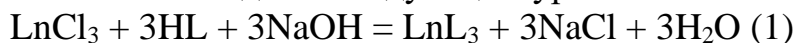
Abstract. The syntheses of the new rare earth element luminescence materials make demand in a growing number their ultra-pure chelates. It has been reviewed the available methods of lanthanide β-diketonate syntheses. The most effective methods for syntheses of this β-diketonates are extracted

В настоящее время хелатные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) являются предметом интенсивных исследований [1]. Особое место среди изучаемых хелатов РЗЭ занимают их β-дикетонаты. Данные соединения способны люминесцировать в различных областях видимого спектра. Так, например, самарий рассматривается в качестве перспективного источника монохроматического излучения в оранжевой области [2]. β-Дикетонаты самария обладают интенсивной люминесценцией [3] и являются перспективными исходными материалами для получения слоев органических светоизлучающих диодов, активных сред лазеров и флуоресцентных меток. Вместе с тем, эффективность люминесценции β-дикетонатов самария, как, впрочем, и любых других люминесцирующих соединений, во многом зависит от их чистоты. Тушение люминесценции возможно как за счет лигандного окружения, так и сопутствующих примесей. Проблема наличия примесей в целевом

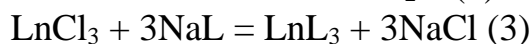
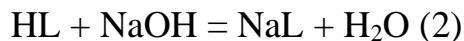
продукте синтеза в качестве отдельного направления научных исследований, как правило, не рассматривается. Вместе с тем, она имеет широкое распространение. Авторы научных статей, в своем большинстве, не упоминают экспериментальные результаты, которые в той или иной степени можно интерпретировать с учетом наличия примесей. Одним из редких исключений является работа [4], в которой отмечается, что полученное вынужденное комбинационное рассеивание на электронных переходах в атомарных парах самария с длиной волны 589 нм оказалась достаточно близким к длине волны D₁ – линии натрия. Далее авторы отмечают, что используемый способ получения паров самария не позволяет исключить получение некоторого количества паров натрия в кювете.

В качестве примеси натрий может появляться не только за счет тепловых эффектов, происходящих на стенках кюветы или на других поверхностях экспериментального оборудования, но и как соединение, оставшееся после синтеза прекурсора.

В большинстве случаев синтез прекурсоров оптических материалов на базе координационных соединений осуществляют путем реакции обмена лиганда по следующим уравнениям:



или



где Ln - редкоземельный элемент, HL - β-дикетон.

В случае проведения реакции получения хелата РЗЭ по уравнению (1) синтез протекает по одностадийной схеме в едином реакционном объеме. Одновременно генерируются примеси NaCl и H₂O. Даже при проведении реакции в неводных средах в итоге получается целевой продукт, значительно загрязненный хлоридом натрия и включающий воду во внутреннюю координационную сферу иона РЗЭ. Если от примеси NaCl в определенной мере можно избавляться путем многократной перекристаллизации хелата, то вода не может быть никоим образом извлечена из состава комплексного соединения. Чтобы избежать гидратации целевого продукта, получение хелатов РЗЭ проводят в две стадии в соответствии с реакциями (2) и (3). Однако, как следует из приведенных уравнений, проблема очистки от NaCl по-прежнему остается актуальной. Для того, чтобы избавиться от него целевой продукт, необходимо проводить либо ряд последовательных перекристаллизаций, либо использовать дополнительные трудоемкие методы такие как зонная плавка, фракционная сублимация или препаративная жидкостная

хроматография. В любом случае резко уменьшается выход целевого продукта и возникает необходимость в использовании дорогостоящей аппаратуры. Данный путь гарантирует получение ультрачистых прекурсоров для люминесцирующих сред, но по определению, является затратным и трудноисполнимым при масштабировании процесса синтеза.

Необходимо отметить, что существенной стороной проблемы «остаточных примесей» в составе целевого продукта для f-элементов является относительно малый вес примеси. Так, фтор- и фенилсодержащие β-дикетоны образуют с РЗЭ хелаты с молекулярной массой от 750 а.е.м. и выше. Молекулярная масса NaCl составляет 58,5 а.е.м. Примесь, например, NaCl 5% по весу в целевом хелате будет составлять в мольном отношении к нему пропорцию $\approx 1,2: 2$. С точки зрения молекулярного состава мы имеем не хелат с примесью, а смесь двух веществ, более чем на треть, состоящую из NaCl. Такой смеси нельзя присвоить даже низшую квалификацию чистоты «ч», используемую для реактивов. Проблема усугубляется тем фактом, что элементный анализ в данном случае не является действенным методом контроля наличия примесей из-за их относительно малой весовой составляющей.

Между тем, потребности в ультрачистых β-дикетонатах переходных металлов давно выходят за рамки объемов лабораторного препаративного синтеза. Так, франко-швейцарская фирма IonBond уже несколько десятилетий использует β-дикетонаты переходных металлов для массового производства металлических деталей с фасонной поверхностью [5].

Выходом из сложившейся ситуации может стать разработка новых подходов к синтезу β-дикетонатов РЗЭ, которые гарантировали бы высокую степень чистоты целевого продукта, были доступны и не требовали сложного аппаратного обеспечения. В литературных источниках отсутствуют работы химико-синтетического плана, в которых бы разрабатывались подходы и схемы синтеза ультрачистых хелатных соединений переходных металлов.

Анализ большого массива литературных данных показывает, что для синтеза β-дикетонатов лантаноидов используются пять основных типов химических реакций [6]. К ним относятся методы на основе обмена лигандов, кислотно-основные превращения, электрохимический метод синтеза, метод доокисления металла-комплексообразователя и темплатный синтез. Методы прямого взаимодействия металла и лиганда, доокисления металла-комплексообразователя и электрохимический метод синтеза можно

выделить в отдельную подгруппу методов окисления металла. К доокислению металла-комплексообразователя можно отнести и метод на основе взаимодействия карбониллов металлов с лигандом.

Недостатки методов обмена лигандов в растворе мы обсудили выше. Характерной особенностью методов на основе кислотно-основных реакций, является выделение в качестве побочного продукта воды. В связи с этим, даже при использовании органических растворителей, остается опасность гидратации и гидролиза целевого продукта. При прямом взаимодействии лантаноида и β -дикетона ограничения связаны с пассивацией реагирующих поверхностей металлов и слабой химической активностью их оксидов, а также недостаточной кислотностью большинства хелатообразующих лигандов.

Электрохимический метод синтеза является по своей сути универсальным методом получения любых типов хелатов металлов с высокой степенью чистоты. Эффективность метода обусловлена как отсутствием загрязняющих побочных веществ, так и чистотой используемого окислителя – электрического тока. Процесс электрохимического синтеза имеет ряд специфических черт – использование электрического тока в окислительно-восстановительных процессах получения хелатов металлов, совмещение в одновременном акте синтеза процессов окисления-восстановления и формирования координационного соединения, необходимость в специальном оборудовании и потенциальные темплатные возможности метода.

Методы доокисления металла-комплексообразователя занимают отдельное место в систематике процессов получения хелатов металлов. Вместе с тем, они носят ограниченный характер и в настоящий момент не могут рассматриваться как перспективные.

Темплатный синтез хелатных соединений металлов применим для формирования соединений макромолекулярного характера. В области развития химии макромолекулярных соединений данное направление имеет весьма обширную перспективу. Однако, для получения хелатных соединений с относительно небольшими лигандами (β -дикетоны, комплексоны, карбоновые кислоты и др.) применение темплатного синтеза затруднительно и крайне трудоемко.

Таким образом, на основании систематизации литературных данных и собственного опыта по синтезу хелатных соединений лантаноидов можно констатировать, что при их получении используют реакции пяти типов: обмена лигандов, кислотно-основные превращения, электрохимический метод синтеза, метод доокисления

металла-комплексообразователя и темплатный синтез. Последние два метода имеют крайне ограниченное применение в настоящее время и не могут рассматриваться в ближней перспективе в качестве основы промышленного производства β -дикетонатов лантаноидов. Методы на основе обменных реакций имеют распространенную лабораторную практику. Однако, получаемые на их основе вещества нуждаются в контроле чистоты, а их глубокая очистка приводит к значительному снижению выхода. Это позволяет определить методы на основе реакций обмена лигандов как ограничено годные для масштабирования процесса синтеза. При получении β -дикетонатов лантаноидов весьма перспективен электрохимический метод синтеза в неводных средах. Необходимо отметить его методическую универсальность и возможность использования как в лабораторной практике, так и для промышленного производства.

Список использованных источников

1. K. Binnemans. Rare-earth Beta-diketonates. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 35 (2005),107-272.
2. P. Meejitpaisan, S. Insiripong, C. Kedkaew, H.J. Kim, J. Kaewkhao. Radioluminescence and optical studies of gadolinium calcium phosphate oxyfluoride glasses doped with Sm^{3+} Radiation Physics and Chemistry. 137 (2017), 62-67.
3. С.Б. Мешкова, А.В. Кирияк, З.М. Топилова, С.М. Левшов. Способы повышения чувствительности люминесцентного определения лантанидов с использованием их комплексных соединений. Вісник Харківського національного університету. №820 (2008). Хімія. Вип. 16 (39).
4. В.Г. Соковиков, А.В. Климкин. Вынужденное комбинационное рассеяние излучения XeF^* – и KrF - лазеров в парах самария и европия. Оптика атмосферы и океана. 27. №4, (2014), 295-301.
5. AG. IonBond. Die Bernex CVD-Schichten - robuster Schutz für Hartmetall und Stahl. Dunnschicht Service Zentrum. CH-4601 Olten, 2005.
6. Костюк Н.Н., Дик Т.А. // Материалы международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии», Минск, 26-28 ноября 2014 г., ч. 2, с. 191-195.

УДК 542.06+544.653.1+546.05+546.72+546.74+546.76+546.82+546.881

Н.Н. Костюк¹, Т.А. Дик¹, А.Р. Цыганов²

¹Белорусский государственный университет

²Белорусский государственный технологический университет

Минск, Беларусь

ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ β-ДИКЕТОНАТОВ НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ

Аннотация. В работе рассмотрены особенности протекания анодного растворения Ti, V, Cr, Fe и Ni в присутствии β-дикетонов и этилендиаминтетраацетата. Показано, что для V, Fe и Ni параллельно с анодным растворением металла инициируется их химическое взаимодействие с лигандами. При этом доля химического растворения соизмерима с объемом анодного растворения.

N.N. Kostyuk¹, T.A. Dick¹, A.R. Tsyganov²

¹Belarusian State University

²Belarusian State Technological University

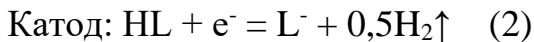
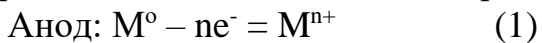
Minsk, Belarus

THE ELECTROLYSIS POSSIBILITY FOR SYNTHESSES OF THE SOME 3d-METAL β-DIKETONATES

Abstract. The peculiarities of anodic dissolution Ti, V, Cr, Fe and Ni in non-aqueous with witness of β-diketones and ethylenediaminetetraacetate are shown. It disclose that V, Fe and Ni are dissolved both to electrochemical and to direct metal – ligand interaction. Moreover the metal proportions of chemical interaction measure alike electrochemical one.

В настоящее время электролиз рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных методов повышения реакционной способности химических соединений [1]. Как правило, активация реакций с помощью переноса электрона является весьма эффективной. В большинстве случаев удается достичь высокой степени селективности процесса, так как имеется возможность точно задавать необходимый потенциал для генерирования конкретной активной частицы [1]. Все эти утверждения полностью реализуются при электрохимическом синтезе β-дикетонатов и этилендиаминтетраацетатов переходных металлов [2,3]. Использование анодного растворения металлов в неводных средах в присутствии хелатирующего агента приводит к генерированию высоко реакционноспособных анионов металлов и катион-радикалов на базе β-

дикетонов и этилендиаминтетраацетата. Катион-радикалы генерируются за счет элиминирования протонов из состава хелатирующего агента для β -дикетонов в γ -положении, а для этилендиаминтетраацетата от кислотных групп. В упрощенном виде электрохимический синтез можно представить суммой трех уравнений:



где M – металл, HL – лиганд или хелатирующий агент (β -дикетон или этилендиаминтетраацетат).

Несомненным достоинством электролиза в неводных апротонных средах является возможность получения безводных соединений хелатов переходных металлов. Так, β -дикетонаты металлов обладают высокой летучестью при умеренных температурах, а гидратация и гидролиз приводят к значительному ослаблению их способности к возгонке. Хелаты во все возрастающих количествах используют в качестве прекурсоров CVD – процессов (осаждения из газовой фазы) для получения металлосодержащих пленок, покрытий, вискеров и высокодисперсных частиц [4]. Кроме того, в настоящее время β -дикетонаты металлов стали применять в промышленности для получения защитных покрытий на поверхности фасонных деталей [5]. Еще одним направлением применения электролиза может стать синтез ультрачистых хелатов переходных металлов [6,7].

В связи с вышеизложенным в настоящей работе рассмотрены особенности протекания электролиза для Ti , V , Cr , Fe и Ni в присутствии хелатирующих агентов. Полученные данные могут быть использованы как для препаративных целей – получения хелатов переходных металлов, так и для дальнейшего масштабирования процесса электрохимического синтеза.

С целью возможности последующего корректного сравнения результатов эксперимента по электрохимическому синтезу все опыты проводили в единых условиях. Электролиз осуществляли в потенциостатических условиях в термостатированной (от комнатной до $60\text{ }^\circ\text{C}$), стеклянной, бездиафрагменной ячейке цилиндрической формы общим объемом $\sim 70\text{ см}^3$ с анодом из соответствующего металла и никелевым катодом, расположенным вдоль внутренней поверхности ячейки. Плотность тока составляла от 120 до 5 мА/см^2 и перманентно падала по ходу синтеза, что обусловлено падением количества исходного хелатирующего агента и отсутствием паразитических электрохимических процессов. В качестве фонового электролита использовали $0,1\text{н}$ раствор тетраэтиламмонийбромида в ацетонитриле

и 0,1н раствор хлорида лития в этаноле [6,7]. Целевой продукт выделяли экстракцией гексаном или диэтиловым эфиром. Нерастворимые в ацетонитриле хелаты отфильтровывали и промывали ацетонитрилом. Количество прошедшего через ячейку электричества измеряли с помощью медного кулометра. Заданные условия электролиза гарантировали точное измерение выходов по току, как металла, так и получаемого хелата.

Подавляющее большинство электрохимических синтезов проводили в среде ацетонитрила. Так, при анодном растворении Ti на воздухе получили трис-ацетилацетонат титана ($[Ti(асас)_3]$) с выходами по току 81,8% и 78,3% по металлу и хелату соответственно.

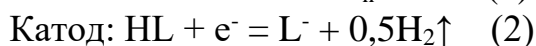
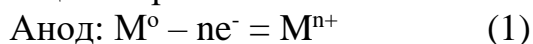
Электролиз с ванадиевым анодом в инертной среде (Ar) дает возможность получения трис-ацетилацетоната ($[V(асас)_3]$), трис-бензоилацетоната ($[V(вас)_3]$), трис-дибензоилметаната ($[V(dbm)_3]$), трис-трифторацетилацетоната ($[V(tfa)_3]$), трис-теноилтрифторацетоната ($[V(tta)_3]$), трис-пивалоилтрифторацетоната ($[V(pta)_3]$) и трис-кетоимината ($[V(kim)_3]$) ванадия с выходами по току от 141,9 до 107,7% и от 99,2 до 82,5% по металлу и хелату соответственно. При барбатировании ячейки сухим воздухом по ходу электролиза был получен трис-ацетилацетонат ванадила ($[VO(асас)_3]$) с выходами по току 111,0% и 51,5% по металлу и хелату соответственно.

Электролиз с хромовым анодом при температуре 60° на воздухе приводит к получению трис-ацетилацетоната ($[Cr(асас)_3]$), трис-бензоилацетоната ($[Cr(вас)_3]$), трис-дибензоилметаната ($[Cr(dbm)_3]$), трис-трифторацетилацетоната ($[Cr(tfa)_3]$), трис-теноилтрифторацетоната ($[Cr(tta)_3]$), трис-пивалоилтрифторацетоната ($[Cr(pta)_3]$) и трис-кетоимината ($[Cr(kim)_3]$) хрома с выходами по току от 100,0 до 56,0% и от 97,0 до 55,0% по металлу и хелату соответственно.

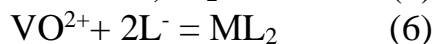
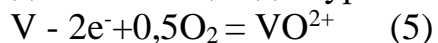
Для железа при барбатировании воздухом характерно образование $Fe(асас)_3 \cdot 0,5Hасас$ с выходами по току 174,6% и 108,1% по металлу и хелату соответственно.

Электролиз с никелевым анодом и стальным катодом проводили в инертной среде аргона. Получены бис-ацетилацетонат ($[Ni(асас)_2]$), бис-бензоилацетонат ($[Ni(вас)_2]$), бис-дибензоилметаната ($[Ni(dbm)_2]$), бис-трифторацетилацетоната ($[Ni(tfa)_2]$), бис-теноилтрифторацетоната ($[Ni(tta)_2]$), бис-пивалоилтрифторацетоната ($[Ni(pta)_2]$) и бис-кетоимината ($[Ni(kim)_2]$) никеля с выходами по току от 201,4 до 88,5% и от 99,4 до 76,0% по металлу и хелату соответственно.

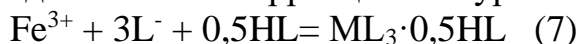
Как видно из представленного материала для V, Fe и Ni электролиз описывается более сложной суммой уравнений. Это связано с тем фактом, что для перечисленных металлов выходы по току превышают 100%, что свидетельствует о параллельном химическом растворении металлов, активируемом электрическим током. Откорректированная сумма уравнений, описывающая процесс электрохимического синтеза для V, Fe и Ni, будет выглядеть следующим образом:



Для ванадия при электролизе в окислительной атмосфере необходимо добавить еще одно уравнение и изменить уравнение (3):



Необходимо внести коррекцию и в уравнение 3 для железа:



Таким образом, показано, что электролиз протекает по более сложной схеме и часто не соответствует упрощенной сумме уравнений, фигурирующей в литературе. Для металлов, проявляющих переменную валентность, необходимо учитывать их индивидуальный характер. Для трех из пяти представленных металлов параллельно с анодным растворением металла инициируется их химическое взаимодействие с лигандами. При этом доля химического растворения соизмерима с объемом анодного растворения. Так, для V она доходит почти до 42%, а для Fe до 75%. В случае Ni доля химического растворения превышает анодную и составляет 101,4%. В целом, полученные данные показывают как препаративную состоятельность электрохимического синтеза β -дикетонатов металлов, так и возможность его масштабирования. Электролиз, при соответствующем аппаратном оформлении, может быть использован для малотоннажного производства прекурсоров, а при необходимости и для более масштабного.

Список использованных источников

1. Т.В. Магдесиева, К.П. Бутин Электрохимическая активация реакций с участием металлоорганических соединений/ Т.В. Магдесиева, К.П. Бутин // Успехи химии. 2002. Т.71, №3. С. 255-272.

2. Прямой синтез координационных соединений из нульвалентных металлов и органических лигандов / А.Д. Гарновский [и др.] // Успехи химии. - 1995.- Т. 64, № 3. - С. 215-236.
3. Прямой синтез координационных соединений: Монография / В.В. Скопенко [и др.] - Киев: Вентури, 1997.- 176 с.
4. В.Г Сыркин CVD-метод. Химическая парофазная металлизация / В.Г. Сыркин - М.: Наука, 2000.- 496 с.
5. <https://www.ionbond.com/technology/cvd/>.
6. Н.Н. Костюк, Т.А. Дик Синтез ультрачистых хелатов меди // Журнал общей химии- 2020. Т. 90, № 11. С. 1773-1779
7. N.N. Kostyuk, T.A. Dick Synthesis of Ultrapure Samarium β -Diketonates // Russian Journal of General Chemistry, 2022. Vol. 92, No. 10, pp. 1–5.

УДК 330:658.51

Н.П. Кохно, В.В. Паневчик, Л.М. Судиловская
Белорусский государственный экономический университет
Минск, Беларусь

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ И РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Аннотация. Предложена технологическая функция производственных систем. Показаны причины, формирующие результативность производства. Проведено сравнение технологической функции с классической производственной функцией Кобба-Дугласа.

N.P. Kokhno, V.V. Panevchik, L.M. Sudilovskaya
Belarusian State Economic University
Minsk, Belarus

TECHNOLOGICAL FUNCTION AND DEVELOPMENT OF TECHNOLOGICAL SYSTEMS

Abstract. A technological function of production systems is proposed. The reasons that shape production efficiency are shown. The technological function is compared with the classical Cobb-Douglas production function.

С целью отображения причин развития технологических систем производства, сформулируем технологическую функцию. Правая

часть, которой отобразит математические параметры, влияющие на результативность производства [1].

Для разработки математического описания воспользуемся фундаментальным представлением о технологических системах без учета их специфических особенностей. Такой же подход широко используется, например, при формулировании учеными экономистами производственной функции.

Теоретические основы технологического развития оперируют целевым показателем, а именно параметром производительности труда [1].

$$П = \frac{Q}{T}, \quad (1)$$

где Q – выпуск продукции; T - затраты (издержки) труда.

Известно, что на изготовление продукции необходимо затратить живой и прошлый труд. Издержки живого труда и прошлого труда в сумме образуют все издержки на преобразование сырья в продукт. Зависимость (1) характеризует *показатель совокупных издержек труда*.

Преобразуем зависимость (1) к форме записи производственной функции.

$$Q = П \cdot T \quad (2)$$

Результат производственной деятельности зависит от издержек труда и производительности труда. Смысл зависимости лучше вскрывается в другой редакции: *результат производственного процесса есть произведение движущей силы процесса (это труд) умноженной на эффективность ее использования (производительность труда)*.

Недостаток зависимости (2) заключается в том, что в тени, не отмеченным, остается явление, предопределяющее результативность использования труда. *Труд является затратами по отношению к технологии производства. Именно технологические системы, их качество, задает ту отдачу, с которой используются затраты труда*.

Для преодоления отмеченных недостатков следует обратиться к теоретическим основам технологии производства [1,2], сохраняя при этом форму математической модели производственной функции.

$$Q = Y^{\frac{1}{2}} (T_{ж} \cdot T_{п})^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

где $T_{ж}$, $T_{п}$ - объемные, на весь выпуск Q , издержки живого и прошлого труда, соответственно; Y - *уровень технологии, параметр качества технологии производства*.

Рассчитаем уровень технологии из зависимости (3).

$$Y = \frac{Q}{T_{ж}} \cdot \frac{Q}{T_{п}} \quad (4)$$

Значение уровня технологии равно произведению производительностей живого и прошлого труда.

Запишем математическую модель технологической функции в развернутом виде.

$$Q = \sqrt{\frac{Q}{T_{ж}} \cdot \frac{Q}{T_{п}}} \cdot \sqrt{T_{ж} \cdot T_{п}}, \quad (5)$$

где $\sqrt{T_{ж} \cdot T_{п}}$ - движущая сила технологического процесса, $\sqrt{\frac{Q}{T_{ж}} \cdot \frac{Q}{T_{п}}}$

- коэффициент использования (подобный коэффициенту полезного действия движущей силы), то есть затрат труда.

Зависимость (5) показывает: *выпуск продукции или результат производственной деятельности равен произведению геометрически*

усредненной производительности $\sqrt{\frac{Q}{T_{ж}} \cdot \frac{Q}{T_{п}}}$ на геометрически

усредненные издержки живого и прошлого труда $\sqrt{T_{ж} \cdot T_{п}}$.

Данное положение соответствует логике здравого смысла, и полнее характеризует смысл технологической функции.

Несмотря на то, что в зависимостях (2), (3), (5) между результативностью технологических систем и издержками труда реализуется прямая зависимость. *Не только рост уровня технологии, но и снижение издержек труда – следствие развития технологических систем.*

Равенство (3) ясно показывает, что при условии увеличения количества производимой продукции *снижение произведения издержек двух видов труда компенсируется большим увеличением значения уровня технологии.*

Усилим обоснование ведущей роли базовых технологических систем в рамках производственных процессов предприятий. *Технологические системы являются производящим звеном производства (назначение технологии - переработка сырья в продукт). В то же время, они определяют имеющийся уровень издержек труда, поэтому технологическое развитие обеспечивает и снижение трудозатрат.*

В противовес предложенной выше технологической функции, которая разработана на теоретическом уровне, используемая в

экономике производственная функция сформулирована на эмпирическом уровне. Она получена, исходя из того, что мы лишь знаем об очевидной зависимости выпуска от затрат ресурсов. Однако, нам неизвестно влияние других (кроме ресурсов), гораздо более важных не столь очевидных, факторов, влияющих на результативность производственной деятельности. О наличии указанных факторов свидетельствует присутствие коэффициента пропорциональности и показателей степени в записи производственной функции, например, такой широко распространенной, как функция Кобба-Дугласа. Функция Кобба - Дугласа является "чемпионом" среди других видов производственных функций [3].

$$Q = a \cdot K^{\alpha} \cdot L^{\beta}, \quad (6)$$

где a - коэффициент пропорциональности, α и β - показатели степени, $0 < \alpha < 1$, $0 < \beta < 1$, $\alpha + \beta = 1$, K - постоянный капитал, L - переменный капитал.

Экономист Дуглас в сотрудничестве с математиком Коббом получили связь между показателями степени $\alpha + \beta = 1$ путем обсчета данных реальной производственной деятельности, то есть эмпирическим путем. Ясно, что при этом смысл показателей степени и коэффициента пропорциональности a остается скраскрытым.

Следовательно, сущность производственной деятельности с помощью производственной функции вскрывается недостаточно полно.

Отмеченное усугубляется тем, что высокоэффективная производственная деятельность не ограничивается решением проблемы удачного распределения общих издержек между постоянным и переменным капиталом, хотя и это важно. Высокоразвитое производство предполагает постоянное снижение издержек двух видов капитала. Из зависимости (6) следует, что при условии снижения издержек и того, что a , α , β - постоянные, выпуск продукции будет снижаться. Но в высокоразвитых производственных системах выпуск должен не только не снижаться, а увеличиваться при одновременном снижении издержек на производство. Данный факт может быть объяснен только более значительным ростом значения коэффициента пропорциональности a по сравнению со снижением затрат капитала.

Таким образом, принципиально важно исследовать сущность обсуждаемого коэффициента. Для этого следует обратиться к предлагаемой технологической функции.

Преобразуем зависимость (3) к виду [1,2]:

$$Q = Y^{\frac{1}{2}} \cdot T_{Ж}^{\frac{1}{2}} \cdot T_{П}^{\frac{1}{2}}. \quad (7)$$

Проведем сравнение формальных записей (6) и (7) с учетом того, что понятия "постоянный капитал" и "затраты прошлого труда", "переменный капитал" и "затраты живого труда" практически равнозначны. Хорошо прослеживается одинаковое структурное построение правой части выражений. Коэффициенту пропорциональности a соответствует параметр $Y^{1/2}$, параметру K из зависимости (6) параметр $T_{П}^{1/2}$ из зависимости (7), а параметру L^{β} - параметр $T_{Ж}^{1/2}$. Сумма показателей степени параметров $T_{Ж}(L)$ и $T_{П}(K)$ равна единице. Следовательно, запись выражения (7) соответствует записи производственной функции Кобба-Дугласа (6). При этом вскрывается смысл производственной функции. Фиксируются конкретные значения коэффициента пропорциональности a показателей степени α и β . Так как выражение (3), из которого выведено выражение (7), в свою очередь получено формальным теоретическим путем [1], можно и нужно сделать вывод о соответствии предложенной технологической функции производственной функции Кобба-Дугласа. То есть теоретические выкладки теории технологического развития [1] подтверждаются результатами производственной практики, что крайне важно. Это свидетельствует не только о теоретическом смысле, но и об эмпирическом практическом значении предложенных в работе зависимостей.

Значения показателей степени равные 1/2 получены и объяснены выше. В кратком изложении это значение показателей степени свидетельствует о равнозначной ценности в производственной деятельности как издержек живого, так и издержек прошлого труда (постоянного и переменного капитала).

Список использованных источников

1. Кохно Н.П. Общая экономическая теория технологического развития производства: монография / Н.П. Кохно. – Минск: БГЭУ, 2003. – 248 с.
2. Дворцин М.Д. Технодинамика: Основы теории формирования и развития технологических систем / М.Д. Дворцин, В.Н. Юсим. – М.: Междунар. Фонд истории наук "Дикси", 1993. – 320 с.

3. Математическая экономика на персональном компьютере: Пер. с англ. /Под ред. М. Кубонива. – М: Финансы и статистика, 1991. – 304 с.

УДК 620.197.3:620.193:621.357.7

Н.Л. Коцур, И.М. Жарский, В.Г. Матыс, А.В. Тарасевич

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СПИРТА И PH
ВАНАДАТСОДЕРЖАЩЕГО РАСТВОРА ПАССИВАЦИИ
ЦИНКА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ
КОРРОЗИИ**

Аннотация. Изучено влияние концентрации спирта и pH щелочного ванадатсодержащего раствора пассивации на электрохимические показатели защитной способности конверсионных покрытий на цинке. Увеличение концентрации спирта приводит к снижению защитной способности покрытия, а увеличение pH раствора повышает защитные свойства покрытий.

N.L. Kotsur, I.M. Zharsky, V.G. Matys, A.V. Tarasevich

Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

**INFLUENCE OF ALCOHOL CONCENTRATION AND PH OF
VANADATE-CONTAINING ZINC PASSIVATION SOLUTION ON
ELECTROCHEMICAL CORROSION INDICATORS**

Abstract. The effect of alcohol concentration and pH of an alkaline vanadate-containing passivation solution on the electrochemical parameters of the protective ability of conversion coatings on zinc was studied. An increase in the concentration of alcohol leads to a decrease in the protective capacity of the coating, and an increase in the pH of the solution increases the protective properties of the coatings.

Цель работы – разработка новых экологически безопасных растворов и технологий пассивации цинка без использования токсичных соединений хрома. Новые мировые стандарты требуют ограничения использования хромсодержащих соединений в финишных покрытиях для изделий машиностроения и электроники.

Пассивация гальванически оцинкованной стали обычно проводят в растворах на основе соединений хрома, многие из которых относят к токсичным. В настоящее время новые мировые стандарты на

финишные покрытия в изделиях машиностроения и электроники ограничивают использование соединений хрома.

Соединения ванадия (V) обладая окислительными свойствами и проявляя выраженное ингибирующее действие на процесс коррозии, могут обеспечивать длительный защитный эффект [1, 2]. Ванадаты в составе конверсионных покрытий потенциально могут обеспечивать так называемое свойство «самозалечивание», характерное для хроматных покрытий на гальванически оцинкованной стали. Хотя пассивацию оцинкованной стали обычно проводят в кислой среде, для защиты от коррозии предпочтительнее использовать щелочные растворы.

В данной работе для пассивации цинка использовались щелочные растворы на основе ванадата аммония с добавлением тетраэтоксисилана. Задачей работы было изучить влияние концентрации спирта и pH раствора пассивации на ток, потенциал коррозии и потенциал пробоа, чтобы определить оптимальные условия для эффективной пассивации цинка.

Гальванические цинковые покрытия осаждали на образцы стали ст3 из слабокислого аммиачного электролита цинкования с блескообразующими добавками Chemeta AC-45 при плотности тока 1,5 А/дм² в течение 15 мин (толщина покрытия – 6 мкм). Пассивацию оцинкованных образцов проводили в ванадатсодержащем растворе (таблица 1).

Таблица 1 – Составы растворов пассивации

Компоненты растворов	Концентрация, г/л			
	Раствор №1	Раствор №2	Раствор №3	Раствор №4
NH ₄ VO ₃	5,2	5,0	5,1	5,0
Na ₃ PO ₄	47,70	47,25	4,747,05	47,25
Na ₂ SiO ₃	37,05	37	37,05	37,18
Si(OC ₂ H ₅) ₄ (тетраэтоксисилан)	18,7	18,7	18,7	18,7
C ₅ H ₁₂ O (амиловый спирт)	0	0	16,2	16,2
pH	12,0	10,0	12,0	10,0

Снимались поляризационные кривые в трехэлектродной ячейке, с помощью потенциостата IPC-Pro MF с использованием программного обеспечения IPC2000. Использовался раствор 3% NaCl. Электрод сравнения – хлорид-серебряный (хсэ), а вспомогательный электрод – платиновый. Для оценки воспроизводимости определения показателей коррозии проводилось по 2 параллельных опыта.

Режим работы – потенциостатический. Сначала образцы выдерживались 600 секунд в растворе и регистрировалась зависимость

потенциала разомкнутой цепи ($E_{рц}$) от времени. Затем снималась поляризационная кривая со скоростью развертки 1 мВ/с от потенциала -1400 мВ (хсэ) в анодном направлении до достижения анодной плотности тока $\sim 1,5$ мА/см².

С помощью поляризационных кривых определялись токи ($i_{кор}$) и потенциалы ($E_{кор}$) коррозии по точке пересечения анодной и катодной ветвях поляризационной кривой. А также потенциал пробоя ($E_{пробоя}$) пассивной пленки, который наблюдается на анодной ветви поляризационной кривой при резком росте анодного тока. На рис. 1 представлен пример поляризационной кривой в полулогарифмических координатах с определением потенциала коррозии $E_{кор}$ и логарифма плотности тока коррозии $lg i_{кор}$. На поляризационной кривой видно, что при потенциале около -800 мВ наблюдается резкий рост анодного тока, что можно связать с пробоем пассивной пленки, а данный потенциал $E_{пробоя}$ можно использовать в качестве показателя защитной способности конверсионного покрытия.

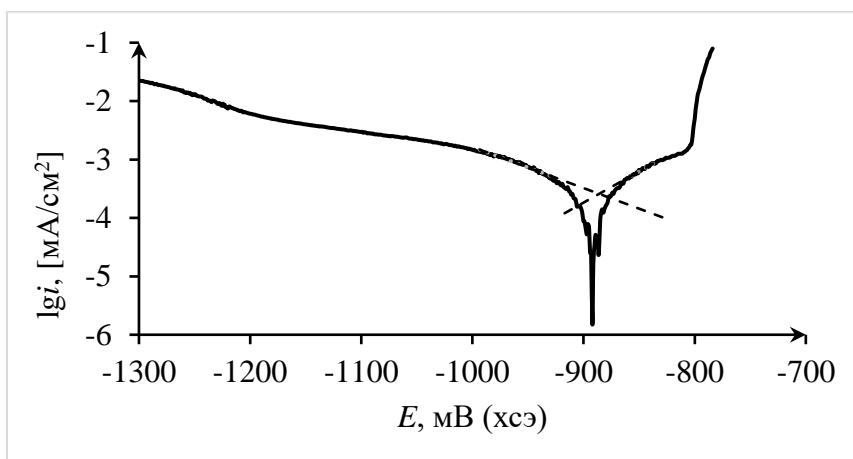


Рис. 1 - Пример поляризационной кривой

В качестве показателя коррозии был использован также потенциал разомкнутой цепи $E_{рц}$, который определялся как среднее значение за 600 с выдержки образца в растворе 3 % NaCl перед снятием поляризационной кривой (рис. 2).

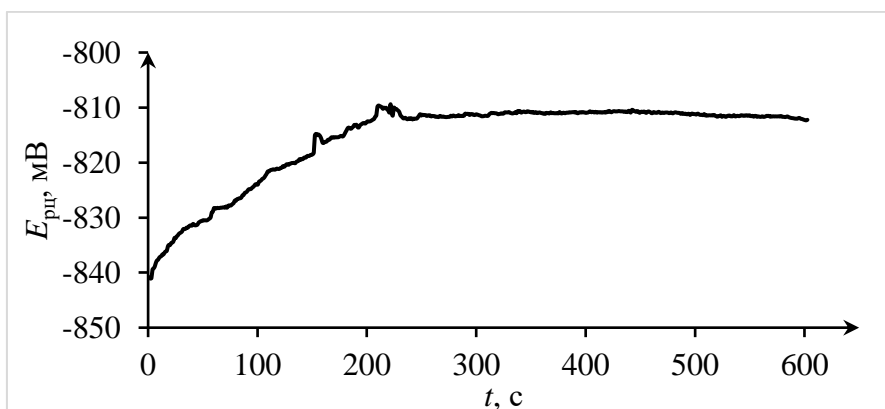


Рис. 2 - Пример зависимости потенциала разомкнутой цепи от времени

Показатели коррозии, определенные из поляризационных кривых и из зависимостей потенциала разомкнутой цепи от времени, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Обработка данных поляризационных кривых

Образцы	$\lg(i_{кор})$	$E_{кор}$, мВ	$E_{пробоя}$, мВ	$E_{рц}$, мВ
Раствор 1	-2,55	-840	-775	-815,0
Раствор 2	-3,10	-840	-800	-928,0
Раствор 3	-3,10	-905	-835	-923,0
Раствор 4	-3,00	-905	-850	-924,0

Для найденных показателей коррозии были построены линейные регрессионные зависимости от варьируемых факторов (рН и концентрации спирта). Зависимости имеют вид:

$$y = a_0 + a_1 \cdot pH + a_2 \cdot C_{спирт}$$

Коэффициенты a_1 и a_2 представлены в таблице 3. Они указывают на силу влияния факторов на показатели коррозии. Поскольку единицы измерения факторов и показателей коррозии разные для оценки влияния факторов были рассчитаны безразмерные критерии значимости t_1 и t_2 для коэффициентов a_1 и a_2 , соответственно, представленные в табл. 3. В табл. для сравнения приведены данные для степени коррозии образцов после 7 суток экспонирования в 3% NaCl.

Таблица 3 – Коэффициенты влияния факторов и критерии значимости

Показатели коррозии	Факторы					
	рН			$C_{спирт}$		
	a_1	t_1	$\alpha_{доп}$	a_2	t_2	$\alpha_{доп}$
Степень коррозии, %	1,38	0,321	0,76	0,29	0,546	0,61
$\lg i_{кор}$	0,112	0,328	0,76	-0,014	0,328	0,76
$E_{кор}$	0,0	0,000	-	-4,0	1,012	0,37
$E_{пробоя}$	10,0	0,489	0,65	-3,4	1,344	0,25
$E_{рц}$	28,5	1,415	0,23	-3,2	1,291	0,27

Табличное значение критерия значимости при уровне значимости 0,1 составляет 2,132. Для потенциала и плотности тока коррозии значимость коэффициентов a_1 и a_2 оказалась очень низкой. Это означает что $E_{кор}$ и $lgi_{кор}$ не зависят от рН раствора и концентрации спирта. А это в свою очередь может быть связано с тем, что параллельно с катодными и анодными процессами коррозии цинка могут протекать окислительно-восстановительные процессы с участием компонентов покрытия, например соединений ванадия.

Для потенциала пробоя $E_{пробоя}$ и $E_{рц}$ значимость коэффициентов a_1 и a_2 значительно больше (соответствует доверительной вероятности 73–77 %). В этом случае можно отметить, что увеличение концентрации спирта уменьшает $E_{пробоя}$ и $E_{рц}$, т. е. приводит к снижению защитных свойств конверсионных покрытий. Влияние рН раствора на $E_{пробоя}$ практически отсутствует, тогда как на $E_{рц}$ оно значительное. При этом с увеличением рН $E_{рц}$ увеличивается, что указывает на возрастание защитных свойств покрытий.

Таким образом, установлено, что потенциал и плотность тока коррозии, определяемые из поляризационных кривых, не могут служить в качестве адекватных показателей защитных свойств получаемых конверсионных покрытий. Увеличение концентрации спирта в щелочном ванадатсодержащем растворе пассивации цинка приводит к получению конверсионных покрытий с более низкими защитными свойствами. Влияние рН не так однозначно. Увеличение рН приводит к возрастанию только одного показателя ($E_{рц}$) и не влияет на другой показатель ($E_{пробоя}$).

Список использованных источников

1. Akulich, N. E. A study of conversion coatings on vanadium/galvanic zinc / N. E. Akulich, I. M. Zharskii, N. P. Ivanova // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2017. – Vol. 53, № 3. – P. 503–510.
2. A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates / Z. Zou [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509, № 2. – P. 503–507.

УДК 661.183.2*664.1.039.2

Я.В. Кошель, М. Станковский, И.Г. Федосенко
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОРЫ ХВОЙНЫХ ДЕРЕВЬЕВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация. Объектом исследования в данной работе является карбонизированный уголь древесины граба и березы. Обоснован выбор методов по активации древесного угля, проведен анализ полученных результатов, разработан технологический процесс.

Y.V. Koshel, M. Stankovsiky, I.G. Fedosenko
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

USE OF CONIFEROUS BARK IN THE PRODUCTION OF BOARD MATERIALS

Abstract. The object of research in this work is carbonized coal of hornbeam and birch wood. The choice of methods for the activation of charcoal is justified, the analysis of the results obtained is carried out, the technological process is developed.

Вопрос переработки отходов деревообработки в продукцию с высокой добавленной стоимостью сейчас стоит очень остро. Это связано и с увеличением ценности древесины как материала в нашем менталитете, и с задачей импортозамещения в РБ, а также осуществлением без санкционного экспорта готовой продукции из древесины на запад.

Целью данного проекта является исследование возможности использования кусковых отходов деревообработки для получения активированного угля. В процессе работы будут проведены лабораторные эксперименты и технологические исследования, чтобы определить оптимальные условия производства и характеристики полученного угля.

В процессе производства активированного угля количество древесного вещества в объеме сильно снижается, что связано с окислением химических компонентов древесины с превращением в газообразные продукты при горении. Чтобы получить плотный и устойчивый к механическим воздействиям уголь требуется достаточно плотная исходная макроструктура. Такой структурой могут похвастаться твердые и плотные породы древесины. Самой плотной из произрастающих в наших условиях породой является граб. При этом

стоимость дров граба и березы сопоставима, а стоимость дров из дуба и ясеня несколько выше. Поэтому именно граб и березу выгодно использовать для получения активированного угля.

Химическая активация угля наиболее технологичный процесс, позволяющий моделировать свойства конечного продукта, однако до сих пор для этого применяют достаточно агрессивные составы: хлорид цинка, серная кислота, сульфиды щелочи.

Так же возможна активация угля при пониженных температурах [1].

Одним из примеров такого процесса является процесс физической активации древесного угля при пониженных температурах, известный как метод льда или метод ледяной активации. Этот метод включает замораживание древесного угля до температуры ниже нуля, а затем его размораживание при комнатной температуре или незначительно повышенных температурах. При замораживании вода, содержащаяся в порах древесного угля, превращается в лед, что приводит к механическому разрушению структуры угля и созданию новых пор. После размораживания образовавшиеся поры остаются в угле, что увеличивает его активность поверхности.

Химическая активация древесного угля также может проводиться при пониженных температурах с использованием химических реагентов, таких как фосфорная кислота или калийгидроксид, которые могут взаимодействовать с древесным углем и создавать новые активные центры на его поверхности, увеличивая его адсорбционную способность [2].

Предлагаем повысить безопасность и эффективность процесса активации. Для этого будем использовать пищевую добавку E330 – лимонную кислоту, которая будет активировать карбонизированный уголь при меньших температурах, не нарушая экологии сорбента. На основании предварительных теоретических исследований, предполагается, что активация пройдет в условиях температур, не превышающих 600 °С. Планируется получить необходимые лабораторные образцы и проверить их на адсорбционную способность по йоду, оценить их пористость, насыпную плотность, массовую долю влаги и прочность.

Процесс активации древесного угля включает нагревание угля до определенной температуры в отсутствие кислорода или при ограниченном доступе кислорода, что позволяет создать пористую структуру угля с высокой активностью поверхности и адсорбционной способностью. Время активации также может варьироваться и зависит

от требуемых характеристик конечного продукта и технологии производства.

Во время проведения эксперимента были использован мел и минеральная вода для активации угля, но при температурах, используемых в эксперименте (600°C) результаты оказались не удовлетворительные, а именно адсорбционная активность по йоду которая меньше, чем у марок нормируемого угля. Такие результаты при использовании минеральной воды оказались неудовлетворительными из-за того, что пузырьки CO₂ оказались слишком большими для нашей фракции угля из-за чего и не смогли проникнуть в глубь. Результаты опыта с кислотой оказались неудовлетворительными из-за того, что при пропитке пробы кислотой она создавала оболочку, которая не позволяла при активации образовывать широкую пористую структуру.

При повышении времени, при котором уголь выдерживается в печи при повышенной температуре до 4 часов никаких значительных изменений по в измеряемых показателях не было замечено (при выдержке 2 часа адсорбционная активность в среднем равна 37,2%, а при выдержке 4 часа 38,5% при пропитке водой. Кислота при 2 часах выдержки показала 14,7%, а при 4 часах 17,2%), из чего следует промежуточный вывод, что для улучшения показаний измеряемых показателей следует более эффективным будет увеличении температуры выдержки, а не времени активации.

Исходя из полученных данных видно, что при активации при повышенной температуре систематического увеличения потерь нет так как весь эксперимент проводился с использованием открытых тиглей из-за чего средний показатель потерь составляет 41%. Так же не наблюдаются значительных улучшений у измеряемых показателей и поэтому делаем вывод что увеличения температуры активации до 675 (то которое мы смогли достичь с доступным нам оборудованием) не достаточно для получения угля высших марок.

Список использованных источников

1. Активация угля при пониженных температурах [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://sorbis-group.com/articles/aktivnyye-ugli.html> – Дата доступа 02.06.2023.
2. Химическая активация древесного [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.silcarbon.ru/articles-carbon-activated/19> – Дата доступа 02.06.2023.

УДК 66.097.3

О.В. Круглякова, Е.Е. Сергеев, З.П. Пай, Т.Б. Хлебникова

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Новосибирск, Россия

**РАЗРАБОТКА СТРАТЕГИИ СИНТЕЗА [2,2]-
ПАРАЦИКЛОФАНОВ, ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ПОЛИ-ПАРА-
КСИЛИЛЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Аннотация. Необходимость разработки технологий получения малотоннажных импортозамещающих химических продуктов [2,2]-парациклофанов (предшественников париленовых покрытий), обусловлена широким спектром применения и отсутствием их производства в РФ.

O.V. Kruglyakova, E.E. Sergeev, Z.P. Pai, T.B. Khlebnikova

Boreskov Institute of Catalysis of SB RAS

Novosibirsk, Russia

**DEVELOPMENT OF A STRATEGY FOR THE SYNTHESIS OF
[2,2]-PARACYCLOPHANES, PRECURSORS OF POLY-PARA-
XYLELEN COATING, USING HIGH-PERFORMANCE
CATALYSTS**

Abstract. The need to develop technologies for the production of low-tonnage import-substituting chemical products [2,2]-paracyclophanes (precursors of parylene coatings), is due to a wide range of applications and the lack of their production in Russia.

Париленовые покрытия (Парилен-D, Парилен-N, Парилен-C и др.), получаемые в условиях вакуумной пиролитической полимеризации парациклофанов (ПЦФ), являются одним из наилучших решений для защиты различных изделий от поражающих факторов и являются великолепной альтернативой стандартным подходам, основанным, например, на использовании лаков для защиты электрических компонентов печатных плат от внешних воздействий (пыль, влажность, радиация и т.д.) [1].

Эти покрытия нашли применение в радио- и электронной промышленности. Первоначально этот процесс использовался для получения покрытий только из незамещенного ПЦФ, однако в настоящее время с успехом применяются покрытия на основе замещенных. Введение заместителей в ПЦФ позволяет существенно модифицировать свойства получаемых покрытий. Париленовые

покрытия, благодаря их свойствам и особенностям технологии нанесения, можно назвать уникальным материалом, полимером XXI века. В России ПЦФ, как и его модифицированные аналоги не производятся. Важным остается получение их новых производных для изучения влияния функциональных групп на химические, электронные и структурные свойства соответствующих производных циклофана.

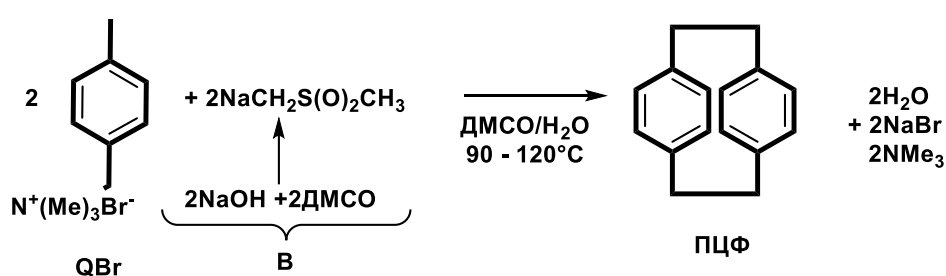
Актуальность исследований, направленных на разработку технологий получения предшественников париленовых покрытий (ПЦФ и его производных) обусловлена отсутствием их производства в РФ, что, ставит многие отрасли промышленности, производящие технику нового поколения, в прямую зависимость от зарубежных поставщиков. ПЦФ и его производные являются продуктами с высокой добавленной стоимостью и, таким образом, актуальность создания научных основ для разработки отечественных технологий обоснована необходимостью импортозамещения в устойчивом снабжении промышленных предприятий РФ. Для решения этой проблемы в представленном исследовании разработаны стратегии синтезов новых катализаторов и способов получения [2,2]-парациклофанов. Разработка способов получения продуктов основана на использовании высокоэффективных катализаторов, российского углеводородного сырья и гибких технологических систем. Социальная значимость новых технологий заключается в существенном снижении E-фактора – экологической нагрузки на окружающую среду, а экономический эффект достигается в результате замещения импортной продукции. Создание отечественной технологии получения широкого ассортимента [2,2]-парациклофанов, предшественников для получения защитно-изолирующих пленок на различных изделиях, эксплуатируемых в особо жестких условиях, решает проблему обеспечения российских предприятий импортозамещающей продукцией.

Технологическая стратегия получения замещённых ди-пара-ксилиленов (циклофанов) заключается в осуществлении синтеза, включающего четыре основных стадии: а) галогенирование пара-ксилола, с получением замещенного в кольцо производного (может быть заменена на заключительную стадию каталитического галогенирования ди-пара-ксилилена); б) галогенирование алифатического заместителя пара-ксилола; в) аминирование полученного на предыдущей стадии 4-метилксилилгалогенида с образованием соответствующей аммонийной соли; г) каталитическая стадия циклизации аммонийной соли с получением пара-ксилиленового димера. Стадии синтеза парациклофана и его

галогенирования являются наиболее проблемными (низкий выход целевых продуктов). В связи с этим интенсификация этих стадий путем применения новых катализаторов и выбора оптимальных условий проведения реакций является ключевым решением.

Недостатками ряда способов получения ПЦФ, описанных в литературе, являются: многостадийность синтеза ПЦФ; небольшой выход целевого продукта; необходимость использования дополнительных реактивов в нестехиометрических количествах. Другие известные методы имеют большое время реакции, необходимое для достижения приемлемых выходов ПЦФ (около 70%); либо отсутствие возможности повторного использования, выбранных оснований для получения ПЦФ при новой загрузке аммонийной соли на стадии образования ди-*пара*-ксилиленового димера [2].

В связи с этим при создании основ технологии получения ПЦФ основное внимание уделено разработке нового эффективного суперосновного катализатора реакции циклизации аммонийной соли 4-метилксилилгалогенида с получением *пара*-ксилиленового димера, позволяющего повысить конверсию субстрата и селективность по целевому продукту.



В результате проведенных исследований разработан способ получения ПЦФ, исходя из соответствующих *N,N,N*-триметил-4-метилбензил аммонийных солей, путем проведения реакций элиминирования по Гофману и сочетания по Винбергу, где в качестве оснований, иницирующих элиминирование, используют предварительно синтезированные демсилат-анионы.

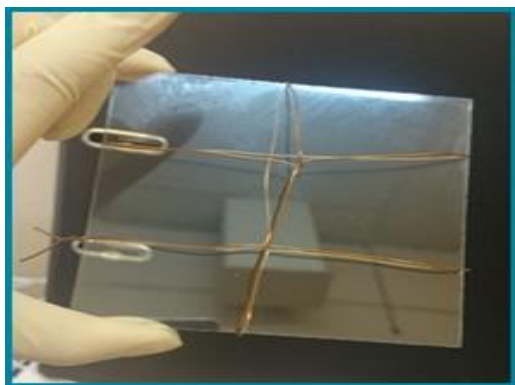


Рис. 1 - Полипараксилиленовое покрытие на основе Парилена С

Предложенный подход к синтезу ПЦФ увеличивает эффективность способа получения целевого продукта путем проведения реакции циклизации *N,N,N*-триметил-4-метил-бензил аммонийных солей в

температурном интервале 105 – 120 °С, атмосферном давлении в среде (ДМСО+Н₂О) без образования побочного полимерного продукта и с высоким выходом ПЦФ, что снижает время синтеза, и дает возможность повторного использования основного катализатора при значительном упрощении процесса.

Выводы

В результате разработан новый отечественный способ получения ди-*пара*-ксилилена и одного из его производных, а именно дихлор-ди-*пара*-ксилилена – импортозамещающего продукта исходного



Рис. 2 - Реактор для масштабирования синтеза [2,2]-парацicloфана

соединения для изготовления пленочных полимерных покрытий Парилена С. Разработанный процесс позволяет изготавливать продукт без использования стадии высокотемпературного крекинга ксилола с общим выходом многостадийного синтеза не менее 20% (в существующих способах получения выход составляет 2-8%).

Создана установка получения дихлор-ди-*пара*-ксилилена; проведены испытания по применению продукта для создания ПХПКП (плёнок); на основе проведенных с положительным результатом климатические испытания покрытий полученный разработанным способом дихлор-ди-*пара*-ксилилен рекомендован к применению.

Список использованных источников

1. Париленовый индекс 2000. Под ред. WFBeach, с. 135 www.wfbeach.com.
2. Gogin L.L. , Yushchenko D.Y. , Konev V.N. , Sergeev E.E. , Zhizhina E.G. , Khlebnikova T.B. , Pai Z.P. Ways of Synthesizing Dichloro-[2,2]-Paracyclophane: A Review. Catalysis in Industry. 2019. V.11. N1. P.34-44. DOI: 10.1134/S2070050419010057

УДК 535.37+539.19

А.Ю. Шакель, А.Д. Мельник, Н.Н. Крук
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

РОЛЬ МНОГОЦЕНТРОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ФОРМИРОВАНИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОРФИРИНОВ В НИЖНЕМ ВОЗБУЖДЕННОМ S_1 СОСТОЯНИИ

Аннотация. Методами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии изучена роль многоцентровых взаимодействий в формировании основности водорастворимых 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии в зависимости от архитектуры периферического замещения и природы гетероатомов в макрогетероцикле.

A.Yu. Shakel, A.D. Melnik, N.N. Kruk
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

ROLE OF MULTICENTER INTERACTIONS IN THE FORMATION OF ACID-BASE PROPERTIES OF PORPHYRINS IN THE LOWEST EXCITED S_1 STATE

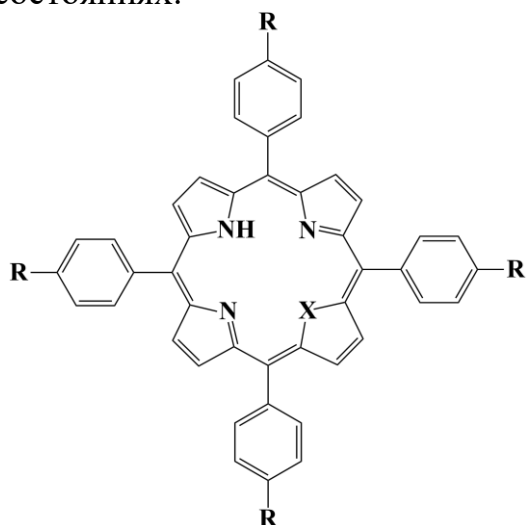
Abstract. The role of multicenter interactions in the formation of the basicity of water-soluble 5,10,15,20-tetraarylporphyrins in the lowest excited singlet S_1 state, depending on the architecture of peripheral substitution and the nature of heteroatoms in the macroheterocycle, was studied using absorption and fluorescence spectroscopy.

Молекулы макрогетероциклических соединений, которые содержат в своем составе пятичленные гетероциклы, обладают уникальной способностью либо диссоциировать протоны, либо присоединять их в макрогетероциклическом ядре [1]. Несмотря на амфотерный характер данных соединений, за нейтральными молекулами закрепилось название свободных оснований, поскольку их основные свойства проявляются часто, в то время как до последнего времени кислотные свойства тетрапиррольных макроциклов проявлялись только в диссоциации пиррольных протонов при образовании металлокомплексов. Благодаря успехам в синтезе полизамещенных порфиринов с непланарными макроциклами оказалось возможным стабилизировать в растворах моно- и дважды депротонированные формы порфиринов и начать систематическое изучение их кислотных и комплексообразующих свойств.

Основные свойства тетрапиррольных макроциклов в основном электронном состоянии, спектрально-люминесцентные и

фотофизические характеристики моно- и дважды протонированных форм доложены в большом количестве оригинальных и обзорных работ. Однако для основных свойств тетрапиррольных соединений в возбужденных электронных состояниях к настоящему времени не установлены закономерности изменения констант основности в зависимости от архитектуры периферического замещения, природы периферических заместителей и молекулярной структуры самого макрогетероцикла. Особенности кислотно-основных многоцентровых внутримолекулярных взаимодействий в макрогетероциклах в возбужденных состояниях не исследовались.

В работе изучены спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики свободных оснований и протонированных форм 5,10,15,20-тетра-4-сульфонатофенилпорфирина ($H_2TCФП$), 5,10,15,20-тетра-4-триметиламинофенилпорфирина ($H_2ТАФП$) и 21-тия-5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)порфирина ($SHTCФП$). Молекулярная структура исследованных соединений показана на рис. 1. Проведено спектрофотометрическое и спектрофлуориметрическое титрование и определены константы основности $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$ и индексы Хилла n для кооперативности протонирования в основном S_0 и нижнем возбужденном S_1 синглетных состояниях.



$H_2TCФП$: $R=SO_3^-$, $X=NH$
 $H_2ТАФП$: $R=N(CH_3)_3^+$, $X=NH$
 $SHTCФП$: $R=SO_3^-$, $X=S$

Рис. 1 - Молекулярная структура исследованных соединений

Известно, что замещение по C_m -атомам макроцикла обеспечивает перенос электронной плотности между периферическими заместителями и ядром макроцикла благодаря тому, что верхняя заполненная молекулярная орбиталь (ВЗМО) и две нижние вакантные молекулярные орбитали (НВМО и НВМО+1), которые вносят определяющий вклад в формирование электронных переходов в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра, имеют

пучности на C_m -атомах и атомах азота пиррольных колец. Направление и величину сдвига молекулярных орбиталей и изменения кислотно-основных свойств тетрапиррольного макроцикла в результате периферического замещения описывают с помощью констант Гаммета периферических заместителей. Данные обстоятельства обусловили выбор в качестве объектов исследования 5,10,15,20-тетра-4-сульфонатофенил-порфирина и 5,10,15,20-тетра-4-триметиламинофенил-порфирина. Как сульфогруппа (SO_3^-), так и триметиламиногруппа $N^+(CH_3)_3$ являются электроноакцепторными. Однако первая обладает резонансным и индуктивным эффектом (резонансная и индуктивная константы Гаммета $\sigma_R = 0,04$ и $\sigma_I = 0,05$), а вторая только индуктивным ($\sigma_I = 0,88$, $\sigma_R \equiv 0$). Сопоставление результатов для двух порфиринов, различающихся типом группы в *para*-положении фенильного кольца, позволяет судить о вкладах резонансных и индуктивных взаимодействий в формирование основных свойств макроцикла.

Для молекул $H_2TCФП$ в основном электронном состоянии величина $pK_a(S_0) = 4,87$, что в пределах ошибки измерений согласуется с известными литературными данными. При заселении нижнего возбужденного синглетного S_1 состояния происходит уменьшение основности, величина $pK_a(S_1) = 4,40$. Индекс кооперативности n в обоих случаях существенно отличен от 1, что указывает на то, что два протона присоединяются к макроциклу практически одновременно. Однако, в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии индекс кооперативности n несколько меньше. По-видимому, это обусловлено слабым увеличением разности в константах основности $pK_{a3}(S_1)$ и $pK_{a4}(S_1)$. В пользу этого свидетельствует более пологий ход кривой титрования в нижнем возбужденном S_1 состоянии по сравнению с основным S_0 состоянием. Полагаем, что основной причиной изменения основности в S_1 состоянии является то, что при фотовозбуждении ненулевая электронная плотность (пучности) на НВМО и НВМО+1 молекулярных орбиталях наблюдается только для двух атомов азота, а не для четырех, как в случае ВЗМО. Электронный эффект заместителя определяет величину стабилизации ВЗМО.

При замене сульфогруппы на триметиламиногруппу происходит существенное уменьшение основности порфирина в основном электронном состоянии ($pK_a(S_0) = 2,85$). Это согласуется с известной тенденцией уменьшения величины $pK_a(S_0)$ с увеличением взвешенной суммы констант Гаммета периферических заместителей $a_R\sigma_R + a_I\sigma_I$ [2,3], что обусловлено значительным увеличением вклада индуктивных взаимодействий. В нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии

величина $pK_a(S_1) = 2,75$ оказалась близка к величине $pK_a(S_0)$. Отметим, что при заселении S_1 состояния индекс кооперативности n также практически не изменяется. Очевидно, что совокупность данных результатов определяется различием в характере электронной коммуникации по сравнению с молекулами $H_2TCФП$. Можно предложить, что, несмотря на то, что величина pK_a рассматривается как функция взвешенной суммы констант Гаммета $a_R \square_R + a_I \square_I$, ее изменение в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии по сравнению с основным S_0 состоянием (главным образом) определяется только резонансными эффектами. Поэтому в случае $H_2TCФП$ порфирина разность $\square pK_a = pK_a(S_1) - pK_a(S_0) \neq 0$, а у $H_2TAФП$ порфирина в пределах ошибки измерения $pK_a(S_1) = pK_a(S_0)$.

При замене одного из пиррольных фрагментов тиофеновым, наблюдаются существенные изменения спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств [4]. Актуальным является вопрос о роли гетерозамещения в формировании кислотно-основных характеристик в основном и возбужденных электронных состояниях. Одинаковая архитектура периферического замещения гетерозамещенного $SHTCФП$ порфирина и $H_2TCФП$ порфирина позволяет выявить собственно влияние гетерозамещения. Анализ результатов спектрофотометрического титрования показал, что 21-тиа-замещение в макроцикле приводит к существенному уменьшению величины $pK_a(S_0)$ до 4,05, при этом индекс кооперативности $n = 1$. Вероятно, в гетерозамещенном $SHTCФП$ порфирине величины констант основности $pK_{a3}(S_0)$ и $pK_{a4}(S_0)$ различаются сильнее, чем в $H_2TCФП$ порфирине, хотя они все же достаточно близки. Два отдельных сигмоидных участка на кривой титрования не проявляются, поскольку различие в константах основности для последовательного присоединения протонов недостаточно для того, чтобы спектрально выделить и охарактеризовать монопротонированную форму. Соответственно, измеренное значение следует приписать суммарной величине $pK_{a3,4}$. В нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии указанные различия возрастают. Присоединение в ядре макроцикла первого протона в S_1 состоянии происходит при заметно больших значениях pH , чем в основном S_0 состоянии, величина $pK_{a3}(S_1) = 4,70$. Напротив, присоединение второго протона в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии $SHTCФП$ порфирина происходит при значительно меньших pH раствора: величина $pK_{a4}(S_1) = 2,70$. Уменьшение основности обусловлено, по-видимому, с существенными структурными изменениями в макроцикле, необходимыми для присоединения второго протона.

Таким образом, совокупность полученных результатов свидетельствует о наличии многоцентровых внутримолекулярных взаимодействиях в исследованных соединениях. В результате электронной коммуникации между макроциклом и периферией существенно изменяется распределение электронной плотности в макроциклическом ядре, что приводит к изменениям основности макроцикла. Вклады индуктивных и резонансных взаимодействий различаются в основном S_0 и нижнем возбужденном синглетном S_1 состояниях, что приводит к изменению основности молекулы при фотовозбуждении. Возмущения в молекулярной конформации и электронной структуре макрогетероцикла, вызванные заменой одного из пиррольных колец тиофеновым, приводят к дифференциации двух стадий присоединения протонов и значительному снижению основности макроцикла.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования Республики Беларусь «Изучение механизмов формирования кислотно-основных свойств водорастворимых тетрапиррольных соединений в возбужденном состоянии» (Рег.№ 20230675) (Мельнику А.Д., Шакелю А.Ю.) и гранта Президента Республики Беларусь в сфере науки на 2023 г. (Круку Н.Н.).

Список использованных источников

1. Андрианов, В. Г. Кислотно-основные свойства порфиринов / В. Г. Андрианов, О. В. Малкова, Д. Б. Березин // Успехи химии порфиринов: т. 3 / под. ред. О. А. Голубчикова. - СПб., 2001. - С.107-129.
2. Meot-Ner, M. Substituent effects in noncoplanar \square systems. *ms-porphins* / M. Meot-Ner, A. D. Adler // J. Am. Chem. Soc. - 1975. - V. 94, №13. - P. 5107 - 5111.
3. Крук, Н. Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений / Н. Н. Крук. – Минск: БГТУ, 2019. – 216 с.
4. Вершиловская, И. В. Роль гетероатома в формировании спектрально-люминесцентных свойств 21-тио- и 21,23-дитио-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина в растворах / И. В. Вершиловская, Е. С. Люлькович, С. Г. Пуховская, Ю. Б. Иванова, А. О. Плотникова, Н. Н. Крук // Журнал прикладной спектроскопии. – 2020. – Т. 87, № 2. – С. 181 – 188.

В.В. Кугач¹, В.И. Жолнеркевич², А.О. Шрубок²

¹ООО «ОБКстандарт»

²Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОЙ СХЕМЫ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ

Аннотация. В работе рассмотрены вопросы повышения эффективности процесса регенерации масел. Дана оценка эффективности различных способов переработки отработанных масел (фильтрация, коагуляция, окисление, экстракция) и их сочетаний. Предложена комплексная схема переработки отработанных масел.

V.V. Kugach¹, V.I. Zholnerkevich², Al.O. Shrubok²

¹LLC «OBKstandart»

² Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

DEVELOPMENT OF AN EFFECTIVE SCHEME FOR THE REGENERATION OF USED ENGINE OILS

Abstract. In the article explores the aspects of improving the efficiency of the oil regeneration process. An assessment is provided for the effectiveness of various methods for processing used oil (filtration, coagulation, oxidation, extraction), as well as their combinations. A comprehensive scheme for the processing of used oils is proposed.

Моторные масла должны обеспечивать надежную работу двигателя, а именно уменьшать износ трущихся поверхностей деталей и предотвращать коррозию и отложения [1]. В процессе эксплуатации под действием высоких температур, кислорода воздуха и в результате накопления в маслах различных загрязнений и продуктов сгорания происходит ухудшение их качественных характеристик и сокращения срока службы. Основной причиной снижения показателей моторного масла является его старение за счет процессов окисления, разложения, полимеризации углеводородов, входящих в состав масла. Преждевременная замена такого масла экономически нецелесообразна, а использование масла, утратившего свои свойства, приводит к снижению надежности двигателя.

Ежегодно в Республике Беларусь образуется около 25 тыс. т. отработанных моторных масел [2]. Несмотря на существующие технологии переработки отработанных масел, которые реализуются в

таких странах как Канада, США, Италия, Россия, только около 60% отработанных масел подвергаются переработке, а основным способом утилизации этого вторичного материального ресурса остается сжигание. Однако сжигание отработанного масла не обеспечивает снижение негативного воздействия на окружающую среду и не позволяет рационально использовать ресурсный потенциал данного отхода. В таких странах как Россия и Беларусь процент отработанных масел, подвергаемых регенерации, составляет всего лишь 5–10 % (рис. 1).

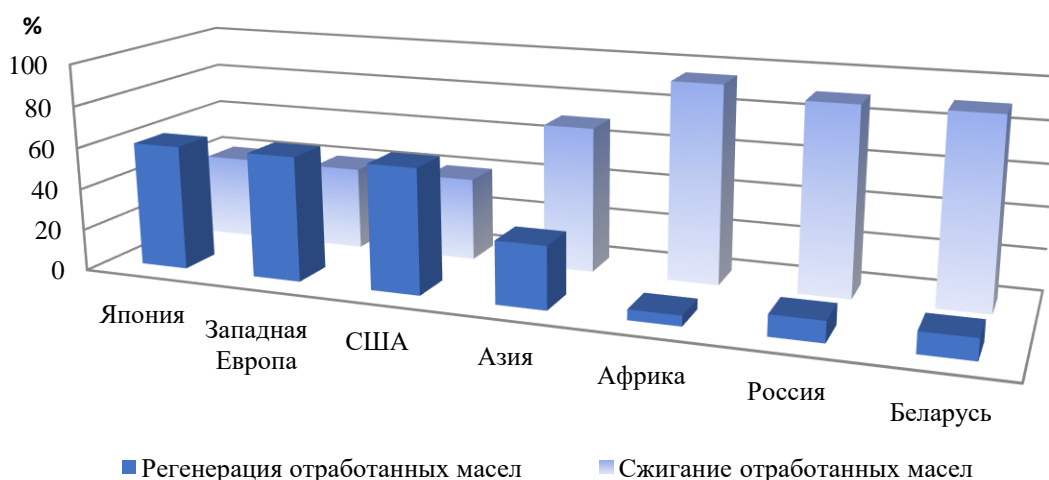


Рис. 1 – Использование отработанных моторных масел

Одним из наиболее перспективных методов переработки использованных моторных масел являются их восстановление и химическая конверсия в ценные продукты. Возможность восстановления и создания новых продуктов с высокой добавленной стоимостью на основе отработанных моторных масел представляет интерес с практической и научной точек зрения.

Разработано множество способов использования отработанных масел, таких как применение их в качестве котельного топлива, компонента базового масла, получение дизельного топлива путем пиролизической перегонки, пластифицирующей добавки для модификации битума при производстве асфальтобетонных покрытий, а также использование в качестве флотационного агента и другие [3]. Все эти методы включают в себя различные технологические процессы переработки отработанных масел.

Для достижения необходимой степени чистоты очищенного масла в промышленности используют комбинацию методов. Так, например, на Рязанском заводе смазочных материалов предлагают

комбинированную схему, включающую стадии коагуляции, вакуумной перегонки и кислотной очистки.

Целью данной работы было установление влияния различных методов очистки отработанных масел на выход и качественные характеристики очищенного продукта.

Наиболее простым и дешевым способом очистки отработанных масел является использование различных фильтрующих материалов, таких как полипропилен, полиэтилен, силикагель, войлок, уголь, капрон, пенополиуретан, глина и т.д. Пропуская загрязненное моторное масло через фильтр, можно увеличить срок его службы и улучшить качественные характеристики.

В качестве фильтрующих материалов в данной работе использовали полиэтилен (400–2000 мкм) и силикагель (0,1–0,4 мкм), материальный баланс процесса фильтрации представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Материальный баланс процесса фильтрации масла 10W-40

Выход	Фильтрующий материал	
	полиэтилен	силикагель
Очищенное масло, мас.%	21,81	27,74
Отход, мас.%	78,19	72,26

В процессе фильтрации на силикагеле выход очищенного масла меньше, чем на полиэтилене, по-видимому, это связано с поглощением смолистых веществ масла, образующихся в процессе эксплуатации, на слое фильтра.

Перспективным направлением в области очистки отработанных масел является применение процессов окисления, экстракции и коагуляции, сочетание которых позволяет значительно увеличить степень очистки отработанного масла (рис. 2). В данной работе отработанное масло предварительно окисляли, после чего проводили экстракцию N-метилпирролидоном для удаления продуктов окисления с последующей коагуляцией комплексным коагулянтom.

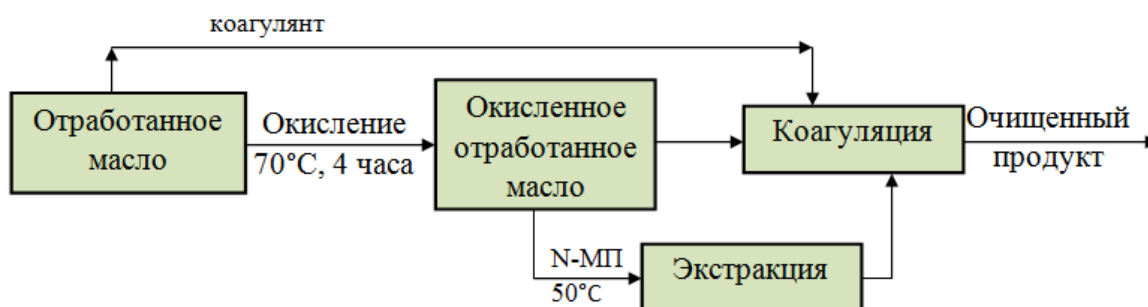


Рис. 2 - Схема переработки отработанных масел

Согласно материальному балансу, представленному в таблице 2, наилучшая степень очистки наблюдается в случае использования комплексного метода очистки, включающего стадии окисления, экстракции и коагуляции.

Таблица 2 - Материальный баланс очистки отработанных масел

Выход	Методы очистки		
	коагуляция	окисление + коагуляция	окисление + экстракция + коагуляция
Очищенное масло, мас. %	60,65	68,78	70,01
Отход, мас. %	39,35	32,22	29,99

Таким образом, установлено, что для продления срока службы моторного масла и предварительной очистки загрязненных отработанных масел может применяться фильтрование. В случае очистки смесевых отработанных масел с высоким содержанием механических примесей и смолистых соединений необходимо использовать комбинирование нескольких способов, последовательность которых существенно влияет на степень очистки и выход очищаемого продукта.

Работа выполнена в рамках государственного задания 6.6 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма 8.6 «Строительные материалы, конструкции, технологии» (2021-2025 гг.).

Список использованных источников

1. Кугач В.В., Жолнеркевич В.И., Шрубок А.О. Изменение физико-химических свойств моторного масла в процессе эксплуатации // Нефтегазохимия – 2023: VI международный научно-технический форум по химическим технологиям и нефтегазопереработке. 1-3 ноября 2023 г., Минск – С. 29–32.

2. Жолнеркевич В.И., Шрубок А.О. Способы повышения степени очистки отработанных масел // Нефтегазохимия – 2023: VI международный научно-технический форум по химическим технологиям и нефтегазопереработке. 1–3 ноября 2023 г., Минск – С. 26–29.

3. Озеренко А.А., Куликов А.Б., Фросин С.Б., Дунаев С.В., Лесин А.В. Переработка отработанного моторного масла // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2023. – №1. – С.21–27.

**Т.С. Кузнецова, А.Е. Бураков, И.В. Буракова, О.А. Ананьева,
Д.А. Бадин, А.Н. Тимиргалиев, В.О. Яркин**
Тамбовский государственный технический университет
Тамбов, Россия

ПОЛУЧЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ БИОУГЛЕЙ НА ОСНОВЕ ТРАВЯНОЙ МУКИ

Аннотация. В работе реализован синтез новых сорбционных углеродных материалов из растительного сырья (гранулированной травяной муки). В результате проведения сорбционных исследований выявлено, что максимальная адсорбционная емкость полученных материалов по метиленовому синему составляет: 1700 – 2750 мг/г, оптимальное время сорбции – 10 минут.

**T.S. Kuznetsova, A.E. Burakov, I.V. Burakova, O.A. Ananyeva,
D.A. Badin, A.N. Timirgaliev, V.O. Yarkin**
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

OBTAINING AND SORPTION PROPERTIES OF ACTIVATED BIOCHAR BASED ON GRASS FLOUR

Abstract. The work involves the synthesis of new sorption carbon materials from plant raw materials (granulated grass meal). As a result of sorption studies, it was revealed that the maximum adsorption capacity of the obtained materials according to methylene blue was: 1700 – 2750 mg/g, the optimal sorption time – 10 minutes.

Современное сельское хозяйство формирует огромное количество отходов растительного происхождения, которые потенциально являются важным инновационным ресурсом для получения разнообразной высокотехнологичной продукции. В частности, переработка соломы либо жмыха/шрота сельскохозяйственных культур в активные углеродные материалы, которые с успехом применяются в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства, – одно из возможных направлений использования отходов (биомассы) агропромышленного комплекса (АПК) для получения новых функциональных продуктов.

Истощение запасов ископаемой нефти и глобальное изменение климата являются двумя основными энергетическими и экологическими проблемами нашего времени. Биомасса как альтернатива ископаемому топливу привлекает большое внимание,

поскольку это возобновляемый ресурс. Сжигание биомассы в закрытой системе при ограниченном поступлении кислорода дает ряд энергетических продуктов: бионефть, синтез-газ и биоуголь.

Биоуголь — это обогащенный углеродом пористый материал, производимый из разнообразной биомассы, свойства которого зависят от типа сырья и условий проведения синтеза. Производство биоугля представляет собой процесс карбонизации, при котором содержание углерода увеличивается с температурой, что сопровождается одновременным уменьшением содержания кислорода и водорода. Физико-химические и эксплуатационные свойства биоуглей отличаются от активированных углей (АУ), в частности, по величине удельной поверхности, распределению и размеру пор. Для раскрытия пористого пространства биоуглей разработаны различные варианты физической и химической активации [1].

Активированный биоуголь (т.е. биоуголь, полученный посредством физических и химических процессов активации) показывает высокую эффективность удаления различных органических загрязнений из воды [2]. Область исследований, связанная с использованием биоугля в качестве экономически эффективного сорбента, является актуальной задачей [3].

В данной работе получали сорбционный материал на основе гранулированной травяной муки методом гидротермальной карбонизации (ГТК). Для этого использовали нержавеющие автоклавы объемом 100 мл, в которые помещали измельченную биомассу и дистиллированную воду, нагревали до 180 °С и выдерживали в течение 12 часов. Затем содержимое фильтровали на водоструйном насосе через тканевый фильтр для удаления побочных продуктов реакции. Далее полученный материал сушили при 110 °С до постоянной массы (образец 1).

Полученную ГТК–массу подвергали карбонизации в муфельной печи при постоянной подаче аргона (скорость потока 1 л/мин) в 3 этапа – путем нагревания и выдерживания образца при 150, 500 и 750 °С ступенчато в течение 1 часа при каждой из температур (образец 2).

Заключительным этапом являлась щелочная активация карбонизированного образца. Для этого реактор с карбонизатом и гидроксидом калия (в соотношении 1 часть карбонизированного ГТК-углерода к 6 частям щелочи) помещали в муфельную печь. Активация проводилась при постоянной подаче аргона (скорость потока 1 л/мин) в 2 этапа путем нагревания и выдерживания образца при 400 и 750 °С ступенчато в течение 1 часа при каждой из температур. После активации полученный материал промывали дистиллированной водой,

остатки щелочи нейтрализовали соляной кислотой, после чего материал повторно промывали дистиллированной водой и сушили при 100 °С до постоянной массы (образец 3).

На представленных СЭМ-изображениях образцов (рис.1) можно заметить, что ГТК-материал (рис. 1а) имеет неупорядоченную структуру, определяемую значительным количеством аморфного углерода с малым содержанием пор. В процессе карбонизации (рис. 1б) и активации (рис. 1в) аморфная органика разлагается, в каркасной структуре формируются дефекты, обеспечивающие в процессе активации значительное количество мезо- и микропор.

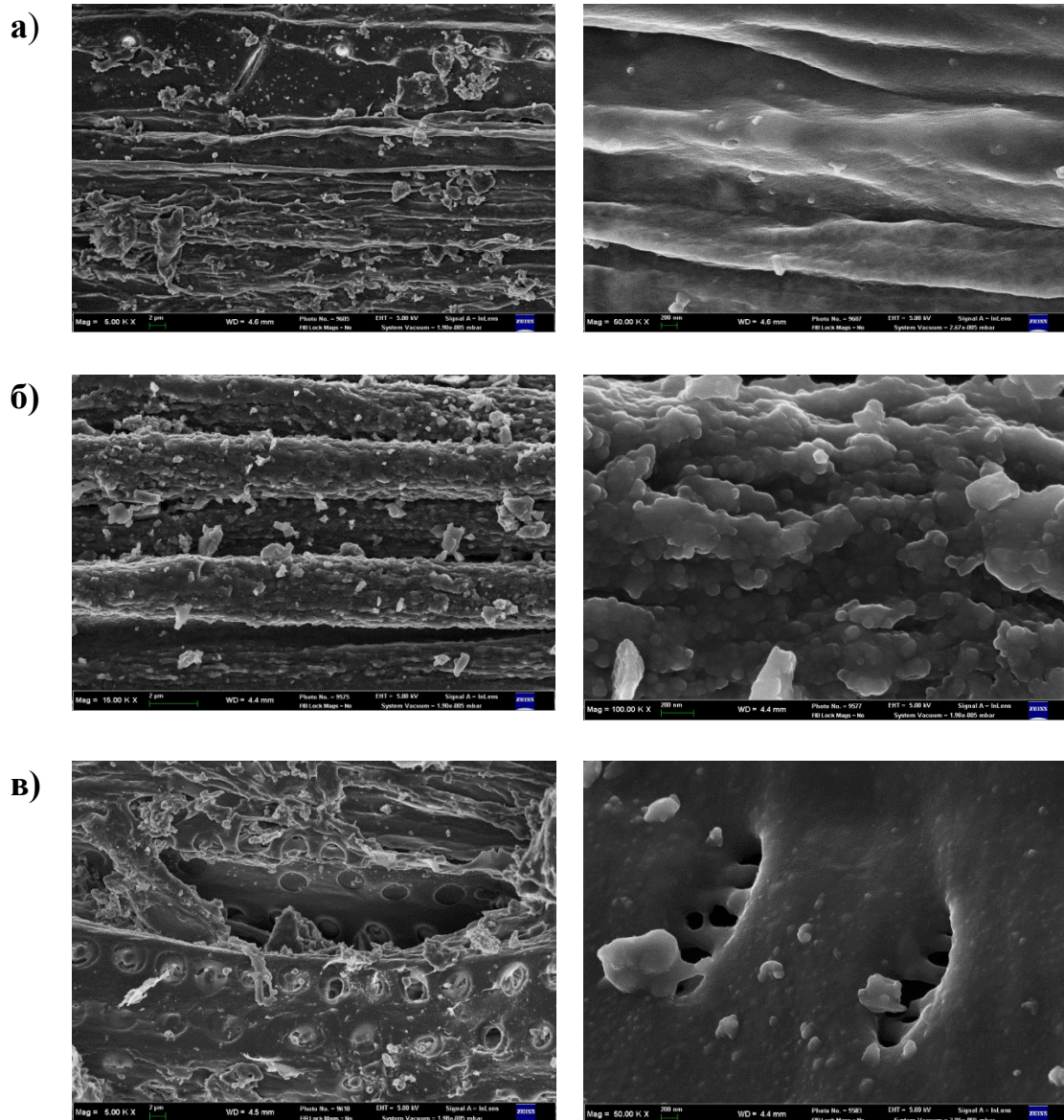
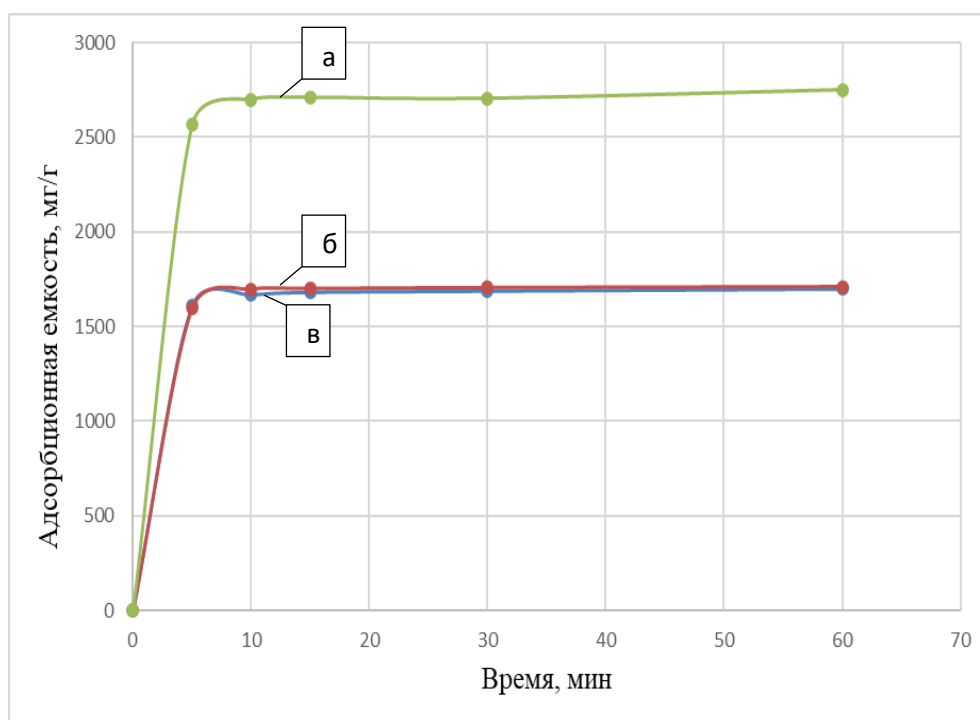


Рис. 1- СЭМ изображения полученных образцов: а – образец 1, б – образец 2, в – образец 3

В работе исследовались сорбционные свойства полученных образцов в процессах жидкофазной сорбции метиленового синего красителя (МС). В процессе проведения кинетических сорбционных исследований 0,01 г синтезированного материала помещали в пробирку с модельным раствором метиленового синего (начальная концентрация 1500 мг/л) объемом 30 мл. Время контакта составляло 5, 10, 15, 30 и 60 мин.

В результате проведенных исследований получены кинетические зависимости процесса жидкофазного извлечения МС, представленные на рис. 2.



**Рис. 2 - Адсорбционная емкость синтезированных материалов:
а – образец 1, б – образец 2, в – образец 3**

Анализ зависимостей показывает, что активированные ГТК–материалы наряду с неактивированными показывают высокую активность и сорбционную емкость – 1700 мг/г (образец 1), 1710 мг/г (образец 2), 2750 мг/г (образец 3) по МС. Адсорбционная емкость АУ при карбонизации и последующей активации максимальна в данных условиях эксперимента и составляет 2750 мг/г.

Список использованных источников

3. Lehmann J. Bio-energy in the black //Frontiers in Ecology and the Environment. – 2007. – Т. 5. – №. 7. – С. 381-387.

4. Chen B., Zhou D., Zhu L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures // Environmental science & technology. – 2008. – Т. 42. – №. 14. – С. 5137-5143.

3. Burakov A. E., Kuznetsova T.S., Burakova I. V., Ananyeva O. A., Mkrtchyan E. S., Dyachkova T. P., Tkachev A. G. Hydrothermal synthesis of highly effective carbon sorbent based on renewable resources. Liq. Cryst. and their Appl., 2023, 23 (3), 54–65 (in Russ.).

УДК 666.295.7

И.А. Левицкий, М.В. Дяденко, Д.В. Кучерова
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ ПОЛУФРИТТОВАННЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛИТОК

Аннотация. Приведены результаты исследований получения полуфриттованных глазурных покрытий для керамических плиток, обладающих антибактериальной активностью по отношению к штаммам бактерий, посредством введения в состав глазури оксидов переходных металлов Ce_2O_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , ZnO и CuO и формирования требуемых кристаллических фаз.

I.A. Levitskii, M.V. Dyadenko, D.V. Kucherova
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

ANTIBACTERIAL GLAZES FOR CERAMIC TILES

Abstract. The results of research in the field of obtaining semi-fritted glaze coatings for ceramic tiles that have antibacterial activity against bacterial strains *Escherichia coli* ATCC 8739 and *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 by introducing transition metal oxides CeO_2 , WO_3 , MoO_3 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , ZnO and CuO into their composition are presented.

Целью данных исследований является разработка антибактериальных покрытий для керамических плиток, применяемых в учреждениях здравоохранения и фармацевтических предприятиях, детских дошкольных учреждениях и учебных заведениях, предприятиях пищевой промышленности, спортивных сооружениях и

др. Это обеспечит повышение конкурентоспособности и расширение потребительских свойств керамических изделий.

Технология биоцидной защиты обеспечивается за счет наличия добавок, вводимых в состав глазури, которые должны действовать весь срок службы покрытий, обеспечивая защиту от роста бактерий и безопасность для окружающей среды и здоровья людей [1].

Данные исследования посвящены разработке составов и технологии получения полуфриттованных глазурных покрытий с антибактериальной активностью для керамогранита и плиток для полов.

Осуществлено проектирование и выбор системы базового состава сырьевых материалов, а также биоцидных добавок – оксидов переходных металлов. Сырьевая композиция базировалась на применении фритты многокальциевого состава в количестве 20–30 мас. % и следующих материалов: доломитовой муки, кварцевого песка, полевого шпата, глинозема, каолина мокрого обогащения, глины огнеупорной. Биоцидными добавками являлись оксиды переходных металлов молибдена (MoO_3), вольфрама (WO_3), висмута (Bi_2O_3), меди (CuO), железа (Fe_2O_3), марганца (MnO_2), цинка (ZnO) и церия (CeO_2). Количество добавок составляло 5–15 мас. %, а CuO – от 5 до 25 мас. %.

Приготовление глазурных суспензий велось мокрым помолом составляющих при влажности суспензии 35–38 % до остатка на сите №0056 (10 085 отв./ cm^2) в количестве 0,5–0,8 мас. % сырья. Глазурные суспензии наносили на высушенный полуфабрикат керамогранита и плиток для полов и подвергались обжигу в интервале температур $(1180–1200)\pm 5$ °C в течение 50–60 мин. Полученные результаты обжига свидетельствовали о формировании высококачественных матовых и полуматовых глазурных покрытий, обладающих противоскользящим эффектом при содержании добавок от 7,5 до 10, а CuO – от 10 до 20 мас. %.

При добавке 5–10 мас. % Bi_2O_3 получены полупрозрачные покрытия. Белые глушеные глазури обеспечивались за счет применения оксидов церия, молибдена, цинка и вольфрама при их введении в таком же количестве. Глазури имели высокую степень белизны, составляющую 58–78 %. Железо- и марганецсодержащие покрытия во всем диапазоне содержания добавок формировали глазури преимущественно коричневого цвета различных оттенков, в зависимости от количественного содержания Fe_2O_3 и MnO_2 . Медьсодержащие составы имели как матовую, так и полуматовую и блестящую металлизированную фактуру. Так, при содержании CuO от 10 до 15 мас. % формировались блестящие металлизированные

покрытия со значениями блеска от 65 до 100 % преимущественно черного цвета. Рост содержания CuO приводил к матовости покрытий, которые имели черный и черно-серый цвет.

Все синтезированные качественные глазури оптимальных областей составов обеспечивали соответствие их требованиям ГОСТ 13996 «Плитки керамические. Общие технические условия» по показателям качества покрытий, термической и химической устойчивости, морозостойкости, износостойкости, устойчивости к образованию пятен и другим показателям. По износостойкости керамогранит соответствовал классу 3, по химической устойчивости – классу GA, по устойчивости к образованию пятен – классу А.

В зависимости от применяемых добавок температурный коэффициент линейного расширения синтезированных глазурных покрытий находился в интервале $(66,1-79,2) \pm 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, что соответствовало термическому расширению керамической основы.

Важным физико-химическим свойством глазурей являлась микротвердость, которая определялась также типом вводимых добавок и ее значения находились в пределах 4300–6224 МПа, повышаясь с ростом содержания оксидов переходных металлов.

Анализ антибактериальной активности покрытий проведен в РУП «Научно-практический центр гигиены» в соответствии с ISO 22196:2011 «Измерение антибактериальной активности на поверхности пластмасс и других непористых материалов». Определено, что антибактериальная активность глазурей в отношении грамположительного штамма *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 находилась в пределах $(0,71-1,15) \pm 0,03$. По повышению антибактериальной активности к данному штамму покрытия, содержащие исследованные оксиды-добавки в количестве 7,5 мас. %, располагались в следующий ряд: ZnO (0,41) → CeO₂ (0,71) → WO₃ (0,84) → Bi₂O₃ (0,99) → MoO₃ (1,02) → Fe₂O₃ (1,12) → MnO₂ (1,15) → CuO (1,2).

По отношению к грамотрицательному штамму *Escherichia coli* ATCC 8739 антибактериальная активность находилась в следующей последовательности: MoO₃ (0,30) → MnO₂ (0,32) → Bi₂O₃ (0,33) → CeO₂ (0,6) → Fe₂O₃ (0,65) → ZnO (1,1) → CuO (1,0).

В настоящее время на ОАО «Керамин» Республики Беларусь применяется антибактериальная добавка фирмы Microban (США), обеспечивающая антибактериальную активность к соответствующим штаммам, составляющую 0,40 и 0,52.

Определена особенность процессов глазурирования путем термообработки шихтовых композиций синтезированных глазурей в интервале температур 20–1200 °С.

Всем составам характерно наличие неинтенсивного эндотермического эффекта с минимумом при 262 – 272 °С, обусловленного диссоциацией глинистых составляющих. Переход низкотемпературного кварца в его высокотемпературную модификацию характеризовался минимумом эндоэффекта при 573 – 575 °С.

Эндоэффекты с глубоким минимумом при 735 – 771 °С связаны с распадом и диссоциацией $MgCO_3$ доломита и образованием MgO . Формирование кристаллической составляющей происходило с максимумом экзоэффекта различной интенсивности при температуре 828 – 917 °С. Данный экзотермический эффект невеликовался эндотермическим процессом разложения $CaCO_3$, входящего в состав доломита. Эндотермические эффекты с минимумами в области температур 1075 – 1177 °С обусловлены плавлением составляющих глазурной шихты.

Для некоторых оксидов переходных металлов при термообработке характерны модификационные превращения. Так, неглубокий эндотермический эффект с минимумами при 840 – 848 °С обусловлен восстановлением части Bi_2O_3 до Bi_2O_5 . MnO_2 в области температур 527 – 543 °С переходил в β -курнакит (β - Mn_2O_3), что обуславливало эндотермический эффект с неглубоким минимумом, а при 1075 – 1079 °С – полиморфным превращением β -гаусманита (β - Mn_3O_4) в γ -гаусманит (γ - Mn_3O_4). Для молибденсодержащих глазурей характерен дополнительный эндоэффект с минимумом при 647 – 701 °С, который вызван восстановителем MoO_3 до MoO_2 . Железосодержащие составы характеризовались наличием эндоэффекта с минимумом при 678 – 685 °С, обусловленного переходом α - Fe_2O_3 (гематит) в γ - Fe_2O_3 (маггемит). Медьсодержащие глазури также характеризовались окислением CuO (тенорит) до куприта (Cu_2O), что отвечало эндотермическому эффекту с минимумом при 1080 – 1115 °С. Эндотермический эффект с минимумом 1050 – 1080 °С обусловлен разложением CuO и плавлением двух оксидов меди (CuO и Cu_2O) [2].

Рентгенофазовым анализом установлено, что анортит входил в состав всех исследованных составов. Для церийсодержащих глазурей характерно присутствие кристаллической фазы SeO_2 . Вольфрамсодержащие глазури характеризовались наличием дифракционных максимумов, которые отвечали кристаллическим фазам шеелита ($CaWO_4$) и оксида вольфрама (WO_3). Кристаллические

образования в виде висмита ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) характерны для висмутсодержащих покрытий. Железосодержащим глазурям характерно наличие кристаллических фаз маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Марганецсодержащие покрытия характеризовались наличием браунита ($\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$) и рамсделита ($\gamma\text{-MnO}_2$). Глушеные молибденсодержащие покрытия включали оксиды молибдена MoO_3 и MoO_2 , цинксодержащие – цинкит (ZnO), а медьсодержащие – тенорит (CuO) и куприт (Cu_2O).

Проведенные исследования позволяли судить, что в железо-, вольфрамсодержащих глазурях процессы кристаллизации обеспечивались за счет присутствия реликтовых зерен оксидов железа, церия и висмута соответственно, а для остальных покрытий кристаллические образования формировались из стекловидного расплава.

Изучены фазовый состав и структура покрытий, позволяющие установить их особенности.

Исследования структуры глазурей методом инфракрасной спектроскопии установлено присутствие изолированных группировок $[\text{VO}_3]$ и наличие их валентных ассиметричных колебаний.

Имеются также области с практически ненарушенными связями в группировках Si-O-Si , а также наблюдаются деформационные и валентные колебания в данных группировках. Характерны валентные колебания групп Si-O^- и Si(Al)-O^- , а также деформационные колебания групп O-Si(Al)-O^- .

Кроме того, установлено наличие полос поглощения, отражающих колебания тригональных групп со связями $\text{V}^{\text{III}}\text{-O-V}^{\text{III}}$.

Методом электронной микроскопии подтверждено наличие кристаллических образований, габитус которых соответствует природе сформированных кристаллических фаз. Последние распределяются неравномерно в стекловидной матрице, созданной стеклообразующими и модифицирующими составляющими.

Для глушеных глазурей, содержащих CeO_2 , MoO_3 , ZnO и WO_3 , характерно наличие изометричных кристаллов в виде единичных образований и их скоплений с размером от 0,1 до 8,0 мкм, которые занимают 30 – 60% площади покрытия. Более крупные кристаллы размером от 3,0 до 50,0 мкм сформированы железо- и марганецсодержащими составами, которые имеют преимущественно призматический габитус и занимают от 80 до 90% площади. Оксиды меди кристаллизуются в виде крупных дендритовых и скелетообразных кристаллических сростков, площадь которых не превышает 30 % поверхности. Висмутсодержащие покрытия имеют

кристаллы пластинчатой и чешуйчатой формы с размером от 5,0 до 16,0 мкм. Их количества составляет 10 – 30 % площади огневого зеркала.

Преимущество синтезированных покрытий состоит в обеспечении бактерицидных свойств по всему слою глазури, а не только на поверхности покрытия, что происходило при применяемой ныне для импортируемых добавок технологии нанесения в виде суспензии на сырой слой покрытия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований по договору №Х22УЗБ–023.

Список использованных источников

1. A novel antibacterial coating: Metal ion toxicity and in vitro surface colonization / F. Heidenau [et al.] // Journal of Material Science: Materials in Medicine. – 2005. – Vol. 16. – P. 883 – 888.
2. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова [и др.]: – Л.: Недра, 1974. – 399 с.

УДК 666.223.9:666.189.21

М.В. Дяденко, И.А. Левицкий

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ДИФФУЗИЯ ИОНОВ НА ГРАНИЦЕ СПАЕВ СТЕКОЛ В ПРОИЗВОДСТВЕ ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА

Аннотация. Приведены результаты исследования миграции ионов-стеклообразователей, ионов-модификаторов, а также красящих ионов в паре стекол системы «световедущая жила – светоотражающая оболочка» и «светоотражающая оболочка – защитная оболочка». Установлена зависимость миграции ионов от с величины ионных радиусов.

M.V. Dyadenko, I.A. Levitskii

Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

ION DIFFUSION AT THE BOUNDARY OF GLASS LAYERS IN THE PRODUCTION OF OPTICAL FIBER

***Abstract.** The results of the study of the migration of glass-forming ions, modifier ions, as well as coloring ions in a pair of glasses of the system «light-guiding core – reflective coat» and «reflective coat – protective coat» are presented. The dependence of ion migration on the magnitude of ion radii is established.*

Жесткое оптическое волокно состоит из световедущей жилы, светоотражающей и защитной (окрашенной) оболочек.

Световая жила предназначена для передачи световой энергии, которая сконцентрирована на входном торце волокна, на его выходной торец путем полного внутреннего отражения проходящего светового луча. Светоотражающая оболочка предупреждает потери световой энергии, распространяющейся вдоль волокон, при отражении от поверхности раздела «жила – оболочка», а также служит оптической изоляцией единичного волокна в пучке оптических волокон. Защитная оболочка изготавливается из цветного стекла и служит для предупреждения попадания светового луча из светоотражающей оболочки в соседний световод или окружающую среду.

На границе раздела этих трех стекол не должно наблюдаться фазового разделения и пузыреобразования.

При разработке составов стекол для оптического волокна стремятся, по возможности, обеспечить близость высокотемпературной вязкости и температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) стекол при наибольшей разнице в их показателях преломления [1].

Технология изготовления деталей волоконно-оптических приборов (вытяжка, спекание, отжиг) предусматривает пребывание их довольно длительное время при повышенных температурах. Контакт в паре стекол, значительно отличающихся по составу, при повышенной температуре неизбежно должен приводить к интенсивной взаимной диффузии ионов из одного стекла в соседнее. Особенно отрицательно на качество световодов и деталей волоконно-оптических приборов сказывается диффузия высокопреломляющих ионов из световедущей жилы в оболочку, что приводит к размыванию границ полного внутреннего отражения, понижению апертурного числа и снижению коэффициента пропускания волокна [2].

Наличие интенсивной диффузии высокопреломляющих ионов в процессе спекания и отжига волоконно-оптических заготовок, ведущей к значительному ухудшению светопропускания системы, требует устранения влияния диффузии как при разработке составов стекол, так и при выборе температурно-временных режимов спекания и отжига деталей волоконно-оптических систем.

Целью работы явилось исследование миграции ионов стеклообразователей, модификаторов и красителей, с целью стабилизации свойств стекол и повышения качества оптических волоконных изделий.

Для исследований использованы стекла для жесткого оптического волокна, разработанные с целью оптимизации технологии их получения.

Исследовались стекла для световедущей жилы, полученные в системе $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ марки WY-7 [3 – 4], модифицированные WO_3 . Стекло характеризовалось отсутствием признаков кристаллизации при длительных изотермических выдержках в интервале температур $650 - 1000$ °С в течение 24 ч. Значения показателя преломления его составляли $1,8050 \pm 0,010$; а ТКЛР – $77,8 \pm 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Температурный интервал изменения вязкости в диапазоне $10^{10} - 10^{4,5} \text{ Па}\cdot\text{с}$ равен 145 ± 2 °С. Величина светопреломления при длине волны 450 нм составила 84 ± 2 , показатель ослабления – $0,0027 \pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^{-1}$.

Стекла для световедущей оболочки, синтезированные в системе $\text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [3] также обладали устойчивостью к длительным температурным воздействием в течение 6 ч в интервале температур $600 - 1000$ °С без признаков фазового разделения. Значения показателя преломления данных стекол составляли $1,4785 \pm 0,0010$, температурный коэффициент линейного расширения находился в пределах $55,5 \pm 0,3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [3 – 4]. Температурный интервал изменения вязкости в диапазоне $10^{10} - 10^5 \text{ Па}\cdot\text{с}$ составлял $340 \pm 2,5$ °С.

Стекло защитной окрашенной оболочки получено в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ с небольшими добавками оксидов-модификаторов CaO , ZnO и BaO . В качестве красителей использовались оксиды CoO , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 и Fe_2O_3 , вводимые в количестве $0,2 - 0,5$ мас. % сверх 100% составляющих стекла, в различных сочетаниях. Оптимальный состав стекла характеризовался совместным содержанием красящих оксидов: $0,1\%$ Cr_2O_3 и $0,2\%$ Fe_2O_3 , вводимых сверх 100% составляющих. Показатель преломления стекла равен $1,4785 \pm 0,0012$. Температурный интервал изменения вязкости в диапазоне $10^{10} - 10^5 \text{ Па}\cdot\text{с}$ составлял $305 \pm 2,5$ °С. В стекле также отсутствовали признаки фазового разделения при термообработке по указанному для светоотражающей оболочки режиму. ТКЛР данного стекла характеризовался значением $75,8 \pm 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Исследования миграции ионов производилось на специально изготовленных образцах спаев пары стекол «световедущая жила –

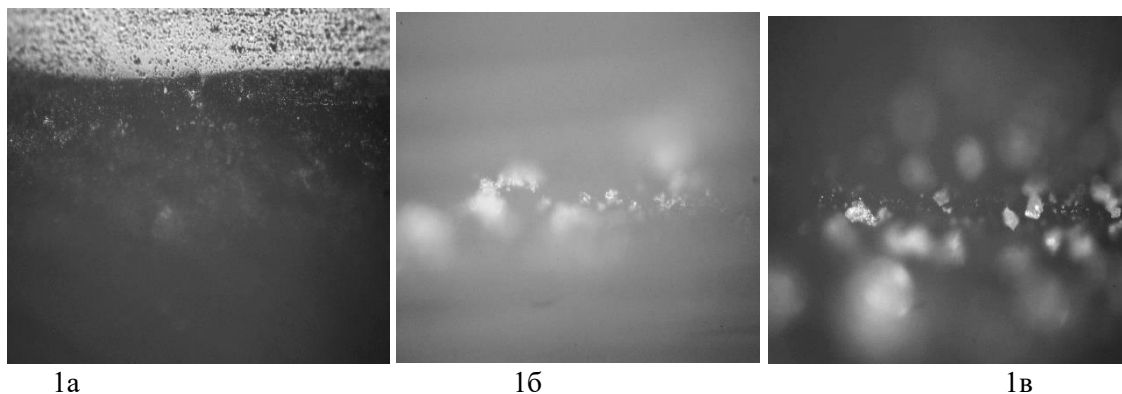
светоотражающая оболочка», а также «светоотражающая оболочка – защитная оболочка». Вырезанные пластинки стекол толщиной 8–10 мм подвергались шлифованию для плотного прилегания. Спаивание образцов производилось путем совмещения пластин с последующей термообработкой при 780 – 850 °С в зависимости от температуры их размягчения, при изотермической выдержке в области максимальных температур 15 ± 1 мин. Далее стекла подвергались отжигу при температуре 650 ± 5 °С.

Граница спая, характер спаиваемых стекол и их химический состав исследовались на сканирующем электронном микроскопе типа JEOL SSM-5160LV с системой химического анализа EDX JED-2001 JEOL (Япония). Изображения получены с реальной поверхности сколов образцов при увеличении в 100 – 1000 раз. Химический состав исследовался на границе спая и на расстоянии $3 \pm 0,5$ мкм от него для обоих стекол.

Проведенные исследования позволили установить различный характер формирующихся спаев в зависимости от их химического состава, что иллюстрирует рисунок. Большинство образцов на границе спая пары стекол «световедущая жила – светоотражающая оболочка» не имела на границе спая каких-либо изменений структуры (рис. 1а).

Ряд стекол характеризуются наличием новообразований ликвационного типа (рис. 1б, 2б) или формированием кристаллов (рис. 1в).

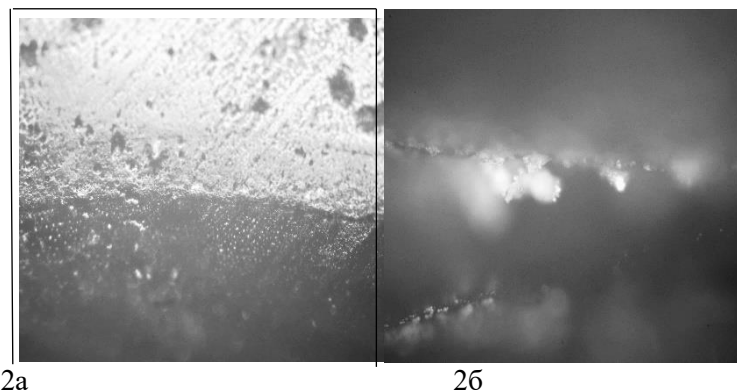
Аналогичный характер имели спаи стекол светоотражающей и защитной оболочек. Разница заключалась в наличии цветных окрасок для стекол защитной оболочки (рис. 2а). В некоторых спаях также наблюдалось фазовое разделение (рис. 2б).



1а

1б

1в



а – спай стекла без признаков фазового разделения; б – фазовое разделение ликвационного типа; в – формирование кристаллов

Рис.1 – Характер спаев исследованных стекол на границе спаев: 1 – «световедущая жила – светоотражающая оболочка»; 2 – «светоотражающая оболочка – защитная оболочка» (×500)

Установлено, что в процессе спаивания наблюдалась взаимная миграция ионов бора из стекла световедущей жилы в стекло светоотражающей оболочки, составляющая от 0,78 до 4,72 мас. %. Менее заметна миграция ионов бора из светоотражающей оболочки в световедущую жилу, которая составляла 0,2 – 0,8 мас. %.

Наблюдается также миграция иона Al^{3+} из светоотражающей оболочки в световедущую жилу в количестве 0,3 – 0,62 мас. %, а ионов Ti^{2+} – в количестве 0,1 – 0,42 мас. %. Ион кремния также мигрировал из светоотражающей оболочки в световедущую жилу в количестве 3,1 – 7,3 мас. %.

Изучением процессов взаимодействия стекол светоотражающей и защитной оболочек на границе их спаивания в процессе термообработки также установлена диффузия красящих ионов, а также SiO_2 . Так, миграция красящих ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} , составляла не более 0,01 мас. %. Наблюдается также незначительная миграция иона Si^{4+} , составляющая 1,1 – 2,3 мас. %.

Установлено, что взаимная миграция ионов в стеклах световедущей жилы и светозащитной оболочки, а также светоотражающей и защитной оболочек определялась величиной ионного радиуса ионов-стеклообразователей и ионов-модификаторов. Наиболее существенно происходила миграция ионов бора, имеющих минимальный размер ионного радиуса. Причем наиболее активно она происходила из стекол световедущей жилы, где это количество максимально и составляет 24 мол. %, в светоотражающую оболочку.

Менее существенно ион бора мигрировал из светозащитной оболочки в световедущую жилу.

Ионы переменной валентности, входящие в состав защитной оболочки, несмотря на их малое содержание, также склонны к миграции. Это наблюдается для иона Fe^{3+} и Cr^{3+} . Взаимная миграция SiO_2 наблюдается в обоих парах спаиваемых стекол.

Полученные сведения позволяют обеспечить корректировку составов стекол по содержанию ионов-стеклообразователей, ионов-модификаторов и красящих ионов переменной валентности с целью стабилизации свойств стекол при изготовлении жесткого оптического волокна.

Список использованных источников

1. Евстропьев, К.К. Диффузионные процессы в стекле / К.К. Евстропьев. – Л.: Из-во литерат. по строительству. – 1970. – 168 с.
2. Татаринцева, Б.В. Диффузия на границе между сердцевиной и оболочкой при вытягивании стекловолокна / Б.В. Татаринцев. // Физика и химия стекла. – 1984. – Т. 10, № 4. – С. 461 – 467.
3. Дяденко, М.В. Стекла для получения волоконно-оптических элементов: автореф. дис. ... канд. техн. наук.: 05.17.11 / М.В. Дяденко; Бел. гос. техн. ун-т. – Минск, 2012. – 24 с.
4. Дяденко, М.В. Влияние структуры стекол системы $\text{BaO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ на термическое расширение и технологические характеристики / М.В. Дяденко, И.А. Левицкий, А.Г. Сидоревич // Физика и химия стекла. – 2022. – Т. 48, № 5. – С. 495 – 508.

УДК 541.1+669.21/.23+669.849

К.О. Лясников, О.В. Чернышева, К.О. Логинов

МИРЭА – Российский технологический университет
Москва, Россия

СИНТЕЗ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСОМЕТИЛАТА НИКЕЛЯ-ТАНТАЛА

Аннотация. Алкоголяты биметаллических систем – предшественники получения легирующих сплавов на основе никеля. Оксометилат тантала получен путем электрохимического синтеза. Оксометилат никеля-тантала синтезировали путем взаимодействия оксометилата тантала с ацетилацетонатом никеля. Полученные образцы были охарактеризованы совокупностью физико-химическим методов анализа: РФА, ДТА, ИК-спектроскопия.

K.O. Lyasnikov, O.V. Chernyshova, K.O. Loginov
MIREA – Russian technology university
Moscow, Russia

SYNTHESIS OF BIMETALIC NICKEL-TANTALUM OXOMETHILATE

***Abstract.** Bimetallic systems alkoxides are precursors for obtaining adding alloys based on nickel. Tantalum oxomethylate was obtained by electrochemical synthesis. Ni-Ta methylate was synthesized by reaction of tantalum oxomethylate with nickel acetylacetonate. Obtained samples were characterized by a set of methods of physico-chemical analysis: X-ray diffraction, DTA, IR spectroscopy.*

Введение

Рост потребности в новых жаропрочных сплавах обусловлен повышением уровня требований к качественным характеристикам жаропрочных сплавов – повышению жаропрочности, жаростойкости, ползучести и т.д. Необходимые свойства достигаются за счет введения в сплав легирующих добавок, таких например, как гафний, рений, молибден, тантал, титан, и ряд других. Так, в жаропрочных никелевых сплавах тантал участвует в формировании упрочняющей γ' – фазы за счет образования Ni_3Ta . Тантал изоморфно встраивается в матрицу Ni_3Al . [1-2]

Введение индивидуального тантала сопряжено со значительными сложностями: не удается получить образцы однородного состава вследствие значительной разницы плотностей индивидуальных тантала и никеля, помимо этого необходим значительный перегрев расплава. Эти проблемы решаются при введении в качестве легирующей добавки сплава Ni-Ta [3].

В качестве предшественников при получении сплавов, используемых как легирующие добавки, могут использоваться оксометилаты тугоплавких металлов, получаемые методом алкоксотехнологии.

Целью работы является разработка электрохимического способа получения оксометилата никеля-тантала, являющимся предшественником для получения лигатур тугоплавких металлов, и характеристика полученного соединения.

Экспериментальная часть

Для синтеза использовали ячейку без разделения анодного и катодного пространств с термостатированной рубашкой, объем электролита 350 мл [4]. В качестве катода использовали платиновую пластину (ПлА-00 ГОСТ 31290—2018), анода — танталовую пластину (ТУ 952789-2001). Процесс растворения тантала проводили в

электролите на основе метилового спирта с электропроводящей добавкой TEAM (2 % масс.) в гальваностатическом режиме при плотности тока 35 мА/см². Полученный раствор оксометилата тантала смешивали с рассчитанной для получения соотношения металлов Ta:Ni–1:5,5 навеской ацетилацетоната никеля (II) (Merck, for synthesis), кипятили в течение сорока минут при 65 °С.

Фазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance в монохроматическом Cu-K α -излучении. Регистрация сигнала велась на воздухе в диапазоне углов от 10 до 90 ° 2 θ , с шагом = 0,02 ° 2 θ , временем набора сигнала на один шаг = 0,4 с. Вращение образца велось со скоростью 20 об/мин. Исследования температур фазовых превращений проводили методом дифференциально-термического анализа на дериватографе Q-1500D (ООО «ТЕТРАН») в интервале температур T = 20–1000 °С на воздухе. Регистрация ИК-спектров полученных соединений проводилось на ИК-Фурье спектрометр ФСМ 2201 в диапазоне 400-4000 см⁻¹.

Обсуждение

Полученные образцы индивидуального оксометилата тантала и биметаллического комплекса были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии.

В ИК спектре оксометилата тантала (рис. 1а) наблюдаются полосы поглощения, отвечающие колебаниям связей –ОН (3350 см⁻¹), принадлежащие спиртовым –ОН группам, также наблюдаются полосы поглощения соответствующие валентным колебаниям –СН₃ групп (2830-2980 см⁻¹), а также валентному колебанию группы С–О (1420, 1453 см⁻¹) и деформационному колебанию С–О–Н (1030, 1091 и 1160 см⁻¹). В области спектра ниже 876-501 см⁻¹ наблюдается серия частот, соответствующих колебаниям связи М–О.

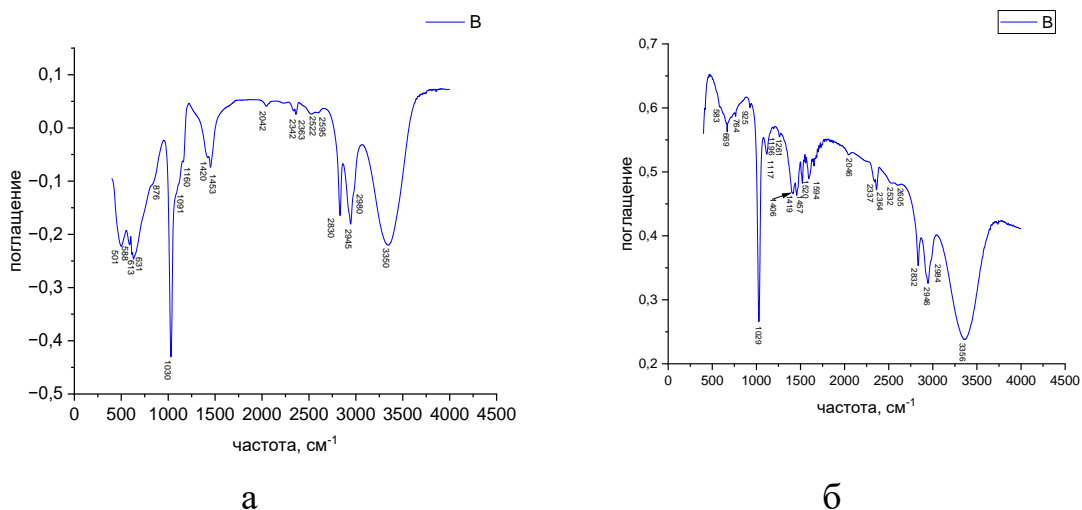


Рис. 1 - ИК-спектр оксометилата Та (а) и оксометилата Ni-Ta (б)

При переходе от спектра оксооксометилата тантала (Рис. 1а) к спектру биметаллического комплекса (Рис. 1б) наблюдается снижение с 1420 до 1406 см^{-1} пары частот колебаний соответствующих валентным колебаниям ν (C–O) и повышение от 1091 до 1117 см^{-1} и от 1160 до 1196 см^{-1} частот, соответствующих деформационным колебаниям δ (C–O). Кроме того, наблюдается повышение полос колебаний группировок CH_3 от 2522 до 2532 см^{-1} , от 2596 до 2605 см^{-1} , а частоты колебаний металл-кислородной системы связей биметаллического комплексного соединения вырастают до 1000 см^{-1} . Такие изменения в спектре оксометилата, видимо, связаны с дополнительным координированием кислорода оксометилата на металл. Вероятно, что в биметаллическом комплексе, метиловый радикал начинает играть роль бидентатного лиганда, образуя мостиковую группировку Ni–O(CH₃)-Ta. Такая перестройка должна приводить к перекачке части электронной плотности со связи C–O на связи M–O.

В ИК-спектре биметаллического алкоксида присутствуют полосы поглощения, характерные для ацетилацетонатной группы, частоты колебаний которой не претерпевают изменений (1520 и 1593 см^{-1}). Это позволяет сделать вывод, что ацетилацетонатные группы не участвуют в образовании биметаллического комплекса.

Были изучены термические свойства полученного биметаллического комплекса.

Присутствие четко выраженных экзотермических эффектов соответствует разложению органической части молекулы (100–275 °С) и образованию оксидных фаз никеля и гафния (400–600 °С) (рис. 2).

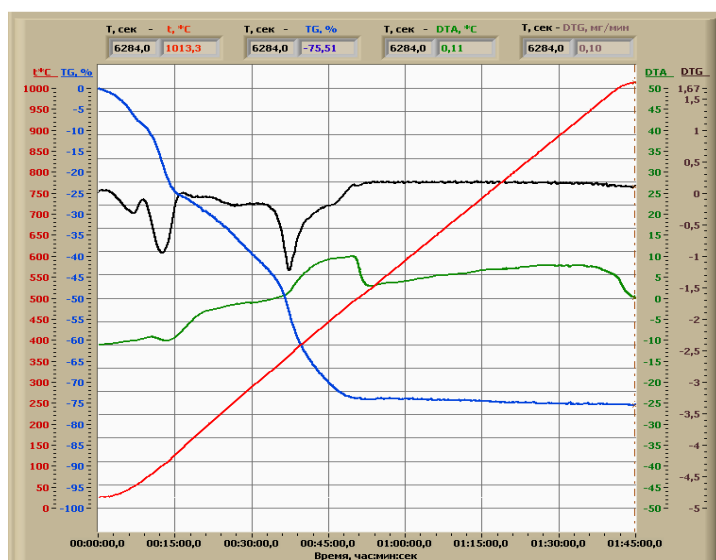


Рис. 2 - ДТА полученного биметаллического комплекса

Остаток после термического разложения был подвергнут рентгенофазовому анализу, который показал присутствие фаз оксида никеля No: 00-044-1159 и фазы, вероятно отвечающей составу смешанного оксида Ta-Ni – NiO*Ta₂O₅.

Выводы

Получен оксометилат тантала-никеля с соотношением металлов Ta:Ni–1:5,5 и охарактеризован совокупностью методов физико-химического анализа.

Изучены термические свойства, получены данные об основных стадиях разложения и превращениях гетерометаллического алкоксида, установлен фазовый состав остатка после ДТА, что является необходимым условием для выбора режимов водородного восстановления в автоклаве при температурах не более 650 °С с получением соответствующей лигатуры.

Список использованных источников

1. Чабина Е.Б. Изменение структурно-фазового состава жаропрочного деформируемого никелевого сплава при легировании танталом и рением Чабина Е.Б., Ломберг Б.С., Филонова Е.Б., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М.// М.: Труды ВИАМ, 2015, № 9, С. 24-32.
2. Мин П.Г., Вадеев В.Е., Крамер В.В. Разработка нового жаропрочного никелевого сплава ВЖМ200 и технологии его производства для литья методом направленной кристаллизации рабочих лопаток перспективных двигателей // Авиационные материалы и технологии: электрон. науч.-технич. журн., 2021. № 3(64). с. 2-12.
3. Turova, N.Ya. Metal oxoalkoxides. Synthesis, properties and structures / N.Ya. Turova // Russian Chemical Reviews. 2004, V. 73, № 11, P. 1041 - 1064.
4. К. О. Лясников, О.В.Чернышова, В.В. Рябов. Электрохимический синтез гетерометаллических алкоксидов на основе никеля. Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, No 2. С. 150–153. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.028

ТЕХНОЛОГИЯ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ

***Аннотация.** Рассмотрены направления создания композиционных функциональных материалов на основе регенерированных термопластов для изготовления изделий герметизирующего и триботехнического назначения, используемых в системах водо-, газоснабжения, на предприятиях энергетики и химической промышленности.*

A.N. Lesun

Yanka Kupala State University of Grodno
Grodno, Belarus

TECHNOLOGY OF NANOCOMPOSITE MATERIALS BASED ON REGENERATED THERMOPLASTS

***Abstract.** The directions for creating composite functional materials based on regenerated thermoplastics for the manufacture of sealing and tribotechnical products used in water and gas supply systems, energy and chemical industry enterprises are considered.*

При изготовлении и эксплуатации изделий из полимерных композитов образуется значительное количество остаточных продуктов, которые относят к отходам сфер производства и потребления, и в соответствии с принятым экологическим императивом подвергают рециклингу для получения сырьевых компонентов, используемых для изготовления функциональных материалов для различных сфер применения. Современные технологии рециклинга позволяют получать регенерированные продукты высоких потребительских характеристик и использовать их в качестве полноценного сырья для изготовления различных функциональных изделий, существенно снижая стоимостные параметры. Актуальной проблемой современного материаловедения композитов на основе промышленных термопластов является разработка методологических подходов управления параметрами структурных характеристик первичных и регенерированных матриц с обеспечением потребностей отечественного машиностроения и реализации государственной стратегии импортозамещения.

В соответствии с концептом энергетического и технологического соответствия компоненты, входящие в состав материала должны обладать энергетическими характеристиками, необходимыми для инициирования межфазных взаимодействий, приводящих к образованию структуры с параметрами характеристик, превышающими параметры базового связующего, при близких температурных границах их проявления [1, 2].

К числу эффективных структурных модификаторов термопластичных матриц относят дисперсные частицы природных силикатов, прежде всего, слоистых минералов, а также частицы, полученные с применением специальных энергетических технологий – лазерного диспергирования и конденсацией плазмы электроимпульсного лазера. Такие частицы обладают особым энергетическим состоянием и морфологией поверхностного слоя, способствующими протеканию межфазных взаимодействий [3].

Анализ экспериментальных данных (рис. 1 и 2) показывает, что для допингового модифицирования политетрафторэтилена оптимальным содержанием модификатора является 1 мас. % и температура термообработки при 473–873 К.

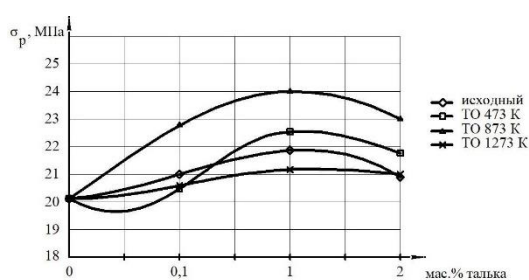


Рис. 1 - Зависимость параметра прочности при разрыве σ_p от содержания в композите талька и температуры термообработки

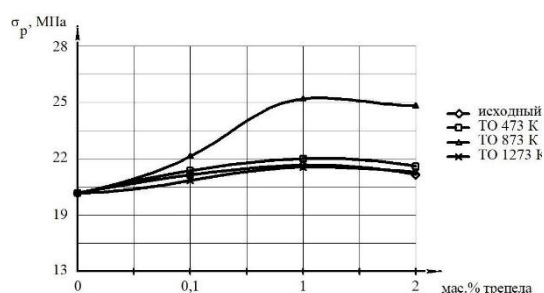


Рис. 2 - Зависимость параметра прочности при разрыве σ_p от содержания в композите трепела и температуры его обработки

Допинговое модифицирование матрицы активированными частицами силикатов приводит к значительному повышению износостойкости. Так параметр износостойкости ПТФЭ ($I \times 10^7$, мм³/мм) составляет 138,7, а композитов, содержащих 1–2 мас. % талька и трепела термоактивированных при 473–873 К, – 13,1–13,6. Значительное увеличение износостойкости композитов, содержащих термоактивированные частицы талька и трепела, по сравнению с неактивированными, обусловлено, очевидно, энергетическими характеристиками частиц модификатора, приводящими к интенсификации взаимодействия на границе раздела

матрица – модификатор вследствие образования физических связей адсорбционного типа. Об этом свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа композитов, которые указывают на заметный рост кристаллической фазы у материалов, содержащих допинговые добавки трепела и талька (таблица 1).

Таблица 1 - Параметры кристаллических характеристик композитов на основе политетрафторэтилена

Образец	Площадь кристаллической фазы, усл. ед.	Площадь аморфной фазы, усл. ед.	Степень кристалличности, %
Ф-4ПН	57	78	42,25
ТЛК*	65	70	48,10
ТРП*	60	44	58,69
ТЛК-ВС*	67	68	49,63
ТРП-ВС*	66	65	50,38

* ТЛК – композит, содержащий 1 мас.% талька, термообработанного при 873 К
 ТРП – композит, содержащий 1 мас.% трепела, термообработанного при 873 К
 ВС- образцы, полученные по технологии всестороннего сжатия (ВС)

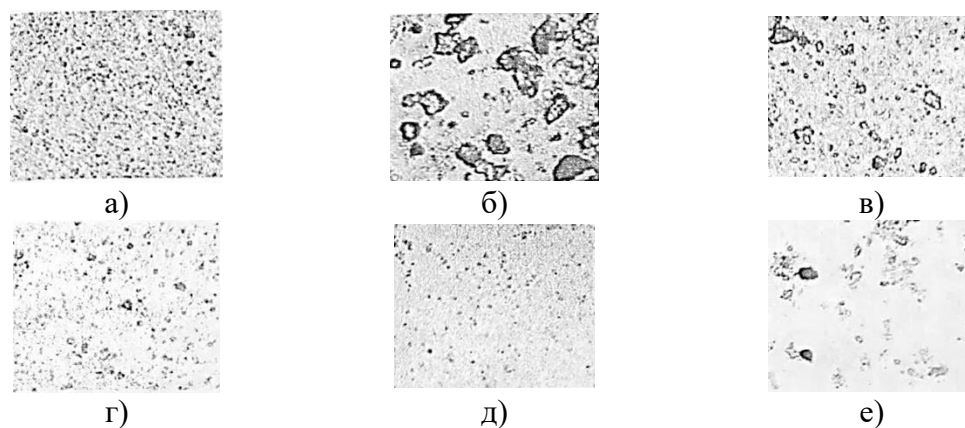
Упорядочивающее действие активированных модификаторов на структуру матричного политетрафторэтилена обусловлено особым энергетическим состоянием частиц вследствие термической обработки.

Как следует из работ профессора Охлопковой А.А. и сотр., эффективным приемом повышения процесса структурирования матриц ПТФЭ является механоактивация частиц. Для оценки эффективности технологии проводили механоактивацию частиц природных силикатов (глин) в течение 3–5 мин. Анализ спектра ГСТ однозначно указывает на изменение параметров энергетического состояния дисперсных частиц слоистых силикатов. При этом происходит изменение степени дисперсности частиц модификаторов (рис. 3).

Изменение степени дисперсности указывает на энергетические параметры, приводящие к структурирующему эффекту полимерных матриц. Так введение в модельную полиамидную матрицу допинговых количеств механоактивированной глины (0,1–1,0 мас. %) изменяет параметр текучести расплава со значений 3,920 до 3,065 г/10 мин (рис. 4).

Заметное уменьшение параметра ПТР обусловлено образованием пространственной сетки физических связей между частицами модификатора и макромолекулами полиамида. Таким образом, увеличение энергетической активности дисперсных частиц модификаторов различного состава, строения и технологии получения

благоприятно сказывается на процессах структурообразования полимерных матриц вследствие адсорбционного взаимодействия на границе раздела «связующее – модификатор».



а) белая глина; б) белая глина после активации в течение 1 мин;
в) голубая глина; г) голубая глина после активации в течение 3 мин;
д) черная глина; е) черная глина после активации в течение 3 мин

Рис. 3 - Дисперсность частиц глин, подвергнутых активации, осажденных из водных суспензий, $\times 300$

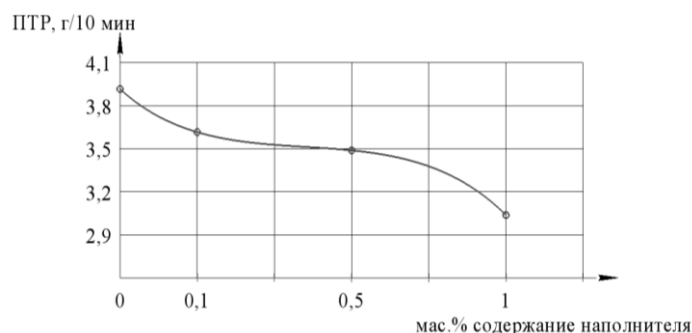


Рис. 4 - Зависимость показателя ПТР для композитов на основе полиамидов от содержания активированной глины

Одним из подходов к воплощению этого методологического приема является использование энергетических параметров технологического процесса изготовления композита и переработке в изделие. Характерным примером использования характерных энергетических воздействий на структурно-технологические и деформационно-прочностные характеристики модификаторов является введение в состав матричного полиамида компонентов, трансформирующихся при воздействии энергетического фактора переработки. Технология получения заготовок (изделий) на основе ПТФЭ предполагает воздействие температурных параметров в

диапазоне 623–673 К на компоненты композиции для формирования структуры с определенными параметрами характеристик вследствие протекания процессов монолитизации матрицы на границе раздела единичных частиц. При модифицировании ПТФЭ дисперсными частицами полиамида с низкой устойчивостью к процессам термоокисления и деструкции создаются предпосылки для формирования углеродсодержащих фракций с повышенной активностью в процессах взаимодействия с матричным полимером (рис. 5). Воздействие повышенных температур (623–673 К) процесса монолитизации образца в течение длительного времени (1–8 ч) приводит к образованию углеродсодержащих фракций из частиц полиамидов, которые способствуют монолитизации и снижают стоимостные параметры композита.

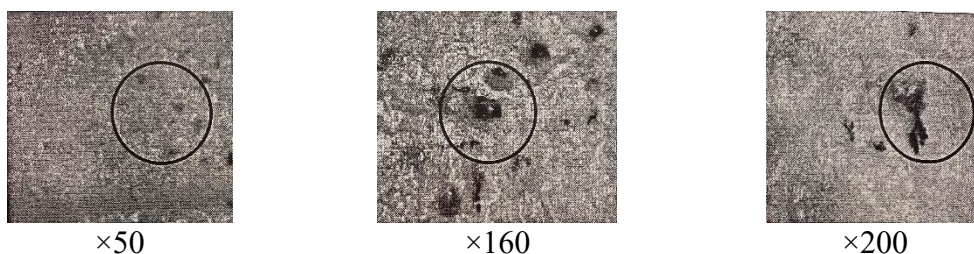


Рис.5 - Характерная морфология скола образца композита ПТФЭ + 3 мас.% ПА6, сформированного по традиционной технологии

Разработанные технологии рециклинга остаточных продуктов, образующихся при получении изделий из политетрафторэтилена и композитов на его основе эффективны к применению в качестве полноценной альтернативы для функциональных композитов, используемых при изготовлении герметизирующих, триботехнических изделий для трубопроводов низкого давления, запорной и регулирующей арматуры, применяемой в системах водо-, газоснабжения, на предприятиях энергетики и химической промышленности.

Список использованных источников

1. Implementation of the concept of energy and technological compliance of components in the technology of fluorocomposites / S. Avdeychik, A. Antonov, A. Lesun, V. Struk, V. Goldade // *Journal of Materials Science and Engineering A*. – 2022. – No. 12(1-3). – P. 28–39.
2. Фактор наносостояния в технологии полимерных нанокомпозитов / С. В. Авдейчик [и др.] // *Пластические массы*. – 2021. – № 5-6. – С. 13–17.

3. Лесун, А.Н. Физико-механические характеристики композитов на основе ПТФЭ и его регенерата в процессе формирования изделий /А.Н. Лесун // Инженерное и экономическое обеспечение деятельности транспорта и машиностроения : сб. науч. ст. по материалам Междунар. науч. конф. молодых учёных, Гродно, 25–26 мая 2017 г. – Гродно : ГрГУ им. Янки Купалы, 2017. – С. 56–59.

УДК 537.633.2

В.Р. Мадьяров

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ОЦЕНКА СКОРОСТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МИКРОСТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА МАГНИТОПЛАЗМЕННОГО ОТРАЖЕНИЯ

Аннотация. В данной работе предлагается оценивать скорость поверхностной рекомбинации в плоском *n-Si* в стационарном режиме по измеренным значениям интенсивности фотовозбуждающего источника (лазерного диода) и концентрации носителей заряда в приповерхностной области полупроводникового слоя. Концентрация носителей в приповерхностной облучаемой области полупроводниковой пластины определялась по резонансным частоте магнетоплазменного поглощения зондирующего излучения миллиметрового диапазона, при которой наблюдается минимальное пропускание.

V.R. Madiyarov

Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

ESTIMATION OF THE SURFACE RECOMBINATION RATE IN SEMICONDUCTOR MICROSTRUCTURES BASED ON THE EFFECT OF MAGNETOPLASMIC REFLECTION

Abstract. In this paper, it is proposed to estimate the rate of surface recombination in a flat *n-Si* in stationary mode from the measured values of the intensity of the photoexciting source (laser diode) and the concentration of charge carriers in the near-surface region of the semiconductor layer. The carrier concentration in the near-surface irradiated region of the semiconductor wafer was determined by the resonant frequency of magnetoplasmonic absorption of the probing radiation in the millimeter range, at which minimal transmission is observed.

Определение интенсивности процессов рекомбинации на поверхности полупроводника является одной из основных задач при создании электронных приборов на основе микро- и нано структур. Для изучения поверхностной рекомбинации обычно применяется импульсная ионизация полупроводника, монохроматическим излучением, с последующей регистрацией отраженной от этой поверхности СВЧ- волны. Разделение объемного и поверхностного процессов рекомбинации обеспечивается на основе значительного различия их скоростей [1,2]. Разработан также бесконтактный, неразрушающий метод измерений рекомбинационных параметров в пластинах Si на основе анализа кинетики релаксации избыточного теплового излучения пластины за краем собственного поглощения Si [3].

Для интерпретации результатов измерений требуется использование дополнительных данных о коэффициентах переноса носителей и динамике рекомбинации. В данной работе предлагается оценивать скорость поверхностной рекомбинации S в стационарном режиме по измеренным значениям интенсивности фотовозбуждающего источника и концентрации неравновесных носителей.

Если известна избыточная концентрация Δn_s носителей заряда в приповерхностной области образца, то скорость поверхностной рекомбинации S можно оценить по формуле

$$S = \frac{q_s}{n_s} = \frac{I_s(1-R)}{h\nu\Delta n_s}, \quad (1)$$

где q_s ($\text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$) – поверхностная плотность избыточных носителей заряда, образующихся за 1 с в результате фотовозбуждения; I_s – интенсивность источника; R – коэффициент отражения фотовозбуждающего излучения от образца, ν – его частота.

При облучении образца источником возрастают проводимость и диэлектрическая проницаемость в приповерхностной области образца, которые зависят от концентрации носителей. В результате изменяются коэффициенты отражения и, соответственно, пропускания зондирующего излучения. Для определения приповерхностной концентрации n_s использовалась зависимость коэффициента пропускания от частоты. На частоте зондирования, равной плазменной ω_p , пропускание достигает минимума. При уровне концентраций неравновесных носителей $\sim 10^{19} - 10^{21} \text{ м}^{-3}$ плазменная частота находится в диапазоне зондирования 10 – 100 ГГц. Концентрацию носителей заряда в приповерхностной области образца можно определить по частоте, соответствующей минимальному пропусканию

зондирующего СВЧ – излучения. Однако плавное изменение частоты зондирования в широком диапазоне для достижения плазменного резонанса является технически сложной задачей. Применение вспомогательного магнитного поля, в которое помещается образец, приводит к магнитоплазменному резонансу, который может достигаться при изменении магнитной индукции и, соответственно, циклотронной частоты ω_c .

Для измерений была выбрана конфигурация с магнитным полем, направленным поперек направления распространения зондирующей волны. При использовании такой геометрии в области образца может создаваться гораздо более сильное магнитное поле, чем при параллельном направлении поля и волны.

Для плоской синусоидальной волны, распространяющейся вдоль оси z . в магнитном поле, направленном перпендикулярно z , уравнения для проекций напряженности электрического поля волны E_x и E_y примут вид:

$$\begin{cases} \left(k^2 - \varepsilon \frac{\omega^2}{c^2}\right) E_x + i\mu_0\omega(\sigma_{xx} E_x + \sigma_{xy} E_y) = 0, \\ \left(\varepsilon \frac{\omega^2}{c^2} - i\mu_0\omega\sigma_{xx}\right) E_y + i\mu_0\omega\sigma_{xy} E_x = 0. \end{cases} \quad (2)$$

где k – модуль волнового вектора; ε – диэлектрическая проницаемость полупроводника; c – скорость электромагнитной волны в вакууме, μ_0 – магнитная постоянная, σ_{xx} – проводимость, обусловленная дрейфом носителей под действием электрического поля зондирующей волны, σ_{xy} – холловская проводимость полупроводникового образца, вызванная взаимодействием тока проводимости с постоянным магнитным полем с индукцией B . Компоненты σ_{xx} и σ_{xy} в приближении сферических энергетических поверхностей определяются соотношениями [4]:

$$\begin{cases} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_0 \tau^{-1} \frac{\tau^{-1} + i\omega}{(\tau^{-1} + i\omega)^2 + \omega_c^2}, \\ \sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = \sigma_0 \tau^{-1} \frac{\omega_c}{(\tau^{-1} + i\omega)^2 + \omega_c^2}, \end{cases} \quad (3)$$

где σ_0 – удельная электропроводность в постоянном электрическом поле; τ – время релаксации импульса; $\omega_c = eB / m^*$ – циклотронная частота; m^* – эффективная масса носителей заряда.

Из уравнений (2) и (3) следует выражение для диэлектрической проницаемости полупроводника через характерные частоты:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_s} = 1 + \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \left(1 + \frac{\omega_c^2}{\omega^2 - \omega_p^2 - \omega_c^2}\right), \quad (4)$$

где $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_s \epsilon_0 m^*}}$ – плазменная частота; ϵ_s – диэлектрическая проницаемость в постоянном поле; n – концентрация носителей заряда в полупроводнике.

Из (4) следует, что минимальное пропускание полупроводникового образца соответствует резонансной частоте:

$$\omega_0 = \sqrt{\omega_p^2 + \omega_c^2}, \quad (5)$$

которая зависит от концентрации носителей и от магнитной индукции.

Из уравнения (5) следует формула для определения концентрации в приповерхностной (облучаемой) области образца:

$$\omega_0^2 = \omega_c^2 + \frac{ne^2}{\epsilon \epsilon_0 m^*}, \quad (6)$$

где $\omega_c = (eB_0/m^*)$ – циклотронная частота; B_0 – индукция магнитного поля, при которой наблюдается минимальное пропускание. Схема установки представлена на рис.1.

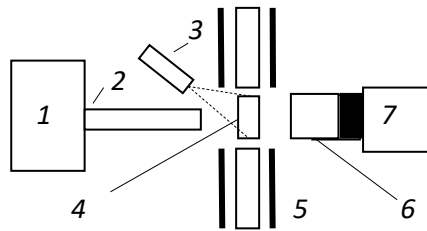


Рис.1- Экспериментальная установка: 1 – СВЧ генератор (Г4-142); 2 – волновод; 3 – лазер; 3 – образец; 5 – электромагнит; 6 – полупроводниковая термопара; 7– микровольтметр

Образец в виде квадратной пластинки n-Si со стороной 8 мм помещался в зазор электромагнита. Толщина пластинки 0,5 мм. Для фотовозбуждения кремниевой пластины n-Si применялось излучение лазерного диода с длиной волны 0,96 мкм (мощность ~ 4 мВт).

Магнитное поле в области образца, направленное перпендикулярно ионизирующему и зондирующему излучению, создавалось электромагнитом, обмотка которого питалась от регулируемого источника постоянного тока. Индукция магнитного поля могла изменяться до 0,9 Тл.

Для зондирования использовалось излучение от генератора Г4-142. Сигнал, пропорциональный мощности прошедшего через образец зондирующего излучения, регистрировался полупроводниковой термопарой, подключенной к микровольтметру Ф136 с предельной чувствительностью 100 нВ/дел.

Измерения сигнала с проводились в диапазоне частот 65–75 ГГц. На каждой из зондирующих частот магнитное поле в области образца изменялось в пределах от 0,4 до 0,9 Тл. Магнитоплазменный резонанс достигался путем изменения магнитной индукции с шагом 0,05 Тл на фиксированной частоте генератора.

На рис. 2 представлена характерная зависимость коэффициента пропускания зондирующего излучения от магнитной индукции на частоте 67 ГГц. Минимум отражения зондирующего излучения для данного образца наблюдался в области частот 65–69 ГГц (рабочий диапазон частот генератора 54–79 ГГц).

На рис.3 показана зависимость квадрата частоты, соответствующей минимальному пропусканию зондирующего излучения, от B_0^2 . Наблюдается линейная зависимость, что соответствует расчетной зависимости (6). Экстраполяция этой зависимости на значение $B = 0$ дает значение частоты $\omega_0 = 65,4$ ГГц. С использованием этих данных и значения эффективной массы для Si $1,08m_0$ получено значение концентрации носителей в образце $7 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$.

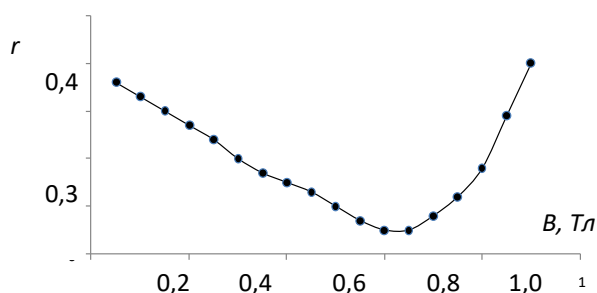


Рис. 2- Типичная зависимость коэффициента пропускания полупроводниковой пластины r от магнитной индукции на частоте зондирующего излучения 67 ГГц

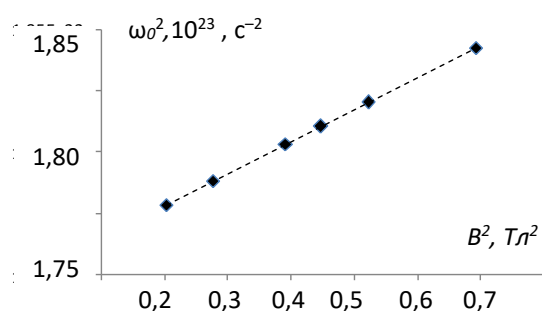


Рис. 3 - Зависимость квадрата частоты, соответствующей минимальному пропусканию зондирующего излучения, от квадрата магнитной индукции

Оценка концентрации электронов в приповерхностной облучаемой области с учетом коэффициента поглощения кремния 10^2

m^{-1} на длине волны фотовозбуждающего излучения (0,96 мкм) дает значение, которое может отличаться от полученного из рассмотренных выше частотных измерений примерно на 2%. Значение скорости поверхностной рекомбинации, рассчитанное по формуле (1) при $I_s = 4 \cdot 10^3 \text{ Вт/м}^2$, составляет 25 м/с. При расчетах полагалось, что излучение фотовозбуждающего лазерного диода в плоскости образца образует конус с площадью около 1 см^2 .

Предлагаемая методика не требует использования данных о коэффициенте диффузии и объемном времени жизни носителей и может быть полезной для определения скорости поверхностной рекомбинации при с использованием излучений миллиметрового диапазона.

Список использованных источников

1. Palais O., Arcari A. Contactless measurement of bulk lifetime and surface recombination velocity in silicon wafers // J. Appl. Phys. – 2003. – vol. 93. – no. 8. – pp. 4686–4690.
2. Separation of the bulk lifetime and surface recombination velocities in semiconductor wafer by a single microwave photoconductance/ F. X. Chen et al// Semicond. Sci. and Technology. 2004. vol. 19, no. 9. P. 959–963.
3. Богатыренко В.В., Зиновчук А.В. Измерение скорости поверхностной рекомбинации и объемного времени жизни в пластинах Si по кинетике избыточного теплового излучения // Физика и техника полупроводников. 2015, Т. 45, вып. 1. С. 62 – 66.
4. Басс Ф.Г., Гуревич Ю.Г. Горячие электроны и сильные электромагнитные волны в плазме полупроводников и газового разряда. М.: Наука, 1975. 400 с.

УДК 621.791.313.5

М.Д. Мордасов, П.А. Шерстеникин, Д.М. Мордасов

Тамбовский государственный технический университет
Тамбов, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПОМОЩИ ТЕРМОВОЗДУШНОЙ ПАЙКИ

Аннотация. Проведен анализ поверхностей разрушения паяных соединений, полученных при помощи термовоздушной пайки. Выявлены дефекты характерные

для термовоздушной пайки и осуществлена оценка их влияния на прочностные характеристики швов.

M.D. Mordasov, P.A. Sherstenikin, D.M. Mordasov

Tambov State Technical University

Tambov, Russia

STUDY OF JOINTS OBTAINED BY THERMAL AIR SOLDERING

***Abstract.** The analysis of the fracture surfaces of soldered joints obtained by thermal air soldering is carried out. The defects of thermal air soldering have been identified and their influence on the strength characteristics of the seams has been evaluated.*

При изготовлении габаритных тонкостенных изделий из металлов и сплавов, таких как корпуса теплообменников, резервуаров, объемные и коаксиальные резонаторы и др., возникает ряд прикладных научных проблем, в том числе связанных с выбором адекватного способа неразъемного соединения их компонентов. В ряде случаев единственным возможным способом является низкотемпературная пайка. Наиболее широко применяемые технологии низкотемпературной пайки в печах и в ваннах, наряду с очевидными преимуществами имеют главный недостаток, связанный с ограничением верхнего предела габаритных размеров паяемых конструкций. Недостатком газопламенной пайки, позволяющей осуществлять пайку любых по размеру конструкций, является необходимость работы с открытым огнем, а также сложность осуществления низкотемпературных процессов. Единственным способом регулирования температуры в этом случае является увеличение и точное поддержание расстояния между горелкой и паяемыми поверхностями, что технически сложно реализуемо.

Перспективной технологией для решения, обозначенной выше проблемы, является бесконтактная низкотемпературная пайка горячим газом (термовоздушная) [1, 2].

При разработке новых технологий неразъемного соединения деталей важным этапом является контроль качества, который может проводиться как с применением методов неразрушающего контроля, так и разрушающими методами. На этом этапе определяют наличие дефектов в шве, а также структуру диффузионной зоны соединения. Исследования структуры проводятся при помощи методов микроскопии. Для определения дефектов применяют визуальный измерительный контроль, методы, основанные на использовании

излучений, а также методы механических испытаний с последующим фрактографическим анализом поверхностей разрушения.

В настоящей работе приведены результаты исследования паяных швов деталей из меди, полученных при помощи термовоздушной низкотемпературной пайки [1].

При проведении исследований были изготовлены образцы паяных соединений (ГОСТ 19249-73) пластин из меди МЗр толщиной 2 мм: ПВ-1 (стыковое), ПН-1 (нахлесточное), ПТ-1 (тавровое).

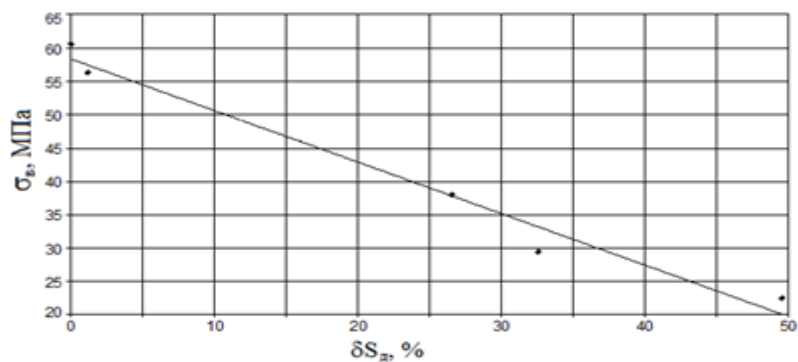
Пайка экспериментальных образцов осуществлялась оловянно-свинцовым припоем ПОС-61 в виде прутка диаметром 2 мм.

Механические испытания образцов паяных соединений проводились на универсальной разрывной машине УТС-101-5 (скорость 20 мм/мин, тип датчика 5000 Н). Стыковые и нахлесточные соединения испытывались в режиме растяжения до полного разрушения образцов, тавровые соединения испытывались при работе машины в режиме сжатия. Обработка результатов механических испытаний осуществлялась с использованием программно-технического комплекса «Analyzer».

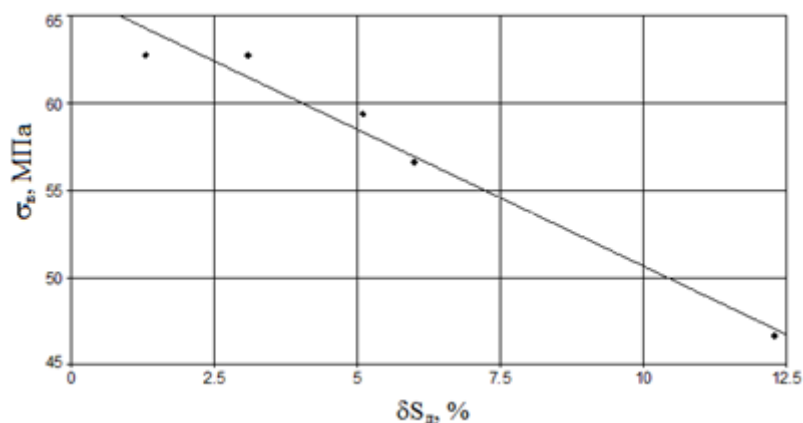
Исследование поверхностей разрушения на наличие дефектов пайки осуществлялось путем обработки их микрофотографий в программе анализа данных микроскопии Gwyddion 2.63.

При анализе изломов паяных соединений выявлено, что преобладающим дефектом является непропай - частичное незаполнение паяльного зазора припоем, незначительная доля приходится на порообразование. В среде программы Gwyddion 2.63 осуществлена идентификация этих дефектов и определение их суммарной площади в отношении к общей площади паяного соединения.

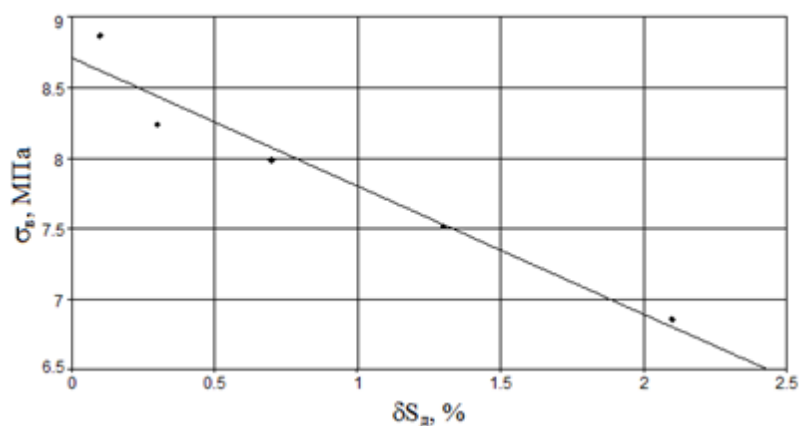
На рис. 1 представлены зависимости прочности при разрушении σ_b от относительной площади дефектов δS_d при пайке встык, внахлест и при пайке таврового соединения.



а)



б)



в)

Рис. 1 - Зависимость прочности при разрушении от относительной площади дефектов при пайке встык (а), внахлест (б), втавр (в)

В результате аппроксимации экспериментальных данных полиномом первой степени получены следующие выражения:

- при пайке встык: $\sigma_b = 58,37 - 0,77 \cdot \delta S_d, R^2 = 0,97$;
- при пайке внахлест: $\sigma_b = 66,37 - 1,57 \cdot \delta S_d, R^2 = 0,97$;
- при пайке таврового соединения: $\sigma_b = 8,71 - 0,91 \cdot \delta S_d, R^2 = 0,95$.

Анализ полученных зависимостей показывает, что при изменении относительной площади дефектов на 1 %, прочность при разрушении для различных видов соединения изменяется следующим образом:

- стыковое – на 1,3%;
- нахлесточное – на 2,4 %;
- тавровое на 10 %.

При растяжении стыкового паяного шва влияние дефектов типа «непропай» и «пора» на прочность шва наименьшее, что связано с особенностями формирования шва. При сборке деталей под пайку устанавливается определенный зазор, который в дальнейшем заполняется припоем. Прочность такого соединения в значительной степени определяется величиной прослойки припоя между

поверхностями паяемых деталей. При растяжении шва, в условиях стесненной деформации, формируется жесткое объемное напряженное состояние, возникающее в шве, что обуславливает повышение прочности соединения.

На прочность нахлесточных соединений наибольшее влияние оказывают непропаи по краям паяемой области, уменьшающие эффективную площадь нахлестки. Напряженное состояние в нахлесточном соединении неоднородно, на краях возникает концентрация напряжений, сдвиговые деформации максимальны, однако в силу структурной неоднородности шва, формирующейся при его кристаллизации, они практически не передаются в объем шва, и возможное наличие там пор оказывает слабое влияние на прочностные характеристики. Следует отметить, что влияние на прочность нахлесточного соединения оказывает наличие галтелей, которые снижают концентрацию напряжений на краю соединения.

В отличие от стыковых и нахлесточных соединений, работающих преимущественно при растягивающих или сжимающих нагрузках, тавровое соединение может эксплуатироваться в широких условиях приложения усилий. При растягивающей нагрузке, которая приложена в направлении перпендикулярном оси шва, тавровый шов работает аналогично стыковому. При выбранной схеме испытания таврового соединения (рис. 2) зарождение трещины происходит с обратной стороны шва в непосредственной близости к детали 2. Область концентрации напряжений смещается по мере раскрытия трещины в сторону шва, а на диаграмме нагружения появляется протяженная зона разрушения, ширина которой составляет 75-95% от толщины паяемых пластин. Учитывая такой механизм разрушения таврового соединения, становится очевидной высокая чувствительность прочности к наличию дефектов, в том числе и внутренних.

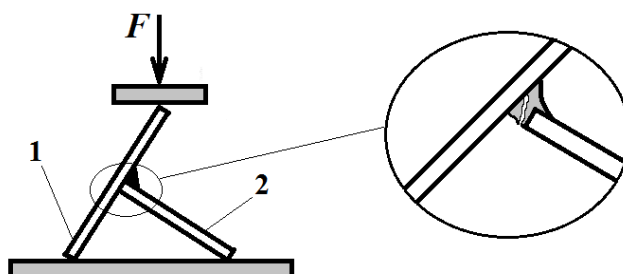


Рис. 2 - Схема испытания на излом образца таврового паяного соединения (1, 2 – детали, составляющие соединение; F – сжимающее усилие)

Таким образом, проведенный в работе анализ поверхностей разрушения паяных соединений позволил выявить дефекты характерные для термовоздушной пайки. Осуществлена оценка влияния относительной площади этих дефектов на прочностные характеристики швов. Установлено, что наибольшее уменьшение прочности в зависимости от наличия дефектов характерно для тавровых швов, что связано с особенностями распределения напряжений в ходе их нагружения.

Работа выполнена в рамках программы конкурса «Гранты для поддержки прикладных научных исследований молодых ученых 2022 года» управления образования и науки Тамбовской области, проект № МУ2022-02/27.

Список использованных источников

1. Мордасов Д.М. Термовоздушная пайка габаритных тонкостенных изделий из меди / Д.М. Мордасов, П.В. Монастырев, М.Д. Мордасов, А.Ф. Зубков, К.А. Андрианов, В.А. Езерский // Вестник Тамбовского государственного технического университета. - 2023. – Т. 29. № 3. – С. 497-506.
2. Луконин, Н. В. Применение способа бесконтактной пайки для создания высоконадежных прецизионных соединений антенно-фидерных устройств космических аппаратов / Н.В. Луконин, О.А. Белов, Д.М. Доронкин, А.Н. Коробкин, И.Я. Шестаков // Исследования наукограда. – 2017. – Т. 1, № 3. – С. 144 – 150.

УДК 621.785.53

Е.Б. Панченко, П.А. Шерстеникин, М.Д. Мордасов
Тамбовский государственный технический университет
Тамбов, Россия

ТВЕРДОФАЗНОЕ АЗОТИРОВАНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

Аннотация. Проведено азотирование из твердой среды различных сталей, легированных хромом. Осуществлен металлографический анализ диффузионных слоев. Определены факторы, влияющие на качество диффузионного слоя.

E.B. Panchenko, P.A. Sherstenikin, M.D. Mordasov

Tambov State Technical University
Tambov, Russia

SOLID-PHASE NITRIDING OF ALLOY STEEL

***Abstract.** Nitriding of various steels alloyed with chromium was carried out from a solid environment. A metallographic analysis of diffusion layers was carried out. Factors influencing the quality of the diffusion layer have been identified.*

При производстве различных изделий из стали для их упрочнения в основном используется 2 вида обработки – термическая и химико-термическая [1-3]. Химико-термическая обработка (ХТО) заключается в насыщении приповерхностного слоя сравнительно небольшой толщины одним или несколькими элементами, позволяя получать заданные (а иногда и даже уникальные) эксплуатационные свойства этого слоя.

Наиболее часто применяются 2 способа: цементация – насыщение поверхностного слоя углеродом, и азотирование – диффузия азота на сравнительно небольшую глубину.

Существующие технологии азотирования различаются по агрегатному состоянию применяемых азотсодержащих сред (твердофазное, жидкостное, газовое, ионно-плазменное) и температурно-временными режимами.

В представленном исследовании использовалось твердофазное азотирование. Оно наиболее просто в осуществлении, не требует сложного оборудования, процесс занимает 2-4 часа.

Эксперимент осуществлялся следующим образом. В герметичный ящик с песчаным затвором засыпался измельченный карбамид, на него укладывались стальные образцы и засыпались до обеспечения 10-15 мм слоя над ними. Ящик загружался в печь, где выдерживался при температуре 450°C, время выдержки составило 3 часа. После ящик охлаждался вместе с печью. Далее делался поперечный шлиф (шлифовка и полировка поверхности до зеркального блеска, травление реактивом), изучавшийся на металлографическом микроскопе.

Азотированию подвергались стали 40Х, 40ХГМ, 20Х13, 38ХНЗМФА, 12Х18Н10Т.

В результате металлографического анализа азотированных образцов выявлены диффузионные зоны, отличающиеся травимостью

и незначительно увеличенной микротвердостью, предположительно являющиеся азотистым ферритом.

В результате проведенных исследований установлено следующее:

1) для получения при помощи низкотемпературного азотирования поверхностных слоев, обладающих высокой твердостью и износостойкостью, необходим выбор оптимальных температурно-временных режимов и наиболее эффективных составов азотсодержащих сред;

2) на качество диффузионного слоя влияют такие факторы, как шероховатость поверхности, наличие обезуглероженного слоя, величина зерна и количество примесей в стали;

3) прочная оксидная пленка в высокохромистых сталях, придающая им высокую коррозионную стойкость, препятствует насыщению поверхностного слоя азотом при низкой температуре из твердой фазы.

Список использованных источников

1. Шерстеникин П.А. Анализ диффузионного слоя цементованной стали 20MNCr5 / П.А. Шерстеникин, Д.М. Мордасов // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент. материалы XIV Международной научно-инновационной молодежной конференции. 2022. - С. 40-41.

2. Мордасов Д.М. Металлографический анализ стали X2CRNiMOCUN25-6-3 после различных режимов ее термической обработки / Д.М. Мордасов // Научно-технические технологии в машиностроении. 2020. № 9 (111). - С. 3-6.

3. Мордасов Д.М. Термоциклическая обработка штампов для работы в условиях горячего деформирования из стали X12MФ / Д.М. Мордасов, С.В. Зотов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2016. Т. 22. № 3. - С. 481-490.

М.Т. Насковец¹, П.Н. Жлобич¹, П.В. Афонин, В.В. Наумов²

¹Белорусский государственный технологический университет

Минск, Беларусь

²ООО «ТЕРАТЕКС»

Благовещенск, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДОРОЖНЫХ КОНСТРУКЦИЙ С ГЕОПРОСЛОЙКАМИ «ТЕРАТЕКС»

Аннотация. Работоспособность дорожных конструкций при воздействии нагрузок транспортных средств может быть повышена за счет введения в их конструкции упрочняющих геопрослоек. Проведение испытаний таких конструктивных решений в лабораторных условиях позволяет в полной мере провести сравнительную оценку их прочностных параметров для дальнейшего практического применения.

M.T. Naskovets¹, P.N. Zhlobich¹, P.V. Afonin, V.V. Naumov²

¹Belarusian State Technological University

Minsk, Belarus

²ООО "TERATEX"

Blagoveshchensk, Russia

INVESTIGATION OF STRENGTH PARAMETERS OF ROAD STRUCTURES WITH "TERATEX" GEO-LAYERS

Abstract. The operability of road structures under the influence of vehicle loads can be increased by introducing reinforcing geo-layers into their structures. Conducting tests of such structural solutions in laboratory conditions allows us to fully conduct a comparative assessment of their strength parameters for further practical application.

Научно-исследовательские работы проводились с целью оценки распределяющей способности грунта основания и модуля упругости дорожных конструкций с применением геопрослоек «Тератекс» при воздействии колесной нагрузки транспортных средств.

Для исследований были выбраны 3 вида конструкций дорожных одежд (рис. 1), основанием которых являлся песчаный материал – песок для строительных работ природный мелкий 1 класса (ГОСТ 8736-201), а материалом покрытия – ПГС смесь №5 (СТБ 2318-2013).



Рис. 1 - Модели конструкций для опытных участков

Разработанные модели дорожных конструкций были устроены на трех опытных участках: без геопрослоек между слоями, а также с укладкой между слоями песка и песчано-гравийной смеси соответственно прослойки из геополотна нетканого разделяющего типа «Тератекс» ТС 1500 и прослойки из геокompозита армирующего типа Тератекс ТС-А-50 (рис. 2 а,б).

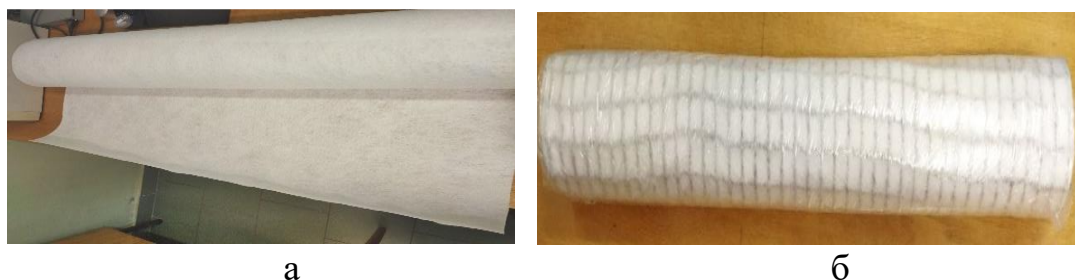


Рис. 2 - Геопрослойки: а) – геополотно «Тератекс» ТС 1500; б) – геокompозит Тератекс ТС-А-50

Для проведения испытаний по распределению напряжений в грунте в лабораторных условиях на грунтовом канале БГТУ, разработана следующая методология проведения работ: подготовка основания, закладка месдоз (датчиков давления), укладка геоспрослоек и засыпка и уплотнение материала покрытия.

В соответствии с исходными данными испытываемые дорожные конструкции имели следующий визуализированный вид (рис. 3).



Рис. 3- Схема расположения месдоз

Перед закладкой датчиков давления в грунтовое основание предварительно, выполняли их тарировку с целью установления зависимости величины давления в МПа от напряжений в mV/v , в процессе воздействия на месдозу воспринимаемой через толщу грунта нагрузки. Каждая из месдоз последовательно подвергалась ступенчатому воздействию нагрузки с нарастающим итогом. Диапазон изменения нагрузки составлял от 4 до 16 кг с шагом 4 кг.

Напряжения, возникающие при воздействии нагрузки на поверхность месдозы, отображались на экране монитора и фиксировались в специальную ведомость компьютера. На основании полученных данных строили тарировочные графики для каждой месдозы (рис. 4).

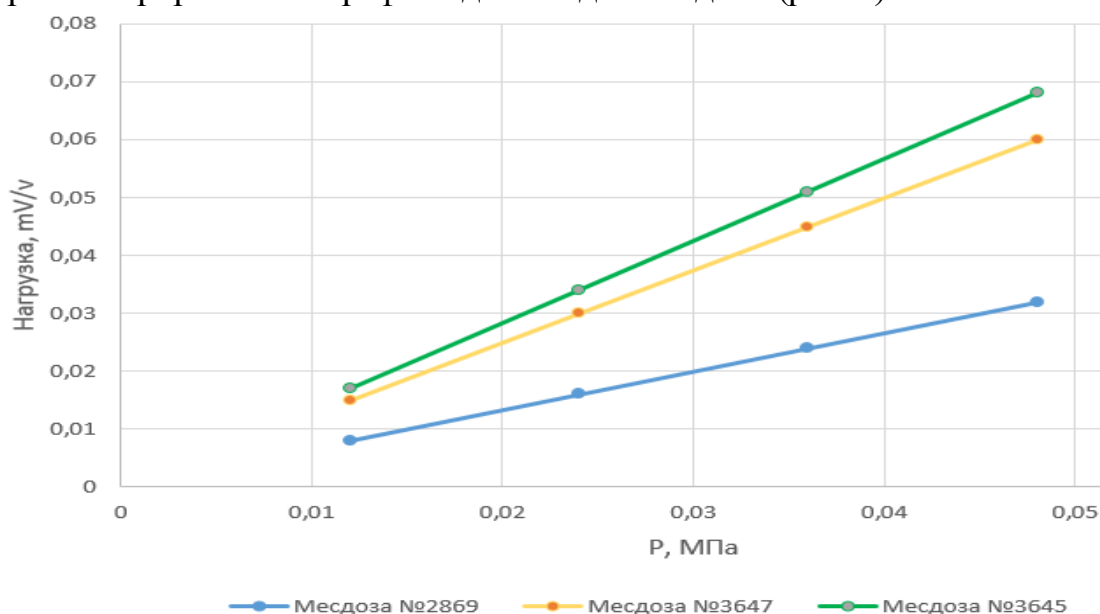


Рис. 4 - Тарировочный график месдоз

Данные по распределению напряжений на различных глубинах закладки месдоз, полученные при проведении испытаний под подвижной нагрузкой экспериментального стенда, записывались в таблицу 1. На основании этого был составлен график зависимости величины давления возникающего в каждой месдозе от воздействия нагрузок при проведении испытаний (рис. 5).

Таблица 1 – Значения нагрузок при проведении испытаний

№ опыта	Нагрузка mV/v								
	Испытание №1			Испытание №2			Испытание №3		
	№2869	№3645	№3647	№2869	№3645	№3647	№2869	№3645	№3647
1	0,41	0,41	0,15	0,29	0,37	0,14	0,47	0,39	0,16
2	0,48	0,30	0,17	0,24	0,32	0,12	0,48	0,32	0,18
3	0,33	0,31	0,12	0,19	0,27	0,10	0,54	0,38	0,14
Среднее	0,4066	0,34	0,1466	0,25	0,3233	0,1200	0,4966	0,3633	0,16

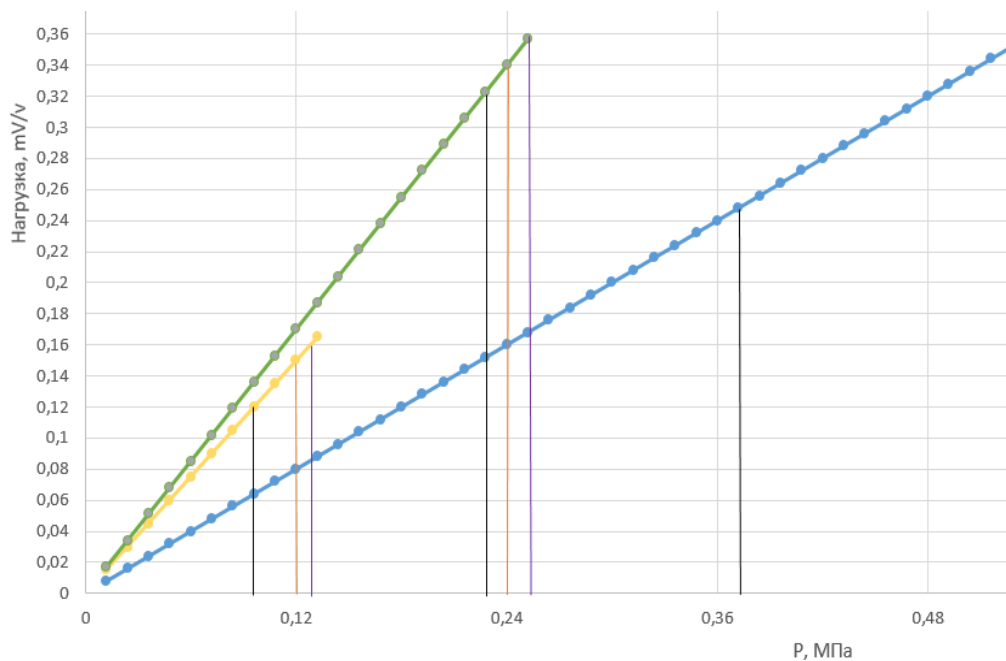


Рис. 5 - График зависимости изменения напряжений от вида прослойки:

- без прослойки; — геополотно Тератекс 1500;
- геокомпозита армирующего ТС-А-50;

В результате проведенных испытаний при применении геополотна «Тератекс» 1500, относительно конструкции без геосинтетических материалов, сжимающие напряжения снизились: на глубине 12 см - в 1,22 раза, на глубине 24 см - в 1,06 раза, на глубине 37 см - в 1,09 раза.

При применении геокомпозита армирующего ТС-А-50, относительно конструкции без геосинтетических материалов, сжимающие напряжения снизились: на глубине 12 см - в 1,96 раза; на глубине 24 см - в 1,12 раза; на глубине 37 - см в 1,33 раза.

Для определения модуля упругости на каждом опытном участке проводился наезд спаренных колес экспериментальной тележки с последующей ее остановкой на середине участка. Затем в промежуток между спаренными колесами (рис. 6) устанавливался измерительный стержень, который крепится на рычаге прогибомера и под него подкладывалась металлическая пластина квадратной формы. Данные полученных величин заносили в таблицы 2 и 3.



Рис. 6 - Процесс измерения модуля упругости

Таблица 2 – Значение упругого прогиба

№ опыт	Значение упругого прогиба, мм		
	Испытание №1	Испытание №2	Испытание №3
1	123	100	140
2	118	107	156
3	120	98	161
Среднее	120,3	101,6	152,3

Таблица 3 – Значения модуля упругости, МПа

Участок	Модуль упругости, МПа
С геополотном Тератекс ТС 1500	87,6
С Тератекс ТС-А-50	105,1
Без геосинтетического материала	70,1

Полученные значения модуля упругости на поверхности слоя конструкций с песчано-гравийными материалами покрытия составили:

- для геокомпозита Тератекс ТС-А-50 – 105,1 МПа;
- для геополотна Тератекс ТС 1500 – 87,6 МПа;
- для конструкции без применения геосинтетических материалов – 70,1 МПа.

Повышение модуля упругости с использованием геокомпозитной прослойки в заданных условиях в 1,2–1,5 раза обеспечивает улучшение работоспособности дорожной конструкции.

Ю.А. Нечай, Н.А. Коваленко, Г.Н. Супиченко, В.Н. Леонтьев

Белорусский государственный технологический университет

Минск, Беларусь

АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНОГО МАСЛА *PINUS MUGO*

Аннотация. Представлены результаты газохроматографического анализа эфирного масла *Pinus mugo*, произрастающей в центральной части Республики Беларусь. Основными компонентами являются α -пинен (15–20%), β -пинен (5–7%), Δ^3 -карен (20–25%), β -фелландрен (10–15%), мирцен (3–7%), борнилацетат (3–5%), транс-кариофиллен (5–7%). Установлено, что эфирное масло сосны горной обладает антимикробной активностью относительно грамположительных и грамотрицательных бактерий.

Yu.A. Nechai, N.A. Kovalenko, G.N. Supichenko, V.N. Leontiev

Belarusian State Technological University

Minsk, Belarus

ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF *PINUS MUGO* ESSENTIAL OIL

Abstract. The results of gas chromatographic analysis of the essential oil of *Pinus mugo* growing in the central part of Republic of Belarus are presented. The dominant components are α -pinene (15–20%), β -pinene (5–7%), Δ^3 -carene (20–25%), β -phellandrene (10–15%), myrcene (3–7%), bornylacetate (3–5%), trans-caryophyllene (5–7%). The antimicrobial activity of essential oil against gram-positive and gram-negative bacteria is shown.

Сосна горная (*Pinus mugo*) относится к семейству Сосновые (*Pinaceae*) и произрастает преимущественно в горных районах Центральной и Южной Европы. В последние годы *Pinus mugo* наряду с сосной обыкновенной и елью европейской все чаще входит в состав лесных насаждений Республики Беларусь.

Известно, что сосновые эфирные масла содержат ценные биологически активные соединения и обладают рядом лечебных свойств. В научной литературе имеются публикации по компонентному составу и антимикробным свойствам эфирного масла *Pinus mugo* (*P. mugo*) различного географического происхождения [1], однако эфирное масло сосны горной, интродуцированной в Республике Беларусь, изучено слабо.

Цель настоящей работы – изучение компонентного состава и антимикробных свойств эфирного масла сосны горной, произрастающей в центральной части Республики Беларусь.

Образцы эфирного масла были получены из свежесобранных охвоенных концов сосны горной методом гидродистилляции.

Разделение компонентов эфирного масла выполняли на хроматографе «Хроматэк-Кристалл», оснащенном пламенно-ионизационным детектором и оборудованном капиллярной колонкой Syclosil В длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм и неподвижной фазой β-циклодекстрин (0,25 мкм), в режиме программирования температуры в токе газа-носителя азота.

Идентификацию компонентов эфирных масел проводили сравнением времен удерживания идентифицируемых пиков с временами удерживания стандартных образцов. Количественные определения проводили методом внутренней нормализации по площадям газохроматографических пиков без использования корректирующих коэффициентов.

Энантиомерный избыток E_x рассчитывали по формуле:

$$E_x = \frac{(A_{\max} - A_{\min})}{(A_{\max} + A_{\min})} * 100,$$

где A_{\max} – площадь пика преобладающего энантиомера, A_{\min} – площадь пика второго энантиомера.

Антибактериальную активность определяли методом диффузии растворов эфирного масла в агар (метод бумажных дисков) по методике [2]. В качестве тест-культур использовали санитарно-показательные микроорганизмы: *Staphylococcus aureus*, *Salmonella alony*, *Bacillus subtilis*, *Clostridium* sp., *Escherichia coli* Hfr H, *Pseudomonas aeruginosa*.

По результатам хроматографического разделения в эфирном масле сосны горной идентифицировано 22 соединения. Отличительной чертой исследованного образца является высокое содержание монотерпеновых углеводородов, суммарное содержание которых составляет более 50%. Главными компонентами являются α-пинен (15–20%), β-пинен (5–7%), Δ³-карен (20–25%), β-фелландрен (10–15%), мирцен (3–7%), борнилацетат (3–5%), транс-кариофиллен (5–7%). Содержание остальных компонентов не превышает 1 %.

Ранее нами показано, что оптические изомеры терпеновых соединений, входящие в состав эфирных масел, проявляют различную антимикробную активность [2, 3]. В этой связи был проанализирован энантиомерный состав эфирного масла сосны горной.

По результатам хроматографического разделения энантиомеров основных компонентов установлено, что эфирное масло сосны горной является оптически чистым по (+)- Δ^3 -карену. Камфен и лимонен в образце масла представлены обеими формами с небольшим энантиомерным избытком (-)-камфена и (+)-лимонена. Характер распределения энантиомеров α - и β -пиненов различается. Концентрации право- и левовращающих форм α -пинена в исследованном образце приблизительно равны, в то время как β -пинен представлен преимущественно в виде (-)-формы с энантиомерным избытком $\approx 57\%$.

Этанольные растворы эфирного масла *Pinus mugo* оказывают бактериостатическое действие на рост всех тестируемых микроорганизмов (таблица).

Таблица – Антимикробная активность 5%-ных растворов эфирного масла *P.mugo*

Тест-культуры бактерий	Диаметр зоны ингибирования роста, мм
<i>Staphylococcus aureus</i>	15
<i>Salmonella alony</i>	12
<i>Bacillus subtilis</i>	17
<i>Clostridium</i> sp.	17
<i>Escherichia coli</i> Hfr H.	14
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	15

Наиболее чувствительным к эфирному маслу оказались тест-культуры *Bacillus subtilis* и *Clostridium* sp. Наименее подвержены антимикробному влиянию бактерии *Salmonella alony*.

Таким образом, установлен компонентный состав и характер распределения энантиомеров основных компонентов эфирного масла *Pinus mugo*. Эфирное масло сосны горной обладает антибактериальной активностью и может найти применение в качестве компонента фитопрепаратов с бактерицидными свойствами.

Список использованных источников

1. Popescu, D.I. Volatile compounds and oxidant and antifungal activity of bud and needle extracts from three populations of *Pinus mugo* Turra growing in Romania / D.I. Popescu [et al.] // Horticulturae. – 2022. – № 8. – P. 952–963.
2. Коваленко, Н.А. Антимикробные свойства эфирного масла *Pseudotsuga Menziesii* / Н.А. Коваленко, Г.Н. Сувиченко, Т.И.

Ахрамович, Е.В. Феськова, В.Н. Леонтьев, А.Г. Шутова // Весці НАН Беларусі. Сер. біол. навук. – 2019. – Т. 64, № 4. – С. 431–439.

3. Shutava, H.G. Antiradical and antibacterial activity of essential oils from the *Lamiaceae* plants in connection with their composition and optical activity of components H.G. Shutava, T.G. Shutava, N.A. Kavalenka, H.N. Supichenka // Intern. J. Sec. Metabol. – 2018, v. 5, № 2 – P.109–122.

УДК 544.723

Е.В. Никитюк, Е.Г. Петрова

Белорусский государственный университет
Минск, Беларусь

МАГНИТНЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ФЕРРИТА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+}

Аннотация. В работе получены магнитные наночастицы $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ с размерами менее 20 нм и оценена возможность их использования в качестве сорбентов для выделения солей кобальта, меди и никеля из водных растворов различных концентраций. В ходе сравнения различных моделей адсорбции показано, что полученные данные наиболее соответствуют адсорбции по Фрейндлиху.

E.V. Nikitsiuk, E.G. Petrova

Belarusian State University
Minsk, Belarus

MAGNETIC SORBENT BASED ON NANOSCALE FERRITE FOR Co^{2+} , Ni^{2+} AND Cu^{2+} REMOVAL

Abstract. Magnetic nanoparticles $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ with dimensions less than 20 nm were produced and the possibility of using them as sorbents for separating cobalt, copper and nickel salts from aqueous solutions of different concentrations was evaluated. Comparing the different adsorption models, it is shown that the data are most consistent with Freundlich adsorption.

Очистка воды от разного рода примесей не теряет своей актуальности и по сей день, так как загрязнение воды токсичными соединениями (ионами тяжелых металлов, радионуклидами, красителями, фармацевтическими субстанциями и т.д.) является одной из важнейших современных проблем охраны окружающей среды [1]. Большое внимание исследователей уделяется разработке магнитных

сорбентов, которые могут быть легко отделены от водных сред с помощью магнитной сепарации и не требуют использования других методов [2]. К таким материалам относятся соединения на основе магнетита (Fe_3O_4), поскольку именно такие материалы наиболее чувствительны к воздействию магнитного поля, а также являются низкотоксичными.

Целью работы было получение и исследование сорбционных характеристик наночастиц магнитного материала $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ по отношению к ионам Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} из однокомпонентных водных растворов в зависимости от различных факторов (исходная концентрация ионов металлов, время контакта). Выбор данного объекта исследования обусловлен безопасностью материалов для человека и живых организмов, в отличие от ферритов переходных металлов [2].

Синтез наноразмерных частиц магний-цинк-замещенного магнетита проводился методом осаждения благодаря простой методике синтеза, высокой воспроизводимости, а также возможности варьирования размера и формы получаемых магнитных наноразмерных частиц за счет изменения скорости перемешивания, наличия или отсутствия магнитного поля, растворителя. Суть метода состоит в совместном осаждении солей железа II и III, в качестве осадителя использовали 20-% избыток раствора гидроксида натрия.

Методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии было подтверждено формирование наноразмерного шпинельного феррита с размерами частиц в диапазоне от 9,0 до 10,7 нм.

Ионы Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} образуют окрашенные водные растворы, что позволяет фиксировать равновесную концентрацию по изменению оптической плотности или удельной электропроводности исследуемых растворов. Значения оптической плотности были получены на фотометре КФК-3-01«ЗОМЗ» в интервале волн 315 – 990 нм. Перевод оптической плотности в концентрацию проводили с использованием соотношения (1):

$$\frac{D_{max}}{C_{max}} = \frac{D}{C} \quad (1)$$

где D_{max} – оптическая плотность исходного раствора, C_{max} – концентрация исходного раствора, D и C – оптическая плотность и концентрация раствора после адсорбции соответственно.

Значения удельной электропроводности были получены на кондуктометре HI 2315 Conductivity Meter.

Формула (2) применима для расчета равновесной концентрации:

$$C = \frac{\kappa \cdot 1000}{\lambda^+ + \lambda^-} = \frac{K \cdot 1000}{R(\lambda^+ + \lambda^-)}, \quad (2)$$

где κ – удельная электропроводность, λ^+ и λ^- – подвижности катиона и аниона, K – постоянная сосуда, R – удельное сопротивление.

При сопоставлении значений концентраций, рассчитанных обоими методами, статистически значимого различия установлено не было.

Для оценки адсорбционной способности исследуемого порошка рассчитывалась адсорбционная емкость и строились изотермы абсолютной адсорбции, а также адсорбции по Ленгмюру и Фрейндлиху, используя формулы 3 – 5 соответственно [2, 3, 4]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V, \quad (3)$$

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + q_m K_L}, \quad (4)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n}, \quad (5)$$

где q_e – сорбционная емкость, ммоль/г; C_0 и C_e – начальная и равновесная концентрации адсорбата, ммоль; V – объем раствора, из которого происходит адсорбция, равный 0,01 дм³; m – масса адсорбента, 0,04 г; K_L – коэффициент, характеризующий сродство адсорбата к адсорбенту, л/ммоль; q_m – максимальная сорбционная емкость, ммоль/г; K_F – константа Фрейндлиха; n – экспонента Фрейндлиха [2, 3].

Формула для нахождения эффективности сорбции [2]:

$$\alpha = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100\%, \quad (6)$$

Для проведения измерений использовались растворы ионов с начальными концентрациями равными 0,001; 0,0025; 0,005; 0,01 и 0,05 М и рН=7. Для проведения процесса адсорбции к исследуемому раствору заданной концентрации объемом 10 мл добавлялось 0,04 г наноразмерного порошка Mg_{0.1}Zn_{0.1}Fe_{2.8}O₄. Перемешивание проб осуществлялось с использованием цифрового орбитального шейкера SNO-1D при заданной скорости 200 RPM. Равновесная концентрация фиксировалась в растворах через каждые 2 минуты с момента начала процесса адсорбции.

Влияние времени контакта двух фаз и начальной концентрации ионов металлов на эффективность сорбции их из растворов представлено на рис. 1 (а – д).

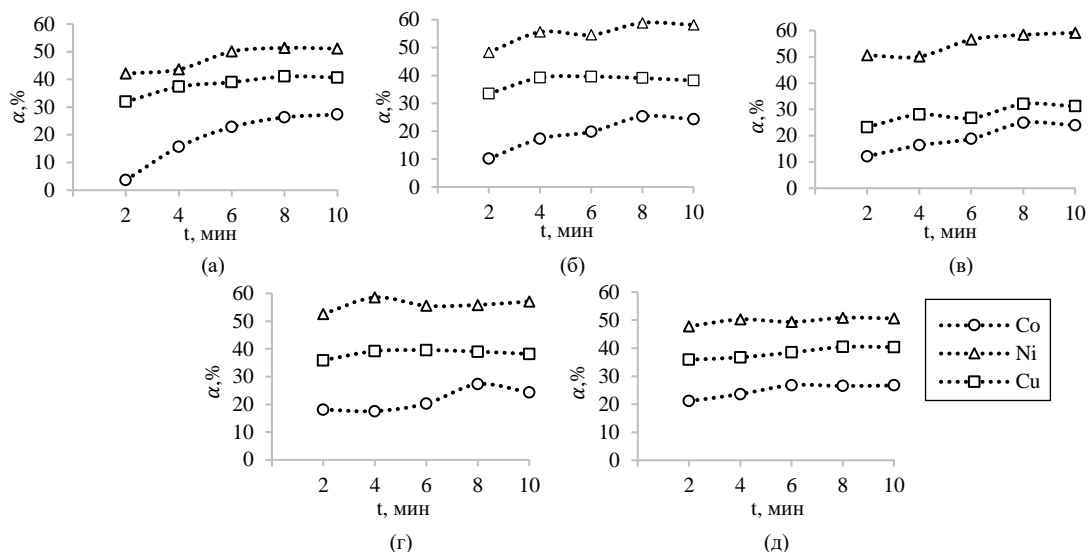
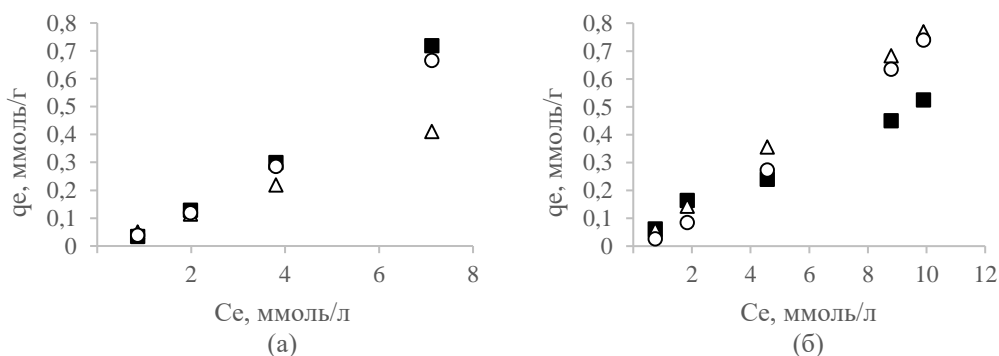


Рис. 1 - Влияние времени контакта и начальных концентраций ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} на эффективность сорбции из растворов: 0,001 М (а); 0,0025 М (б); 0,005 М (в); 0,01 М (г) и 0,05 М (д)

Для построения изотермы адсорбции рассчитывали удельную адсорбцию (также называемая гиббсовской адсорбцией), а также адсорбцию по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха. Значения параметров указанных моделей приведены в таблице 1, а полученные изотермы адсорбции – на рис. 2. Изотермы построены в координатах сорбционная емкость – равновесная концентрация адсорбата.

Таблица 1 - Константы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха

Адсорбируемые ионы		Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
Константы Ленгмюра	q_m , ммоль/г	-1,540	-2,127	4,606
	K_L , л/ммоль	-0,039	-0,030	0,018
	R^2	0,9903	0,9851	0,9631
Константы Фрейндлиха	$1/n$	1,350	1,224	1,289
	K_F , л/г	0,526	0,224	0,011
	R^2	0,9974	0,9694	0,9878



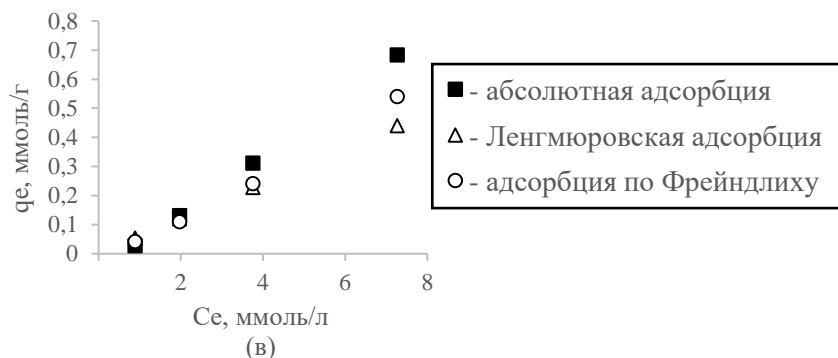


Рис. 2 - Изотермы адсорбции ионов Co^{2+} (а), Cu^{2+} (б) и Ni^{2+} (в)

В ходе работы был успешно синтезирован порошок установленного состава, обладающий магнитными свойствами, со средним диаметром частиц 10 нм, были построены изотермы адсорбции для ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , из которых можно сделать вывод, что адсорбции ионов на частицах наиболее соответствует модель адсорбции Фрейндлиха. В течение 10 минут происходит насыщение сорбента и устанавливается постоянная равновесная концентрация. В ряду исследуемых ионов лучше всего сорбируется кобальт, после него – никель, и хуже всего сорбируется медь.

Список использованных источников

1. Xie, J. Controlled Synthesis and Surface Modification of Magnetic Nanoparticles with High Performance for Cancer Theranostics Combining Targeted MR Imaging and Hyperthermia / J. Xie, N. Gu, Y. Zha // Springer Series in Biomaterials Science and Engineering. – 2016. – № – 2. – P. 39 – 73.
2. Ivanets, A.I. Magnesium ferrite nanoparticles as a magnetic sorbent for the removal of Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solution / A.I. Ivanets [et. al.] // Ceramics International – 2018. – V. 44, №8. – P. 9097-9104.
3. Савицкая, Т. А., Шиманович, М. П. Коллоидная химия: Лабораторный практикум для студентов хим. фак. спец. G 1-31 05 01 «Химия» / Т. А. Савицкая, М. П. Шиманович. – Минск: БГУ, 2004. – 52–54 с.
4. Савицкая, Т. А., Котиков, Д. А. Коллоидная химия: опорный конспект лекций для студентов спец. 1-31 05 01 «Химия» / Т. А. Савицкая, Д. А. Котиков. – Минск: БГУ, 2009. – 70 – 77 с.

УДК 004.738.5:347.77(043.3)

О.В. Новик, А.М. Чичкан, Д.А. Горбатовский, В.А. Пузик

Национальный детский технопарк
Минск, Беларусь

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПОДПИСИ 2.0: ПРОЕКТИРОВАНИЕ И РЕАЛИЗАЦИЯ ИННОВАЦИОННОГО ВЕБ-СЕРВИСА ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО СБОРА ЦИФРОВЫХ ПОДПИСЕЙ

Аннотация. На фоне растущей доли цифрового документооборота в современных бизнес-структурах и государственных органах, эффективные системы сбора электронных подписей становятся критически важными. Используя веб-сайт и REST API, сервис обеспечивает удобство использования для разнообразных пользователей, решая задачи по определению базовых объектов системы и созданию гибких шаблонов методов.

O.V.Novik, A.M.Chichkan, D.A. Gorbatovsky, V.A. Puzik

National Children's Technopark
Minsk, Belarus

DIGITAL SIGNATURES 2.0: DESIGN AND IMPLEMENTATION OF AN INNOVATIVE WEB SERVICE FOR EFFICIENT COLLECTION OF ELECTRONIC SIGNATURES

Abstract. With the growing prevalence of digital document workflows in modern businesses and governmental institutions, effective electronic signature systems are becoming critically important. Utilizing a website and REST API, the service ensures user-friendly interactions for diverse users, addressing tasks related to defining the system's basic objects and creating flexible method templates.

В настоящее время все больше и больше увеличивается доля цифрового документооборота. Системы сбора электронных подписей становятся ключевым элементом в современном бизнесе, правительственных учреждениях и других секторах, где важна эффективность, безопасность и прозрачность в процессе подписания документов.

Целью данной статьи является описание базового процесса проектирования и разработки веб-сервиса, предоставляющего возможность сбора электронных подписей на цифровых документах. Взаимодействие с веб-сервисом будет осуществляться через веб-сайт и REST API, обеспечивая удобство использования для различных пользователей.

Для реализации цели необходимо решить ряд задач, которые также являются основными этапами для разработки веб-сервисов подобного типа:

— определение и реализация базовых объектов системы. Проектирование и внедрение механизмов для работы с группами пользователей и контрактами, разработка функционала для создания и подписания электронных контрактов;

— шаблоны методов и групповые методы. Создание базовых шаблонов методов для обеспечения гибкости и масштабируемости системы, реализация групповых методов для каждой группы пользователей в соответствии с их привилегиями.

Решение задач по проектированию и созданию веб-сервисов целесообразно начинать с определения и реализации базовых объектов системы.

Основными элементами системы являются группы пользователей и контракты (рис. 1). Группы пользователей представляют собой совокупность верифицированных пользователей и других групп.

Каждая группа может включать как одного участника (аккаунт физического лица), так и комбинировать различные уровни привилегий. Группы могут быть также композитными, участвуя в сложных структурах.

Контракт – это электронный документ, содержащий соответствующий набор электронных подписей [1].

Каждая группа обладает набором методов, представляющих уникальные сценарии обработки контрактов. Методы могут быть созданы на основе встроенных шаблонов, которые предоставляют гибкость в настройке поведения метода для конкретных ситуаций.

Метод — уникальный определённый сценарий способа обработки контракта у определённой группы [2]. В качестве аргументов метод принимает контракт, подписанный группой пользователей, и содержащий в себе всю необходимую информацию. Результатом исполнения метода является контракт подписанный соответствующей группой пользователей, а также возможно её дочерними объединениями.

Соответствующие контракты хранятся централизованно на базе предоставляемого сервиса.

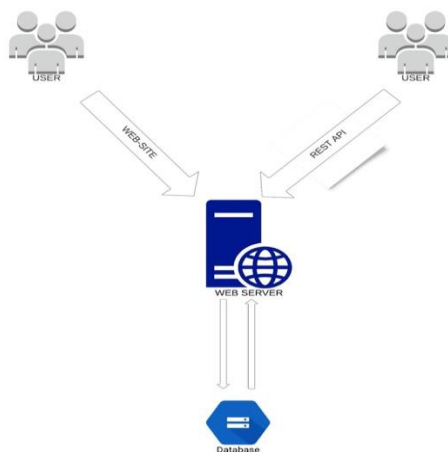


Рис.1 - Пример взаимодействия с интерфейсом веб-сервиса

Пример композитной группы приведён на рис. 2.

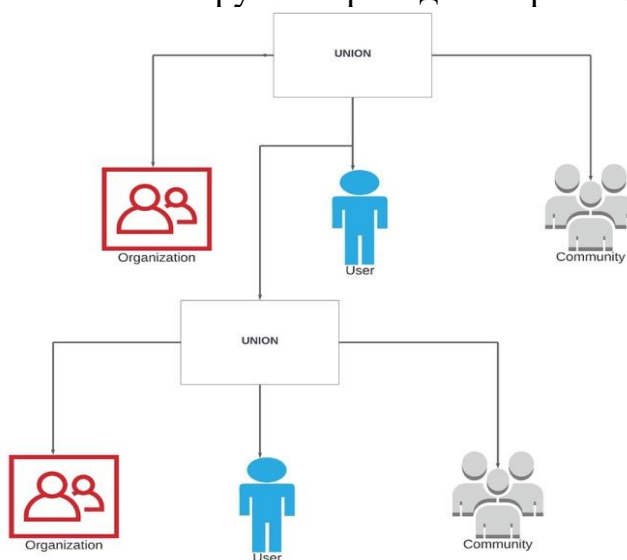


Рис. 2 - Пример группы. UNION — группа пользователей, User— физическое лицо, Community, Organization — общественные организации или юридические лица

Таким образом сервис гарантирует доступность, безопасность, конфиденциальность, а также корректность предоставляемых контрактов.

Методы могут создаваться группой на основе встроенных шаблонов методов, в которых можно настроить соответствующее поведение метода для конкретной ситуации.

Для сервиса необходимо разработать базовые шаблоны таких методов.

Шаблоны внешних методов – предоставляют возможность любой группе использовать внешний функционал, такой как подписание контрактов других групп.

Шаблоны внутренних методов – доступны только соответствующим участникам группы. Применяются для управления компонентами группы и ее внутренней структурой/иерархией.

Для внутренних функций каждой группы определены следующие методы:

- загрузка персональных данных привилегированными участниками;
- высылка персональных данных в ответ на соответствующий запрос;
- создание голосования для привилегированных участников группы;
- запрос на повышение уровня привилегий в группе.

Для внешних функций каждой группы определены следующие методы:

- запрос на получение персональных данных текущей группы;
- запрос на верификации документа текущей группой. Данная группа в ответ на текущий метод может потребовать предоставить персональные данные группы, для которой нужна верификация;
- запрос на вступление в группу. Может потребоваться ссылка на соответствующий контракт-верификацию, или же получение персональных данных вступающей группы.

Сервис централизованно хранит соответствующие контракты, обеспечивая высокий уровень доступности, безопасности и конфиденциальности. Гибкие методы, основанные на шаблонах, позволяют группам эффективно управлять контрактами, сохраняя их корректность.

Проект предоставляет эффективные пути решения проблем сбора электронных подписей, обеспечивая высокий уровень гибкости и безопасности. Внедрение шаблонов методов дает возможность быстрого создания и настройки новых сценариев обработки контрактов.

Разрабатываемый веб-сервис предоставляет инновационные решения для сбора электронных подписей на цифровых документах. Он будет обеспечивать высокий уровень безопасности и гибкости в управлении контрактами, делая процесс подписания эффективным и надежным для различных групп пользователей.

Список использованных источников

1. Пех.by [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ilex.by/news/dogovor-v-elektronnom-vide-v-voprosah-i-otvetah/>.

2. Medium [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://medium.com/chainlink-community/что-такое-смарт-контракт-26fbdf323c15>

УДК 539.14.43

В.В. Сарока, И.О. Оробей, Д.С. Карпович, Н.М. Олиферович
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ИССЛЕДОВАНИЯ МАССОПЕРЕНОСА ЖИДКИХ СРЕД МЕТОДОМ ЯМР

Аннотация. Рассмотрен один из способов измерения малых расходов нефтепродуктов основанный на явлении ядерного магнитного резонанса ЯМР. Измерение малых расходов жидкостей целесообразно проводить методом на основе эффекта Джекобсона – Вангснесса.

V.V. Saroka, I.O. Orobej, D.S. Karpovich, N.M. Oliferovich
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

STUDIES OF MASS TRANSFER OF LIQUID MEDIA USING NMR METHOD

Abstract. One of the methods for measuring low consumption of petroleum products based on the phenomenon of nuclear magnetic resonance NMR is considered. It is advisable to measure small flow rates of liquids using a method based on the Jacobson–Vangsness effect.

Одним из способов измерения малых расходов нефтепродуктов является метод, основанный на явлении ядерного магнитного резонанса ЯМР. Использование расходомеров ЯМР для исследования массопереноса жидких сред часто ограничивается низкой точностью измерения малых расходов, что обусловлено наличием ряда эффектов (затухание метки ЯМР на измерительном участке, паразитное подмагничивание жидкости в анализаторе и т.д.). Для измерения малых расходов жидкостей можно использовать эффект Джекобсона – Вангснесса. Суть этого эффекта заключается в следующем. При регистрации спектра ЯМР в изменяющемся со временем магнитном

поле скорость изменения расстройки частоты прецессии ядер образца от резонансной отлична от нуля, что приводит к сдвигу резонансной частоты, называемому сдвигом Джекобсона – Вангснесса. При этом возникают также искажения форм кривых поглощения и дисперсии. [1]

При движении жидкости со скоростью W в поле с продольным градиентом (градиентом по направлению течения жидкости) $\text{grad } B$ поле, воздействующее на элемент объема жидкости, изменяется по закону:

$$dB/dt = W \cdot \text{grad } B, \quad (1)$$

что эквивалентно условиям, необходимым для существования сдвига Джекобсона – Вангснесса [2,3]. При постоянном продольном градиенте сдвиг частоты и искажения форм спектра ЯМР для каждого типа жидкостей однозначно связаны со скоростью движения жидкости. Для измерения расхода целесообразно использовать искажения форм спектра ЯМР, т.к. эти искажения проявляются сильнее, чем сдвиг частоты.

Для измерения расхода с использованием эффекта Джекобсона – Вангснесса трубопровод с жидкостью помещается в магнитное поле с продольным градиентом, после чего производится запись спектра ЯМР от движущейся жидкости модуляционным методом с последующим синхронным детектированием (рис. 1).

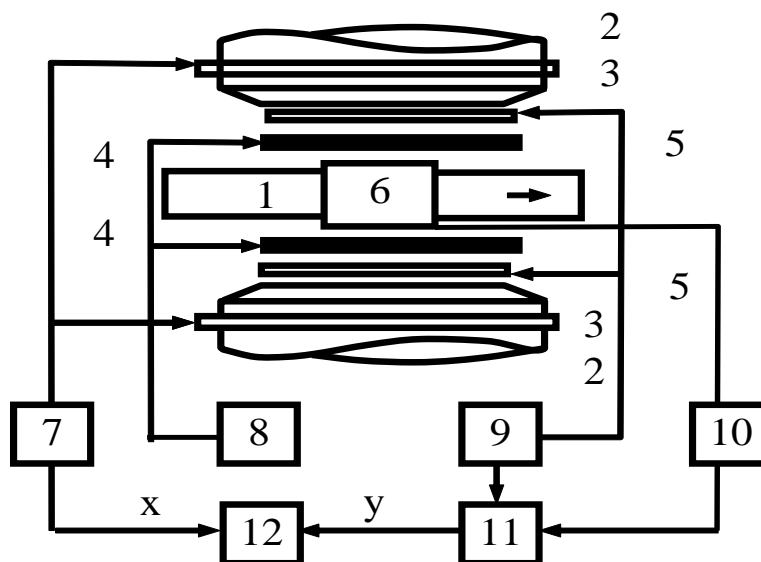


Рис. 1 - Схема установки для исследования массопереноса жидких сред на эффекте Джекобсона – Вангснесса: 1 – трубопровод; 2 – магниты; 3 – катушки развертки; 4 – катушки продольного градиента магнитного поля; 5 – катушки модуляции; 6 – катушка регистрации; 7 – блок развертки; 8 – блок задания градиента; 9 – генератор модуляции; 10 – спиновый детектор; 11 – синхронный детектор; 12 – регистратор.

Выбором частоты и амплитуды модуляции, а также условий записи спектра (скорости развертки поля при прохождении линии ЯМР магнитным полем или скорости изменения частоты резонансного поля) можно добиться того, чтобы для каждого выделенного объема жидкости скорость изменения расстройки частоты прецессии ядерных моментов от частоты резонансного электромагнитного поля определялась формулой (1), т.е. скоростью жидкости и продольным градиентом магнитного поля.

Для оптимизации параметров расходомера, работающего по описанному принципу, производилось исследование зависимости формы спектра ЯМР от скорости течения жидкости для двух типов жидкостей – водопроводной воды, имеющей времена релаксации $T \approx 2$ с, и децимолярного раствора $NiSO_4$ в воде ($T < 0,01$ с). Тракт движения жидкости представлял собой стеклянную трубку с внутренним диаметром 6 мм, на которую намотана катушка регистрации; при этом для децимолярного раствора $NiSO_4$ в воде поляризация резонирующих ядер осуществляется в части трубки, непосредственно прилегающей к катушке регистрации и в самой катушке регистрации. Для водопроводной воды применялась предварительная поляризация резонирующих ядер. Запись спектров сигнала ЯМР производилась при следующих условиях:

- частота модуляции – 250 Гц;
- амплитуда модуляции – 5×10^{-6} Тл;
- скорость развертки магнитного поля – $2,5 \times 10^{-6}$ Тл/с;
- градиент магнитного поля в направлении движения жидкости – $2,5 \times 10^{-3}$ Тл/м;
- индукция поляризующего поля и поля анализатора – 0,3 Тл;
- постоянная времени синхронного детектора – 0,3 с;
- длина катушки регистрации – 10 мм.

Амплитуда высокочастотного поля выбиралась уменьшением радиочастотной мощности до тех пор, пока форма сигнала останется неизменной, а величина сигнала изменяется пропорционально амплитуде высокочастотного поля, при этом эффектами насыщения можно пренебречь. Асимметрия формы первой производной линии поглощения для каждого типа жидкостей однозначно связана с величиной скорости жидкости и взаимной ориентацией векторов скорости и продольного градиента магнитного поля (рис. 2, рис. 3).

Это дает возможность измерять малые скорости (расходы) жидкости (рис. 4.).

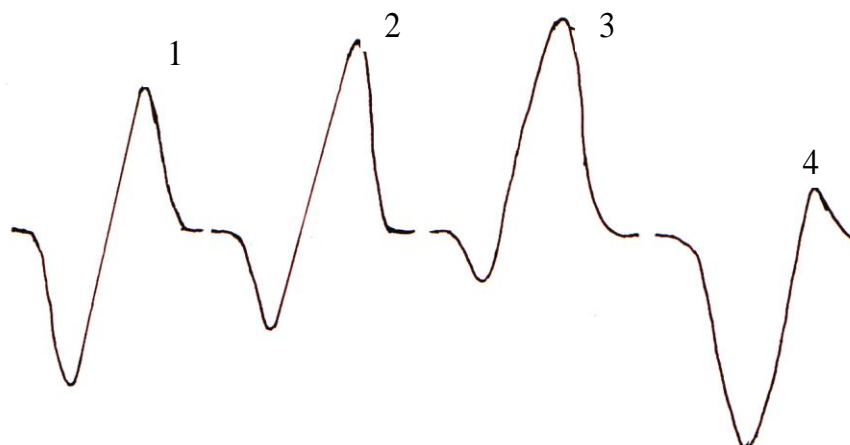


Рис. 2- Первые производные линии поглощения для децимолярного раствора $NiSO_4$ в воде: 1 – жидкость неподвижна; 2 – скорость жидкости $1,2 \times 10^{-2}$ м/с; 3 – скорость жидкости 5×10^{-2} м/с; 4 – скорость жидкости 5×10^{-2} м/с (направление движения жидкости изменено на противоположное)

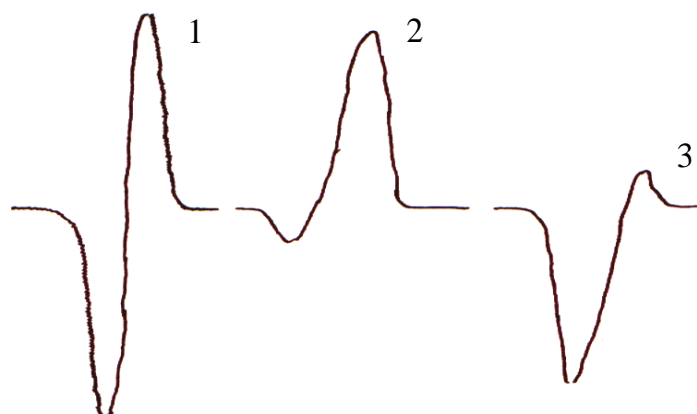


Рис. 3 – Первые производные линии поглощения для водопроводной воды: 1 – жидкость неподвижна; 2 – скорость жидкости 3×10^{-2} м/с; 3 – скорость жидкости 3×10^{-2} м/с (направление движения жидкости изменено на противоположное).

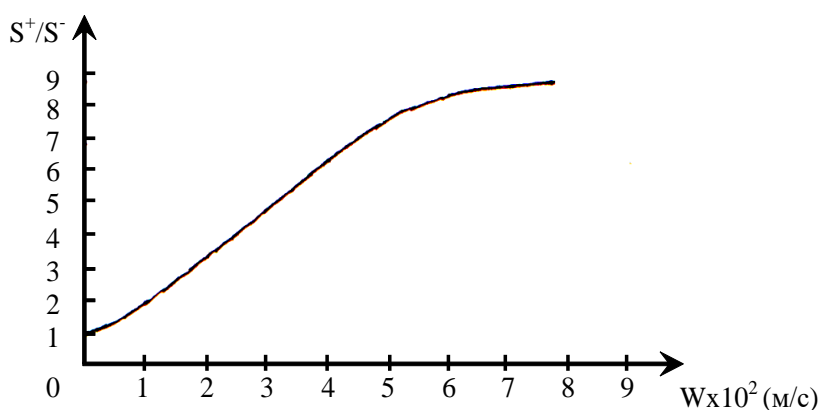


Рис. 4 - Зависимость отношения площадей положительной и отрицательной частей первой производной линии поглощения от расхода (скорости) жидкости для децимолярного раствора $NiSO_4$ в воде.

Полученные результаты показывают перспективность изложенного метода для исследования массопереноса жидких сред; и по ряду показателей, таких как точность измерения малых скоростей (расходов), обеспечение измерения реверсивных потоков и простота реализации, превосходит известные методы.

Список использованных источников

1. Кремлевский П.П. Расходомеры и счетчики количества. –Л.: Машиностроение, 1975, 776 с.
2. Жерновой А.И. Латышев Г.Д. Ядерный магнитный резонанс в проточной жидкости. –М.: Атомиздат, 1964, 252 с.
3. Jacobsohn A., Wangsness R. Shapes of nuclear induction signals. – Phys. Rev., 1948, v.73, p.942–946.

УДК 002

А.С. Омелянчук, Н.И. Белодед

Академия управления при президенте Республики Беларусь
Минск, Беларусь

ОБРАБОТКА БОЛЬШИХ ДАННЫХ В ЭПОХУ ЦИФРОВИЗАЦИИ

Аннотация. Актуальность работы обусловлена тем, что с развитием технологий цифровизация стала ключевым фактором в сфере управления

городами, промышленности и сельским хозяйством. В работе рассмотрены классификация и характеристики больших данных, проведено сравнение их видов, выявлены преимущества технологий их хранения и обработки.

A.S. Omelyanchuk, N.I. Beloded

Academy of Public Administration under the aegis of the President
of the Republic of Belarus
Minsk, Belarus

BIG DATA PROCESSING IN THE ERA OF DIGITALIZATION

***Abstract.** The relevance of the work is due to the fact that with the development of technology, digitalization has become a key factor in the management of cities, industry and agriculture. The work examines the classification and characteristics of big data, compares its types, and identifies the advantages of technologies for storing and processing it.*

Цифровые технологии пронизывают быт современного человека, окружают его в различных формах профессиональной деятельности и досуга, являются важной составляющей общения, познания и социализации. Чтобы идти в ногу со временем для сохранения и усиления своих позиций в мире в новых условиях, обеспечения безопасности и суверенитета, повышения конкурентоспособности экономики, достижения устойчивого роста и улучшения качества жизни населения, нам необходимо всецело содействовать развитию и применению цифровых технологий.

Целью работы является исследование современных технологий и методов хранения файлов в контексте обработки и анализа больших данных в эпоху цифровизации.

Задача работы – рассмотрение классификации и характеристик больших данных, выявление преимуществ технологий хранения и обработки данных.

Цифровизация – это процесс преобразования аналоговой информации и процедур в цифровой формат. В современном мире цифровизация проникает во все сферы жизни, обеспечивая быстрый доступ к данным, их удобное хранение и обработку.

Увеличение объёма данных приводит к появлению термина Big Data. **Большие данные (BigData)** - обозначение структурированных и неструктурированных данных огромных объёмов и значительного многообразия, эффективно обрабатываемых горизонтально масштабируемыми программными инструментами, появившимися в

конце 2000-х годов и альтернативных традиционным системам управления базами данных и решениям класса BusinessIntelligence.

Одна из важных проблем при работе с Big Data является классификация. Энциклопедии и имеющиеся научные труды в качестве определяющих характеристик для больших данных традиционно выделяют теорию «VVV», которая содержит в себе следующие характеристики:

1. **Объем (Volume):** Большие данные означают большие объемы информации. Обычно это многие терабайты или петабайты данных.

2. **Разнообразие (Variety):** Данные могут иметь различные форматы, включая текст, изображения, видео, аудио, структурированные и неструктурированные данные. Обработка данных разнообразных типов является одним из вызовов в анализе больших данных.

3. **Скорость (Velocity):** Данные поступают с высокой скоростью, такой как потоки данных в реальном времени, и требуют быстрой обработки и анализа.

Также, наборы данных характеризуют и по их физическому представлению. Существуют следующие категории:

1. **Структурированные данные:** это когда данные хранятся, извлекаются, или могут быть использованы в конкретном, определенном формате. Например, информация о клиенте банка может содержаться в базе данных в виде таблицы, сериализованного пакета и содержать информацию, которую возможно найти однозначно и без особых усилий (имя, возраст, номер телефона, номер счёта, состояния счёта, аресты и др.)

2. **Неструктурированные данные:** этот вид данных трудно категоризовать или структурировать. Неструктурированные данные не имеют определенной формы или общего формата, а храниться могут в виде текста, пакетов или мультимедийных файлов. Хорошим примером могут являться электронные письма, текстовые документы, презентации, видео, которые хоть и могут принадлежать конкретной категории, однако данные в них хранятся хаотично и непредсказуемое.

3. **Слабоструктурированные (полуструктурированные) данные:** представляет собой некий гибрид, смешанную категорию между структурированными и неструктурированными данными. Основное отличие заключается в том, что нельзя категоризировать, но они имеют некоторые определенные свойства (например логи, тэги), которые можно проанализировать и структурировать для их хранения.

Хранение больших данных требует специальных инфраструктурных решений. Работа с файлами и базами данных

является одной из базовых составляющих обработки и анализа больших данных. В контексте больших данных, файлы могут содержать огромные объемы информации, и эффективная обработка данных из файлов играет важную роль.

Технологии хранения файлов в контексте больших данных:

1. Системы файловых хранилищ: системы файлового хранения, такие как Network Attached Storage (NAS) и Storage Area Networks (SAN), могут быть использованы для хранения больших файлов, таких как видео, аудио, изображения и документы. Они обеспечивают высокую пропускную способность и надежность при доступе к данным.

2. Облачные файловые системы: облачные платформы, такие как Dropbox, Google Drive и Microsoft OneDrive, предоставляют возможность хранить и совместно использовать файлы в облаке. Это удобное решение для индивидуальных пользователей и малых компаний.

3. Объектные хранилища: объектные хранилища, такие как Amazon S3 и Azure Blob Storage, могут хранить большие файлы, предоставляя гибкость и масштабируемость. Они используют принцип хранения объектов и позволяют управлять метаданными.

4. Распределенные файловые системы: технологии, такие как Hadoop HDFS и GlusterFS, предоставляют распределенные файловые системы, которые могут хранить и обрабатывать большие файлы на кластерах серверов.

5. Технологии сжатия файлов: для оптимизации хранения больших файлов, можно использовать технологии сжатия, такие как ZIP, GZIP и BZIP2, которые позволяют сократить объем файлов.

Преимущества технологий хранения файлов в больших данных:

1. Эффективное управление файлами: Технологии хранения файлов обеспечивают удобное управление и доступ к файлам, что важно для организаций, которые работают с большими объемами медиа-контента.

2. Быстрый доступ и передача файлов: Облачные и распределенные файловые системы позволяют обеспечивать быстрый доступ и передачу больших файлов, что важно для совместной работы и обмена данными.

3. Масштабируемость: Объектные хранилища и распределенные файловые системы могут легко масштабироваться с ростом объема файлов.

Эффективное управление большими данными, включая хранение файлов и процессы записи, чтения и обработки, становятся все более

важными для успешных бизнес-проектов. Для записи больших объемов данных в файлы, языки программирования предоставляют стандартные библиотеки, такие как Python (модуль `open()`), Java (`FileOutputStream`) и C++ (`ofstream`). Важно оптимизировать процесс записи для уменьшения накладных расходов и повышения производительности. Для чтения больших файлов, таких как журналы серверов, логи и большие наборы данных, используются специальные алгоритмы, которые позволяют быстро извлекать информацию. Производительность при чтении больших данных может быть оптимизирована с помощью кэширования и многопоточности. Для обработки больших данных из файлов, можно использовать инструменты и технологии, такие как Apache Spark, Hadoop MapReduce и Apache Flink, которые предоставляют распределенные механизмы обработки данных. Базы данных и системы управления данными, как Apache Cassandra и MongoDB, могут использоваться для хранения и обработки структурированных данных.

Ниже представлен код, который является примером работы с файлами и выполнением операций с данными, считанными из этих файлов. Он может быть использован как одна из частей более крупной системы для обработки данных.

```
#include <iostream>
#include <fstream>
#include <string>
using namespace std;

int main() {
    string number1, number2;
    ifstream file1("big_data1.txt");
    ifstream file2("big_data2.txt");
    ofstream result("result.txt");
    getline(file1, number1);
    getline(file2, number2);

    int num1 = stoi(number1);
    int num2 = stoi(number2);

    result << "Сложение: " << num1 + num2 << endl;
    result << "Вычитание: " << num1 - num2 << endl;
    result << "Умножение: " << num1 * num2 << endl;
    result << "Деление : " << num1 / num2 << endl;
```

```
file1.close();  
file2.close();  
result.close();  
return 0;
```

Данный код представляет собой пример программы на C++, которая считывает числа из двух файлов «big_data1.txt» и «big_data2.txt», выполняет над ними математические операции и записывает результаты в файл «result.txt» и может быть примером использования файлового ввода-вывода в C++ для обработки данных из файлов.

В ходе работы было проведено исследование современных технологий и методов хранения файлов в контексте обработки и анализа больших данных в эпоху цифровизации. Эффективное хранение и обработка больших данных играют ключевую роль в современных информационных системах, и их изучение и развитие остаются приоритетными задачами в области информационных технологий.

Список использованных источников

1. Коньков, А.Е. Цифровизация политики VS политика цифровизации / А.Е. Коньков // Вестник Санкт-Петербургского университета. Международные отношения. – 2020. – Т. 13, № 1. – С. 47-68
2. Колесников, Ю.А. Цифровизация власти через цифровизацию финансовых механизмов / Ю.А. Колесников, В.П. Городецкий // Вестник юридического факультета Южного федерального университета. – 2023. – Т. 10, № 2. – С. 118-122
3. Гордеева, Е.В. Цифровизация в образовании / Е.В. Гордеева, Ш.Г. Мурадян, А.С. Жажоян // Экономика и бизнес: теория и практика. – 2021. – № 4-1. – С. 112-115
4. Кузора, С.С. Цифровая трансформация и большие данные / С.С. Кузора, И.П. Натаров // Вестник Российского университета дружбы народов. – 2022. – Т. 9, № 2. – С. 150-161
5. Белов, В.А. Оценка временной эффективности форматов хранения больших данных в динамике роста объема данных / В.А. Белов, Е.В. Никульчев // Современные информационные технологии и ИТ-образование. – 2022. – № 4. – С. 889-895

УДК 621.391

И.О. Оробей, Д.А. Гринюк, М.А. Анкуда, Н.М. Олиферович

Белорусский государственный технологический университет

Минск, Беларусь

АДАПТИВНАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ ИНФОРМАЦИИ ОТ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СЕНСОРОВ

Аннотация. Предложен вариант построения адаптивного цифрового фильтра с бесконечной импульсной характеристикой для обработки информации пленочного сенсора, который характеризуется минимальным временем запаздывания при нестационарном исследуемом процессе на основании критерия серий, что не требует хранения всей выборки значений.

I.O. Orobei, D.A. Grinyuk, M.A. Ankuda, N.M. Oliferovich

Belarusian State Technological University

Minsk, Belarus

ADAPTIVE FILTERING OF INFORMATION FROM SEMICONDUCTOR FILM SENSORS

Abstract. A variant of constructing an adaptive digital filter with an infinite impulse response for processing film sensor information is proposed. The filter is characterized by a minimum delay time for a non-stationary process under study and is based on the series criterion, which does not require storing the entire sample of values.

Принцип действия полупроводниковых пленочных сенсоров основан на изменении электрофизических свойств чувствительного слоя полупроводникового образца при изменении состава анализируемой газовой среды. Выходным сигналом первичного преобразователя служит либо величина сопротивления, которая в последующем преобразуется в напряжение.

Полупроводниковый сенсор представляет собой небольшую изолирующую подложку (3×3 мм² или меньше), на которой расположены измерительные электроды и нагреватель. Поверх измерительных электродов наносится чувствительный слой [1].

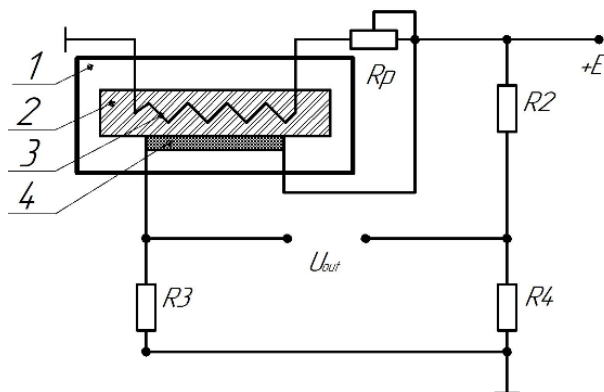


Рис. 1 – Электрическая схема газоанализатора полупроводникового типа: 1 – корпус чувствительного элемента; 2 – подложка керамическая; 3 – спираль нагрева; 4 – полупроводниковый чувствительный слой

От источника напряжения $+E$ происходит нагрев с помощью спирали 3 керамической подложки 2 и полупроводника 4. Температуру нагрева датчика можно устанавливать с помощью регулируемого резистора R_p . По краям легированного полупроводника, проводимость которого будет меняться под действием исследуемого продуваемого газа, размещают два электрода. В результате между электродами возникает некоторое параметрическое сопротивление R_∂ . Сопротивление R_∂ вместе с R_1, R_2, R_3 образует мостовую схему, которая позволяет переводить изменение сопротивления датчика в электрический сигнал U_{out} для дальнейшей обработки.

Структура устройства обработки информации от полупроводниковых пленочных газовых сенсоров можно отобразить в виде схемы (рис. 2).

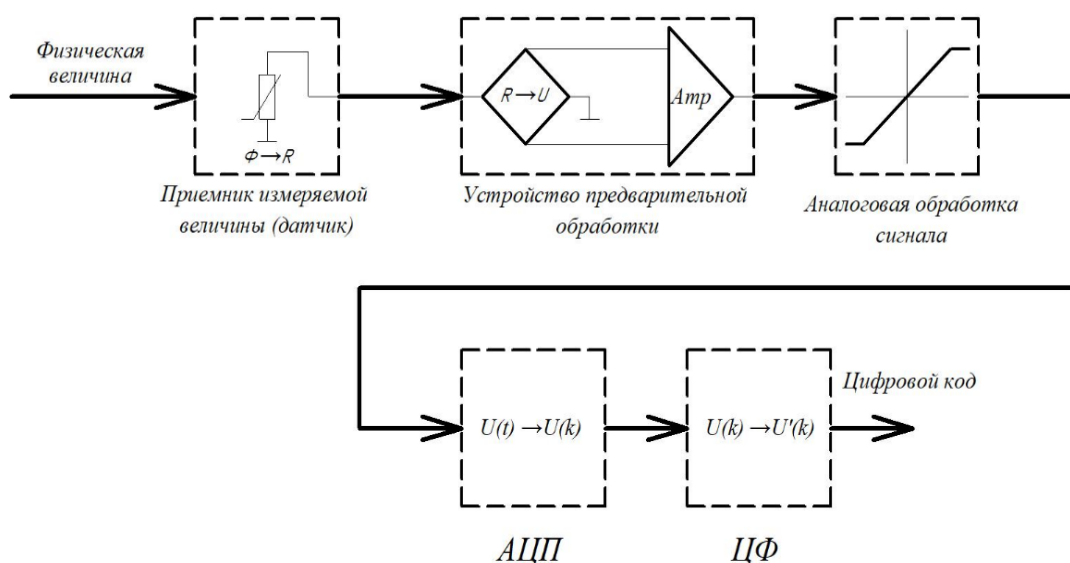


Рис. 2 - Структурная схема газоанализатора полупроводникового типа

Датчики служат источником информации и состоят из чувствительного элемента, схемы обработки полученного сигнала, а также для создания современных систем обработки информации предпочтительна выдача датчиком цифрового сигнала, что требует в их составе наличие аналого-цифрового преобразователя и блока цифровой фильтрации.

На этапе получения цифровой или аналоговой информации наиболее важным становится выделение полезного сигнала на фоне шумов, что реализуется с помощью различных схем фильтрации.

Для обработки в режиме реального времени слабых сигналов с нестационарным характером шумов и помех в измерительной технике можно использовать цифровые адаптивные фильтры, что актуально при использовании для обработки сигнала контроллеров с быстродействующим аналогово-цифровым преобразователем (АЦП). [2]

В существующих методах цифровой адаптивной фильтрации применяют фильтры скользящего среднего с изменяемыми весовыми коэффициентами. Фильтр с КИХ требует большого объема памяти для хранения усредняемых значений и матрицы весовых коэффициентов и имеет ограниченное возрастание точности с течением времени [2].

Сущность предложенного цифрового адаптивного фильтра основывается на использовании критерия серий для оценки статистической независимости или тренда данных с АЦП. Нестационарность вероятностных характеристик потока данных приводит к появлению тренда, т.е. к отсутствию статистической независимости. Поскольку данные с АЦП могут иметь разные функции распределения, то их исследования удобно проводить на основе свободных от распределений непараметрических методов, например, с помощью критерия серий.

Серией называется последовательность однотипных наблюдений, перед и после которой следуют наблюдения противоположного типа или таковые вообще отсутствуют. Для последовательности N наблюдений случайной величины каждое наблюдение y_i ($i = 1, 2, \dots, N$) можно отнести к одному из двух классов: при выполнении условия $y_i \geq Y_{\text{ср}}$, где $Y_{\text{ср}}$ – среднее значение или медиана последовательности y_i , наблюдение можно отнести к классу с ошибкой $\varepsilon \geq 0$; в противном случае наблюдение относится к классу с ошибкой $\varepsilon < 0$. Наблюдения с $\varepsilon = 0$ можно отбрасывать или относить к классу предыдущего наблюдения. Далее определяют число серий r в последовательности, среднее значение μ и дисперсию σ^2 :

$$\mu = \frac{2N^+N^-}{N} + 1; \sigma^2 = \frac{2N^+N^-(2N^+N^- - N)}{N^2(N - 1)};$$

где N^+ , N^- - число исходов, относящихся к классам с ошибкой $\varepsilon \geq 0$ и с ошибкой $\varepsilon < 0$ соответственно.

Далее задаются уровнем значимости и сравнивают экспериментальное число серий r с границами принятия гипотезы статистической независимости, определяемыми относительно μ по уровню значимости. В разработанном фильтре использовано определение уровня значимости, соответствующего границам $[\mu - r; \mu + r]$. Через уровень значимости или связанные с ним величины можно определить вероятность статистической независимости данных.

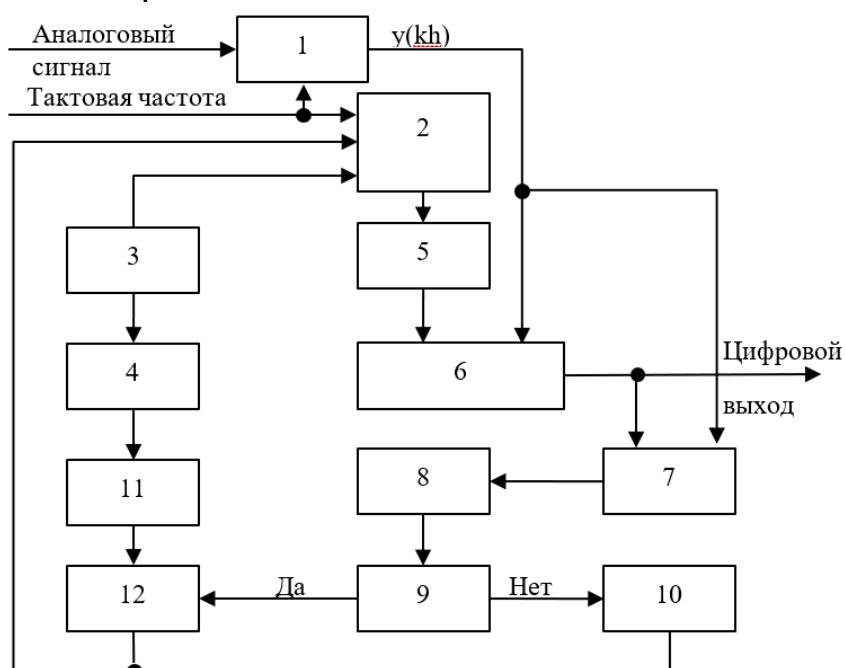


Рис. 3 – Адаптивный фильтр: 1 – АЦП.; 2 - наращивание переменной состояния; 3 – инициализация начальных установок; 4 - расчет среднего и дисперсии для N наблюдений при статистической независимости отсчетов; 5 - вычисление весового коэффициента; 6 - авторегрессивная фильтрация скользящего среднего; 7 - определение ошибки и ее знака; 8 - подсчет числа серий; 9 - проверка конца наблюдений; 10 - наращивание переменной наблюдений при сохранении переменной состояния; 11 - определение вероятности статистической независимости; 12 - сброс переменной наблюдений с изменением переменной состояния

Функциональная схема фильтра приведена на рис. 3. В нем применен непосредственный подсчет серий r в блоке 8, причем наблюдение с $\varepsilon = 0$ получает знак ошибки предыдущего наблюдения (блок 7). Вместо непосредственного подсчета r можно определять N^+ , и N^- за N наблюдений в реальном процессе с последующим расчетом r .

Стандартный алгоритм критерия серий после определения μ , σ^2 и r требует задания уровня значимости и сравнения экспериментально определенного числа серий r с границами принятия гипотезы статистической независимости процесса, определяемыми относительно μ по уровню значимости. Если r окажется вне этой области, то гипотезу статистической независимости отвергают с принятым уровнем значимости, в противном случае процесс считают статистически независимым.

В предлагаемом способе адаптивной фильтрации, алгоритм которого приведен на рис. 3, использовано определение уровня значимости, соответствующего принятию гипотезы статистической независимости по заданным значениям μ , σ^2 и r , т.е. уровня значимости, соответствующего границам $[\mu-r; \mu+r]$. Через уровень значимости или связанные с ним величины можно определить вероятность статистической независимости данных.

Сокращение памяти, необходимой для хранения отдельных значений усредняемой величины, в предлагаемом способе достигается использованием авторегрессивного фильтра скользящего среднего с ненулевым значением коэффициента только перед последним значением усредняемой величины. Весовые коэффициенты перед остальными отдельными отсчетами равны нулю, что исключает необходимость хранения в памяти всех цифровых отсчетов с выхода АЦП, кроме последнего.

Список использованных источников

1. Адаптивная цифровая фильтрация для обработки сигналов от полупроводниковых пленочных газовых сенсоров / И. О. Оробей [и др.] // Химическая технология и техника : материалы 86-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 31 января - 12 февраля 2022 г. - Минск : БГТУ, 2022. – С. 322-324.
2. Фильтр с адаптацией по вероятностному критерию / И. О. Оробей [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. - Минск : БГТУ, 2020. - № 1 (230). - С. 50-56

УДК 004.356.2

В.В. Паневчик, Н.П. Кохно, Л.М. Судиловская
Белорусский государственный экономический университет
Минск, Беларусь

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БЕЗОПАСНОСТИ РАСХОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИМЕНЯЕМЫХ В 3-D ТЕХНОЛОГИИ

Аннотация. Методом термического анализа исследовано поведение расходных полимерных материалов для 3-D принтера. Установлено, что до температуры 300°C исследуемые образцы ABS и PLA безопасны в эксплуатации.

V.V. Panevchik, N.P. Kokhno, L.M. Sudilovskaya
Belarusian State University of Economics
Minsk, Belarus

THERMAL ANALYSIS OF THE SAFETY OF CONSUMABLE POLYMER MATERIALS USED IN 3-D TECHNOLOGY

Abstract. The behavior of consumable polymer materials for a 3-D printer was studied using the method of thermal analysis. It was established that up to a temperature of 300°C, the studied ABS and PLA samples are safe to use.

Для выработки новых подходов к созданию научно-технической основы экономики, определяющих будущее динамичное поступательное движение Беларуси по инновационному пути разработана долгосрочная стратегия «Наука и технологии: 2018–2040» Стратегия «Наука и технологии: 2018–2040» определяет: ключевые черты будущей интеллектуальной экономики и новые контуры ее производственной системы («Новой Индустрии 2040»).

Приоритетными технико-технологическими областями «Новой Индустрии 2040» являются технологии цифрового производства, в том числе аддитивные технологии (3-D технологии).

Существует множество видов 3-D технологии, которые используют для печати различные материалы. Наибольшее распространение получил метод печати: моделирование методом наплавления (англ. Fused deposition modeling, FDM) — объект формируется путём послойной укладки расплавленной нити из плавкого рабочего материала (пластик, металл, воск). Рабочий материал подаётся в экструзионную головку, которая выдавливает на охлаждаемую платформу тонкую нить расплавленного материала,

формируя таким образом текущий слой разрабатываемого объекта. Далее платформа опускается на толщину одного слоя, чтобы можно было нанести следующий слой.

Технология FDM имеет массу преимуществ, среди которых относительная простота конструкции принтеров и ценовая доступность как устройств, так и расходных материалов. Причем, ассортимент материалов является, пожалуй, самым широким среди всех доступных технологий. Как правило, для печати используются термопластики, например: полилактид (PLA, ПЛА); акрилонитрилбутадиенстирол (ABS, АБС); поливиниловый спирт (PVA, ПВА); нейлон (Nylon); поликарбонат (PC, ПК); полиэтилен высокой плотности (HDPE, ПНД) и др. [1].

Несмотря на расширение ассортимента, основным сырьем для FDM-принтера по-прежнему остаются два вида пластика: ABS и PLA.

Одним из наиболее важных факторов для применения в 3D-печати PLA служит низкая температура плавления – всего 170–180°C, что способствует относительно низкому расходу электроэнергии и использованию недорогих сопел из латуни и алюминия. Стоимость PLA относительно невелика, что добавляет популярности этому материалу.

Акрилонитрилбутадиенстирол (ABS, АБС) – пожалуй, самый популярный термопластик из используемых в 3D-печати, но не самый распространенный. Такое противоречие объясняется определенными трудностями технического характера, возникающими при печати ABS.

При работе с 3D-принтером мы неизбежно подвергаем себя риску – вдыхание вредных веществ, выделяемых при нагревании расходных материалов.

При обычной комнатной температуре пластики не являются опасными.

Конструкторская простота FDM-печати стала и ее главным недостатком. Объекты на самых лучших образцах принтеров печатаются довольно-таки неспешно, а пластик при этом то разогревается до 290–300 °C, то остывает. Поскольку физические переходы в структуре полимера под действием температуры сопровождаются тепловыми эффектами, а при прохождении химических реакций и некоторых физических процессов изменением массы образцов, это позволяет применять для исследования ряда свойств полимеров термический анализ [1].

Так как рабочая температура применения расходных полимерных материалов может достигать до 300°C существует опасность выделения химически вредных газообразных продуктов,

поэтому целесообразно провести исследование физико-химических свойств расходных полимерных материалов для 3-D технологии методом термического анализа. Каждый вид полимера имеет свою температуру плавления и разложения, что будет зафиксировано на кривой ДТА. Если будет установлено изменение массы полимера (кривые ТГ, ДТГ), то это укажет на термическое разложение полимера и выделение газообразных продуктов термораспада, что приведет к опасности вдыхаемого воздуха и остро поставит вопрос о безопасности применения 3-D технологии. На основе проведенных опытов можно сделать вывод об опасности или безопасности используемых полимерных материалов (нитей, филаментов).

Термический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 Jupiter®. Прибор позволяет выполнять измерения изменения массы и тепловых эффектов.

Исследования проводили на воздухе со скоростью подъема температуры 10 град/мин до 500°C. Навеска образцов составляла 16–20 мг. Термическому анализу были подвергнуты полимерные нити: образец 1 – материал ABS (Акрилонитрилбутадиенстирол) производство России; образец 2 – материал ABS (акрилонитрилбутадиенстирол) производство Беларусь; образец 3 – материал SBS (сополимер стирола и бутадиена) производство России; образец 4 – материал PLA производство Испания (полилактид).

Анализ кривых ДТА и ДТГ показал, что до температуры 350°C образцы 1,2,3 термоустойчивы, потеря массы для них наблюдается выше температуры 350°C, что можно отнести к разрыву химических связей в полимере. Поскольку, рекомендуемый диапазон температур при печати из ABS-пластика составляет от 235 °C до 255 °C, поэтому использование до этой температуры акрилонитрилбутадиенстирола в качестве расходного полимерного материала будет безопасно. Для образца 1, термическое разложение на кривой ДТА сопровождается двумя эндотермическими эффектами основной при 415 °C и второй при 475°C, при которых потеря массы достигает максимума. У образца 2 (производство Беларусь), который является полимером аналогичным образцу 1 наблюдаем эндотермический эффект с минимумом при 423°C и экзотермический эффект с максимумом 450°C, при которых потеря массы достигает максимума. Появление экзотермического эффекта с максимумом 450°C можно объяснить процессом окислением продуктов термораспада полимера, идущим с выделением тепла – экзоэффект, который накладывается на эндоэффект 423°C и скрывает второй эндоэффект (475°C, который должны были наблюдать, как и в

случае образца 1). Образец 3 является сополимером стирола и бутадиена, последние полимеры входят в состав образца 1,2, поэтому можно предположить, что их термическое поведение будет похоже. Действительно, на кривой ДТА образца 3 наблюдается три эндотермических эффекта (415 °С, 435°С и 475°С, два из которых 415 °С и 475°С совпадают с эндоэффектами образца 1). Термический анализ образца 4 отличается от образцов 1–3. На кривой ДТА при 160°С, наблюдается не большой эндотермический эффект, который свидетельствует о плавлении полилактида. Согласно кривой ДТГ, потеря массы (т.е. термическое разложение) образца 4 начинается раньше уже при 300°С и достигает максимума при 340°С, что совпадает с данными, приведенными в исследовании [2]. При этом на кривой ДТА фиксируется экзотермический эффект с максимумом 360°С. Если сравнить образцы 1–4 по остаточной массе при одинаковой температуре разложения (499,6°С) самым термоустойчивым полимером является акрилбутадиенстирол, менее термоустойчивым будет образец 4 из полилактида (таблица 1).

Таблица 1 – Остаток массы образца при температуре разложения 499,6°С

№ образца	1	2	3	4
Остаток массы, %	12,5	11,94	4,78	1,03

Подведем итоги:

1. Поскольку рабочий температурный режим, при котором используют исследуемые полимерные материалы не превышает 300°С, что ниже температуры 320–350°С начала разложения акрилнитрилбутадиена и полилактида, установленной в ходе нашего исследования, можем быть уверенными в безопасности применения в 3–D технологии исследованных полимеров.

2. Используйте систему вентиляции. В частности, исследователи советуют работать в хорошо проветриваемых помещениях: идеально было бы использовать систему вентиляции, которая способна трижды в час менять весь объем воздуха в комнате. Если нет вентиляции, открывайте окна и постарайтесь как можно меньше присутствовать в одном помещении с печатающим принтером.

3. Обращайте внимание на запахи. Сильный запах свидетельствует о повышении концентрации активного вещества. Примите дополнительные меры предосторожности или вовсе выйдите из комнаты.

4. Приобретайте расходные материалы у проверенных производителей. Качественный расходный материал имеет сертификаты или декларации соответствия.

Список использованных источников

1. Белов, Д.А. Термомеханические свойства полилактидов / Д.А. Белов, Л.П. Круль, А.П. Поликарпов, И.А. Климовцова // Вестник Белорусского государственного университета. Сер. 2, Химия. Биология. География. – 2007. – № 3. – С. 40–46.

2. Паневчик, В. В. Стандартизация аддитивных технологий / В. В. Паневчик, С. В. Некраха, В. И. Хиневич // Менеджмент и маркетинг: опыт и проблемы : сб. науч. тр. ; под ред. И. Л. Акулича. — Минск: Издатель Вараксин, 2019. — С. 195—198.

УДК 544-16; 539.2:54

В.В. Паньков¹, Р.Х. Рахимов², В.П. Ермаков²

¹Белорусский государственный университет
Минск, Беларусь

²Институт материаловедения Академии наук Республики Узбекистан
Ташкент, Узбекистан

МЕТОД СИНТЕЗА КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ УСТРОЙСТВ ИМПУЛЬСНОГО ИК ИЗЛУЧЕНИЯ

Аннотация. С целью применения в генерации импульсного инфракрасного излучения разработан метод получения керамических нанокмозитов, включающий термо-механохимическую обработку и использование карбонатов в качестве исходных компонентов.

V.V. Pankov¹, R.Kh. Rakhimov², V.P. Ermakov²

¹Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

¹Institute of Materials Science of the Academy of Sciences
of the Republic of Uzbekistan
Tashkent, Uzbekistan

SYNTHESIS METHOD OF CERAMIC MATERIAL FOR PULSE IR RADIATION DEVICES

Abstract. For the purpose of application in the pulsed infrared radiation generation the synthesis method of ceramic nanocomposite included thermo-mechanochemical treatment and using carbonates as initial components has been developed.

Введение

Сегодняшние традиционные устройства генерации инфракрасного излучения (ИК) являются равновесными источниками, поэтому они имеют низкую спектральную плотность энергии. В них также плохо учитываются снижения величины поглощения лучистой энергии, которая зависит, в том числе, от спектральных особенностей материалов. В целом, доступные источники когерентного терагерцового излучения являются маломощными, плохо перестраиваемыми и фактически покрывающими лишь отдельные узкие полосы частот. В этом отношении большие надежды возлагаются на полупроводниковые источники излучения, которые уже хорошо зарекомендовали себя в оптическом инфракрасном диапазоне и в последние годы стали развиваться также в терагерцовом (дальнем ИК) диапазоне [1]. Так открытие в последнее время новых полупроводниковых керамических материалов позволило создать одну из перспективных на сегодняшний день технологий использования ИК излучения дальнего диапазона [2]. Была разработана специальная оксидная керамика для этого типа ИК излучения - импульсного излучения дальнего ИК-диапазона [3].

Оказалось, что такие устройства имеют широкое прикладное значение с точки зрения эффективного применения для медицины, машиностроения, для процессов стерилизации и сушки термолабильных материалов, в том числе продукции сельского хозяйства без разрушения полезных свойств, включая ферменты, витамины. Керамика, составляющая основу этих излучателей, может быть использована также в качестве оптических материалов, катализаторов, материалов для электроники и электротехники. Вместе с тем для каждой конкретной области применения требуются дополнительные исследования и оптимизация ее состава и микроструктуры. Следует отметить, что одной из главных особенностей применения подобных устройств является их энергосберегающий эффект.

Однако, для получения данной керамики в настоящее время используется маломасштабная гелиотехнология, связанная с обработкой материалов в солнечных печах при температурах до

3000 °С. Необходимая микроструктура здесь создается за счёт особых условий синтеза, включающих плавку и активацию под

воздействием концентрированного солнечного излучения, при широким наборе квантовых состояний и последующую закалку материала. Благодаря такому воздействию, образуются метастабильные фазы и протекают фотохимические процессы в определенном диапазоне энергий. Основой появления уникального ИК излучения в этом случае являются границы аморфных и метастабильных фаз с матрицей [2]. К сожалению, рассматриваемая керамика на сегодняшний день может быть получена с использованием солнечной печи, лишь в небольших объемах. Вместе с тем дальнейшее развитие этой многообещающей отрасли требует масштабных производств такого материала. Как найти пути масштабирования процесса синтеза этой керамики обсуждается в данной работе.

Целью данного исследования явилось получение, с привлечением неравновесных, масштабируемых методов синтеза, керамики способной излучать модулированные импульсы ИК диапазона за счет создания микроструктуры похожей на изготовленную с использованием гелиотехнологии.

Задачами исследования является тестирование системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CuO}$, обладающей фотокаталитическими свойствами, а также сравнение её микроструктурных особенностей с системой аналогичного состава, синтезированной по гелиотехнологии.

Методы исследования

Для исследования был взят состав керамического материала в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CuO}$. Этот состав находит применение для сушки продукции сельского хозяйства, для создания специальных полимерных композитных пленок, способных регулировать окружающий температурный режим, также он используется в медицине. В качестве исходных компонентов были использованы оксиды (в случае гелиотехнологии) и карбонаты, все с квалификацией ч.д.а. Рентгенограммы порошкообразных образцов записывались на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием $\text{Co(K}\alpha)$ излучения ($\lambda = 0,178896$ нм) и Ni-монохроматора, в интервале углов $2\theta = 10 - 90^\circ$. Микроструктура и концентрации составляющих элементов определялись с использованием микроскопа LEO 1455 VP с энергодисперсионным спектрометром Aztec Energy Advanced X-Max 80. Дифференциальнотермический анализ порошков в рассматриваемых системах был проведён на приборе STA449C Jupiter (Netzsch, Германия). Механохимическое воздействие на смеси порошков карбонатов проводилось в жидкой среде с помощью высокоэнергетического диспергатора РМ-400 Retsch, Германия

Последовательные термообработки с выдержкой осуществлялись при температурах образований жидких фаз в диапазоне 500 - 1300 °С. Соответственно, после каждой термообработки также проводилась термомеханическая обработка порошкообразных смесей.

Результаты и обсуждение

Основная идея работы состояла в том, что композиционный материал в системе с гетерогенностью на наноуровне можно создавать и другими, помимо гелиотехнологии, способами, а именно, модифицированными методами керамической технологии. Было предложено целенаправленно организовать локальные области плавления в синтезируемом материале за счёт образования эвтектик и плавления исходных компонентов и таким образом интенсифицировать процесс синтеза. Кроме того, за счет использования термомеханического воздействия на порошкообразный материал при синтезе, можно получать управляемую микроструктуру аморфных и метастабильных соединений на межфазных границах [2].

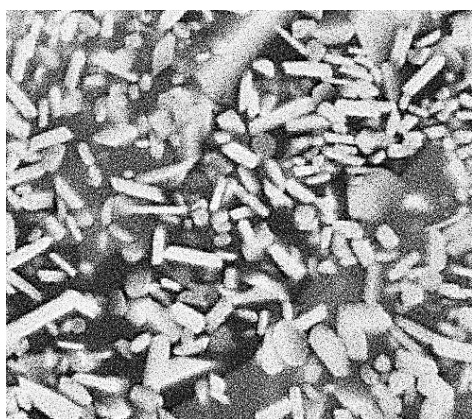
Определение состава фаз всех приготовленных различными методами исследуемых порошкообразных образцов после их окончательной термообработки было проведено методом рентгенофазового анализа. Установлено, что основные фазы продуктов синтеза полученной керамики для двух рассматриваемых методов оказались похожими. Это фазы шпинели и фазы на основе $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ и SiO_2 . Однако всё же имелись отличия. При карбонатном методе главной является фаза на основе $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$. Для случая синтеза такого же материала, проведённого с помощью гелиотехнологии, а именно с применением солнечного излучения доля фазы со структурой шпинели существенно увеличилась, приблизившись к доле фазы на основе оксида кремния. Здесь ещё обнаружилось небольшое количество фазы карбида кремния.

Электронная микроскопия в режиме упругоотражённых электронов и анализ состава с помощью EDX спектроскопии позволяют определять положение анализируемых соединений на микрофото исследуемых образцов. Установлено, что хорошо ограненная фаза на основе $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ располагается отдельными включениями в матрице частиц, которая представляет собой фазу шпинели и фазы на основе SiO_2 . Эта фаза присутствует в большом количестве для карбонатной системы.

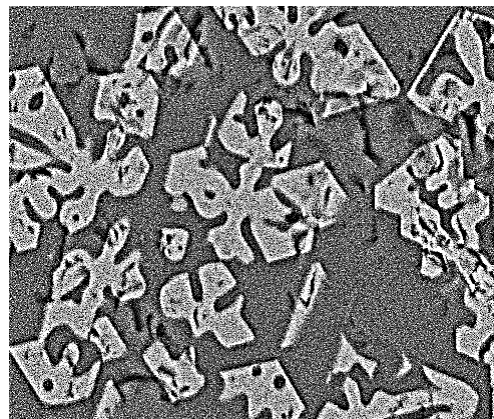
Скорее всего инициатором образования таких участков или включений данной фазы, с присущей им характерной формой,

объясняется её возникновением в местах появления жидкофазных эвтектик, которые и сопровождают процесс фазообразования. Как оказалось, наиболее легкоплавкие эвтектики могут образовываться в системах $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$. Важным обстоятельством для дальнейшего объяснения механизма генерации импульсного ИК излучения которое происходит на границах разделов фаз является то, что фаза на основе $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ имеет сплошную, без пор, границу с матрицей, в которой она закристаллизовалась. Именно присутствие жидкой фазы в момент кристаллизации обеспечивает возможность устранить пористость на границах основных фаз формирующегося нанокompозита.

Обращает на себя внимание и тот факт, что для системы, полученной из карбонатов, морфология вкраплений фазы на основе $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ включает достаточно мелкие кристаллиты. Очевидно здесь, за счет жидкой эвтектики, происходит появление большего количества зародышей для кристаллизации. Эти кристаллиты имеют прямоугольную вытянутую форму с длиной на уровне одного микрометра и шириной около 0,3 микрометра (рис. 1а).



а



б

Рис.1 - Микрофотографии поверхности образцов, полученных а) карбонатным методом и б) по гелиотехнологии. Оба фото выполнены в одинаковом масштабе

В местах, где гомогенность распределения компонентов не столь хороша наблюдаются отдельные протяженные участки как фазы на основе фазы шпинели, так и фазы с преимущественным содержанием оксида кремния (рис. 2).

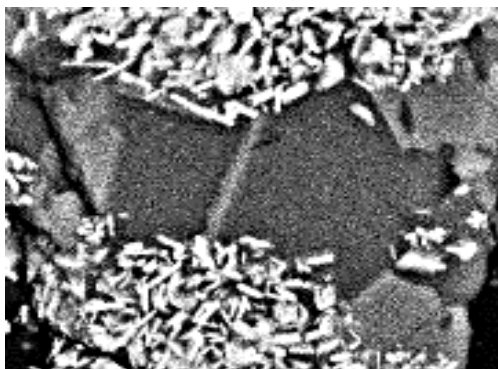


Рис.2 - Участок микрофотографии поверхности образца, полученного карбонатным методом. Серые участки-фаза шпинели, темные - фаза на основе SiO₂

В то же время морфология частиц, полученных по гелиотехнологии, представляет собой гораздо большие по размерам кристаллы, имеющие дендритную форму и ориентированные в кристаллографических направлениях преимущественной кристаллизации (рис. 1б).

Особенности микроструктуры порошков карбонатного метода объясняются возникновением в процессе синтеза жидкой фазы эвтектик в некоторых двойных системах оксидов в смеси Cr₂O₃-SiO₂-Fe₂O₃-CaO-Al₂O₃-MgO-CuO. Кроме того, жидкая фаза появляется также в результате плавления исходных карбонатов на начальных этапах синтеза. Именно эти обстоятельства создают условия, которые в какой-то степени обеспечивают возможность повторения процессов, имеющих место при гелеотехнологии. Нельзя забывать и про термомеханическое воздействие на порошкообразную смесь. В этом случае высокие температуры и давления в местах контактов соударяющихся, мелющих тел играют существенную роль в образовании метастабильных фаз.

Таким образом вероятным местом для генерации импульсного излучения являются именно плотные межфазовые границы кристаллитов и зёрен с метастабильными соединениями, образующимися на них, возникшие в силу описанных процессов. Испытания образцов, проведённые в Институте материаловедения АН Республики Узбекистан, свидетельствуют о способности керамик, синтезированных по двум описанным методам, генерировать импульсное инфракрасное излучение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной научно-технической программы Республики Узбекистан в рамках научного гранта № ФА-Ф-4-005 и в рамках проекта Узбекистан-Беларусь IL-4821091614, а также Белорусского фонда фундаментальных исследований, договор № X22УЗБ-033.

Список использованных источников

1. Секачева А.Ю., Рунина К.И., Синтез люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов твердофазным методом// Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – № 4(227). – С. 80–82
2. Рахимов Р.Х., Ермаков В. П., Рахимов М.Р., Фононный механизм преобразования в керамических материалах, // Computational nanotechnology. – 2017. – № 4. – С. 21–35.
3. Рахимов Р. Патент США № US 6,200,501 В1, 13.03.2001

УДК 544.163'165:541.

В.В. Паньков¹, А.С. Тимоненкова¹, К.М. Зубко¹, Т.Г. Шутова²

¹Белорусский государственный университет,

²Институт химии новых материалов, НАН РБ
. Минск Беларусь

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА Fe₃O₄/ ФУМАРАТ АЛЮМИНИЯ

Аннотация. Методом мягкой химии проведён синтез магнитного композита Fe₃O₄/Al-Fumarate. Проанализирован фазовый состав, магнитные свойства и влагопоглощение в зависимости от соотношения компонентов в композите.

V.V. Pankov¹, A.S. Timonenkova¹, K. M. Zubko¹, T.G. Shutova²

Belarusian State University

Institute of Materials Science NAN RB

Minsk, Belarus

SYNTHESIS AND STUDY OF THE Fe₃O₄/ALUMINUM FUMARATE COMPOSITE PROPERTIES

Abstract. The Fe₃O₄/Al-Fumarate magnetic composite was synthesized using the mild chemistry method. The phase composition, magnetic properties and moisture absorption were analyzed depending on the ratio of composite components.

Введение

Металлоорганические каркасы (MOFs) привлекают большое внимание благодаря своим уникальным свойствам, включая высокую пористость, большую площадь поверхности и легко перестраиваемый каркас. Эти особые свойства желательны во многих приложениях, таких как адсорбция, катализ, доставка лекарств и хранение газа. MOF фумарат алюминия (Al-фум.) обладает хорошей водостойкостью и может адсорбировать органические соединения под воздействием УФ-излучения. Эксперименты по адсорбции и хранению газов показали, что Al-фум. также демонстрирует высокие показатели поглощения CO_2 и CH_4 . Вместе с тем сорбенты должны хорошо регенерироваться для повторного использования. Поэтому присутствие магнитной фазы в сорбенте помогает быстро и легко отделять твердую фазу от раствора, и введение дополнительно магнитных наночастиц улучшает качество сорбента [1]. Комбинации MOF и магнитных наночастицы композита имеют очевидные преимущества в разделении и имеют потенциал для широкого применения.

Методы исследования

Для получения дисперсии магнетита готовили водные растворы $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Полученный общий раствор солей железа добавили к раствору гидроксида натрия. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке, постоянно контролируя $\text{pH} \approx 11$. Для синтеза магнитных композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-Fumarate-1:x}$ на основе фумарата алюминия выбран подход, при котором структура MOF будет формироваться на магнетите с небольшими размерами частицами (~30 нм). Для получения фумарата алюминия готовили растворы сульфата алюминия, фумаровой кислоты и гидроксида натрия. Далее, путем смешивания растворов, получали суспензию магнетита, с различным соотношением масс магнетита и фумарата алюминия. Для этого раствор гидроксида натрия, прилили к раствору фумарата алюминия и к полученному раствору добавили дисперсию магнетита. Смесь прибавляли к раствору сульфата алюминия при постоянном перемешивании. Выпавший коричневатый осадок отделили и промыли с использованием водоструйного насоса. Полученный осадок сушили при $100\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе 24 ч, затем в вакуумном сушильном шкафу при $130\text{ }^\circ\text{C}$ 24 ч.

ИК-спектроскопия для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-Fumarate-1:x}$ была выполнена на приборе Tensor 27 ("Bruker", США) с таблетками KBr. Сканирующий электронный микроскоп LEO 1420 использовали для характеристики морфологии образцов. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на

рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с излучением $\text{Co K}\alpha 1$ ($\alpha = 1,79021^\circ \text{\AA}$). Поглощение воды измеряли с помощью анализатора влажности МАХ 50 Radwag. Для определения массовой доли магнетита в композитах использовали известную методику определения общего железа с о-фенантролином.

Результаты и обсуждение

Показано, что массовые доли магнетита в частицах композита, определенные анализом с о-фенантролином и рассчитанные по соотношению удельных намагниченностей насыщения композитов и магнетита, хорошо согласуются друг с другом (таблица 1). Экспериментальные значения соотношения компонентов в композитах оказались примерно на 30 % ниже теоретически задаваемой доли магнетита, поскольку в расчетах не учитывалась вода, поглощаемая композитами на основе Al-фум в условиях реальных температуры окружающей среды и относительной влажности. Водопоглощение, в рассматриваемом случае, как было установлено, может достигать 0,35 г/г композита.

Таблица 1 - Состав и магнитные свойства композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-фум}$.

Состав 1:x	ω , г/г			$T_{\text{Кюри}}$, К	Намагниченность, emu/г
	Теория	Эксперимент			
		Анализ с о-фенантролином	Анализ по намагниченности		
Fe_3O_4	1.00	0.980	1.000	810	23.0
1:1	0.50	0.342	0.326	805	7.5
1:5	0.17	0.114	0.109	800	2.5
1:10	0.09	0.057	0.057	760	1.3
1:20	0.05	0.039	0.035	750	0.8
1:50	0.02	0.013	0.011	730	0.3

Спектры рентгеновской дифракции композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-фум}$ представлены на рис. 1.

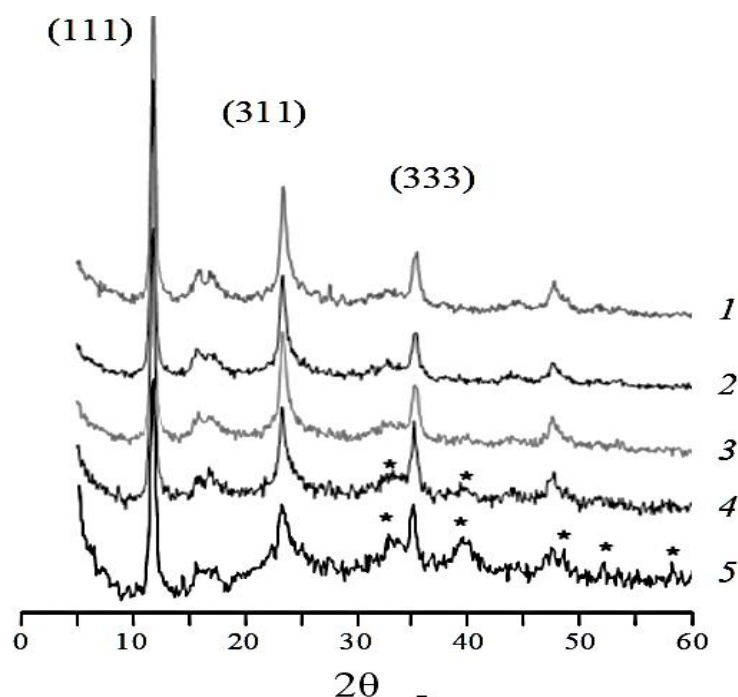


Рис.1 - Спектры рентгеновской дифракции после сушки в вакууме для образцов: 1- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-Fumarate-1:50}$ 2- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-Fumarate-1:20}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-Fumarate-1:5}$, 3- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-Fumarate-1:10}$, 4- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-Fumarate-1:5}$, 5- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-Fumarate-1:1}$, (*- дифракционные рефлексы, принадлежащие Fe_3O_4)

Дифракционные рефлексы, соответствующие плоскостям отражения фумарата алюминия, пронумерованы и совпадают с положением и интенсивностью рефлексов в спектрах Al-фум. В спектрах композитов, содержащих 0,34 г/г магнетита, также присутствуют широкие рефлексы в области углов 2θ 35,5 и 42, характерные для плоскостей отражения магнетита {311} и {400}. Некоторые дифракционные рефлексы магнетита перекрываются с рефлексами Al-fum и проявляются как уширение или продолжение основного интенсивного рефлекса композитов, например, при $2\theta \sim 35,5$. Дифракция магнетита малозаметна в рентгеновских спектрах композита с массовой долей магнетита 0,11 г/г и совсем не проявляется при меньших значениях соотношений компонентов. Хотя иные методы подтверждают наличие магнитной фазы в этих образцах.

Стоит отметить, что интенсивность рентгеновских рефлексов возрастает после сушки композитов в вакуумной печи в течение 24 ч и сопровождается некоторым изменением относительной интенсивности пиков при сохранении их положения. Высушивание Al-фум. скорее всего приводит к его активации [6]. Относительно небольшая интенсивность рефлексов Fe_3O_4 наблюдается даже в образце с 1:1. В отличие от рентгеновских рефлексов фумарата алюминия, пики фазы оксида железа уширены. Объяснение этого известного явления для

наночастиц состоит в том, что, в основном, на их поверхности образуется слой, характеризующийся незавершенностью процессов кристаллизации структуры шпинели, существованием дефектности и нарушением распределения катионов по подрешеткам кристаллической структуры. Доля поверхностного слоя мелкодисперсных частиц магнетита обычно велика, что приводит к уменьшению их намагниченности в сравнении с объемным материалом.

ИК спектры (рис. 2) были использованы для идентификации образованных связей и функциональных групп в композиционных структурах. Широкие пики с максимумами в области 3435 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям —OH группы, свидетельствуют о наличии сорбированной воды. Колебания группы —CH_2 органических фрагментов ($2800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$) слабо выражены. Полосы 1607 и 1427 см^{-1} можно связать с асимметричными и симметричными валентными колебаниями карбоксильных групп фумарата. Спектр композита в диапазоне $480\text{—}1200\text{ см}^{-1}$, по-видимому, является суперпозицией колебаний связи Al—O в фумарате алюминия, для которой характерны пики 1004 и 810 см^{-1} .

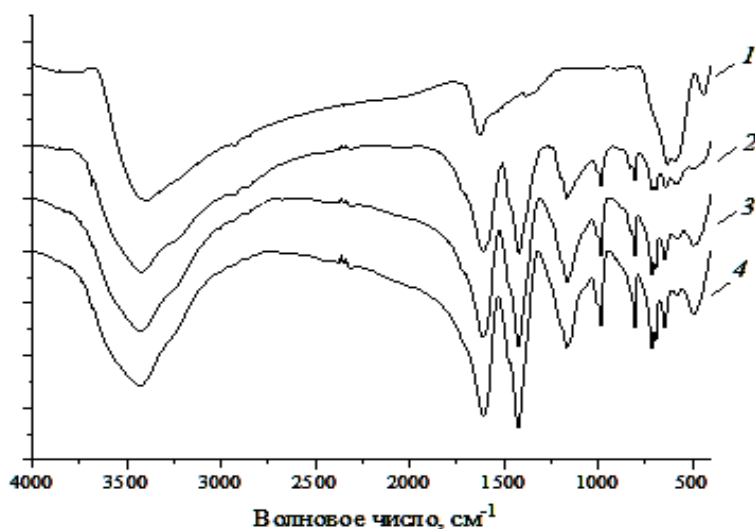


Рис. 2 - ИК спектры образцов Fe_3O_4 , 2- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-Fumarate-1:0,36}$, 3- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-Fumarate-1:1,1}$, 4- Al-Fumarate , полосы поглощения магнетита проявляются только в образцах с массовой долей $0,11\text{ г/г}$ и более.

Для связи Fe—O в соединениях со структурой шпинели обычно наблюдаются две полосы поглощения. Одна приписывается к валентному колебанию тетраэдрической группы $\text{Fe}^{3+}\text{—O}^{2-}$ и вторая полоса объясняется валентным колебанием октаэдрической группы $\text{Fe}^{3+}\text{—O}^{2-}$ [2]. В данном случае наблюдается одна широкая полоса поглощения в районе 500 см^{-1} .

Путем анализа зависимости влияния массовой доли магнетита на поглощение воды композитами было установлено, что поглощение воды снижается с ростом массовой доли магнетита.

Исследование магнитных свойств композитов осуществлялось по температурной зависимости их магнитной восприимчивости и удельной намагниченности. Кривые зависимости магнитной восприимчивости от температуры показывают, что магнитная фаза в композите является ферромагнитной (рис.3).

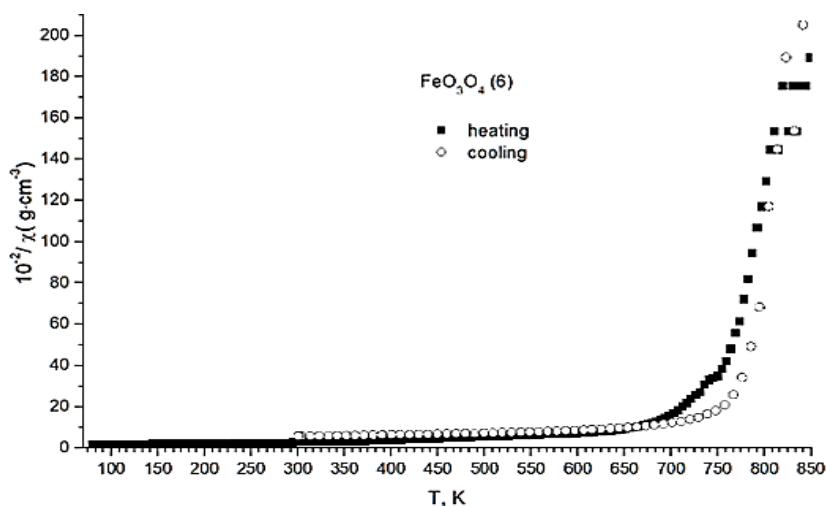


Рис.3 - Температурная зависимость магнитной восприимчивости для образца композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-Fumarate-1:1,1}$.

По температурным зависимостям этих двух магнитных характеристик имеется возможность определить для них значения температуры Кюри. Эти данные приведены в таблице 1. Для исходных наночастиц магнетита температура Кюри (858 K) оказалось немного меньше, чем её значение для объёмного материала. Этот факт известен для систем наночастиц и также объясняется существованием на них поверхностного слоя с несовершенной кристаллической и магнитной структурой [3]. В работе установлено, что уменьшение количества магнетита в композитах приводит к дальнейшему небольшому снижению температуры Кюри (Табл. 1). Данное обстоятельство может косвенно свидетельствовать о процессе влияния MOF, на поверхность наночастиц магнетита в композитах.

Список использованных источников

1. YIN Liang Liang, KONG Xiang Yin, Facile Synthesis of the Magnetic Metal Organic Framework $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UiO-66-NH}_2$ for Separation of Strontium// Biomed Environ Sci, - 2018 - 31(6) - 483-488

2. Fu Y, Wang X. Magnetically separable catalyst and its high photocatalytic performance under visible light irradiation.// Ind Eng Chem Res. 2011-50(12)- 7210–8

3. Ling-fei CAO; Dan XIE; Ming-xing GUO; H.S. Park; T. Fujita Size and shape effects on Curie temperature of ferromagnetic nanoparticles// Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2007 - 17(6)- 0–1455.

УДК 547.395, 547.392.4, 542.973

И.Ю. Приходько, П.В. Бердникова, З.П. Пай, Т.Б. Хлебникова

Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
Новосибирск, Россия

**ПОЛУЧЕНИЕ ПРАКТИЧЕСКИ ЦЕННЫХ ВЕЩЕСТВ,
МОНО- И ДИКАРБОНОВЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ,
ИЗ ТАЛЛОВЫХ МАСЕЛ – ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ
ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ ПРОИЗВОДСТВ**

Аннотация. Основным компонентом талловых масел - побочного продукта целлюлозного производства, являются ненасыщенные жирные кислоты, удобный субстрат для получения коротких карбоновых кислот. Окисление талловых масел пероксидом водорода в мягких условиях (катализатор- $(\text{CetPy})_3\{\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_4\}_4\}$) приводит к образованию нонановой, азелаиновой и адипиновой кислот.

I.Yu. Prikhodko, P.V. Berdnikova, Z.P. Pai, T.B. Khlebnikova

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,
Novosibirsk, Russia

**OBTAINING VALUABLE PRODUCTS, MONO- AND
DICARBOXYLIC ACIDS, FROM TALL OILS –
BY-PRODUCT OF PULP INDUSTRY**

Abstract. The main components of tall oils, a by-product of pulp industry, are unsaturated fatty acids, a convenient substrate for the production of short carboxylic acids. Oxidation of the tall oils with hydrogen peroxide under the mild conditions (catalyst $(\text{CetPy})_3\{\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_4\}_4\}$) leads to the formation of nonanoic, azelaic, and adipic acids.

Талловое масло – многотоннажный побочный продукт сульфат-целлюлозного производства. Основными компонентами талловых масел являются ненасыщенные жирные кислоты – олеиновая, линолевая, линоленовая, рицинолевая и т.д. Выделение индивидуальных кислот из многокомпонентной смеси – трудоемкая и энергозатратная задача, поэтому чаще всего талловые масла используются без разделения, в качестве смазочной добавки или исходного компонента для производства эмульгаторов, а также в рецептурах различных буровых растворов. В то же время ненасыщенные жирные кислоты – удобный субстрат для получения карбоновых кислот с короткой углеводородной цепью. Наиболее интересными продуктами окислительного расщепления олеиновой кислоты являются пеларгоновая и азелаиновая кислоты: пеларгоновая кислота используется в составе гербицидов и при приготовлении пластификаторов, смол, смазок и лаков, азелаиновая кислота – также является ценным мономером при получении различного рода пластификаторов для пластмасс и резин, полиамидных волокон, полиэфирных смол. Она может использоваться и в качестве компонента высококачественных синтетических смазочных веществ.

В данной работе катализатором окислительного расщепления жирных кислот таллового масла является комплекс $(\text{CetPy})_3\{\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_4\}_4\}$, а в качестве окислителя используется пероксид водорода. Использование пероксида водорода отвечает принципам «зеленой химии» – в качестве побочного продукта окисления получается только вода, при проведении реакции не требуется использования органических растворителей, кроме того, продукты реакции отделяются простым разделением несмешивающихся водной и органической фаз.

Комплекс пероксовольфрамата в сочетании с цетилпиридинием $(\text{CetPy})_3\{\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_4\}_4\}$ ранее был изучен разными группами исследователей [1,2]: он демонстрирует высокую каталитическую активность в различных реакциях окисления органических соединений, в том числе в реакциях эпоксилирования ненасыщенных жирных кислот [3]. В нашей работе впервые показано, что данный катализатор может быть применен для окисления непосредственно талловых масел: исследованы процессы окисления масел марки ДТМ, таллового масла лёгкого (ТУ 13-0281078-100-90), смеси кислот жирных талловых для лакокрасочной продукции (ТУ ОП 2453-086-00279611-98). Основными компонентами выбранных марок талловых масел, по данным ГЖХ, являются олеиновая и линолевая кислоты.

На рис. 1 представлена схема окислительного расщепления этих кислот в присутствии катализатора $(\text{CetPy})_3\{\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_4\}_4\}$. Продуктами окисления олеиновой кислоты являются нонановая (пеларгоновая) и азелаиновая кислоты, продуктами окисления линолевой – адипиновая, малоновая и нонановая кислоты. Реакция окисления проходит в мягких условиях – 85°C , концентрация пероксида водорода – 37%, мольное соотношение субстрат-катализатор 100:1, время реакции 10,5 часов. Состав продуктов реакции подтвержден методами ГЖХ, ГХМС и ВЭЖХ.

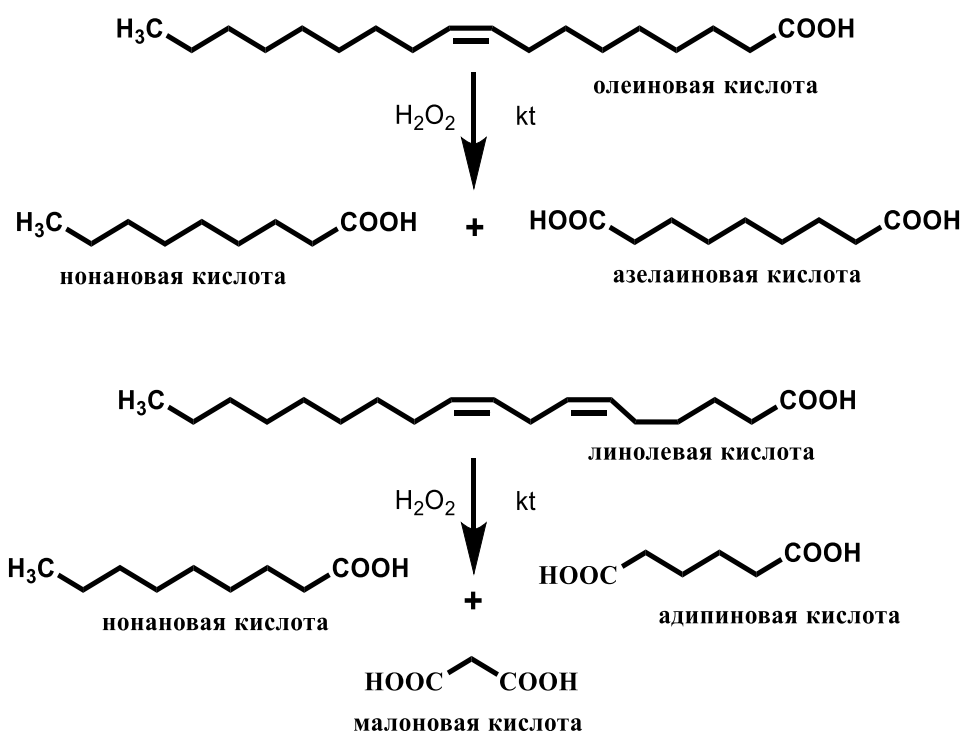


Рис .1 - Схема реакции окислительного расщепления жирных кислот

Показано, что конверсия ненасыщенных жирных кислот достигает 98% через час после начала реакции. Выходы целевых продуктов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Выходы продуктов реакции, в % от теоретического

	Масло ДТМ	Таловое масло лёгкое (ТУ 13-0281078-100-90)	смесь кислот жирных талловых(ТУ ОП 2453-086-00279611-98)
Выход азелаиновой кислоты, %	84,9	76,6	91
Выход нонановой кислоты, %	24,1	23,6	28,7

Для определения механизма реакции были проведены модельные опыты по окислению олеиновой кислоты. Методом ГХМС показано, что на первом этапе образуется эпоксид жирной кислоты, который далее окисляется с образованием промежуточных продуктов: в случае олеиновой кислоты это гидроксинанановая кислота и нанановый спирт. На рис. 2 и 3 приведены кинетические кривые образования и расходования полупродуктов реакции, а также образования целевых карбоновых кислот

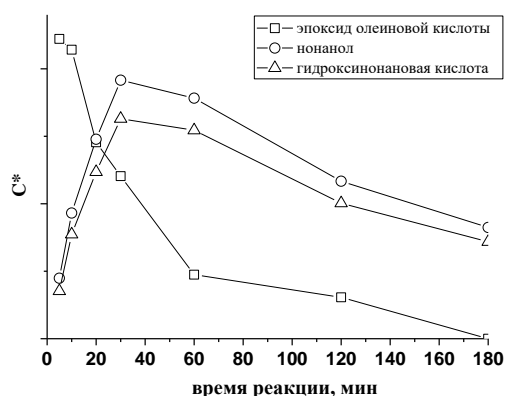


Рис. 2 - Кинетические кривые для промежуточных продуктов

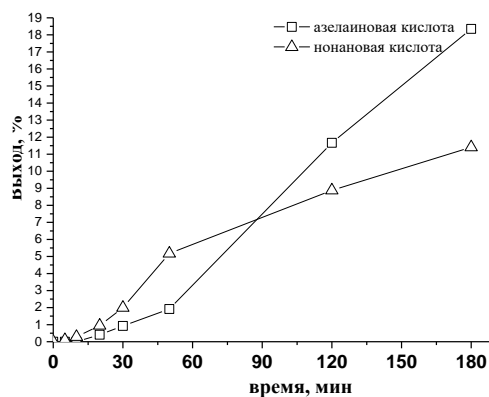


Рис. 3- Выходы продуктов реакции

Полученная смесь органических кислот может быть разделена в соответствии с известным способом [4] с выделением целевых карбоновых кислот

Таким образом, предложен способ переработки талловых масел с образованием ценных продуктов органического синтеза. Реакция окисления ведется с использованием экологически благоприятного окислителя – пероксида водорода, без использования органических растворителей в присутствии пероксовольфрамата в условиях межфазного катализа. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию методов разделения продуктов реакции, а также на исследование кинетических закономерностей процесса.

Список использованных источников

1 Z. P. Pai, A. G. Tolstikov, P. V. Berdnikova, G. N. Kustova, T. B. Khlebnikova, N. V. Selivanova, A. B. Shangina, and V. G. Kostrovskii Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 54, No. 8, pp. 1-8, 2005

2 Godard A., De Caro P., Thiebaud-Roux S., Vedrenne E., Mouloungui Z. New Environmentally Friendly Oxidative Scission of Oleic

Acid into Azelaic Acid and Pelargonic Acid J. Am. Oil. Chem. Soc. (2013) 90:133–140

3 S. K. Maiti, W. K. Snavely, P. Venkitasubramanian, E. C. Hagberg, D. H. Busch, B. Subramaniam Reaction Engineering Studies of the Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters with Venturello Complex Ind. Eng. Chem. Res. 2019, 58, 2514–2523

4 Гордано А., Стролого С., Фoa М. Патент RU(11) 2139361(13) C1, от 06.02.1995

УДК 001.895:338:51

Л.Ю. Пшебельская

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ: ТРЕНД РАЗВИТИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО РЫНКА

***Аннотация.** Фармацевтические рынки обладают большой наукоемкостью, высокой прибыльностью, инвестиционной привлекательностью, имеют социальную значимость для государства и находятся под его повышенным контролем. В настоящее время импортозамещение для фармацевтических организаций приобретает стратегическое значение для национальной безопасности и суверенитета.*

L.Yu. Pshebelskaya

Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

IMPORT SUBSTITUTE TECHNOLOGIES: TREND OF PHARMACEUTICAL MARKET DEVELOPMENT

***Abstract.** Pharmaceutical markets have high knowledge intensity, high profitability, investment attractiveness, have social significance for the state and are under its increased control. Currently, import substitution for pharmaceutical organizations is acquiring strategic importance for national security and sovereignty.*

В мире констатируется увеличение спроса на здравоохранение, что, в свою очередь, приводит к росту фармацевтического сектора. Мировые фармацевтические продажи выросли на 7,7% в 2021 г. Кроме того, выручка на устоявшихся рынках увеличивается в последние годы в среднем на 6,4%, а выручка на развивающихся рынках – на 11,9%. США, Япония, Китай, Германия и Франция и далее будут входить в пятерку крупнейших мировых фармацевтических рынков по объему

продаж. При этом на США приходилось в 2022 г. 46,8% мировых продаж. В перспективе ожидается, что рост мирового фармацевтического рынка к 2030 г. относительно 2017 г. составит около 160%. По прогнозам экспертов, самым быстрорастущим станет индийский рынок с показателем роста в 232% [1].

Если в 2021 г. акцент был сделан на COVID-19 с точки зрения исследований лекарственных средств и назначения терапии, то ожидается, что к 2022-2023 гг. эта тенденция изменится – онкология и центральная нервная система станут ведущими областями роста фармацевтической промышленности.

Для повышения операционной эффективности и предоставления научных знаний в области исследований и разработок, производства, а также коммерческих операций фармацевтические компании прогнозируются, что все чаще будут обращаться к технологиям искусственного интеллекта (ИИ) и облачным технологиям. При использовании ИИ ускоряется процесс проведения исследований и внедрения разработок, оптимизируются клинические испытания.

Материализуются инструменты для разработки новых лекарств, спрос на фармацевтическую продукцию растет, а условия ведения торговли упрощаются. В совокупности развитые рынки приносят 59% общих доходов отрасли, а развивающиеся рынки демонстрируют высокие темпы роста. В этой связи перед странами–участницами ЕАЭС стоят задачи по наращиванию масштабов производства и снижению зависимости от импорта готовых препаратов и фармацевтических субстанций внутри Союза. В современных условиях фармацевтический рынок ЕАЭС подвержен влиянию многих негативных факторов, что, в свою очередь, требует обеспечения стабильности фармацевтической отрасли в текущей кризисной ситуации, связанной не только с ограничением поставок фармсубстанций и лекарственных препаратов, но и с нарушением логистических цепочек в целом. В настоящее время органы исполнительной власти и фарминдустрия активно ищут способы решения, прежде всего выстраивая новую логистику. Отдельное внимание также вызывает проблема различий в ставках НДС на фармацевтические препараты в странах – участницах Союза. В России указанная ставка составляет 10%, тогда как в Армении и Киргизии 20% и 12% соответственно, а в Казахстане и Беларуси ставка НДС на фармацевтику вообще равна нулю.

На данном этапе созданного единого фармрынка очевидна. Согласно ст. 30 Договора о Евразийском экономическом союзе (подписан 29 мая 2014 г.), государства-члены создали в рамках Союза общий рынок лекарственных средств, соответствующий стандартам

надлежащих фармацевтических практик. При этом необходимо отметить, что существует проблема отсутствия электронной системы документооборота. Масштабы передаваемой информации возрастают, соответственно, необходимо увеличивать пропускную способность информационных каналов и мощность созданных ресурсов, чтобы эффективно работать с BigData.

Вместе с тем существенным преимуществом единого фармрынка является гармонизация процедуры регистрации лекарственных средств на всей территории ЕАЭС. Это существенно сократит время и издержки производителя при регистрации лекарственных препаратов (как оригинальных, так и дженериков). Единый подход в этой сфере позволит расширить ассортимент на территории Союза, что, по оценкам экспертов, приведет к увеличению продаж на 2% в натуральном выражении. Основными бенефициарами указанных процессов станет Республика Беларусь и Казахстан, в то время как в Армении и Кыргызстане, с их весьма скромной долей рынка ЕАЭС, этот эффект не будет столь явно выражен.

При этом фармацевтический сектор Беларуси ориентирован как на внутренний, так и на внешний рынок сбыта продукции. Реализация государственных мер по импортозамещению зарубежных фармацевтических производителей отечественными позволила создать в стране высокорентабельное производство в соответствии с международными стандартами. Зарегистрированные белорусские лекарственные препараты позволяют лечить основные заболевания и обеспечивают достаточный уровень национальной безопасности. Для дальнейшего развития фармацевтической отрасли Республики Беларусь следует продолжить работу по таким направлениям, как: привлечение прямых иностранных инвестиций с целью дальнейшего повышения научно-технического и производственного потенциала; реконструкция и модернизация действующих производств; освоение производства новых для страны лекарственных средств; расширение номенклатуры производимых Республикой Беларусь лекарств за счет освоения производства дженериков и создания оригинальных лекарственных средств [2].

Государство должно однозначно расставить приоритеты: обеспечение доступности лекарственных средств за счет контроля над ценообразованием, издержками и рентабельностью производителей и продавцов лекарств при субсидировании деятельности предприятий фарминдустрии, или создание условий эффективной конкуренции на фармакологическом рынке. Необходимо определиться со средствами регулирования данного рынка [3]. Если исходить из того, что

доступность лекарств является приоритетом государственного регулирования, то основными средствами регулирования должны стать контроль издержек и рентабельности производителей и продавцов лекарств. При этом, следует сформировать в данной отрасли механизм частно-государственного партнерства, который обеспечит ее инновационное развитие.

Совокупный фармрынок стран ЕАЭС является весьма незначительным сегментом мирового фармрынка – всего около 2%. Наиболее емким фармрынком стран–участниц ЕАЭС является российский сегмент (88% продаж фармпрепаратов). Стоит отметить, что объем фармацевтического рынка в 2021 г. составил 2295 млрд руб. (без учета вакцин против COVID-19), что на 12,7% выше, чем показатель 2020 г. При этом структурно рынки России, Беларуси и Казахстана развиваются в едином конкурентном поле. Так как у данных стран Союза ключевым элементом является коммерческий сегмент, для всех рынков характерна существенная зависимость от импортируемых продуктов [4]. На казахстанский рынок приходится 6% продаж, на белорусский – 4,5%, на Кыргызстан и Армению в совокупности – чуть больше 1,5% (рис. 1).

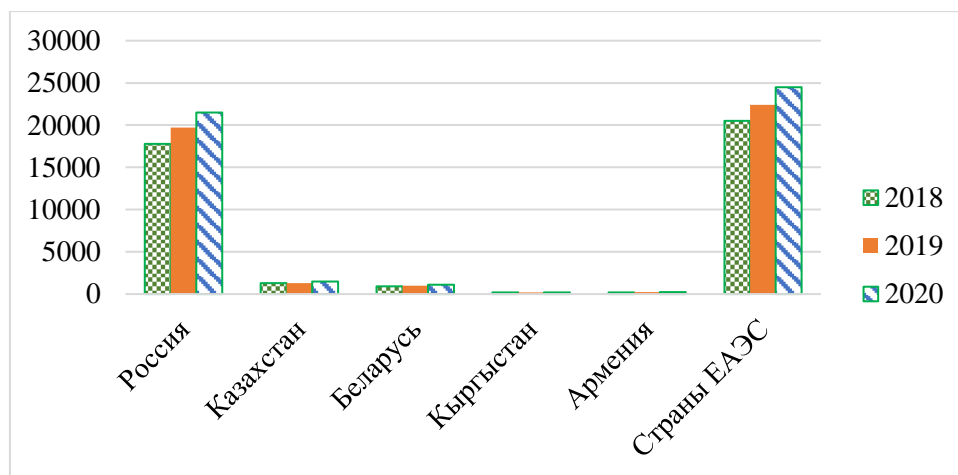


Рис. 1 - Объем продаж фармацевтических препаратов в странах ЕАЭС, млн. долл. США [5]

Безусловно, представленные на рисунке данные свидетельствуют о необходимости наращивания потенциала фармацевтического рынка. Крупнейшими внешнеторговыми партнерами ЕАЭС по экспорту фармацевтической продукции являются, в первую очередь, страны постсоветского пространства. Однако в связи с геополитической ситуацией видится изменение страновой структуры основных внешнеторговых партнеров ЕАЭС по экспорту фармпродукции. Прогнозируется смещение на рынки стран Азии и Африки [5].

Несмотря на ограничения и проблемы, вызванные пандемией и

геополитической обстановкой, процесс формирования общего рынка фармацевтической продукции ЕАЭС достиг заметных результатов. Созданы предпосылки для наращивания производства фармпродукции, импортозамещения. Также завершено формирование системы обеспечения и контроля качества лекарственных препаратов, которые обращаются на рынке, принята Фармакопея Союза.

Список использованных источников

1. Обзор фармацевтического белорусского рынка 2020 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: Pharma-guide-Belarus-2020.pdf – Дата доступа: 13.09.2023.
2. Как будет развиваться фармрынок в постковидную эпоху? [Электронный ресурс]. – Режим доступа: Медвестник (medvestnik.ru) – Дата доступа: 09.09.2023.
3. Гришин, Д. Л. Регулирование рынка лекарственных средств: зарубежный опыт Регулирование рынка лекарственных средств: зарубежный опыт [Электронный ресурс]. – Режим доступа: (cyberleninka.ru) – Дата доступа: 17.10.2023.
4. Евстратов, А. В. Основные тенденции и перспективы развития фармацевтического рынка в Российской Федерации: монография / А.В. Евстратов. ВолгГТУ – Волгоград, 2018. – 191 с.
5. Ворона, А. А. Фармацевтический рынок ЕАЭС: тенденции и перспективы развития / А.А. Ворона, М.А. Губина // Евразийская интеграция: экономика, право, политика. 2022. – 16(4). – С. 43-54. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://doi.org/10.22394/2073-2929-2022-04-43-54.h88kevttntb38nllf3qafromw51fprxa.pdf> (yandex.by) – Дата доступа: 12.10.2023.

УДК 621.914:674:004

В.В. Раповец, Т.А. Машорипова, В.Т. Лукаш
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ ДЛЯ ФИКСАЦИИ ХАРАКТЕРИСТИК ВИБРАЦИОННОГО РЕЗАНИЯ ФРЕЗЕРОВАНИЕМ

Аннотация. В статье приведены теоретические исследования вибрационного резания материалов с целью поиска возможностей увеличения

технологической стойкости дереворежущих фрезерных инструментов путем создания модели процесса фрезерования в вычислительной среде LS-DYNA. Использование низкочастотных колебаний может быть эффективно для получения стружки различных форм при резании древесных материалов. Отмечается, что высокочастотные колебания способны увеличить технологическую стойкость инструмента и улучшить качество обработанной поверхности. Кроме того, ультразвуковые колебания могут влиять на микронеровности обработанной поверхности. Разработанная модель на основе LS-DYNA позволяет исследовать особенности вибрационного резания при различных режимах обработки древесных материалов.

V.V. Rapovec, T.A. Mashoripova, V.T. Lukash
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

MODEL OF A SYSTEM FOR FIXING THE CHARACTERISTICS OF VIBRATION CUTTING BY MILLING

***Abstract.** The article presents theoretical studies of vibration cutting of materials in order to find opportunities to increase the technological resistance of wood-cutting milling tools by creating a model of the milling process in the LS-DYNA computing environment. The use of low-frequency vibrations can be effective for obtaining chips of various shapes when cutting wood materials. It is noted that high-frequency vibrations can increase the technological durability of the tool and improve the quality of the treated surface. In addition, ultrasonic vibrations can affect the micro-roughness of the treated surface. The developed model based on LS-DYNA makes it possible to study the features of vibration cutting in various processing modes of wood materials.*

При обработке древесных материалов на высоких скоростях использование модели вибрационного резания [1-2] позволяет изменять условия взаимодействия режущего инструмента с обрабатываемым материалом, что в конечном счете позволяет применять различные комбинации упрочняющих технологий инструмента, основанных на создании модифицированных износостойких поверхностей.

В результате выполненных научных исследований изучены основные параметры, характеризующие вибрационное резание древесных материалов, основными из которых являются частота и амплитуда колебаний.

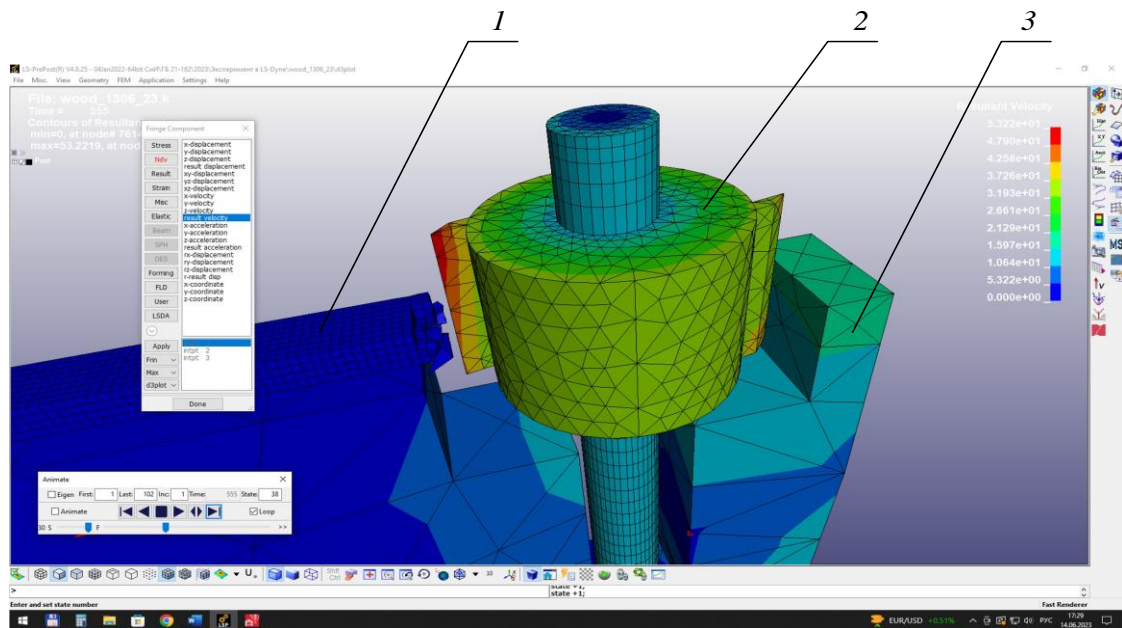
Колебания, обусловленные процессом резания с оптимальными частотой и амплитудой колебаний, позволяют улучшать качественные показатели процесса механической обработки.

Исследованиями в области вибрационного резания занимались ученые Ахметшин Н.И., Жарков И.Г., Борисенко А.В., Подураев В.Н., Д.Кумабэ и другие [3-5]. Ими была обоснована теория вибрационного

резания и спроектирован ряд устройств, обеспечивающих процесс дробления стружки при точении металлов. Проведенные ими экспериментальные исследования показали, что при вибрационном резании обеспечивается стабильное стружкообразование в виде отдельных элементов, достигается высокая точность обработки, сопоставимая с точностью при обычном резании, снижается температура в зоне резания и износ режущего инструмента. Вибрационное резание в плане реализации имеет особенности из-за конструкции устройств для создания вибраций, настройки параметров колебательного движения режущих инструментов.

Проведенные теоретические исследования литературных источников показали, что вибрационное резание древесных материалов в зоне низкочастотных колебаний с частотой до 250-300 Гц и амплитудой колебаний 30-150 мкм может применяться для получения стружки в виде отдельных элементов при продольном, поперечном и торцовом видах резания. Механическая обработка древесных материалов в зоне высокочастотных колебаний в осевом (тангенциальном) направлениях при частотах 300-15000 Гц с амплитудами 10-30 мкм может привести к увеличению технологической стойкости инструмента [6] и повышению качества обработанной поверхности. Это может быть достигнуто за счет снижения сил резания и трения скольжения, механического диспергирования на передней и задней поверхностях контакта режущего инструмента с обрабатываемой заготовкой и сходящей по ним стружкой. Вибрационное резание материалов в диапазоне ультразвуковых колебаний с частотами 15-35 кГц и амплитудой 1-10 мкм может оказывать существенное влияние на качественные показатели обработанной поверхности (шаг, высоту и глубину микронеровностей) и в меньшей степени на технологическую стойкость инструмента.

Разработана модель системы в мультипроцессорной вычислительной среде LS-DYNA, позволяющая исследовать характеристики вибрационного резания фрезерованием при различных технологических режимах высокоскоростной обработки древесных материалов (рис.1).



1 – древесный материал; 2 – режущий инструмент; 3 – корпус станка;
Рис. 1 – Модель системы для фиксации характеристик вибрационного резания древесных материалов фрезерованием

Разработанная модель позволила использовать новые научно-методические подходы исследования нелинейных динамических процессов резания с осцилляцией (осевой вибрацией) рабочих инструментов на основе использования технологий высокопроизводительного моделирования технических объектов и систем.

Вывод: проведенные исследования показали, что вибрации, обусловленные процессом резания с оптимальными параметрами частоты и амплитуды колебаний, позволяют улучшать качественные показатели процесса механической обработки фрезерованием за счет снижения сил резания и адаптации к условиям создания разрушающих напряжений в зоне резания. Это дает возможность снизить энергоемкость процесса обработки и увеличить технологическую стойкость режущего инструмента нового поколения с применением различных упрочняющих технологий при сохранении и/или снижении шероховатости обработанной поверхности.

Полученные результаты являются основой для моделирования быстропротекающих процессов механической вибрационной обработки древесных материалов фрезерованием при определении значимых технологических параметров. Результаты исследований планируется использовать на ОАО «Ивацевичдрев», ЗАО Холдинговая

компания «Пинскдрев» и других деревоперерабатывающих предприятиях Республики Беларусь.

Список использованных источников

1. Гаранин В.Н., Раповец В.В., Машорипова Т.А., Алифировец Г.В. Вибрационное резание древесных материалов на станках с числовым программным управлением // Труды БГТУ. Сер. 1, Лесное хоз-во, природопользование и перераб. возобновляемых ресурсов. 2023. № 1 (264).

2. С. 208–214. DOI: <https://doi.org/10.52065/2519-402X-2023-264-23>.

3. Fang, X. D Monitoring groove wear development in cutting tools via stochastic modelling of three-dimensional vibrations / X. D. Fang, Y. Yao and G. Arndt // Elsevier Sequoia, Lausanne, Wear, 151. 1991, – с. 143-156.

4. Жарков, И.Г. Вибрации при обработке лезвийным инструментом / И.Г. Жарков, – Л.: Машиностроение, Ленингр. отделение, 1986. – 184 с.

5. Верещака, А.С. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями / А.С. Верещака, И.П. Третьяков. – М.: Машиностроение, 1986. – 192 с.

УДК 665.5.06+674.87

А.А. Рогач, С.А. Ламоткин

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАКТА ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ СОСНЫ

Аннотация. В статье рассматривается способ получения экстракта древесной зелени сосны и применение данного экстракта для получения нового вида парфюмерно-косметической продукции. Рассматриваются возможности применения экстракта древесной зелени сосны с целью импортозамещения.

OBTAINING AND PRACTICAL APPLICATION OF PINE TREE GREEN EXTRACT

***Abstract.** The article discusses a method for obtaining an extract of pine green wood and the use of this extract to obtain a new type of perfume and cosmetic products. The possibilities of using pine tree green extract for the purpose of import substitution are being considered.*

В Республике Беларусь всегда особое внимание уделялось использованию природных ресурсов и импортозамещению. В настоящее время одной из основных тенденций в парфюмерно-косметической отрасли является увеличение производства продукции с натуральными экстрактами. Экстракты пользуются колоссальным спросом на международном рынке. Такая потребность объясняется разнообразием их свойств.

На сегодняшний день имеется большое количество статей о возможности применении хвойных экстрактов в различных сферах. Но несмотря на расширение области применения экстрактов, приоритетным направлением остаётся парфюмерно-косметическая промышленность. Экстракты используют в качестве компонентов парфюмерных композиций, косметических отдушек, сырья для получения душистых веществ.

Сосновая хвоя содержит множество полезных веществ: аскорбиновую кислоту, витамины В, К, Е, РР, каротин, фитонциды, цинк, кальций, марганец, фосфор, медь, эфирные масла. Хвойные водные экстракты широко используются в косметической промышленности, народной медицине при лечении язвы желудка, панкреатита, авитаминоза, стоматологических заболеваний, нервной системы. Они обладают ранозаживляющим, противоожоговым, противовоспалительным, противовирусным, адапто-генным, дезинтоксикационным, гепатозащитным, биостимулирующим, общеукрепляющим, седативным, косметическим воздействием на организм человека, стимулируют кроветворение, иммунную систему и процессы регенерации, обогащают организм полезными микро- и макроэлементами, выводят из организма радионуклиды.

На основании вышеизложенного можно заключить, что работа, посвящённая получению экстрактов древесной зелени сосны и их

практического применения в парфюмерно-косметической отрасли, является актуальной и востребованной.

Целью работы является получение и практическое применение экстракта древесной зелени сосны.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- аналитический обзор литературы по получению хвойных экстрактов и их применения;
- получение экстракта древесной зелени сосны;
- анализ органолептических и физико-химических показателей полученного экстракта;
- изучение возможность применения экстрактов сосны в парфюмерно-косметической отрасли;
- получение нового вида продукции: геля для тела с экстрактом сосны.

Под термином «древесная зелень» понимается листья, хвоя, листья и неодревесневшие побеги [1]. Древесная зелень хвойных пород (ГОСТ 21769) представляет собой покрытые хвоей ветки диаметром не более 8 мм, взятые со свежезаготовленных деревьев и имеющие следующие соотношения фракций, %:

- содержание хвои и неодревесневших побегов не менее 60;
- содержание коры не более 30;
- содержание минеральных примесей не более 0,2;
- содержание органических примесей (листьев, мха, лишайников) не более 10.

В.И. Ягодин, проводя вначале измельчение древесной зелени хвойных пород на частицы 2–8 мм, а затем подвергая ее пневмосортировке, достиг снижения содержания древесных частиц в сырье на 7–10 %. Т.о. при тщательной пневмосортировке содержание хвои в древесной зелени можно повысить до 90 % и более [2].

Экстракт, или вытяжка – концентрированное извлечение из лекарственного растительного сырья или сырья животного происхождения, представляющее собой подвижные, вязкие жидкости или сухие массы. Экстрагентами могут быть вода, спирт, водно-спиртовые растворы, эфир, углекислота; экстракты, соответственно, разделяют на водные, спиртовые, эфирные, СО₂-экстракты и др.

Технологический процесс производства хвойного натурального экстракта включает: подготовку древесной зелени к экстрагированию; экстрагирование древесной зелени; переработку растворов. Экстракция проводилась 60 % водно-этанольным раствором [3]. Соотношение сырья и реагента 1:10 соответственно.

Полученный экстракт хвойный натуральный представляет собой жидкость коричнево-черного цвета с характерным запахом хвойного эфирного масла. Применяется как лечебное средство для приготовления хвойных ванн.

Полученный экстракт сосны по физико-химическим показателям экстракт хвойный натуральный соответствует требованиям, приведенным ниже.

Таблица 1 – Физико-химические показатели натурального хвойного экстракта

Показатель	Требование
Подлинность	При нанесении двух капель на фильтровальную бумагу жидкость не должна растекаться в течение 1 мин
Плотность при 20 °С, г/см ³	Не менее 1,225
рН раствора	Не более 5,00
Содержание эфирного масла, % объемн.	Не менее 0,50
Содержание сухих веществ, %	Не более 50,00
Зольность, % сухого остатка	Не более 5,00
Содержание нерастворимых в воде веществ, % сухого остатка	Не более 10,00

Экстракт сосны (пикногенол) – мощный антиоксидант. Пикногенол связывается с коллагеном и эластином, и защищает кожу от различных вредных ферментов, а также помогает коже восстановить эластичность, необходимую для того, чтобы кожа выглядела гладкой и молодой.

Отмечено, что, нейтрализуя свободные радикалы, пикногенол помогает замедлить и даже обратить вспять повреждения кожи, вызванные солнечным ожогом, который в основном является воспалением, вызванным свободными радикалами. Косметическое действие пикногенола обеспечивает эффективнейшую защиту от разрушительного воздействия свободных радикалов и пополнение эластина и коллагена, усиливает переплетение волокон коллагена с цепью эластина. Таким образом достигается значительное замедление таких возрастных процессов, как потеря упругости и эластичности кожи, появления морщин и старческих пятен.

Благодаря этим свойствам экстракт может использоваться в омолаживающих кремах, кремах для похудения, солнцезащитных кремах, а также в кремах для лица против акне, гелях для тела, гелях-масках для лица, патчах и др.

Экстракт в гелях для тела выступает в качестве активных компонентов, а также в качестве отдушки. При этом на первый план выступает органолептическая оценка аромата сосны.

В данный момент парфюмерно-косметическая отрасль особое внимание уделяет тому, чтобы косметические изделия состояли их натуральных компонентов.

Импортозамещение является важнейшим государственным приоритетом, от реализации которого зависит сбалансированное развитие региона и страны в целом.

Для повышения конкурентоспособности продукции политика импортозамещения выполняется за счёт следующих мероприятий:

- максимальное использование местных видов сырья, а также создание кооперационных и вспомогательных производств по увеличению уровня локализации производимой продукции, являются основными резервами для сокращения импортоемкости производимой продукции;

- расширение инструментов стимулирования производства импортозамещающей продукции;

- ориентированность импортёров на организацию импортозамещающих производств и экспорта этой продукции.

Таким образом, получение и практическое применение экстракта из природного сырья является важным аспектом в Республике Беларусь.

Список использованных источников

1. Левин, Э.Д. Переработка древесной зелени / Левин Э.Д., Репях С.М. – М.: Лесная промышленность, 1984.

2. Ягодин, В. И. Основы химии и технологии переработки древесной зелени / В. И. Ягодин; под ред. Ю. И. Холькина. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1981. – 223 с.

3. Шанина, Е. В. Переработка древесной зелени сосны обыкновенной с использованием водно-этанольных смесей: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.21.03 / Е. В. Шанина; Сибирский государственный технологический университет. – Красноярск, 2004. – 20 с.

Д.С. Русаков, Г.С. Варанкина
Санкт-Петербургский государственный
лесотехнический университет имени С.М. Кирова
Санкт-Петербург, Россия

ХАРАКТЕРИСТИКА И СВОЙСТВА МОДИФИКАТОРОВ КАРБАМИДО- И ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ КЛЕЕВ

Аннотация. Введение комплексных модификаторов, оказывает положительное влияние на физико-химические свойства клеев. Интенсивность процесса связана с высокой растворимостью этих веществ, доступностью их гидроксильных групп по отношению к формальдегиду и, как результат, – резкое снижение содержания его в композициях за счёт физической и химической сорбции.

D.S. Rusakov, G.S. Varankina
St. Petersburg State Forestry University
St. Petersburg, Russia

CHARACTERISTICS AND PROPERTIES OF MODIFIERS OF UREA AND PHENOLFORMALDEHYDE ADHESIVES

Abstract. The introduction of complex modifiers has a positive effect on the physical and chemical properties of adhesives. The intensity of the process is associated with the high solubility of these substances, the accessibility of their hydroxyls in relation to formaldehyde and, as a result, a sharp decrease in its content in the compositions due to physical and chemical sorption.

Карбаминоформальдегидные смолы (КФС) получают путем поликонденсации карбамида с формальдегидом. Образование карбаминоформальдегидных смол – сложный процесс, поскольку в системе протекает одновременно несколько параллельных реакций присоединения, конденсации и гидролиза по различным механизмам, с разной скоростью и непрерывным видоизменением функциональных групп и связей [1, 2].

Образование метилольных производных карбамида при взаимодействии карбамида с формальдегидом в нейтральной или слабощелочной среде описывается формулами: $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2+\text{CH}_2\text{O}=\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (монометилкарбамид); $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2+2\text{CH}_2\text{O}=\text{HOCH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (диметилкарбамид) [3].

Поликонденсация метилольных соединений между собой и с карбамидом в слабощелочной среде сопровождается выделением воды и формальдегида, с образованием метиленовых ($-\text{CH}_2-$) и диметилэфирных связей ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$). В результате поликонденсации образуются сложные смолообразные соединения различного строения [4, 5].

В данной работе проведены исследования влияния количества и вида вводимого модификатора на физико-химические свойства синтезированных олигомеров и на их изменение во времени.

Введение в композицию синтезируемых КФС небольших количеств водорастворимых производных целлюлозы (натрий карбоксиметилцеллюлоза – NaКМЦ) и крахмала, а также высокореакционноспособного меламина (рис. 1), приводит к резкому возрастанию содержания метилольных групп. Объясняется такое влияние меламина его многофункциональностью и способностью давать большое количество метилольных групп.

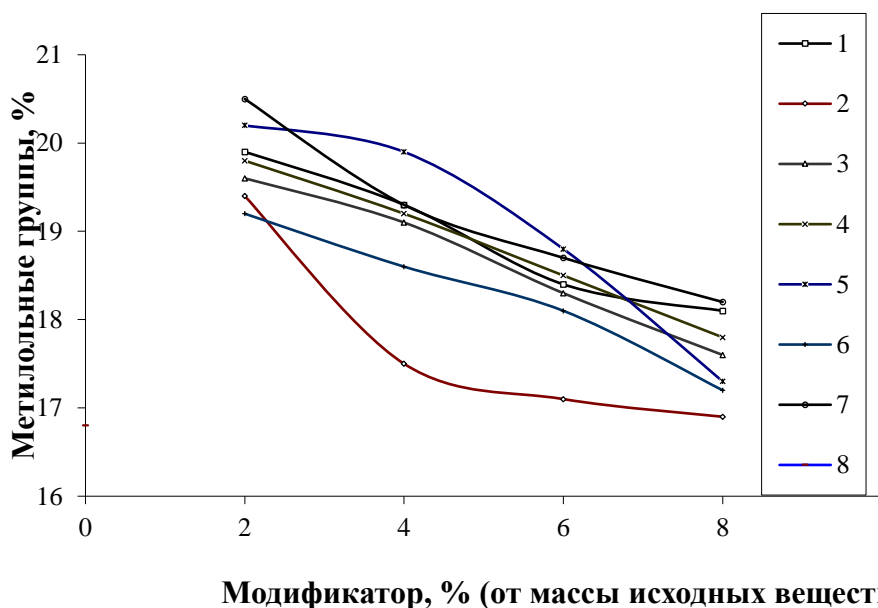


Рис. 1 - Содержание метилольных групп:

1 – КФС, модифицированные лигносульфонатом; 2 – КФС, модифицированные шунгитом; 3 – КФС, модифицированные клиноптилолитом; 4 – КФС, модифицированные цеолитом; 5 – КФС, модифицированные NaКМЦ; 6 – КФС, модифицированные NaКМЦ и меламином; 7 – КФС, модифицированные NaКМЦ и крахмалом; 8 – КФС без модификатора

Представленные результаты (рис. 1) могут указывать на возможные химические процессы, происходящие при синтезе модифицированных смол. В процессе при этом возможны как традиционные реакции образования метилольных производных карбамида и меламина, так и их химическое взаимодействие с такими модификаторами как окисленный крахмал и др.

Отметим, что проанализировав представленные результаты, предположим, что модификация КФС с NaКМЦ и крахмалом, NaКМЦ и меламином в количестве 2-6% по сухому веществу в лабораторных

условиях дает наилучшие результаты в достижении поставленных задач, т.к. данные вещества обладают хорошей реакционной способностью по отношению к карбамиду и формальдегиду.

Далее исследовались временные изменения (рис. 2) для следующих основных показателей модифицированных смол: вязкости, времени желатинизации при 100°С, содержания свободного формальдегида.

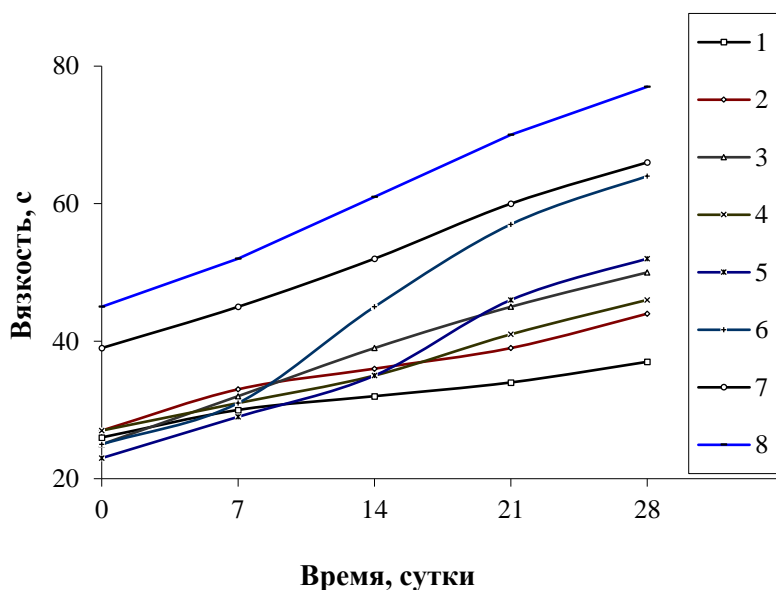


Рис. 2 - Изменение вязкости во времени при модификации КФС:

1 – лигносульфонатом, 4%; 2 – шунгитом, 6%; 3 – клиноптилолитом, 4%;
4 – цеолитом, 6%; 5 – NaКМЦ и меламинам, 4%; 6 – NaКМЦ и меламинам, 6%;
7 – NaКМЦ и крахмалом, 4%; 8 – NaКМЦ и крахмалом, 6%

При анализе зависимостей на (рис. 2), можно сделать вывод, что характер кривых изменения вязкости олигомеров во времени не одинаков. Следует отметить, что наименьшей интенсивностью этот процесс обладает в случае применения в качестве модификатора шунгитов, цеолитов и клиноптилолитов, более интенсивен процесс с лигносульфонатами. Если же использовать комплексные модификаторы (NaКМЦ) с меламинам и крахмалом, то нарастание вязкости происходит значительно интенсивнее. В случае применения меламина, он влияет на кинетику процесса (большее количество меламина интенсифицирует процесс нарастания вязкости).

Полученные олигомеры сохраняли свою жизнеспособность в течение 6 недель, так, кинетическая зависимость и химическая природа процессов, происходящих в модифицированных олигомерах однотипна. Происходит значительное падение содержания свободного формальдегида во времени. Причём наибольшая интенсивность этого

процесса наблюдается в случае применения комбинированных модификаторов с использованием NaКМЦ и крахмала, и природных органических модификаторов (шунгитов, цеолитов). Повышенная интенсивность процесса в указанных случаях связана с высокой растворимостью этих веществ, доступностью их гидроксильных групп по отношению к формальдегиду и, как результат, – значительное снижение содержания его в композициях за счёт физической и химической сорбции.

Список использованных источников

1. Варанкина Г.С., Фильчаков А.В., Агавердыева А.Ф. Наполнители, применяемые в деревообработке. Труды Братского государственного технического университета.– Братск: БрГТУ, 2002. С. 116–120.

2. Варанкина Г.С., Русаков Д.С., Козик П.С. Исследование процессов склеивания шпона фенолоформальдегидной смолой с использованием промежуточных продуктов сульфатно-целлюлозного производства // Научный периодический журнал Братского государственного университета. 2 (30). Системы. Методы. Технологии. Братск, БрГУ, 2016, - с. 120-127.

3. Русаков Д.С. Применение побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства для склеивания фанеры. В сборнике: Леса России: политика, промышленность, наука, образование. Материалы Второй международной научно-технической конференции. Санкт-Петербург, 2017. С. 117-120.

4. Соколова Е.Г. Влияние модификатора в составе клеевых композиций на свойства готовой продукции / Материалы XXVIII международной научно-практической конференции. Фундаментальные и прикладные науки сегодня 18-19 апреля 2022 г. Bengaluru, Karnataka, India С. 159-164.

5. Цветков В.Е. Синтез и свойства карбамидоформальдегидных смол, модифицированных солями органических кислот. Цветков В.Е., Якунькин А.А. // Технология и оборудование для переработки древесины / Науч. тр. – Вып. 335. – М.: МГУЛ, 2006. – С. 220–223.

Д.С. Русаков, А.Н. Чубинский, Г.С. Варанкина

Санкт-Петербургский государственный
лесотехнический университет имени С.М. Кирова
Санкт-Петербург, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

***Аннотация.** Введение используемых в данной работе модификаторов, оказывает положительное влияние на изменение физико-химических свойств получаемых клеев. Область применения модифицированных олигомеров – производство целлюлозосодержащих материалов. Модифицированные смолы позволят получать клеевые соединения с низким содержанием свободного формальдегида.*

D.S. Rusakov, A.N. Chubinsky, G.S. Varankina

St. Petersburg State Forestry University, St. Petersburg, Russia

STUDY OF THE INFLUENCE OF MODIFIERS ON THE PROPERTIES OF UREA FORMALDEHYDE RESINS

***Abstract.** The introduction of modifiers used in this work has a positive effect on changing the physicochemical properties of the resulting adhesives. The area of application of modified oligomers is the production of cellulose-containing materials. Modified resins will make it possible to obtain adhesive joints with a low content of free formaldehyde.*

Если вводить в карбамидоформальдегидную смолу (КФС) различные модификаторы [1-5], как органические, так и неорганические, снижается продолжительности желатинизации смолы при температуре 100°C, а также наблюдается снижение содержания свободного формальдегида за счет интенсивного взаимодействия щелочных оксидов модификаторов, содержащих реакционноспособные элементы. В случае образцов, модифицированных натриевой солью (натрий карбоксиметилцеллюлоза – NaКМЦ) с меламинам и NaКМЦ с производными крахмала, происходит интенсивное снижение качественных показателей, которое связано с введением такого реакционноспособного соединения как меламинам, легко образующего активные метилольные группы в присутствии формальдегида, вступающих во взаимодействие с аналогичными группами метилолкарбамида и NaКМЦ.

С увеличением содержания модификатора, происходит и увеличение вязкости, это связано с некоторым возрастанием

молекулярной массы олигомеров. Кстати, наиболее интенсивно все это проявляется в случае модификации NaKMЦ и модифицированным крахмалом за счет образования, по нашему мнению, малоподвижных надмолекулярных структур.

Анализируя зависимость времени желатинизации от количества различных модификаторов (рис. 1) видим, что при одинаковом характере кривых они визуальнo распадаются на три группы по интенсивности воздействия модификатора. К первой группе можно отнести карбамидоформальдегидные смолы, модифицированные минеральными модификаторами (зависимости 1-4, на рис. 1). Вторая группа состоит только из олигомеров, в которых в качестве модификатора применялся NaKMЦ (зависимость 5). Третью группу составляют олигомеры, модифицированные комплексным модификатором с применением как NaKMЦ, так и меламина, и крахмала (зависимости 6, 7). Приведённые графические зависимости для минеральных модификаторов показывают то, что их химическая природа незначительно влияет на процессы (физико-химические), приводящие к увеличению вязкости при отверждении под воздействием катализаторов латентного типа.

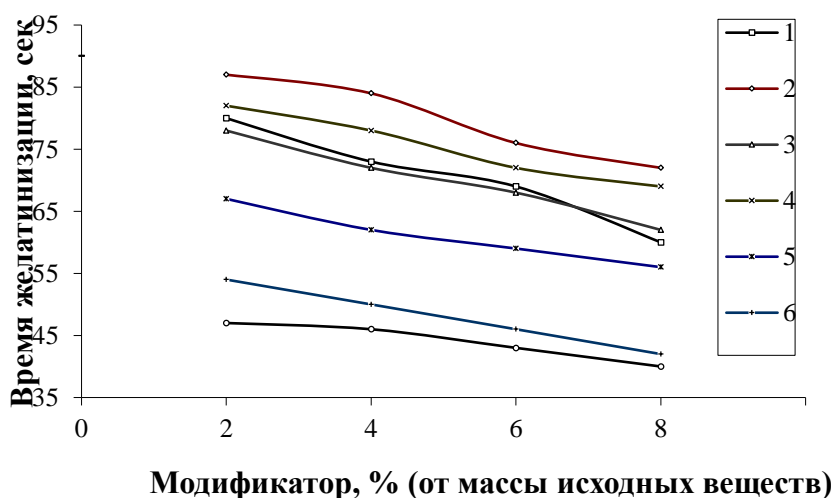


Рис. 1 - Зависимость времени желатинизации КФС при 100 °С с 1% NH₄Cl:
1 – КФС, модифицированные лигносульфонатом; 2 – КФС, модифицированные шунгитом; 3 – КФС, модифицированные клиноптилолитом; 4 – КФС, модифицированные цеолитом; 5 – КФС, модифицированные NaKMЦ; 6 – КФС, модифицированные NaKMЦ и меламинам; 7 – КФС, модифицированные NaKMЦ и крахмалом; 8 – КФС без модификатора.

Карбамидоформальдегидные олигомеры, модифицированные NaKMЦ – в сравнении с исходным олигомером (без модификатора), так, их время отверждения снижается наиболее значительно, но зависимость, при дальнейшем увеличении количества модификатора,

остаётся аналогичной другим КФС, модифицированными минералами. Это возможно объясняется тем, что введение катионоактивного соединения приводит к интенсификации химического взаимодействия между метилольными группами олигомера и гидроксилами шунгитов, цеолитов за счет интенсификации физико-химических процессов в их смеси. Третья группа кривых, указывающей зависимость времени отверждения от количества комплексных модификаторов, то интенсивность их влияния на данный показатель усугубляется наличием высокорекреационных соединений, к которым относятся меламина и окисленный крахмал, легко вступающие во взаимодействие как с метилольными производными, так и со свободным формальдегидом, что приводит к образованию сетчатых структур и, в итоге, отверждению олигомера.

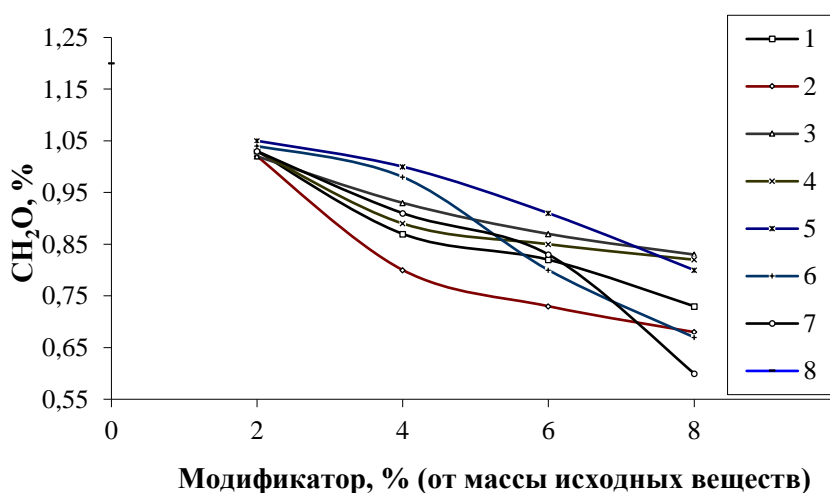


Рис. 2 - Содержание свободного формальдегида СН₂О в реакционной массе: 1 – КФС, модифицированные лигносульфонатом; 2 – КФС, модифицированные шунгитом; 3 – КФС, модифицированные клиноптилолитом; 4 – КФС, модифицированные цеолитом; 5 – КФС, модифицированные NaКМЦ; 6 – КФС, модифицированные NaКМЦ и меламинам; 7 – КФС, модифицированные NaКМЦ и крахмалом; 8 – КФС без модификатора

Из результатов исследований, по снижению содержания свободного формальдегида (рис. 2) можно говорить, что при введении всех выбранных модификаторов независимо от их природы, происходит значительное снижение содержания свободного формальдегида, по сравнению с исходным олигомером, причем интенсивность этого падения наиболее выражена для образцов с применением комплексных модификаторов (КФС, модифицированные

NaKMЦ и меламина; KФС, модифицированные NaKMЦ и крахмалом) и в меньшей степени для минеральных модификаторов. Такая тенденция объясняется введением целлюлозосодержащего компонента с большим количеством гидроксильных групп, которые взаимодействуют с формальдегидом. Влияние меламина на снижение содержания свободного формальдегида сказывается в меньшей степени, чем влияние модифицированного крахмала, реакционная способность которого в данном конкретном варианте выше, в связи с гомогенностью системы на первой стадии синтеза в случае модифицированного крахмала и ее гетерогенности в случае меламина.

Представленные результаты могут указывать на возможные химические процессы, происходящие при синтезе модифицированных смол. Возможны как традиционные реакции образования метилольных производных карбамида и меламина, так и их химическое взаимодействие с такими модификаторами как окисленный крахмал и др.

Доказано, что введение используемых в данной работемодификаторов, оказывает положительное влияние на изменение физико-химических свойств клеев, позволяет использовать модифицированные олигомеры для производства различных целлюлозосодержащих материалов. При введении выбранных модификаторов независимо от их природы, происходит значительное снижение содержания свободного формальдегида, по сравнению с исходным олигомером.

Список использованных источников

1. Варанкина Г.С., Чубинский А.Н., Русаков Д.С. Исследование адгезионных свойств модифицированных клеевых композиций. Сборник научных трудов III Международной научно-технической конференции. ФГБОУ ВПО «Костромской государственный технологический университет». 2015. С. 100-102.

2. Русаков Д.С. Применение побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства для склеивания фанеры. В сборнике: Леса России: политика, промышленность, наука, образование. Материалы Второй международной научно-технической конференции. Санкт-Петербург, 2017. С. 117-120.

3. Соколова Е.Г. Влияние модификатора в составе клеевых композиций на свойства готовой продукции / Материалы XXVIII международной научно-практической конференции. Фундаментальные и прикладные науки сегодня 18-19 апреля 2022 г. Bengaluru, Karnataka, India С. 159-164.

4. Цветков В.Е. Синтез и свойства карбамидоформальдегидных смол, модифицированных солями органических кислот. Цветков В.Е., Якушкин А.А. // Технология и оборудование для переработки древесины / Науч. тр. – Вып. 335. – М.: МГУЛ, 2006. – С. 220–223.

5. Чубинский А.Н. Формирование клеевых соединений древесины. СПб., 1992. – 162 с.

УДК 796.012.5

Н.Д. Рязанцев, Д.Д. Рязанцев, Н.А. Жилияк

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
Минск, Беларусь

АЛГОРИТМ РАСПОЗНАВАНИЯ ДВИЖЕНИЯ ДЛЯ СПОРТА

Аннотация. В данной статье рассматривается взаимодействие между наукой и спортом, с акцентом на алгоритмы распознавания движения. Исследуется, как прогресс в области алгоритмов распознавания движения стимулирует научные исследования, предлагая новые инструменты, методы и подходы. также рассматривается, как наука в свою очередь способствует развитию спорта, предоставляя новые технологии и открытия.

N.D. Riazantsev, D.D. Riazantsev, N.A. Zhilyak

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics
Minsk, Belarus

A MOTION RECOGNITION ALGORITHM FOR SPORTS

Abstract. This article discusses the interaction between science and sports, with a focus on motion recognition algorithms. It explores how progress in the field of motion recognition algorithms stimulates scientific research, offering new tools, methods, and approaches. It also examines how science, in turn, contributes to the development of sports by providing new technologies and discoveries.

Введение

Тема “Алгоритмы распознавания движения для спорта” является актуальной и важной в современном мире. С развитием технологий и увеличением количества данных, доступных для анализа, возможности применения алгоритмов распознавания движения в спорте становятся все более обширными.

Распознавание движения играет ключевую роль во многих областях спорта, начиная от тренировок и заканчивая соревнованиями. Это помогает тренерам анализировать производительность спортсменов, улучшать их технику и предотвращать травмы. Кроме того, алгоритмы распознавания движения могут быть использованы для автоматического отслеживания результатов и статистики во время соревнований.

Однако, несмотря на все преимущества, существующие алгоритмы распознавания движения все еще имеют ряд ограничений и требуют дальнейшего улучшения и оптимизации. В этом реферате мы рассмотрим основные алгоритмы распознавания движения, используемые в спорте, и обсудим возможные способы их улучшения и оптимизации.

1. Обзор существующих алгоритмов распознавания движения

Алгоритмы распознавания движения играют важную роль в спорте, помогая тренерам анализировать производительность спортсменов, улучшать их технику и предотвращать травмы. Наиболее распространенные алгоритмы, используемые в спорте:

1. Оптический поток (Optical Flow): Этот алгоритм анализирует последовательность видеок кадров и вычисляет движение каждой точки между кадрами. Он широко используется для отслеживания движения в спорте, например, для анализа техники броска или удара.

Преимущества: Оптический поток используется в различных областях компьютерного зрения для определения сдвигов, сегментации, выделения объектов, компрессии видео.

Недостатки: Невозможность точно определить смещение одного пикселя связана с недостатком локальной информации.

2. Сегментация движения (Motion Segmentation): Этот алгоритм разделяет видеок кадр на области, которые движутся вместе. Это может быть полезно для анализа сложных движений, таких как командные игры, где несколько объектов движутся одновременно.

Преимущества: Простой алгоритм, не подвержен влиянию окружающего света.

Недостатки:

- не может использоваться в спортивных камерах;
- невозможно идентифицировать неподвижные или медленно движущиеся цели;
- когда поверхность движущейся цели имеет большую площадь с одинаковыми значениями серого, на изображении будут дыры во время разницы.

3. Сопоставление образцов (Template Matching): Этот алгоритм сравнивает текущий кадр с заранее определенным шаблоном (или образцом) движения. Это может быть полезно для распознавания конкретных движений или поз, таких как особые приемы или удары.

Преимущества: работа с объектами, которые можно описывать набором переменных. Логичность, простота, надежность, высокая скорость работы.

Недостатки: плохо отличает слишком похожие объекты. Иногда может неправильно определять класс объектов даже после тщательной калибровки модели.

4. Машинное обучение (Machine Learning): с помощью машинного обучения можно создать алгоритмы, которые "учатся" распознавать движения на основе большого количества данных. Это может включать в себя методы, такие как нейронные сети и глубокое обучение.

Преимущества:

- повышение эффективности и автоматизации;
- улучшенные возможности принятия решений; Способность обрабатывать большие объемы данных;
- потенциал экономии затрат.

Недостатки: Высокая стоимость внедрения, зависимость от качества данных, потенциальная необъективность, отсутствие прозрачности и потенциальная потеря рабочих мест.

2. Способы улучшения и оптимизации алгоритмов распознавания движения

Методы, которые могут быть использованы для улучшения производительности алгоритмов распознавания движения:

1. Фильтрация данных: фильтрация данных акселерометра может быть использована для улучшения точности и надежности алгоритмов распознавания движения. Это может включать в себя различные методы, такие как фильтрация Калмана, фильтрация Wiener или фильтрация с использованием среднего значения.

2. Использование машинного обучения: методы машинного обучения могут быть использованы для улучшения эффективности алгоритмов распознавания движения. Это может включать в себя обучение с учителем, обучение без учителя, обучение с подкреплением и глубокое обучение.

3. Оптимизация алгоритмов: это может включать в себя различные методы, такие как уменьшение сложности алгоритма, улучшение эффективности памяти и увеличение скорости выполнения.

4. Улучшение качества данных: качество входных данных может существенно повлиять на производительность алгоритмов распознавания движения. Это может включать в себя улучшение качества сбора данных, использование более точных датчиков или улучшение обработки данных.

5. Использование ансамблевых методов: ансамблевые методы, такие как бэггинг, бустинг или стекинг, могут быть использованы для улучшения производительности алгоритмов распознавания движения.

6. Использование дополнительной информации: информация из других источников или датчиков может быть использована для улучшения производительности алгоритмов распознавания движения. Это может включать в себя информацию о местоположении, ориентации, скорости или других параметрах.

Возможные подходы к оптимизации алгоритмов распознавания движения:

1. Улучшение качества данных: оптимизация может начаться с улучшения качества входных данных. Это может включать в себя более точное измерение, улучшенную обработку сигналов и более эффективное устранение шума.

2. Применение более эффективных алгоритмов: в некоторых случаях, можно улучшить производительность, применяя более эффективные алгоритмы или методы. Например, использование методов машинного обучения может улучшить точность и скорость распознавания движения.

3. Использование параллелизма: многие алгоритмы распознавания движения могут быть оптимизированы с помощью параллелизма, что позволяет обрабатывать данные быстрее.

4. Применение методов снижения размерности: методы снижения размерности, такие как анализ главных компонент (PCA) или t-SNE, могут быть использованы для уменьшения количества данных, которые необходимо обрабатывать, что может ускорить обработку и улучшить производительность.

5. Использование обучения с подкреплением: обучение с подкреплением может быть использовано для оптимизации алгоритмов распознавания движения, позволяя системе "обучаться" на основе предыдущих результатов и улучшать свою производительность со временем.

6. Оптимизация параметров: в некоторых случаях, производительность может быть улучшена путем оптимизации параметров алгоритма. Это может включать в себя настройку

пороговых значений, скоростей обучения, параметров регуляризации и других параметров.

3. Примеры применения улучшенных алгоритмов в спорте

Алгоритмы распознавания движений успешно применяются в различных видах спорта. Вот некоторые примеры:

1. Гимнастика: В гимнастике используются алгоритмы для анализа и оценки выполнения упражнений. Это помогает тренерам и спортсменам улучшить технику и эффективность выполнения упражнений.

2. Футбол: В футболе алгоритмы распознавания движений могут быть использованы для анализа и оценки движений игроков на поле. Это может помочь тренерам разрабатывать более эффективные стратегии и тактики.

3. Бег: В беге алгоритмы могут быть использованы для анализа и оптимизации техники бега. Это может помочь бегунам улучшить свою скорость и эффективность.

4. Танцы: В танцах алгоритмы могут быть использованы для анализа и оценки движений танцоров. Это может помочь хореографам создавать более сложные и эффективные композиции.

5. Тренировки: Алгоритмы могут быть использованы для анализа и оптимизации движений во время тренировок. Это может помочь спортсменам улучшить свою форму и предотвратить травмы.

Заключение

В ходе исследования были рассмотрены различные алгоритмы распознавания движения, применяемые в спорте и возможные способы их улучшения и оптимизации.

Был сделан вывод, что существующие алгоритмы, такие как оптическое потоковое распознавание и алгоритмы на основе глубокого обучения, уже играют значительную роль в спортивной отрасли. Однако есть много возможностей для дальнейшего улучшения и оптимизации этих алгоритмов.

Последние исследования и разработки в этой области обещают еще более точное и эффективное распознавание движения, что может привести к значительным улучшениям в тренировочных программах и спортивной производительности.

В заключение, алгоритмы распознавания движения являются важным инструментом в спорте, и их дальнейшее развитие и оптимизация будут иметь большое значение для будущего этой отрасли.

Список использованных источников

1. Преимущества и недостатки алгоритма KNN, оптимальное решение по принципу и параметрам – russianblogs.com– [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://russianblogs.com/article/37091283498/>
2. Алгоритмы поиска данных – top-technologies.ru– [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://top-technologies.ru/ru/article/view?id=24620>
3. Простой алгоритм распознавания движения – habr.com – [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://habr.com/ru/articles/268445/>

УДК 666.3/7

О.А. Сергиевич¹, Е.О. Богдан¹, Р.Ю. Попов¹, Т.В. Колонтаева²

¹Белорусский государственный технологический университет

²Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

КЕРАМИЧЕСКИЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИКАТОРОВ СПЕКАНИЯ

Аннотация. Синтезированы керамические материалы с низким температурным коэффициентом линейного расширения, представляющие интерес для изготовления высокотермостойких изделий. Установлено, что все исследованные оксиды-минерализаторы способствуют повышению степени спекания и прочностных характеристик материалов за счет образования твердых растворов с меньшей степенью анизотропии кристаллической решетки.

О.А. Sergievich¹, Е.О. Bogdan¹, R.Yu. Popov¹, T.V. Kolontaeva²

¹Belarusian State Technological University

²Belarusian National Technical University
Minsk, Belarus

CERAMIC HEAT-RESISTANT MATERIALS BASED ON THE $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ SYSTEM USING SINTERING MODIFIERS

Abstract. Ceramic materials with a low temperature coefficient of linear expansion have been synthesized, which are of interest for the manufacture of highly heat-resistant

products. It has been established that all the studied oxide-mineralizers contribute to an increase in the degree of sintering and strength characteristics of materials due to the formation of solid solutions with a lower degree of anisotropy of the crystal lattice.

При получении высокотермостойких керамических материалов, обладающих достаточной инертностью по отношению к обжигаемым деталям электронной техники, в частности пленочных конденсаторов, диэлектрическая основа которых состоит из титанатов металлов и их твердых растворов с другими соединениями, значительный интерес представляет тройная система $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, в которой тройные соединения не образуются, но имеются обширные области кристаллизации двойных кристаллических фаз: муллита и тиалита, сочетание которых является предпосылкой синтеза материалов с высокой термостойкостью и достаточной химической устойчивостью [1, 2].

Для синтеза термостойких материалов с требуемым комплексом свойств и сравнительно невысокой температурой спекания выбрана небольшая область исходных составов смесей в системе $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, лежащая вблизи пограничной линии, разделяющей поля кристаллизации муллита и тиалита (рис. 1).

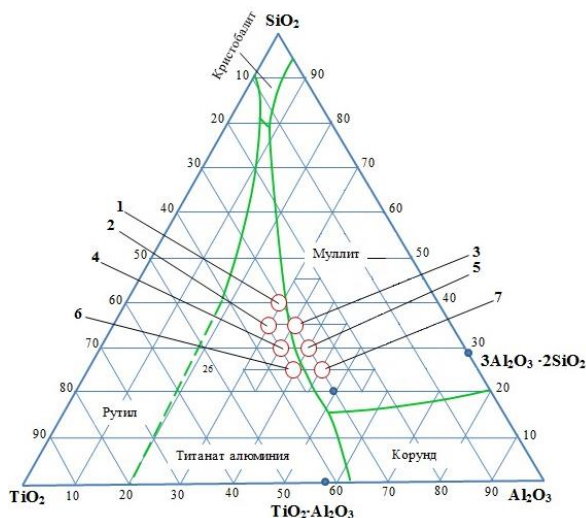


Рис. 1 - Диаграмма состояния $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ и составы смесей

Химический состав исходных смесей характеризовался следующим содержанием оксидов, мас. %: Al_2O_3 – 30–45; SiO_2 – 25–40; TiO_2 – 30–35.

В качестве исходных сырьевых компонентов использовался технический глинозем марки ГК-2 (ГОСТ 30998), глина огнеупорная Веселовского месторождения «Веско-Гранитик» (ТУ 14.2 00282049–003–2007), диоксид титана (ГОСТ 9808–84). Опытные образцы для исследования получали методом полусухого прессования из экспериментальных смесей, приготовленных совместным помолом

исходных компонентов в планетарной мельнице. Обжиг образцов производился в электрической печи при температурах 1350, 1400 и 1450 °С с выдержкой в течение 1 ч.

Были исследованы критериальные свойства опытных образцов, определяющие степень спекания материала: водопоглощение 6,8–19,0 %, кажущаяся плотность 1995–2507 кг/м³, открытая пористость 16,8–39,0 %.

Установлено, что образцы, составы которых лежат в области кристаллизации тиалита, спекаются несколько лучше, чем материалы, находящиеся в поле кристаллизации муллита. Эта разница наиболее заметна при температуре обжига 1350 °С и уменьшается при повышении ее до 1450 °С. Следует отметить повышение водопоглощения образцов при увеличении содержания Al₂O₃, как взамен SiO₂, так и TiO₂, что обусловлено высокой температурой его плавления. Значения ТКЛР образцов находятся в интервале (3,99–5,02)·10⁻⁶ К⁻¹ при температуре обжига 1350 °С с более высокими их показателями для материалов, относящихся к области кристаллизации тиалита. При температуре обжига 1400 °С и выше значения ТКЛР образцов резко уменьшаются до (1,16–3,29)·10⁻⁶ К⁻¹.

В материалах, обожженных при 1350 °С, основной кристаллической фазой является муллит, дополнительной – рутил и корунд, в небольших количествах образуется тиалит, о чем свидетельствуют малоинтенсивные дифракционные максимумы этой фазы. Увеличение температуры обжига до 1400 °С значительно изменяет фазовый состав образцов. Интенсивность дифракционных максимумов корунда и рутила резко уменьшается, так как при их взаимодействии образуется тиалит. Следует отметить, что полного взаимодействия между Al₂O₃ и TiO₂ не происходит, они присутствуют во всех синтезированных образцах даже после обжига при 1450 °С. Соотношение между основными фазами – муллитом и тиалитом зависит от положения точки исходного состава на диаграмме.

В результате проведенного исследования получены материалы с низким ТКЛР, которые представляют интерес для изготовления высокотермостойких изделий. Однако, данные материалы имеют высокую температуру спекания и свойства при довольно средних показателях механической прочности (36–58 МПа).

Поскольку повышение температуры обжига до 1450 °С не оказывает большого влияния на свойства материалов в данной области системы, для активизации процесса спекания можно применить химические методы с использованием минерализаторов, ускоряющих перенос вещества в твердой фазе [2].

В качестве объекта исследования выбран опытный образец со следующим оксидным составом: Al₂O₃–30 %, SiO₂–35 %, TiO₂– 35 %. На

основе литературных данных [2] минерализаторами выбраны оксиды ZrO_2 , SnO_2 , CeO_2 и MnO_2 с физико-химическими свойствами, приведенными в таблице 1, которые вводились в состав исходной массы от 2,5 до 10 % в виде оксидов марки «ХЧ». Образцы, синтезированные по аналогичной технологии, обжигались при температурах 1300, 1350, 1375 °С.

Таблица 1 - Кристаллохимические и физические характеристики оксидов

Оксид	Плотность, кг/м ³	Температура плавления, °С	Ионный радиус катиона, нм		Полиморфные формы
			по Гольдшмидту	по Полингу	
ZrO_2	5730	2680	0,087	0,08	Гексагональная, тетрагональная, кубическая
CeO_2	7300	Более 2600	0,102	0,101	Кубическая
SnO_2	6950	Разлагается при 1127	0,074	0,071	Тетрагональная
MnO_2	5026	Разлагается при 535	0,07	—	Ромбическая, гексагональная

Следует отметить, что степень спекания опытных образцов с введением модификаторов повышается при всех температурах обжига, но наиболее активно этот процесс протекает при температуре 1375 °С и содержании добавок такого типа 7,5 и 10 %. С повышением температуры обжига активизируются все механизмы переноса вещества.

Экспериментальные данные показывают, что наиболее эффективно повышает степень спекания муллито-тиалитовой керамики оксид олова. Водопоглощение опытных образцов при содержании SnO_2 7,5 и 10 % и температуре обжига 1350 °С составляет менее 1 %. При повышении температуры обжига до 1375 °С минимальное водопоглощение (0,2 %) характерно для образцов с 5 % SnO_2 . Минерализирующее действие SnO_2 проявляет даже при температуре обжига 1300 °С, что подтверждается снижением водопоглощения образцов с 12,6 (для исходного состава) до 4 % (при введении SnO_2 10 %). Введение CeO_2 в количестве 7,5–10 % позволяет снизить водопоглощение до 2 %. ZrO_2 имеет самую высокую температуру плавления, ионный радиус Zr^{4+} на 35 % выше, чем у Ti^{4+} , поэтому его минерализирующее действие проявляется в меньшей степени и только при более высокой температуре (1375 °С). ZrO_2 легко кристаллизуется в виде баделлита или циркона ($ZrSiO_4$). При введении MnO_2 до 5 % водопоглощение опытных образцов снижается, а при дальнейшем увеличении его количества (7,5–10 %) значительно повышается. Самые высокие показатели кажущейся плотности характерны для образцов, содержащих оксиды SnO_2 и CeO_2 , имеющих высокую плотность (6950 и 7650 кг/м³ соответственно).

После обжига при 1300 °С ТКЛР образцов находится в пределах $4,06–5,36 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ и мало зависит от вида и количества добавки. Установлено, что все исследованные оксиды-минерализаторы

способствуют некоторому увеличению показателей ТКЛР, что можно объяснить образованием твердых растворов с меньшей степенью анизотропии кристаллической решетки, чем у Al_2TiO_5 и выделением других кристаллических фаз с большим термическим расширением. Наиболее высокие значения ТКЛР характерны для образцов с марганецсодержащей кристаллической фазой.

Данные РФА свидетельствуют о том, что при введении добавок в количестве 2,5 и 5 % качественный фазовый состав изменяется незначительно, а затем наблюдается снижение интенсивности дифракционных максимумов одних фаз при увеличении интенсивности других. Анализ дифрактограмм опытных образцов исходного состава и с добавками RO_2 в количестве 7,5 %, прошедших обжиг при 1375 °С, показал, что меньшее влияние на фазовый состав образцов оказывают добавки SnO_2 и CeO_2 , которые вероятно замещают катион Ti^{4+} в структуре Al_2TiO_5 . Корундовая фаза в данных образцах является вспомогательной.

Более значительно изменяет фазовый состав образцов добавка оксида циркония. Основными фазами являются муллит и рутил, формируется новая кристаллическая составляющая циркон ($ZrSiO_4$). Al_2TiO_5 образуется в небольшом количестве, о чем свидетельствуют малоинтенсивные дифракционные максимумы этой фазы.

При введении в систему MnO_2 малорасширяющаяся анизотропная фаза титалита не формируется, рутил и корунд присутствуют в виде непрореагировавших основных фаз наряду с муллитом, интенсивность выделения которого при этом уменьшается. Дополнительными фазами является α -кварц и силикаты марганца ($MnO \cdot SiO_2$).

В результате исследований выбраны два оптимальных состава, модифицированных 5 % SnO_2 и 7,5 % CeO_2 , имеющие низкие значения водопоглощения и ТКЛР в пределах ($2,4-3,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$). Изготовленные методом полусухого прессования и обожженные при температуре 1370 ± 5 °С опытные образцы характеризовались показателями свойств, приведенными в таблице 2.

Таблица 2 - Свойства образцов оптимальных составов

Наименование свойства	Добавка		
	исходный	SnO_2	CeO_2
Водопоглощение, %	9,2	0,2	2,15
Кажущаяся плотность, $кг/м^3$	2640	3670	3360
Открытая пористость, %	24,3	0,73	7,22
Механическая прочность, МПа: при сжатии при изгибе	76,2	216,5	128,2
	29,1	75,8	41,6
Теплопроводность, Вт/(м·к)	2,36	3,02	2,69
ТКЛР, $\cdot 10^{-6} K^{-1}$	2,02	2,97	2,68
Термостойкость, циклы (800 °С–вода)	>70	>70	>70

Таким образом, разработанные материалы обладают высокими термическими характеристиками и могут быть использованы для работы в условиях резких температурных перепадов.

Список использованных источников

1. Диаграммы состояния силикатных систем. Тройные силикатные системы: справочник / ред. Н. А. Торопов [и др.]. – Л. : Наука, 1972. – 448 с.
2. Волочко, А. Т. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы / А. Т. Волочко, К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова. – Минск: Беларус. навука, 2013. – 385 с.

УДК 620.197.3:620.193:621.357.7

А.Д. Скобиола, В.Г. Матыс, А.В. Тарасевич
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ МОЛИБДАТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ НА ЦИНКЕ

Аннотация. Исследовано влияние содержания спирта и рН щелочного молибдатсодержащего раствора пассивации цинка на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий. Введение спирта повышает защитные свойства покрытий, а изменение рН раствора в диапазоне 10–12 не влияет на защитные свойства.

A.D. Skobiola, V.G. Matys, A.V. Tarasevich
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

ELECTROCHEMICAL INDICATORS OF PROTECTIVE PROPERTIES OF CONVERSION COATINGS PREPARED FROM ALKALINE MOLYBDATE-CONTAINING SOLUTIONS ON ZINC

Abstract. The effect of alcohol content and pH of an alkaline molybdate-containing zinc passivation solution on the protective properties of the resulting conversion coatings was investigated. The introduction of alcohol increases the

protective properties of the coatings, and changing the pH of the solution in the range of 10–12 does not affect the protective properties.

Цель работы – разработка экологически безопасных, не содержащих соединений хрома растворов для пассивации гальванически оцинкованной стали. Вследствие высокой экологической опасности хроматов возросла актуальность разработки бесхроматных процессов пассивации цинковых покрытий, не уступающих по характеристикам процессам хроматирования.

Конверсионные покрытия, полученные на цинке из щелочных молибдатсодержащих растворов с добавлением кремнийорганических соединений [1], могут быть альтернативой хроматным покрытиям. В состав растворов для формирования защитных конверсионных покрытий кроме молибдатов вводят также фосфаты [2] или силикаты [3], образующие нерастворимые соединения с цинком, что в итоге позволяет получать более толстые конверсионные покрытия. Ранее [4] было изучено влияние условий пассивации (температуры и длительности) на защитные свойства получаемых покрытий из щелочных растворов, содержащих молибдат, фосфат, силикат натрия и тетраэтоксисилан (ТЭОС). ТЭОС в пассивирующем растворе находился в виде эмульсии вследствие плохой растворимости в воде. Для повышения растворимости в состав раствора было предложено ввести амиловый спирт ($C_5H_{11}OH$). В данной работе изучено влияние содержания амилового спирта и pH раствора на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий на гальванически оцинкованной стали.

Гальванические цинковые покрытия осаждали на образцы стали ст3 из слабокислого аммиачного электролита цинкования с блескообразующими добавками Chemeta AC-45 при плотности тока $1,5 \text{ A/дм}^2$ в течение 15 мин (толщина покрытия – 6 мкм). Пассивацию оцинкованных образцов проводили при комнатной температуре (примерно 20°C). Длительность пассивации составляла 60 с. Базовый состав раствора пассивации: 60 г/л $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ + 90 г/л $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ + 50 г/л $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ + 20 мл/л ТЭОС.

Влияние pH раствора пассивации и добавок амилового спирта на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий изучено с помощью полного факторного эксперимента (ПФЭ) 2^2 . Исследуемые факторы и уровни их варьирования представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Варьируемые факторы и их уровни в ПФЭ 2²

Варьируемый фактор	Уровни факторов	
	Нижний (-1)	Верхний (+1)
Водородный показатель, рН (x_1)	10	12
Содержание $C_5H_{12}O$, $C_{спирт}$, мл/л (x_2)	0	20

Защитные свойства покрытий определялись электрохимическим методом поляризационных кривых. Поляризационные кривые снимались в 3% растворе NaCl с помощью потенциостата IPC-Pro MF с использованием программного обеспечения IPC2000. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлорид-серебряный электрод (хсэ), а вспомогательного – платиновый. Для оценки воспроизводимости определения показателей коррозии проводилось по 4 параллельных опыта. Перед снятием поляризационной кривой образцы выдерживались 600 секунд в растворе и регистрировалась зависимость потенциала разомкнутой цепи ($E_{р.ц.}$) от времени. Затем снималась поляризационная кривая со скоростью развертки 1 мВ/с от потенциала -1400 мВ (хсэ) в анодном направлении до достижения анодной плотности тока $\sim 0,1$ mA/cm^2 .

Из поляризационных кривых определялись токи ($i_{кор}$) и потенциалы ($E_{кор}$) коррозии (рис. 1). На анодных участках поляризационных кривых часто наблюдалось резкое возрастание тока при достижении некоторого потенциала, что можно связать с явлением пробоя пассивной пленки, наблюдаемым для алюминия и титана. Величина потенциала пробоя ($E_{пробоя}$) также может служить показателем коррозионной стойкости покрытия.

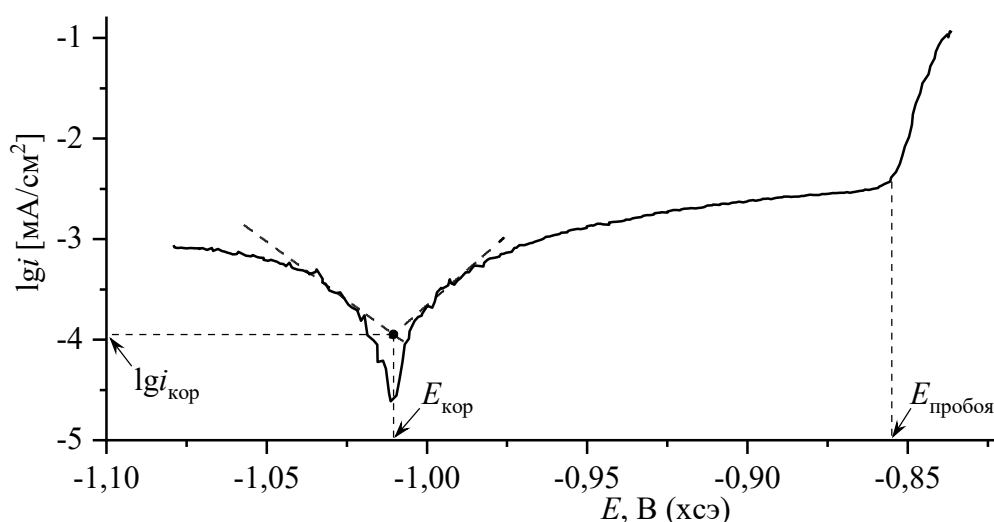


Рис. 1 – Пример поляризационной кривой в координатах $lg i - E$

В таблице 2 представлен план ПФЭ 2² и результаты определения показателей защитной способности покрытий: логарифм плотности тока коррозии $lgi_{кор}$, потенциал коррозии $E_{кор}$, потенциал пробоя $E_{пробоя}$ и среднее за 600 с значение потенциал разомкнутой цепи перед снятием поляризационной кривой $E_{рц}$.

Таблица 2 – Обработка данных поляризационных кривых

№ опыта	x_1 (pH)	x_2 ($C_{спирт}$)	$lgi_{кор}$ (mA/cm^2)	$E_{кор}$, мВ	$E_{пробоя}$, мВ	$E_{рц}$, мВ
1	+1 (12)	-1 (0)	-3,46	-1012	-988	-946
2	-1 (10)	-1 (0)	-3,65	-989	-974	-936
3	+1 (12)	+1 (20)	-3,82	-1043	-867	-914
4	-1 (10)	+1 (20)	-3,25	-1136	-905	-934

Для найденных показателей коррозии были построены линейные модели вида:

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2.$$

Коэффициенты a_1 и a_2 (табл. 3) указывают на силу влияния факторов на показатели коррозии. В таблице 2 представлены средние значения показателей коррозии. Для каждого опыта в таблице 2 проводилось по 4 параллельных опыта. Разброс результатов параллельных опытов был достаточно большим, поэтому коэффициенты a_1 и a_2 во многих случаях оказались незначимы, т. е. их величина находится в пределах случайной погрешности. Для определения значимости коэффициентов использовались критерии значимости Стьюдента t (таблица 3), рассчитываемые на основе выборочных дисперсии показателей коррозии в параллельных опытах. Критическое значение критерия значимости, соответствующее доверительной вероятности 90% составляет 1,782. В таблице 3 представлены также допустимые уровни значимости для коэффициентов, которые оценивают вероятность значимости коэффициента или вероятность того, что данный фактор оказывает влияние на показатель коррозии.

Таблица 3 – Коэффициенты линейной модели и критерии значимости для исследованных факторов

Показатели коррозии	Факторы					
	x_1 (pH)			x_2 ($C_{спирт}$)		
	a_1	t_1	$\alpha_{доп}$	a_2	t_2	$\alpha_{доп}$
$lgi_{кор}$	-0,094	0,284	0,78	$9,9 \cdot 10^{-4}$	0,024	0,98
$E_{кор}$	17,5	0,257	0,80	-5,49	0,654	0,53
$E_{пробоя}$	6,00	0,399	0,70	5,86	3,161	0,008
$E_{рц}$	2,50	0,330	0,75	1,05	1,121	0,28

Как видно из таблицы 3 значимость коэффициента a_1 , указывающего на силу влияния рН раствора пассивации на показатели коррозии очень низкая. Допустимый уровень значимости не менее 0,7, что соответствует максимальной доверительной вероятности в 30 % значимости данного фактора.

Значимость коэффициента a_2 , характеризующего силу влияния содержания спирта на показатели коррозии, оказалась очень высокой для $E_{\text{пробоя}}$ (доверительная вероятность более 99 %) и достаточно большой для $E_{\text{рц}}$ (доверительная вероятность 78 %). Для показателей $I_{\text{gi}_{\text{кор}}}$ и $E_{\text{кор}}$ значимость этого коэффициента низкая, что может быть связано с несоответствием этих показателей процессу коррозии цинка. Возможно, определяемые токи и потенциалы коррозии связаны с редокс-процессами в покрытии с участием соединений молибдена разной степени окисления.

Таким образом, установлено, что рН раствора в диапазоне 10–12 не оказывает значимого влияния на защитные свойства формируемых конверсионных покрытий, а введение спирта в раствор приводит к возрастанию защитных свойств. В качестве показателей защитной способности покрытий лучше использовать $E_{\text{пробоя}}$ и $E_{\text{рц}}$. Токи и потенциалы коррозии, определяемые из поляризационных кривых традиционным методом (рис. 1), для данных покрытий нельзя использовать в качестве показателей защитной способности.

Список использованных источников

1. Song Y.K., Mansfeld F. Corros Sci. 2006. Vol. 48, № 1. P. 154–164.
2. Fachikov L., Ivanova D. Appl Surf Sci, 2012. Vol. 258, № 24. P. 10160–10167.
3. Hamlaoui Y., Tifouti L., Pedraza F. Corros Sci. 2009. Vol. 51, № 10. P. 2455–2462.
4. Тарасевич А.В. и др. Химическая технология и техника: Материалы 87-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 31 января – 17 февраля 2023 года / ред. Войтов И.В. Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2023. С. 229–232.

УДК 681.518.5

**С.И. Скрипниченко¹, С. М. Нехамин¹,
С.А.К. Диане², Е.А. Лесив², Е.Г. Орловский³**

¹НИУ «МЭИ»

²Институт проблем управления им. В.А. Трапезникова РАН

³НПФ Комтерм»

Москва, Россия

ПРИМЕНЕНИЕ НЕЙРОСЕТЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ СЕГМЕНТАЦИИ ИЗОБРАЖЕНИЙ В ЗАДАЧЕ МОНИТОРИНГА СОСТОЯНИЯ ДУГОВЫХ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ

***Аннотация.** В докладе представлены цели и задачи применения алгоритмов сегментации изображений для мониторинга состояния дуговых сталеплавильных печей. Показано, что применение сверточно-разверточной нейронной сети U-Net позволяет с достаточной степенью точности локализовать положение источника огня на видеокадре. Для настройки нейронной сети применен метод автоматической генерации синтетических обучающих множеств. Использование нейросетевых технологий анализа видеоизображений открывает возможности для оптимизации процесса производства и снижения затрат для заводов. Макропоказатели, выявляемые по результатам анализа видеоинформации, могут быть использованы для решения ряда дополнительных задач по контролю технологических процессов на предприятии.*

**S.I. Skripnichenko¹, S.M. Nekhamin¹, S.A.K. Diane²,
E.A. Lesiv² E.G. Orlovskiy³**

¹National Research University “MPEI”

²Institute of Control Problems V.A. Trapeznikov of RAS

³RPC Komterm LLC

Moscow, Russia

APPLICATION OF NEURAL IMAGE SEGMENTATION TECHNOLOGIES IN THE TASK OF MONITORING THE STATE OF ARC STEELMAKING FURNACES

***Abstract.** The report presents the goals and objectives of using image segmentation algorithms to monitor the condition of arc steelmaking furnaces. It is shown that the use of the convolutional-unwrapping neural network U-Net makes it possible to localize the position of the fire source on the video frame with a sufficient degree of accuracy. To configure the neural network, the method of automatic generation of synthetic training sets was applied. The use of neural network technologies for video image analysis opens up opportunities for optimizing the production process and reducing costs for factories. Macro indicators identified by the results of the analysis of video information can be used to solve a number of additional tasks for the control of technological processes at the plant.*

Металлургическая промышленность является одной из ключевых отраслей российской экономики. Так, в частности, доля производимой стали исчисляется десятками миллионов тонн в год.

Неотъемлемым этапом черной металлургии является выплавка стали в электродуговых сталеплавильных печах (ДСП). Вслед за общим развитием технического уровня возрастает актуальность автоматизации данной задачи – не только за счет комплекса внутренних датчиков, но и за счет расположенных вовне тепловизоров, камер видимого и инфракрасного диапазона.

В качестве технологии анализа изображений, получаемых с камер наблюдения видимого диапазона, целесообразно применять как классические методы анализа изображений в цветовом пространстве HSV [1], так и нейросетевые методы сегментации в цветовом пространстве RGB [2].

Применение систем технического зрения для мониторинга состояния ДСП открывает возможности для достижения ряда целей, таких как:

1. повышение информационной обеспеченности систем, отвечающих за поддержку принятия решений;
2. повышение энергоэффективности сталеплавильного предприятия в целом.

Достижение данных целей предполагает решение совокупности научно-технических задач:

1. разработка программно-алгоритмического обеспечения для сегментации огня и дыма на видеоизображении с применением классических методов;
2. выбор архитектуры нейронной сети и разработка программного обеспечения для нейросетевой сегментации огня и дыма на видеоизображении;
3. разработка программно-алгоритмического обеспечения для автоматической генерации и аугментации обучающих множеств в задаче настройки сегментирующей нейронной сети;
4. разработка программного обеспечения для обучения и расчета нейронной сети;
5. разработка программно-алгоритмического обеспечения для расчета макропоказателей по результатам анализа видеок кадров и видеофрагментов, получаемых с камер наблюдения;
6. тестирование созданного программно-алгоритмического комплекса на реальном объекте.

На начальном этапе реализации проекта был использован упрощенный подход к сегментации на основе технологии нейросетевой детекции в сочетании с методом оконного сканирования. На рис. 1 представлен результат сегментации видеокadra, снятого на производстве вблизи дуговой плавильной печи.



Рис. 1 - Нейросетевая сегментация видеокadra методом скользящего окна с индикацией цветом

Подобный способ определения участков загрязнения достаточно прост в реализации, вычислительно эффективен, однако не обладает высокой точностью, поскольку масштаб рассмотрения визуальных признаков в каждой точке детекции ограничен размерами окна.

Альтернативный подход к сегментации изображений связан с решением задачи аннотирования групп пикселей, относящихся к тем или иным классам. Входными данными является растровое изображение, а выходом – маска, содержащая требуемую область расположения фигуры.

Наиболее распространенным на сегодняшний день инструментом сегментации являются нейронные сети сверточно-разверточного типа. Одной из нейросетевых архитектур такого типа является U-Net [3].

Одной из сложностей, возникающей в процессе обучения нейронных сетей, является составление сбалансированной обучающей выборки [4]. Наряду с эталонными масками сегментации, подготовленными экспертом, целесообразно часть обучающих примеров формировать автоматически. Подобного рода синтетические обучающие изображения формируются из текстур фона и фрагментов целевых объектов путем случайного их наложения на растр.

Так, на рис. 2 слева направо представлены входное синтетическое изображение, сгенерированная одновременно с ним целевая маска сегментации и рассчитанный нейронной сетью U-Net растр, достаточно хорошо соответствующий целевой маске.

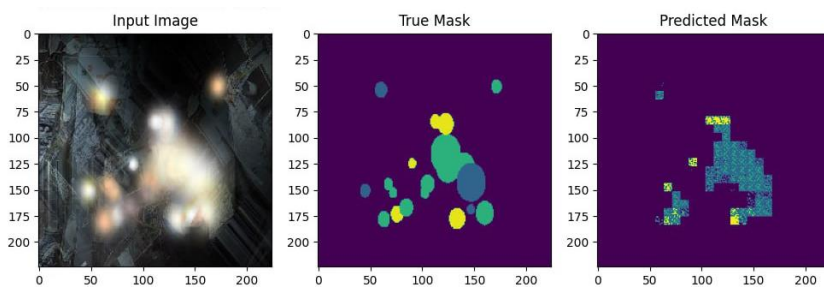
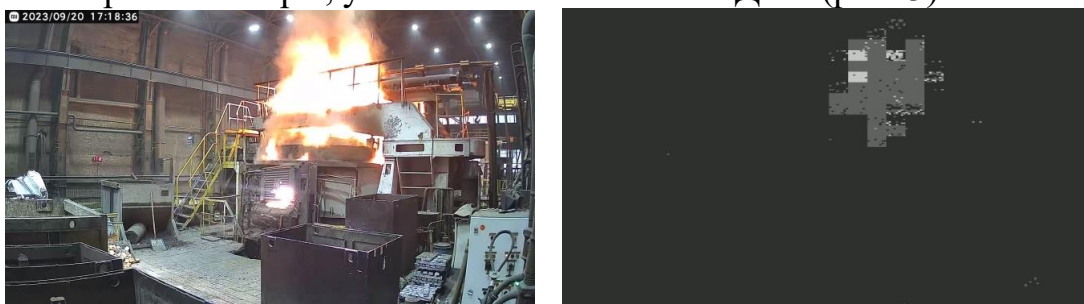


Рис. 2 - Пример сегментации изображения с использованием нейронной сети U-net

Нейронная сеть обучалась 20 эпох на выборке из 1000 изображений с разрешением 224*224 пикселя. На выходе сети формировалась карта признаков по 4 классам: фон, огонь, дым, лампа.

Нейросетевой анализ видеозаписи позволил определить приблизительные размеры и положение источника огневых выбросов в поле зрения камеры, установленной вблизи ЭДСП (рис. 3).



а)

б)

Рис. 3 - Сегментация огня на видеокadre с камеры наблюдения с применением сверточной нейронной сети U-Net: а) исходный видеокadre; б) результат сегментации видеокadre

Таким образом, очевидна актуальность проблематики мониторинга состояния сталеплавильных печей и применимость нейросетевой сегментации для решения подобных задач.

Ожидаемыми эффектами от применения данной технологии являются сокращение энергопотерь от неконтролируемого излучения ЭДСП, снижение затрат электроэнергии и, как следствие, – повышение экономической эффективности металлургических предприятий.

Список используемых источников

1. D. Burdescu, M. Brezovan, E. Ganea, L. Stanescu. A New Method for Segmentation of Images Represented in a HSV Color Space. In Proc. of ACIVS 2009. 2009. Pp. 606-617.

2. Ю.А. Рогова, Программно-аппаратный комплекс раннего оповещения о пожаре на основе дистанционного наблюдения и интеллектуального нейросетевого распознавания // Инженерно-строительный вестник Прикаспия. №2 (40). 2022. С. 165-170
3. O. Ronneberger, P. Fischer, T. Brox. U-net: convolutional networks for biomedical image segmentation // Medical Image Computing and Computer-Assisted Intervention – MICCAI. 2015. Pp. 234–241.
4. С.А.К. Диане, Е.А. Лесив, Методология автоматического синтеза обучающих множеств в задачах нейросетевого управления автономными роботами // Управление развитием крупномасштабных систем (MLSD'2019): материалы XII междунар. конфер, 1–3 окт. 2019 г., Москва / под общ. ред. С.Н. Васильева, А.Д. Цвиркуна. –
5. М.: ИПУ РАН, 2019., С. 369 - 372

УДК 666.682:666.683

И.М. Терещенко, А.П. Кравчук

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

**ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕЦИКЛИНГА
КРЕМНЕГЕЛЯ – ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА ПРОИЗВОДСТВА
ФТОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ**

Аннотация. Показана возможность создания высокоэффективных технологий получения технических продуктов: жидкого стекла, пеностекла и белой сажи на основе активированного кремнегеля

I.M. Tereshchenko, A.P. Kravchuk
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

**EFFICIENT RECYCLING TECHNOLOGIES FOR THE
SILICA GEL – BY-PRODUCT OF THE ALUMINUM FLUORIDE
PRODUCTION**

Abstract. The possibility of creating highly efficient technologies of technical products has been shown: liquid glass, foam glass and white soot based on activated silica gel

Кремнегель (далее – КГ) представляет собой побочный продукт производства минеральных удобрений и фтористых солей, выпадающий в осадок и отделяющийся от маточных растворов фильтрованием. Это дисперсная система, содержащая до 90 % аморфного SiO_2 , наряду с примесями алюминия и фтора и, при влажности 65–75 %, сохраняющая порошкообразное состояние, обладает высоким уровнем сорбционных свойств. Сочетание высокого содержания аморфного кремнезема в совокупности с его дисперсностью делает КГ перспективным сырьем для производства растворимых и нерастворимых силикатов, а также пеностекла и белой сажи на их основе. Однако эффективной промышленной технологии переработки КГ до недавнего времени создать не удавалось вследствие чего получаемый продукт в основном направляется в отвалы. Открытое складирование КГ наносит огромный ущерб окружающей среде в результате повышения содержания ионов Al^{3+} и F^- в почве, грунтовых водах и естественных водоемах. Употребление воды с избыточным содержанием упомянутых ионов приводит к нарушению метаболизма в живых организмах, вследствие чего необходимо снижать объем отвальных отходов, который превышает 500 тыс. тонн/год для стран СНГ [1]. В связи с этим промышленная переработка кремнегеля является перспективной и востребованной, хотя и не простой задачей. Анализ данных литературы [2, 3] и промышленной практики позволяет выделить основные факторы, обуславливающие громоздкость и неэффективность предложенных способов использования КГ в промышленности:

- высокое содержание воды (до 75 %). Термическое обезвоживание КГ требует больших затрат энергии (~850 кВт·ч/т), что отрицательно сказывается на экономической эффективности технологий на его основе;

- сохранение порошкообразного состояния при указанной влажности, в таком состоянии КГ химически пассивен и не реагирует, например, даже со щелочами;

- негативное влияние примесей в КГ (соединений F^- и Al^{3+}) на синтез продуктов. При этом в большинстве публикаций именно последнее обстоятельство выдвигается в качестве основной причины химической пассивности кремнезема – основного компонента КГ (89–90%).

В ходе исследований, проводимых в БГТУ установлено, что аналогичная проблема (пассивность кремнезема) имеет место при использовании природного кремнеземистого сырья – диатомитов в технологиях прямого растворения породы в щелочах. При этом, например, реакция между SiO_2 и NaOH практически не протекает при использовании кремнеземсодержащего сырья с карьерной влажностью более 35 %. После его сушки проблема исчезает, несмотря на большее содержание примесных компонентов в диатомите в сравнении с КГ.

Проведенные эксперименты с высушенным до 20% влаги кремнегелем показали, что для низкомолекулярных композиций ($M \leq 3,7$) достигается полное растворение кремнегеля в NaOH в течение 25 мин при температуре 80 °С и атмосферном давлении. Таким образом, примеси КГ, конечно, влияют на синтез щелочных силикатов, однако гораздо большее влияние оказывает мицеллярное строение водных дисперсий кремнезема, к которым безусловно, относится кремнегель. Мицеллярная структура, значительная толщина водных оболочек, высокая степень агрегации частиц кремнезема и есть основная причина химической пассивности как кремнегеля, так и природного кремнеземсодержащего сырья. Второй важный вывод – исходное кремнеземсодержащее сырье, включая КГ, следует предварительно активировать, но не термическим либо химическим способами, которые приводят к затратным и громоздким технологиям, а использовать процессы, не требующие значительных затрат энергии.

Как известно, в основе физических способов активации веществ, например, ультразвуковой обработки, лежит диспергация структурных составляющих и увеличение количества контактов между отдельными фазами.

При достаточной мощности ультразвуковых полей в дисперсных системах протекают изменения в жидкой среде, происходящие вследствие схлопывания и пульсирования кавитационных полостей, которые определяются совокупностью механических, тепловых, химических и электрических эффектов. В начальный период озвучивания ударное воздействие ультразвуковой волны, интенсивные колебания частиц и столкновения их друг с другом вызывают кавитационный разрыв связей между дисперсной фазой и дисперсионной средой и образование более совершенных гидратных оболочек. Одновременно происходит диспергирование частиц. Ультразвуковые колебания в процессе диспергирования частиц до определенной величины создают значительное увеличение свободной поверхностной энергии, более чем в 10 раз, при этом возросшие силы молекулярного действия препятствуют дальнейшему разрушению

материала. Далее диспергирование замедляется и образуется коагуляционная структура, устойчивая во времени.

Описанные выше процессы имеют место при ультразвуковом воздействии мощностью 100 Вт и частотой 26 кГц на влажный кремнегель. В ходе проведенных экспериментов выявлено следующее:

- исходный кремнегель с влажностью более 65 % быстро разжижается при затратах энергии 23–25 кВт·ч/т;

- переход КГ в текучее состояние с вязкостью 12–14 с по Энглеру осуществляется за счет перевода части (около 35 %) связанной воды в свободную. При этом суспензия остается стабильной во времени;

- происходит диспергация частиц SiO₂ и разрушение мицелл;

- резко возрастает химическая активность кремнезема (полное растворение в NaOH в течение 20–25 мин при температуре 80 °С). Примеси F⁻ и Al³⁺ при этом связываются в нерастворимые соединения.

Ниже приведены данные по изменению гранулометрического состава кремнегеля с влажностью 72 % после ультразвукового облучения в течение 10 мин (таблица 1.).

Как видно из приведенных данных, при 10 минутном ультразвуковом воздействии достигается содержание частиц размером менее 10 мкм более 60 %, что обеспечивает высокую реакционную способность кремнезема. Увеличение продолжительности ультразвукового воздействия до 15 минут практически не приводит к увеличению содержания мелких частиц.

Таблица 1- Распределение частиц по фракциям

Кремнегель	Объемное содержание, %						
	<2,0 мкм	2,0–5,0 мкм	5,0–10,0 мкм	10,0– 30,0	30,0– 60,0	60,0– 100,0	>100,0
исходный	1,8027	4,53	5,98	14,71	25,29	31,11	16,57
Обработанный УЗ (10 мин)	13,831	27,94	20,62	35,52	2,12	–	–

Применение ультразвуковой активации кремнегеля позволяет повысить реакционную способность кремнезема за счет снижения размера частиц, образования свежих поверхностей, разрыва водородных и силанольных связей и, как следствие, отделение свободной влаги. Результат, близкий к полученному в ходе ультразвуковой обработки КГ, был достигнут также при его механической активации. Эти факты позволили перейти к разработке промышленных вариантов эффективных одностадийных технологий производства многотоннажных продуктов на основе КГ, а именно растворимых силикатов щелочных металлов с силикатным модулем

1,5–3,7, а также осажденного нанодисперсного кремнезема (белая сажа).

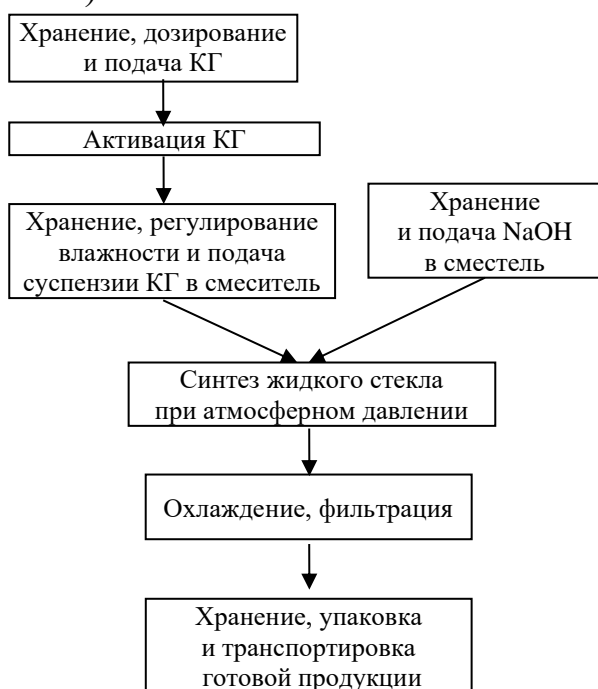


Рис. 3 - Функциональная блок-схема получения жидкого стекла на основе активированного кремнегеля

На рис. 3 приведена функциональная блок-схема получения жидкого стекла на основе КГ одностадийным безавтоклавным способом. При этом для получения щелочесиликатных растворов с силикатным модулем 1,5–3,7 предусматривается прямое растворение кремнезема едким натром при атмосферном давлении и температуре менее 100°C. Используется влажный кремнегель без подсушивания (влажность 65–70 %). Отделяемая в ходе активации вода является средой, в которой осуществляется синтез – щелочной компонент вводится в реактор в сухом состоянии, что упрощает технологический процесс.

Предложенная технология выгодно отличается от традиционной двухстадийной (дуплекс-способ), характеризующейся высокой энергоемкостью (250–350 кг. усл. топлива/т), использованием сложного технологического оборудования, наличием выбросов в атмосферу оксидов серы, углерода, оксидов азота и шламовых отходов.

Проведенные экономические расчеты показывают, что цеховая себестоимость жидкого стекла, получаемого по предложенной технологии, составляет 162,6 руб./т против 350 руб./т жидкого стекла, получаемого Домановским ПТК.

Кроме того, на основе активированного кремнегеля возможно получение силикатов щелочных металлов с модулем более 4 – граничного значения между растворимыми и нерастворимыми силикатами (полисиликатами). Получены натриевые силикаты с модулем до 7,3, которые вспениваются при температурах 300–450 °С, что позволяет их использовать для получения водостойких гранулированных материалов с плотностью ниже 200 кг/м³.

Таким образом, разработаны промышленные варианты

технологий получения как растворимых (силикатный модуль $M = 1,5-3,7$), так и нерастворимых ($M = 4,2-7,3$) щелочных силикатов на основе активированного кремнегеля. Активация кремнегеля позволяет регулировать водный баланс процессов синтеза щелочных силикатов, полностью устраняя основные проблемы, препятствующие его использованию в многотоннажных производствах, что создает предпосылки для получения важных в техническом отношении продуктов: жидкого стекла, вспененных гранулированных теплоизоляционных материалов и белой сажи по энергоэффективным, одностадийным, с замкнутым циклом, экологически чистым технологиям.

Список использованных источников

1. Донских В.И. Влияние фтора и его соединений на здоровье населения // Бюллетень ЕСНЦ СО РАМН. – №13, 2013. – Ч.2. – С. 179–185.
2. Мурашкевич А. Н., Жарский И. М. Кремнийсодержащие продукты комплексной переработки фосфатного сырья. Минск: БГТУ, 2002. – 386 с.
3. Мамченков Е.А. [и др.]. Физико-химические характеристики диоксида кремния – побочного продукта производства фторида алюминия // Вести КГУ им. А.И. Некрасова. – №6, 2013. – С. 17–20.

УДК 681.5:519.217

И.А. Третьяков

Донецкий государственный университет
Донецк

ВАРИАЦИИ СКРЫТЫХ МАРКОВСКИХ МОДЕЛЕЙ В АСНИ ОБРАБОТКИ РЕЧЕВЫХ СИГНАЛОВ

Аннотация. В работе рассмотрены вариации скрытых марковских моделей (СММ) с нулевыми переходами и связанными параметрами, а также обоснована целесообразность и эффективность их применения в автоматизированных системах научных исследований (АСНИ) обработки речевых сигналов.

VARIATIONS OF HIDDEN MARKOV MODELS IN ASRS SPEECH SIGNAL PROCESSING

Abstract. The paper considers variations of hidden Markov models (HMM) with zero transitions and associated parameters, and also substantiates the expediency and effectiveness of their use in automated systems of scientific research (ASRS) processing of speech signals.

При проведении различного рода научных исследований существует постоянная потребность в анализе и обработке больших массивов данных для извлечения наиболее ценной информации. В такой роли скрытые марковские модели (СММ) являются незаменимым инструментом для моделирования и прогнозирования различных процессов. СММ представляют собой статистическую модель, основанную на теории марковских процессов, и широко применяются в автоматизированных системах научных исследований (АСНИ).

В работе [1] рассматривались СММ, в которых наблюдения связаны с состояниями модели. Аналогичным образом рассмотрим СММ, у которых наблюдения соответствуют смене состояний (переходам из одного состояния в другое). Именно такой тип использовался в системах идентификации в работах [2, 3]. В таких СММ допускаются возникновения переходов, которые не сопровождаются наблюдениями, т. е. переходы из одного состояния в другое происходят без генерации наблюдаемого сигнала. Такие переходы называются нулевыми и обозначаются штриховыми линиями и символом ϕ , который означает отсутствие наблюдения.

На рис. 1-3 приведены примеры СММ, применяемые при обработке речевых сигналов, которые обосновывают эффективное применение нулевых переходов. На рис. 1 представлена лево-правая СММ с большим числом состояний, в которой допускается отсутствие переходов между любыми парами состояний. Это обеспечивает генерацию последовательности наблюдений, состоящей из одного наблюдения, а также позволяет наблюдать путь, начинающийся в состоянии 1 и заканчивающийся в состоянии N.

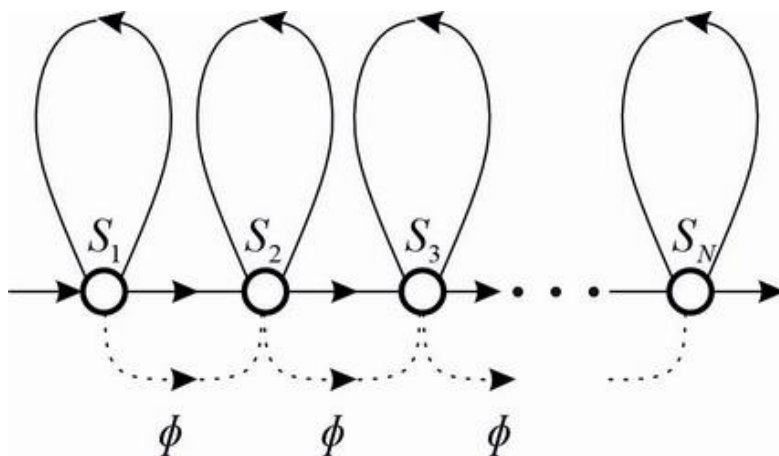


Рис. 1 - Лево-правая СММ

На рис. 2 показано представление слова с помощью моделей лингвистических единиц [4], объединенных в сеть с конечным числом состояний. Для такой модели нулевой переход позволяет эффективно и компактно представлять различные варианты произнесения слов. Например, слов, у которых при произношении пропускаются некоторые звуки (солнце, праздник, грустный, чувство и т.д.).

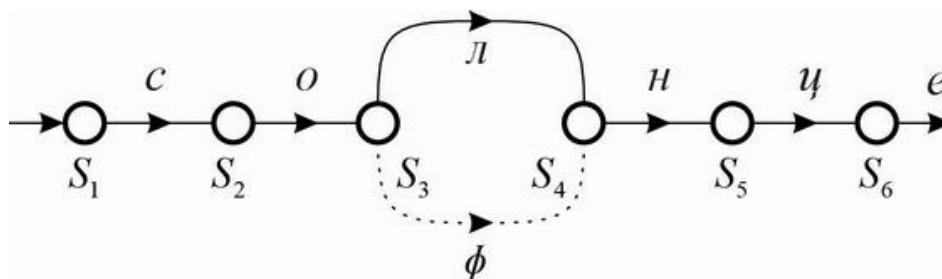


Рис. 2 - СММ с конечным числом состояний

На рис. 3 показана СММ с конечным числом состояний, обосновывающая применение нулевого перехода для генерации сколь угодно длинных последовательностей с помощью достаточно простой по структуре сети. Здесь нулевой переход позволяет генерировать произвольные последовательности букв какой угодно длины посредством возвращения модели в первичное состояние после генерации очередной буквы.

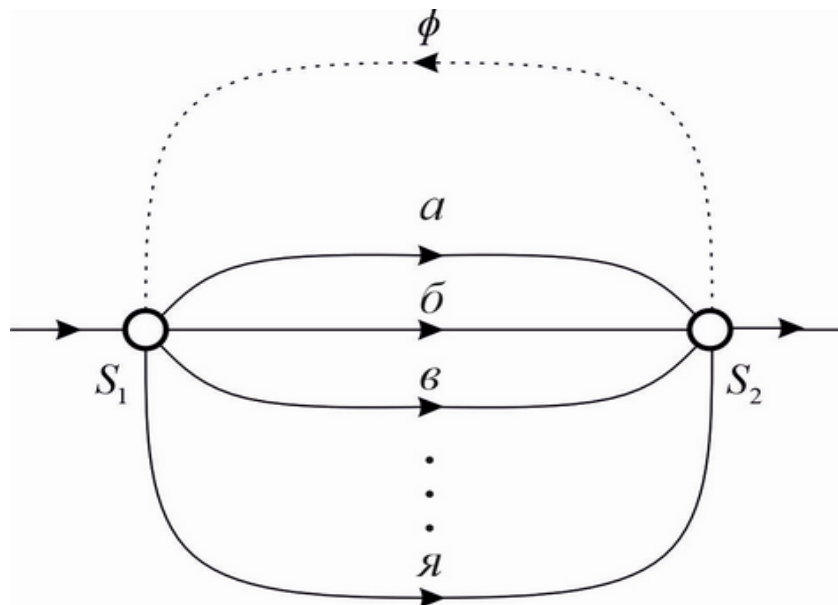


Рис. 3 - Лингвистическая СММ с конечным числом состояний

К появлению еще одной вариации СММ приводит использование концепции связывания (эквивалентности) ее параметров [5]. Основная идея такой СММ заключается в установлении меры подобия (эквивалентности) между параметрами СММ в различных состояниях. Такой подход позволяет сократить количество независимых параметров СММ и упростить процедуру оценки их значений.

Связывание параметров целесообразно применять, когда два или более состояния СММ имеют одинаковую плотность наблюдений, а также, при недостаточном объеме обучающих данных для надежной оценки количества параметров СММ. Применение такой процедуры позволяет понизить размерность модели и тем самым упростить дальнейшую процедуру оценки. Такие случаи возникают, как раз таки, при исследовании и описании речевых сигналов.

Таким образом, в работе рассмотрены вариации скрытых марковских моделей с нулевыми переходами и связанными параметрами, а также обоснована целесообразность и эффективность их применения в автоматизированных системах научных исследований обработки речевых сигналов.

Список использованных источников

1. Третьяков, И. А. Обоснование применения скрытых марковских моделей с функцией плотности распределения наблюдений в АСНИ / И. А. Третьяков // Вестник Донецкого национального университета. Серия Г: Технические науки. – 2023. – № 2. – С. 16-21. – EDN DOIFMY.

2. Нифонтов, С. В. Применение скрытых марковских моделей в текстонезависимых системах идентификации пользователей по голосу / С. В. Нифонтов, Ю. С. Белов // Электронный журнал: наука, техника и образование. – 2016. – № 2(6). – С. 116-124. – EDN WPNCVL.

3. Третьяков, И. А. Реализация и тестирование автоматизированной системы текстонезависимой идентификации диктора / И. А. Третьяков, Е. Н. Кожекина // Импортзамещение, научно-техническая и экономическая безопасность: сб. ст. V Междунар. науч.-техн. конф. «Минские научные чтения-2022» в 3 т. (Минск, 07–09 декабря 2022 г.). – Т. 2. – Минск: БГТУ, 2022. – С. 338-342. – EDN ENMOZX.

4. Третьяков, И. А. Исследование алгоритмов лингвистического описания участков экспериментальных кривых / И. А. Третьяков // Вестник Донецкого национального университета. Серия Г: Технические науки. – 2019. – № 3. – С. 26-30. – EDN XWVUAZ.

5. Третьяков, И. А. Выбор критерия подобия скрытых марковских моделей в АСНИ / И. А. Третьяков // Донецкие чтения 2023: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности: Материалы VIII Международной научной конференции (Донецк, 25–27 октября 2023 г.). – Том 2: Физические, технические и компьютерные науки / под общей редакцией проф. С.В. Беспаловой. – Донецк: Изд-во ДонГУ, 2023. – С. 233-236.

УДК 539.1.06:539.23.234

В.В. Тульев

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

**ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА
ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ
ИОННО-АССИСТИРУЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ХРОМА
НА ОБРАЗЦЫ ИЗ Si И Al**

Аннотация. В работе представлены экспериментальные результаты по изучению распределения элементов в Cr/Si- и Cr/Al-структурах, сформированных методом ионно-ассистируемого осаждения в вакууме. Распределение элементов по глубине в сформированных покрытиях изучались методами резерфордского обратного рассеяния ионов гелия и резонансных ядерных реакций.

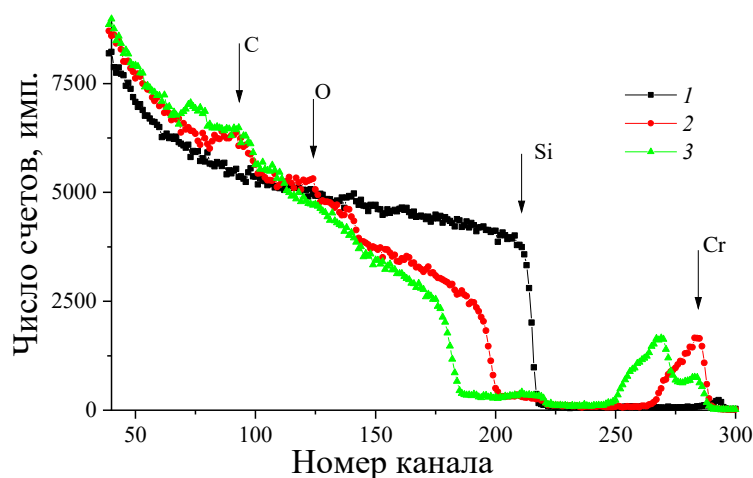
**STUDY OF THE ELEMENTAL COMPOSITION
OF NEAR-SURFACE LAYERS OF STRUCTURES OBTAINED
BY ION-ASSISTED DEPOSITION OF CHROME
ON A SUBSTRATE FROM Si AND Al**

Abstract. The article presents experimental results on studying the distribution of elements in Cr/Si and Cr/Al structures formed by ion-assisted deposition in a vacuum. The depth distribution of elements in the formed coatings was studied using Rutherford backscattering of helium ions and resonance nuclear reactions.

На образцы из кремния и алюминия наносились покрытия на основе Cr методом ионно-ассистированного осаждения в вакууме [1, 2]. Осаждение покрытия осуществлялось при ускоряющих напряжениях 10 кВ и плотности ионного тока $\sim(4-5)$ мкА/см², время осаждения покрытий составляло 1 и 3 часа. После 1 часа осаждения покрытия процесс был остановлен, и часть образцов была извлечена из вакуумной камеры. Отношение плотности потока J_i ассистирующих ионов к плотности потока J_a нейтральных атомов составляло $J_i/J_a = 0,2-0,3$, что соответствует условию роста покрытия на подложке. В рабочей камере в процессе осаждения покрытий поддерживался вакуум при давлении $\sim 10^{-2}$ Па.

Послойный элементный анализ проводился методом резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием RUMP [3]. Метод резонансных ядерных реакций (ЯР) использовался для обнаружения водорода в полученных структурах. Для этого использовалась резонансная ядерная реакция при взаимодействии иона азота с атомом водорода ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$. Распределение водорода по глубине было определено при сканировании поверхности образцов пучком ионов N^+ с энергией, изменяющейся в интервале 6380 – 7000 МэВ через 10 кэВ в зависимости от толщины анализируемого слоя.

На рис. 1 представлены спектры РОР от образца из кремния до и после осаждения покрытия на основе Cr.



**Рис. 1 - Спектры РОР ионов гелия от Si (1) и Cr/Si-структуры (2, 3)
2 – 1 час осаждения покрытия; 3 – 3 часа осаждения покрытия**

Анализ спектров РОР показал, что на поверхности кремния формируется покрытие (сигнал от атомов кремния сдвигается в область меньших каналов (рис. 1, кривая 2)). Согласно данным РОР в состав покрытия входят помимо атомов Cr, атомы технологических примесей углерода и кислорода. Об этом свидетельствуют соответствующие пики на спектре (рис. 1, кривая 2). В спектрах РОР от исходного образца кремния (рис. 1, кривая 1) пики сигналов от атомов C и O не наблюдаются. Также необходимо отметить, что в состав покрытия входят атомы кремния из подложки. Об этом говорит «ступенька» от сигнала атомов кремния в области 200-220 канала (рис. 1, кривая 2). Аналогичные результаты наблюдаются и для Cr/Al-структур.

На рис. 2 представлены профили распределения элементов по глубине в Cr/Al-структуре, полученной на основе экспериментальных данных спектров РОР. Анализ показывает, что в состав сформированной структуры, помимо атомов осажденного металла (~10-18 ат. %) и атомов алюминия из подложки (10-15 ат. %), входят атомы технологической примеси углерода (~60-70 ат. %) и кислорода (20-30 ат. %).

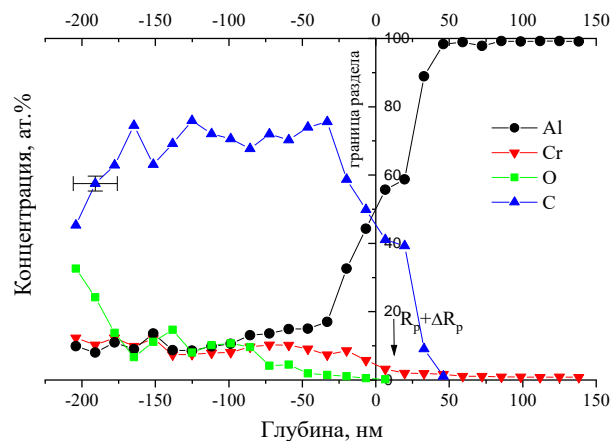


Рис. 2 - Профили распределения элементов по глубине в структуре Cr/Al (время осаждения покрытия 1 час)

Однако моделирование экспериментальных спектров РОР программой RUMP [3] показало, что в осажденном покрытии должны присутствовать атомы водорода (рис. 3).

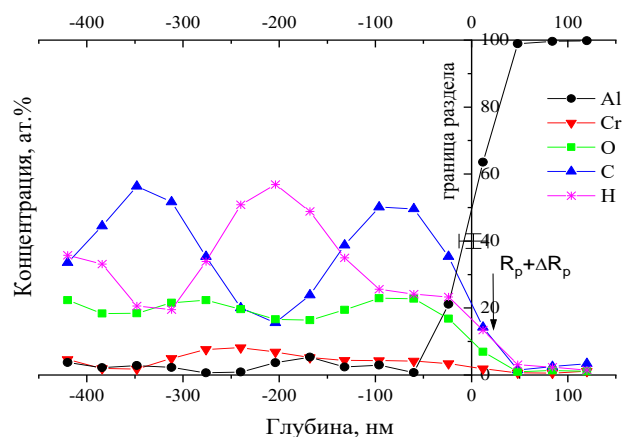


Рис. 3 - Профили распределения элементов по глубине в структуре Cr/Al (время осаждения покрытия 3 часа), полученные моделирование RUMP

Содержания водорода в сформированных Cr/Si-структурах определялось методом резонансных ядерных реакций. На рис. 4 представлен профиль распределения атомов водорода по глубине в Cr/Si-структуре. Следует отметить, что толщина слоя, в котором обнаружены атомы водорода, соответствует толщине осажденного покрытия.

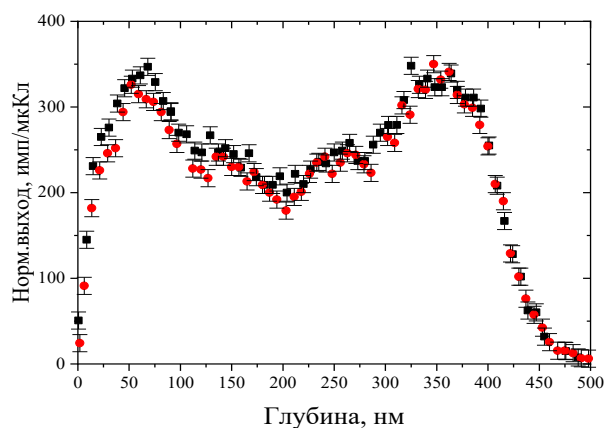
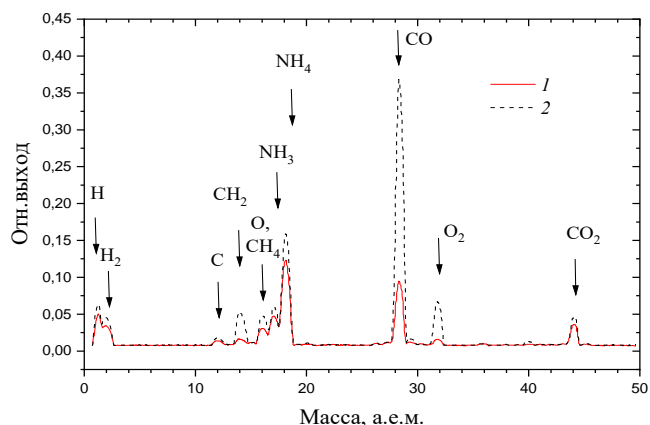


Рис. 4 - Распределение водорода по глубине в структуре Cr/Al (время осаждения покрытия 3 часа)

Экспериментальные результаты, полученные методом ЯР, подтверждают результаты моделирования RUMP. В приповерхностных слоях кремния атомы водорода не были обнаружены методом ЯР. Это указывает на тот факт, что атомы водорода появляются в покрытии в процессе его осаждения. Источником водорода, а также кислорода и углерода [4, 5], является летучая фракция углеводородов вакуумного масла диффузионного паромасляного насоса.

На рис. 4 представлены данные масс-спектрометрического анализа состава компонентов сформированного покрытия, выделяющихся под воздействием пучка анализирующих ионов.



**Рис. 5 - Данные масс-спектрального анализа состава элементов, выделяющихся из образцов под воздействием пучка анализирующих ионов при ЯР:
1 – Si; 2 – Cr/Si структура**

Анализа состава компонентов показывает, что в процессе измерений из покрытия выделяются атомы водорода, углерода, кислорода, молекулы водорода и кислорода, молекулы соединений углерода с кислородом и водородом, а также соединений водорода с азотом, введенного при исследовании.

Исследования приповерхностных слоев Cr/Si- и Cr/Al-структур проведенные с применением методов резерфордского обратного рассеяния и резонансных ядерных реакций показали, что сформированные структуры содержат атомы осаждаемого металла (5–8 ат. %), атомы из подложки (8–12 ат. %), а также атомы технологических примесей водорода (15–20 ат. %), углерода (25–35 ат. %) и кислорода (15–25 ат. %). Источником технологических примесей является летучая фракция углеводородов вакуумного масла диффузионного паромасляного насоса.

Список использованных источников

1. Тульев В. В. Изучение поверхности структур металл–титан, полученных ионно-ассистированным нанесением металлсодержащих покрытий // Труды БГТУ. Сер. 3. Физико-математические науки и информатика. 2018. № 2(212). С. 67–70.

2. Бобрович О. Г., Тульев В. В. Анализ композиционного состава и химических связей элементов металлсодержащих (Zr, W) покрытий // Физика. Известия высших учебных заведений. 2011. № 1/3. С. 350–354.

3. Doolittle L. R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1986. Vol. B15. P. 227–234.

4. Изучение металлсодержащих (Ti, Co) покрытий, осажденных на кремний при ионном ассистировании, ядерно-физическими методами / Бобрович О.Г. [и др.]. // Физика и химия обработки материалов. 2006. № 1. С. 54 –58.

УДК 531.19;538.911

И.И. Наркевич, Е.В. Фарафонтова, В.А. Язёнок, З.Г. Волосевич

Белорусский государственный технологический университет

Минск, Беларусь

**СТАТИСТИЧЕСКОЕ СОКРАЩЕННОЕ ОПИСАНИЕ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФЛУКТУАЦИЙ В
НАНОЧАСТИЦАХ С ПОМОЩЬЮ КОРРЕЛЯТИВНЫХ
ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ
ФЛУКТУАЦИЙ ПЛОТНОСТИ В ВИДЕ СФЕРИЧЕСКИХ
ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ВОЛН**

Аннотация. В работе выполнены численные расчеты, которые необходимы для практической реализации идеи о принципиальной возможности сокращенного статистического описании термодинамических (тепловых) флуктуаций в макроскопических и наноразмерных молекулярных системах.

**I.I. Narkevich, E.V. Farafontova, V.A. Yazyonok,
Z.G. Volosevich**

Belarusian State Technological University

Minsk, Belarus

**STATISTICAL SUMMARY DESCRIPTION
OF THERMODYNAMIC FLUCTUATIONS IN NANOPARTICLES
USING CORRELATIVE FUNCTIONS OF SPHERICAL SPACE
WAVE-LIKE ELEMENTARY DENSITY FLUCTUATIONS
DISTRIBUTION**

Abstract. In the study were performed numerical calculations, necessary for subsequent practical realization of hypothesis about principal possibility of accelerated statistical thermodynamic fluctuation description for macroscopic and molecular systems.

В работе [1] выполнены первые поисковые численные расчеты по практической реализации идеи о принципиальной возможности сокращенного описания термодинамических, т. е. тепловых флуктуаций. Это оказалось возможным в связи с тем, что в рамках двухуровневого статистического метода [2] ранее было получено выражение для функционала свободной энергии неоднородных молекулярных или коллоидных систем. Для статистического сокращенного описания флуктуаций предложено использовать

понятие об *элементарных флуктуациях плотности* (ЭФП), которые спонтанно (самопроизвольно) возникают на фоне в среднем однородной макроскопической либо наноразмерной системы. При численных расчетах в качестве ЭФП использовались сферические пространственные волны с всевозможными допустимыми значениями амплитуд x в центрах таких флуктуаций и волновых чисел k :

$$\Delta n(x, k, r) = n\{r\} - n_c = x \frac{\sin(kr)}{kr}. \quad (1)$$

Здесь $n\{r\}$ – дискретное поле чисел заполнения молекулами микрочаеек метода условных распределений Ротта [3], соответствующее одиночной ЭФП в объеме системы, n_c – среднее значение чисел заполнения для однородной системы при заданных значениях термодинамических параметров.

Совокупность взаимодействующих ЭФП, возникающих в объеме изучаемой системы, рассматривается как своеобразный статистический ансамбль квазичастиц. Их распределение по амплитудам и волновым числам описывается с помощью бесконечной цепочки интегро-дифференциальных уравнений для коррелятивных функций одиночной ($W_1\{x_i\}$), бинарной ($W_2\{x_i, x_j\}$) и т. д. элементарных флуктуаций плотности ($i, j = 0, 1, \dots, M$). В фигурных скобках под обозначениями x_i следует понимать набор из параметров ЭФП (амплитуд и волновых чисел) с центрами в центрах микрочаеек метода условных распределений с номерами i, j и т. д. Первое уравнений этой бесконечной цепочки имеет следующий вид [1]:

$$\frac{\partial W_1\{x_i\}}{\partial x_i} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Psi\{x_i\}}{\partial x_i} W_1\{x_i\} + \frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i}^M \int_{x_j} \frac{\partial \Psi\{x_i, x_j\}}{\partial x_i} W_2\{x_i, x_j\} dx_j = 0. \quad (2)$$

В приведенное выше интегро-дифференциальное уравнение входят эффективные потенциалы $\Psi\{x_i\}$ и $\Psi\{x_i, x_j\}$, описывающие взаимодействие соответственно одиночных ЭФП со средой и между двумя одиночными ЭФП, которые с учетом принципа суперпозиции образуют бинарную флуктуацию плотности с двумя центрами, совпадающими с центрами i и j двух микрочаеек.

Эффективные потенциалы ЭФП рассчитаны в работе [1] для сферической наночастицы заданного радиуса, которая находится внутри термостата с заданными термодинамическими параметрами. Это означает, что наночастица в термостате представляет собой открытую термодинамическую систему, большой термодинамический потенциал которой имеет вид $\Omega = F - \mu N$ (F – свободная энергия, μ – химический потенциал). Эффективные потенциалы $\Psi\{x_i\}$ и $\Psi\{x_i, x_j\}$ для удобства можно рассматривать как энергии спонтанного

образования ЭФП в такой системе и обозначать буквой Ω . Энергии образования одиночных и бинарных ЭФП численно рассчитаны для молекулярной системы с взаимодействием Леннард-Джонса. Это позволит в дальнейшем в результате численного усреднения флуктуаций поля плотности в двух точках внутри сферической наночастицы рассчитать корреляционную функцию $G(r)$ наноразмерной системы, что, понятно, не может быть получено в рамках известной флуктуационной теории [4], которая детально разработана для макроскопических систем.

В качестве примера на рис. 1 представлены радиальные профили двух одиночных ЭФП и бинарной ЭФП, центры которой находятся в центральной микроячейке наночастицы ($i = 0$) и в микроячейке на расстоянии, равном 70 линейным размерам микроячеек ($j = 70$).

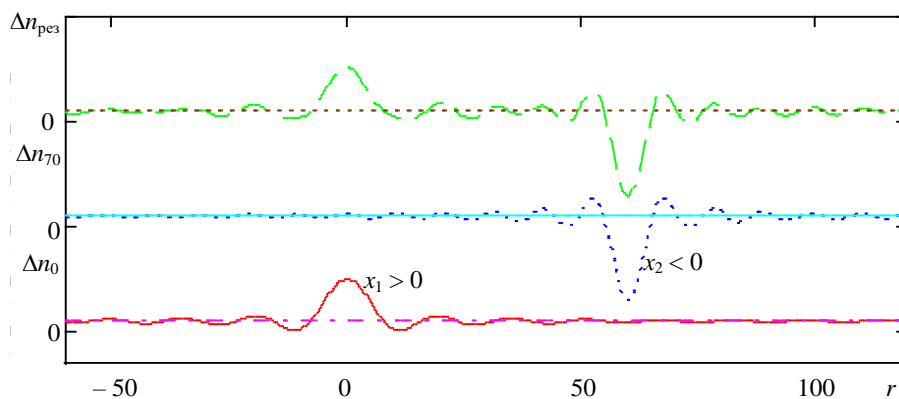


Рис. 1 - Профили плотности для двух разноименных элементарных флуктуаций Δn_0 и Δn_{70} и их общий профиль $\Delta n_{рез} = \Delta n_0 + \Delta n_{70}$

Численные расчеты выполнены с помощью специальных компьютерных программ, разработанных с использованием системы MathCad, для наночастицы как термодинамической системы с параметрами в окрестности критической точки жидкость–газ. При этом все величины обезразмерены с помощью линейного и энергетического параметров потенциала Леннард-Джонса. Конкретные расчеты выполнены для сферической наночастицы радиуса $R = 31,4$, что примерно соответствует 15 нанометрам. Она находится в термостате с температурой $\theta = 3,5$ и средней плотностью $\rho = n_c / \omega$ ($n_c = 0,505$ – средние числа заполнения элементарных ячеек простой кубической решетки, ω – объем элементарных ячеек, для которых расстояния между ближайшими центрами $d = 1,096$). Для этих параметров химический потенциал термостата $\mu = -3,05$ при учете взаимодействия каждой молекулы с их первыми и вторыми ближайшими соседями в решетке.

В качестве примера на рис. 2 изображены амплитудные и спектральные зависимости энергии образования Ω_1 одиночных сферических ЭФП, которые имеют заданные значения амплитуд x (в интервале от минус 0,05 до плюс 0,05) и волновых чисел k ($k \leq 0,4$). Максимальная амплитуда указанного интервала соответствует десяти процентам отклонения плотности среды в центре ЭФП от ее однородного значения в термостате, а волновое число $k = 0,4$ соответствует длине волны $\lambda = 15,7$, которая равна половине радиуса сферической наночастицы.

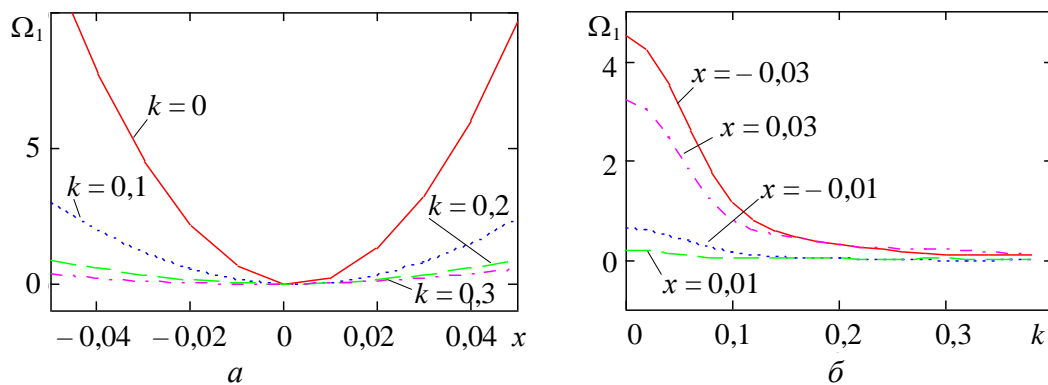


Рис. 2- Амплитудные (а) и спектральные (б) зависимости энергии образования Ω одиночных ЭФП с заданными значениями волновых чисел k и амплитуд x

Полученные результаты численных расчетов для энергий образования одиночных и бинарных ЭФП позволяют приступить к решению бесконечной цепочки интегро-дифференциальных уравнений (2) после ее преобразования к соответствующей бесконечной системе интегральных уравнений и ее обрыва путем обобщения разработанного ранее метода потенциалов средних сил молекулярной системы на аналогичный случай исследуемой здесь открытой системы взаимодействующих ЭФП в объеме наночастицы.

В качестве первого шага решения сформулированной выше достаточно сложной (объемной) задачи воспользуемся приближенными решениями для коррелятивных функций $W_1\{x_i\}$ и $W_2\{x_i, x_j\}$, описывающих распределения ЭФП по их амплитудам x и волновым числам k . Предположим для этого, что ЭФП слабо взаимодействуют друг с другом, что справедливо для разреженной, т. е. идеальной системы квазичастиц, которые взаимодействуют только с однородной средой, на фоне которой они спонтанно возникают. В этом случае решения для функций W_1 и W_2 имеют следующий вид:

$$W_1 = A_1 e^{-\Omega_1(x,k)/\theta}, \quad W_2 = A_2 e^{-\Omega_2(x_1, k_1, x_2, k_2)/\theta}. \quad (3)$$

На рис. 3 и 4 представлены рассчитанные зависимости

ненормированных функций распределения W_1 и W_2 от соответствующих параметров (амплитуд и волновых чисел).

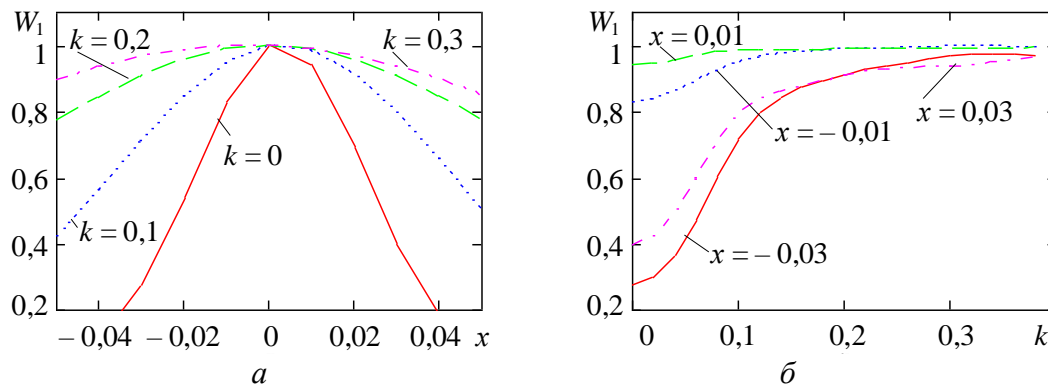


Рис. 3 - Функции распределения одиночных ЭФП с заданными значениями волновых чисел k (а) и амплитуд x (б)

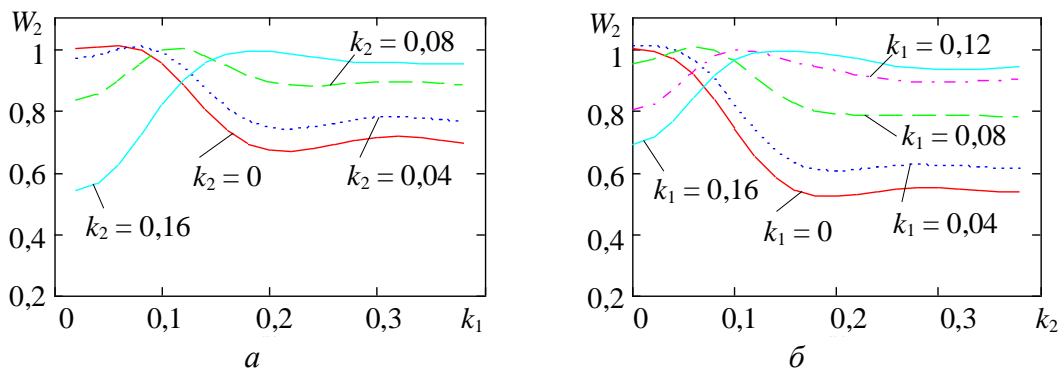


Рис. 4 - Функции распределения бинарных ЭФП с противоположными значениями амплитуд x ($x = -0,02$ и $x = 0,02$) по их волновым числам k_1 (а) и k_2 (б) и имеющими заданные значения волновых чисел k_2 (а) и k_1 (б)

Список использованных источников

1. Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В. Волосевич З. Г. Статистическое исследование спектральных и амплитудных характеристик энергии образования флуктуаций в наноразмерных системах. // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2023. № 2 (272).
2. Наркевич И. И. Двухуровневый статистический метод описания неоднородных систем. Ч. 1. Симбиоз методов коррелятивных функций и термодинамических функционалов плотности: монография. Нордерштедт: LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2019. 114 с.
3. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. М.: Наука, 1979. 280 с.
4. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 382 с.

УДК 533.27

В.Н. Павлечко¹, В.С. Францкевич¹, Ю.И. Шалухо²

¹Белорусский государственный технологический университет

²ОАО «КРИОН»

Минск, Беларусь

ОСОБЕННОСТИ ЗАПОЛНЕНИЯ БАЛЛОНОВ И ЕМКОСТИ ЖИДКИМИ ПРОДУКТАМИ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА

Аннотация. Определены расходы жидкого диоксида углерода при наполнении баллонов и огнетушителей соответствующего ряда, в частности, жидких кислорода, азота и аргона при наполнении передвижной емкости KARBONSAN в теплом и охлажденном состоянии внутренней оболочки.

V.N. Pavlechko¹, V.S. Frantskevich¹, Yu.I. Shelukho²

Belarusian State Technological University

OJSC "KRION"

Minsk, Belarus

FEATURES OF FILLING CYLINDERS AND CONTAINERS WITH LIQUID AIR SEPARATION PRODUCTS

Abstract. The consumption of liquid carbon dioxide when filling cylinders and fire extinguishers of the corresponding series, in particular, liquid oxygen, nitrogen and argon when filling a mobile KARBONSAN tank in a warm and cooled state of the inner shell, was determined.

Открытое акционерное общество «КРИОН» является специализированным предприятием по выпуску продуктов разделения воздуха: кислорода, азота, аргона как в жидком, так и в газообразном состоянии, а также пищевых и технических газовых смесей. Сегодня общество полностью удовлетворяет потребности экономики Беларуси в продуктах разделения воздуха. Продукты разделения воздуха широко применяются в различных отраслях экономики республики: металлургии, машиностроении, нефтехимической отрасли, медицине, сельском хозяйстве, атомной энергетике, ракетной технике, для охлаждения лазеров при различных исследованиях в термостатических условиях, для автогенно-сварочных работ, создания защитной инертной среды и др.

В жидком состоянии все вещества имеют относительно высокую плотность и малый удельный объем, поэтому ожижение газов является предпочтительным способом их подготовки к хранению. Плотность вещества в жидком и твердом состоянии в большинстве случаев близка по значению, при этом жидкие продукты гораздо удобнее перемещать

и использовать. Из-за этого хранение газов в жидком состоянии получило широкое распространение промышленности, медицине, авиации и даже в быту.

Общим свойством всех криогенных газов является низкая температура в критической точке и сравнительно высокое критическое давление. В СССР сложилась практика хранения и транспортирования сжиженных криогенных газов при давлении, близком к атмосферному (обычно несколько более высоком), эта практика сохраняется и в Республике Беларусь. За рубежом доминирует альтернативный способ хранения криопродуктов, при котором жидкости хранят и транспортируют при повышенном давлении. Вне зависимости от выбора давления хранения все сжиженные криогенные газы имеют температуру существенно ниже температуры окружающей среды. Приток теплоты к криогенным газам, приводит к существенным потерям от испарения. При их хранении и транспортировании основной задачей является полное исключение или доведение до минимума потерь жидкости.

Расчеты выполнялись для определения норм расхода и потерь при наполнении передвижной емкости KARBONSAN (емкость 25 м³) азотом, кислородом, аргоном, а также для определения нормы расхода и потерь диоксида углерода в баллонах и огнетушителях. Заполнение баллонов жидкой углекислотой происходит следующим образом. Первоначально баллон освобождается от остатков углекислоты путем стравливания их в помещение. Затем баллон соединяется с системой заполнения и в него поступает жидкая углекислота при температуре $T_{CO_2} = -20^{\circ}C$ и давлении $P_{CO_2} = 5,8$ МПа. Часть углекислоты в баллоне испаряется ввиду сниженного давления. После наполнения баллона необходимым количеством углекислоты система заполнения отсоединяется от баллона и из нее отводится жидкая углекислота путем слива и испарения. Таким образом жидкая углекислота расходуется на наполнение баллона жидкостью, на потери с паром и из системы заполнения.

Объем системы заполнения

$$V_{C31} = \pi d_{в1}^2 L_1 / 4.$$

Масса углекислоты в системе заполнения

$$G_{CO_2} = V_{C31} \cdot \rho_{CO_2},$$

где ρ_{CO_2} – плотность углекислоты, кг/м³. $\rho_{CO_2} = 1170$ кг/м³

Между заполнениями баллонов количество углекислоты из системы заполнения теряется.

Масса системы заполнения

$$G_{C31} = \rho (d_{н1}^2 - d_{в1}^2) \rho_{тр1} / 4,$$

где $\rho_{\text{тр1}}$ – плотность материала трубопровода, кг/м^3 . Для меди $\rho_{\text{тр1}} = 8800 \text{ кг/м}^3$ [2, с. 488].

Баллон перед заполнением имеет температуру $+ 20^\circ\text{C}$, углекислота – 293K ($+20^\circ\text{C}$).

Первоначально жидкая углекислота при давлении $5,8 \text{ МПа}$ поступает в баллон, в котором имеется давление $0,1 \text{ МПа}$, и она частично испаряется. По мере заполнения баллона давление в нем повышается и пар конденсируется. При достижении давления в баллоне $5,8 \text{ МПа}$ весь пар конденсируется и потерями жидкой углекислоты в результате испарения практически можно пренебречь.

Масса пара диоксида углерода до заполнения

$$G_{\text{пCO2нач}} = V_{\text{б1}} \cdot \rho_{\text{пCO2}},$$

где $V_{\text{б1}}$ – объем баллона, м^3 ;

$\rho_{\text{пCO2}}$ – плотность пара диоксида углерода при атмосферном давлении, кг/м^3 . При атмосферном давлении и температуре 20°C

$$\rho_{\text{пCO2}} = (M_{\text{CO2}}/22,4) (293/273),$$

где M_{CO2} – молекулярная масса диоксида углерода, кг/кмоль , при нормальных условиях $M_{\text{CO2}} = 44 \text{ кг/кмоль}$;

$22,4$ – объем 1 кмоль диоксида углерода, $\text{м}^3/\text{кмоль}$.

Объем, занимаемый жидкой углекислотой в баллоне,

$$V_{\text{жCO2}} = G_{\text{жCO2}} / \rho_{\text{жCO2}},$$

где $G_{\text{жCO2}}$ – масса жидкой углекислоты в баллоне, кг ;

$\rho_{\text{жCO2}}$ – плотность жидкой углекислоты, кг/м^3 . При давлении $5,8 \text{ МПа}$ $\rho_{\text{жCO2}} = 763,6 \text{ кг/м}^3$.

Объем, занимаемый паром углекислоты в баллоне,

$$V_{\text{пCO2}} = V_{\text{б}} - V_{\text{жCO2}},$$

где $V_{\text{б}}$ – внутренний объем баллона, м^3 ;

$V_{\text{жCO2}}$ – объем жидкой углекислоты в баллоне, м^3 .

Масса пара диоксида углерода в баллоне

$$G_{\text{пCO2кон}} = V_{\text{пCO2}} \cdot \rho_{\text{пCO2}},$$

где $\rho_{\text{пCO2}}$ – плотность пара диоксида углерода, кг/м^3 . При давлении в баллоне $5,8 \text{ МПа}$ $\rho_{\text{пCO2}} = 201,81 \text{ кг/м}^3$.

Потери жидкой кислоты при заполнении баллона

$$G_{\text{пот1}} = G_{\text{пCO2кон}} - G_{\text{пCO2нач}}.$$

Расход углекислоты при заполнении баллона складывается из ее жидкого количества в баллоне $G_{\text{жCO2}}$, в системе заполнения $G_{\text{жC31}}$, а также потерь с паром $G_{\text{пот1}}$

$$G_{\text{CO2}} = G_{\text{б1CO2}} + G_{\text{жC31}} + G_{\text{пот1}},$$

где $G_{\text{б1CO2}}$ – масса жидкой углекислоты в баллоне, кг ;

$G_{\text{жC31}}$ – масса жидкой углекислоты в системе заполнения, кг ;

$G_{\text{пот1}}$ – потери углекислоты с паром, кг .

Таким образом, были получены суммарные расходы углекислоты при наполнении баллонов.

Далее был выполнен расчет расходов жидких криопродуктов при наполнении емкости KARBONSAN.

Отвод тепла на испарение кислорода при захолаживании внутренней обечайки от плюс 20°C до минус 170°C

$$Q_{к2} = G_{во} \cdot c_{ст} \cdot (t_{н} - t_{к}),$$

где $G_{во}$ – масса внутренней обечайки емкости, кг. Принимаем массу внутренней обечайки емкости, равной 40% массы всей емкости. $G_{во} = 0,4 \cdot G_e = 0,4 \cdot 8200 = 3280$ кг;

$c_{ст}$ – удельная теплоемкость нержавеющей стали 12X18H10T, кДж/(кг·К); $c_{ст} = 0,35$ кДж/(кг·К);

$t_{н}$, – начальная температура внутренней обечайки, °C. $t_{н} = 20$ °C;

$t_{к}$ – конечная температура внутренней обечайки, °C; $t_{к} = -170$ °C для кислорода.

Потери кислорода при испарении кислорода в емкости

$$G_{ки} = Q_{к2} / r_{к},$$

где $r_{к}$ – удельная теплота испарения кислорода, кДж/кг; $r_{к} = 212,3$ кДж/кг.

$$G_{ки} = 218120 / 212,3 = 1027,41 \text{ кг.}$$

Объем системы заполнения

$$V_{с32} = \pi d_{в2}^2 L_2 / 4,$$

где $d_{в2}$ – внутренний диаметр системы заполнения, м. $d_{в2} = 40$ мм;

L_2 – длина системы заполнения, м. $L_2 = 5$ м.

Потери кислорода на наполнение системы заполнения

$$G_{к2} = V_{с3} \cdot \rho_{к},$$

где $\rho_{к}$ – плотность кислорода, кг/м³. $\rho_{к} = 1068$ кг/м³ для жидкого кислорода.

Кислород испаряется также при захолаживании системы заполнения. Учитываемую массу трубопроводов (рукавов) для перекачивания жидкого кислорода определяем по формуле

$$G_{с3} = \pi (d_{н2}^2 - d_{в2}^2) \cdot \rho_{с3} L_2 / 4,$$

где $\rho_{с3}$ – плотность материала рукава, кг/м³. Для резины $\rho_{с3} = 1500$ кг/м³.

Отвод тепла на испарение кислорода при захолаживании системы заполнения от плюс 20°C до минус 170°C

$$Q_{кс3} = G_{с3} \cdot c_{с3} \cdot (t_{нк} - t_{кк}),$$

где $c_{с3}$ – удельная теплоемкость материала системы заполнения, кДж/(кг град). Для резины $c_{с3} = 1,68$ кДж/(кг град).

Потери кислорода при испарении в системе заполнения

$$G_{кс3} = Q_{кс3} / r_{к}.$$

Общие потери кислорода при испарении в емкости и системе заполнения и жидкости в системе заполнения:

Перед наполнением содержащийся жидкий кислород сливается из емкости и в ней остается только пар кислорода. Масса пара кислорода в емкости перед наполнением

$$G_{\text{пнач}} = V_e \cdot \rho_{\text{пен}},$$

где $\rho_{\text{пен}}$ – плотность пара кислорода, кг/м^3 . При атмосферном давлении и температуре 20°C . $\rho_{\text{пен}} = 32 \cdot 273 / (22,4 \cdot (273 + 20)) = 1,331 \text{ кг/м}^3$.

Расход жидкого кислорода в емкость $G_{\text{жк}} = 21000 \text{ кг}$.

Объем жидкого кислорода в емкости после наполнения

$$V_{\text{жк}} = G_{\text{жк}} / \rho_{\text{жк}},$$

где $\rho_{\text{жк}}$ – плотность жидкого кислорода при давлении $0,3 \text{ МПа}$ и температуре 103К , кг/м^3 . $\rho_{\text{жк}} = 1068 \text{ кг/м}^3$.

Объем пара кислорода в емкости после наполнения

$$V_{\text{пек}} = V_e - V_{\text{жк}};$$

Масса пара кислорода в емкости после наполнения

$$G_{\text{пек}} = V_{\text{пек}} \cdot \rho_{\text{пек}},$$

где $\rho_{\text{пек}}$ – плотность пара кислорода при давлении $0,3 \text{ МПа}$, кг/м^3 и температуре 103К . $\rho_{\text{пек}} = M_k \cdot 0,3 \cdot 273 / (22,4 \cdot 103 \cdot 0,1)$

Масса пара кислорода в емкости после наполнения меньше массы пара кислорода на испарение. Следовательно, некоторое количество кислорода после испарения в емкости и системе заполнения должно быть выведено из емкости.

Для минимизации расход кислорода при наполнении емкости KARBONSAN необходимо охладить ее и обеспечить минимальное количество пара, отводимое из емкости. Это достигается, если количество кислорода, испаряющегося в емкости и системе заполнения, будет равно количеству пара в емкости после заполнения.

Для минимизации расхода кислорода при заполнении жидким кислородом внутреннюю оболочку емкости необходимо охладить до температуры $-160,19^\circ\text{C}$ ($112,81\text{К}$).

Общий расход кислорода равен сумме массы жидкого кислорода при наполнении емкости, массы пара кислорода в емкости, массы пара, испаряющегося в емкости, массы пара, испаряющегося в системе заполнения, массы кислорода, вытекающей из системы заполнения, за вычетом массы пара кислорода в емкости перед ее наполнением.

Согласно расчетам, относительные потери кислорода составляют около 5% .

Таким образом, определены расходы жидкого диоксида углерода при наполнении баллонов и огнетушителей соответствующего ряда. Определены расходы жидких кислорода, азота и аргона при

наполнении передвижной емкости KARBONSAN в теплом и охлажденном состоянии внутренней оболочки.

Список использованных источников

1. Баранов А.Ю., Соколова Е.В. Хранение и транспортировка криогенных жидкостей. Часть 1: Учебное пособие.– СПб: Университет ИТМО, 2017. – 95 с.
2. Баранов А.Ю., Соколова Е.В. Хранение и транспортировка криогенных жидкостей. Часть 2: учебно-методическое пособие.– СПб: Университет ИТМО, 2018. – 60 с.
3. Епифанова В.И. Разделение воздуха методом глубокого охлаждения. Технология и оборудование. Т. 1. Термодинамические основы разделения воздуха, схемы и аппараты воздуходелительных установок. – М.: Машиностроение, 1973. – 468 с.

УДК 678.7-1

В.Б. Ходер, Е.И. Кордикова, Г.Н. Дьякова
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЯЗКОСТИ КОМПОЗИЦИИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАЗЕРНОЙ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ

Аннотация. В работе показано влияние вязкости композиции на кинетику отверждения и смачиваемость в процессах фотополимеризации в ванне. Представлены исследования влияния дисперсности и содержания наполнителя на вязкость композиционных систем на основе фотополимерной смолы, наполненной измельченными отходами отвержденных смол после технологии лазерной стереолитографии.

V.B. Khodzer, E.I. Kordikova, H.N. Dyakova
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE VISCOSITY OF THE COMPOSITION ON THE TECHNOLOGICAL FEATURES OF LASER STEREOLITHOGRAPHY

Abstract. The paper shows the effect of the viscosity of the composition on the kinetics of curing and wettability in the processes of photopolymerization in the bath. Studies of the effect of

dispersion and filler content on the viscosity of composite systems based on photopolymer resin filled with crushed waste of cured resins after laser stereolithography technology are presented.

Среди обширного спектра выбора технологий аддитивного производства, существующих на данном этапе технологических разработок, благодаря универсальным инновациям и особенностям, связанным с химией полимеров, технологии фотополимеризации в ванне привлекают особое внимание материаловедов и инженеров. Аддитивные методы производства, основанные на фотополимеризации, такие как лазерная стереолитография (SLA), проекционная масочная стереолитография (DLP) и прямая ультрафиолетовая засветка (CLIP) позволяют с легкостью изготавливать сложные многофункциональные объемные изделия, иногда состоящие из нескольких тел, с контролируемыми оптическими, химическими и механическими свойствами [1].

Технологические процессы фотополимеризации в ванне основаны на использовании мономеров и олигомеров в жидком состоянии, которые совместно с фотоинициаторами под воздействием источника света определенной длины волны могут активно образовывать сшитую полимерную структуру. С целью получения новых или модификации имеющихся материалов с конкретными физико-механическими, химическими и другими свойствами, в состав смеси могут вводиться добавки различного функционального назначения: красители, регуляторы, стабилизаторы, а также наполнители [2].

Для прохождения правильных реакций в процессе фотополимеризации и получения качественного конечного продукта на любые фотополимерные смеси накладывается ряд технологических ограничений, зависящих от метода производства. В частности, особое влияние уделяется смачиваемости поверхности и светочувствительности, которые зависят от вязкости продукта.

На рынке присутствует обширная база фотополимерных материалов с установленными реологическими свойствами для всех технологий фотополимеризации в ванне. Отдельной областью научно-практических исследований в сфере получения новых или модифицирования имеющихся материалов, является смешение композиционных систем на основе готовых фотополимерных матриц.

Основной проблемой при смешении композиционных систем является значительное изменение реологических характеристик материала, в частности повышение вязких свойств, и необходимость их регулирования за счет добавления диспергирующих добавок или растворителей. Исходя из этого первичный анализ технологичности

композиционных систем для фотополимеризации в ванне необходимо проводить оценкой изменения вязкости и её влиянием на кинетику отверждения смолы

Целью работы является определение влияния степени содержания наполнителя в фотополимерной системе и его дисперсности на технологические особенности лазерной стереолитографии.

Основными задачами исследования являются оценка влияния содержания и дисперсности наполнителя на вязкость фотополимерной композиции и её влияние на кинетику отверждения и смачиваемость в процессах лазерной стереолитографии.

В качестве объекта исследования применялась композиционная система на основе фотополимерной смолы Formlabs Clear с добавлением измельченных отходов отвержденной смолы Formlabs различных марок (Clear, Gray, White) с содержанием 10 и 20 мас. % и размером частиц 20, 40 и 50 мкм.

Основным критерием оценки технологичности фотополимерной композиции является вязкость фотополимерной системы при температуре печати. В качестве опорных данных для сравнения применяется диапазон рекомендуемой вязкости для технологий фотополимеризации в ванне от 1 до 5 Па·с [3].

В трехмерной печати динамическая вязкость характеризует сопротивление жидкости смещению одного слоя относительно другого, а также относительно отвержденного слоя. Этот параметр напрямую зависит от внешних факторов, в частности от температуры окружающей среды и материала. Исходя из этого в качестве условий эксперимента устанавливались пороговые величины температур смолы в процессе печати, методом лазерной стереолитографии на оборудовании Form 2 – 23 и 35°C.

Динамическую вязкость определяли по шариковому вискозиметру Хепплера. По результатам исследований определили, что наличие наполнителя повышает вязкость композиционной системы. Зависимость вязкости от содержания и дисперсности наполнителя при установленных условиях представлена на рис. 1.

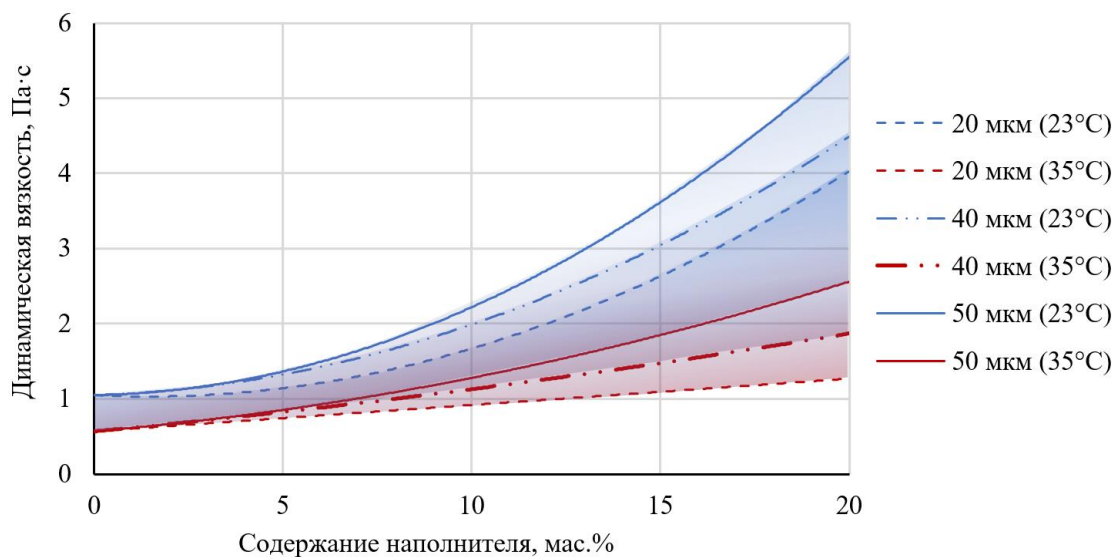


Рис. 1 – Зависимость вязкости от содержания и дисперсности наполнителя при установленных условиях

Увеличение размера используемых частиц приводит к повышению динамической вязкости, независимо от температуры смолы в пределах 20-50%. При наполнении смолы частицами с размером 50 мкм на 10 мас.%, вязкость увеличивается в 2,11 раза, а при введении до 20 мас.% – в 2,5 раза.

При этом отмечается, что повышение температуры среды снижает влияние наполнителя на динамическую вязкость, что связано с понижением вязкости матричного полимера. Установленная зависимость позволяет сделать вывод о возможности применения частиц с размером наполнителя больше исследуемого, а также с содержанием выше 20 мас.%, однако только при повышенных температурах печати.

Показатели смачиваемости композиционного материала оценивали по краевому углу смачивания от поверхности дна ёмкости, металлической платформы построения и отвержденного материала. При этом в качестве основы для исследования применяли пластину из отвержденного фотополимерного материала без наполнителя.

В результате проведенных исследований не было выявлено значительных отклонений угла смачивания от различных типов поверхностей и дисперсности вводимого наполнителя. Однако установлено, что смачиваемость зависит от состава жидкой фотополимерной системы и снижается при повышении концентрации наполнителя. Результаты исследований представлены на рис. 2.

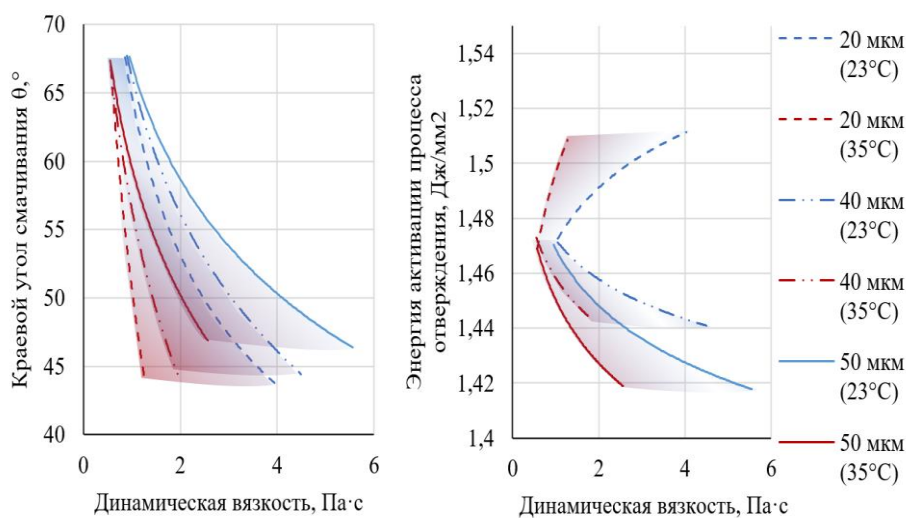


Рис. 2 – Зависимости технологических характеристик фотополимерной композиции от вязкости при установленных условиях

Полученные экспериментальным путем данные указывают на достаточно высокую смачиваемость поверхности – в пределах 40–70°, что также подтверждается при визуальном наблюдении фотополимерных материалов в стеклянных колбах. С увеличением массового содержания частиц угол смачиваемости уменьшается. При этом увеличение фракции наполнителя приводит к незначительному снижению угла смачивания.

Для оценки экспозиционной проводимости фотополимерной композиции проводится исследование времени отверждения и времени гелеобразования смолы под воздействием установленного источника излучения. В качестве источника излучения использовали ультрафиолетовые лампы мощностью 36, 39 и 48 Вт. По данным зависимости экспозиции отверждения материала от толщины слоя строилась рабочая характеристика полимера, которая позволяет вычислить критическую экспозицию полимера, а также оценить влияние наполнителя на экспозиционную проницаемость.

Согласно полученным данным с увеличением содержания частиц размером 40 мкм от 10 до 20 мас.% соответственно в композиции незначительно увеличивается экспозиционная проницаемость на глубину материала. Изменение размера частиц с 40 на 50 мкм с содержанием 20 мас.% незначительно повышает экспоненциальную проводимость материала для глубины 0,2 мм на 7%. Для композиции 20 мас.% с размером частиц 20 мкм. для глубины отверждения 0,2 мм заметно значительное снижение экспоненциальной проводимости относительно исходной матрицы – на 22%. Анализ результатов

исследований позволяет сделать предположение о наличии преломления энергии излучения при использовании наполнителя с фракцией менее 40 мкм, что приводит к снижению экспозиционной проводимости материала. При этом использование наполнителя с размером частиц в диапазоне от 40 до 63 мкм, повышает чувствительность к облучению композиционной системы.

Полученные в результате исследований характеристики позволяют сделать вывод о технологичности полученных в результате смешения композиционных систем и об их применимости в технологии лазерной стереолитографии. При этом рекомендуемыми являются фотополимерные композиции с содержанием наполнителя 10-20 мас.% и размером частиц 40-50 мкм.

Список использованных источников

1. Bagheri, A., Jin, J. Photopolymerization in 3D Printing. ACS Applied Polymer Materials Journal, № 1(4), 2019 – P. 593–611.
2. Ходер В.Б., Кордикова Е.И., Дьякова Г. Н. Наполненные фотополимерные композиции для 3D-печати методом стереолитографии (обзор) // Труды БГТУ: Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 1 (253). С.27–32.
3. Weng, Z. [et al.]. 3D printing of ultra-high viscosity resin by a linear scan-based vat photopolymerization system // Z. Weng, X. Huang, S. Peng, L. Zheng, L. Wu. – Nature Communications Journal, vol. 14 (1), 2023. – P. 1–9.

УДК 543.544

Н.А. Ходосова, Е.В. Томина, В.Е. Мануковская, Н.С. Коротаева

Воронежский государственный лесотехнический университет
имени Г. Ф. Морозова
Воронеж, Россия

СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ И СОСНЫ

Аннотация. Целью данного исследования является создание углеродных сорбентов на основе отходов деревоперерабатывающей промышленности – опилок сосны и березы для очистки сточных вод. Для увеличения сорбционной способности биоугли модифицировали 2М раствором КОН. Определили физико-

химические параметры исходных и модифицированных биоуглей, а также определили сорбционную способность по отношению к органическому красителю метиленовому синему.

**N.A. Khodosova, E.V. Tomina, V.E. Manukovskaya,
N.S. Korotaeva**

Voronezh State Forestry Technical University named after G.F. Morozov
Voronezh, Russia

SORPTION CAPACITY OF MODIFIED COALS BASED ON BIRCH AND PINE WOOD

***Abstract.** The purpose of this research is to create carbon sorbents based on waste from the wood processing industry - pine and birch sawdust for wastewater treatment. To increase the sorption capacity, biochars were modified with a 2 M KOH solution. The physicochemical parameters of the original and modified biochars were determined, and the sorption capacity with respect to the organic dye methylene blue was determined.*

В настоящее время особое внимание уделяется изучению степени токсичности и физико-химических свойств различных загрязнителей, присутствующих в сточных водах, так как создание эффективных технологий очистки и новых сорбционных материалов требует учитывать характеристики этих веществ. Популярными методами очистки сточных вод, являются адсорбционные методы с использованием биоуглей, обладающих сорбционной способностью ко многим загрязняющим веществам, доступностью получения и простотой активации. В России в качестве сырья для промышленного производства углей традиционно используют древесину березы. В последние годы кроме березы стали использовать древесину и древесные отходы как лиственных, так и хвойных пород. Получение биоуглей при карбонизации отходов деревообрабатывающей промышленности является прекрасной возможностью использования полученных материалов в экологических целях.

Проведение предварительной модификации биоугля способствует возрастанию поверхностных характеристик образцов, оказывающих наибольшее влияние на сорбционную способность материалов [1,2].

Цель работы определить сорбционную способность модифицированных биоуглей на основе опилок сосны и березы по отношению к органическому красителю метиленовому синему.

Изменения физико-химических свойств древесины при пирогенетической переработке начинаются при температуре выше 200°C: происходят изменения в лигно-углеводном комплексе

древесины, снижается степень полимеризации полисахаридов, происходят изменения в лигнине. При нагревании выше 300 °С лигно-углеводная структура древесины полностью исчезает. Повышение температуры до 400 °С приводит к разложению исходной молекулярной структуры лигнина и образуется турбоэнтратная структура угля. При нагревании до 900°С структура древесного угля упорядочивается, что характеризуется ростом линейных размеров циклически полимеризованных ароматических углеродных сеток, увеличением степени конденсированности и ароматизации, сокращением межплоскостных расстояний, увеличением истинной плотности и резким снижением удельного электросопротивления [3,4].

Для получения образцов биоуглей были использованы образцы древесины сосны и березы, размер частиц менее 1 мм. Получение биоугля проводили в реакторе со скоростью нагрева 10 °С/мин до температуры 500°С, выдерживая при конечной температуре 3 ч. Модификацию полученных образцов осуществляли 2 М раствором гидроксида калия, в соотношении образец – модификатор 1:4 при температуре 21°С.

Морфологию образцов биоуглей и количественный элементный анализ проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ, JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA 250). Гистограмму распределения частиц по размерам строили с использованием программы "ImageJ", версия 1.53k. Для анализа функциональных групп получены ИК-спектры на ИК-Фурье спектрометре Vertex-70 фирмы Bruker с использованием приставки Platinum ATR, позволяющей снимать ИК-спектры в интервале волновых чисел 4000-400 см⁻¹. Обработка результатов проводилась с использованием программного обеспечения Opus 8.0. Определение адсорбции проводили в статических условиях (t = 21°С), концентрацию красителя определяли фотометрически на фотоколориметре КФК-2, используя длину волны 660 нм. Для определения адсорбции МС была использована методика, представленная в ГОСТ 4453–74 [5] Водные растворы готовили с использованием красителей квалификации «ч.д.а».

Равновесную сорбционную емкость рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_n - C_p) * V}{m},$$

где А – количество адсорбированного красителя, мг/г, С_н – начальная концентрация раствора, мг/л, С_р – равновесная концентрация раствора, мг/л, V – объем раствора, л, m – масса образца, г.

При одинаковых условиях карбонизации древесины различных пород уголь имеет похожий состав (таблица 1).

Таблица 1 - Элементный состав образцов

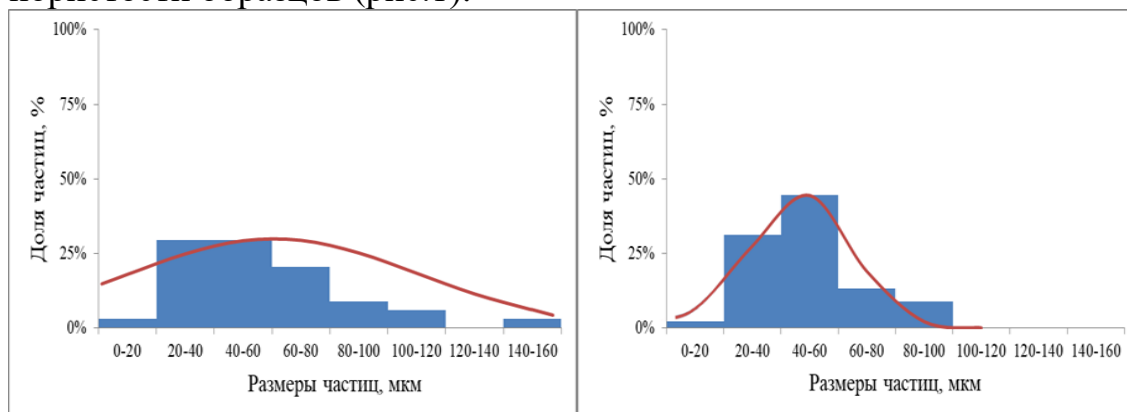
Образец	ББ	ББ+КОН	БС	БС+КОН
Элемент	Атомный%	Атомный%	Атомный%	Атомный%
C	76,46	79,04	76,38	79,84
O	23,22	20,37	23,17	19,48
P	0,03	0,04	-	-
K	0,02	0,05	0,25	0,29
Ca	0,27	0,50	0,08	0,13
Mg	-	-	0,04	0,15
S	-	-	0,08	0,11

Примечание: ББ, БС – биоуголь береза, сосна; ББ+КОН (БС+КОН) - биоуголь, модифицированный раствором КОН

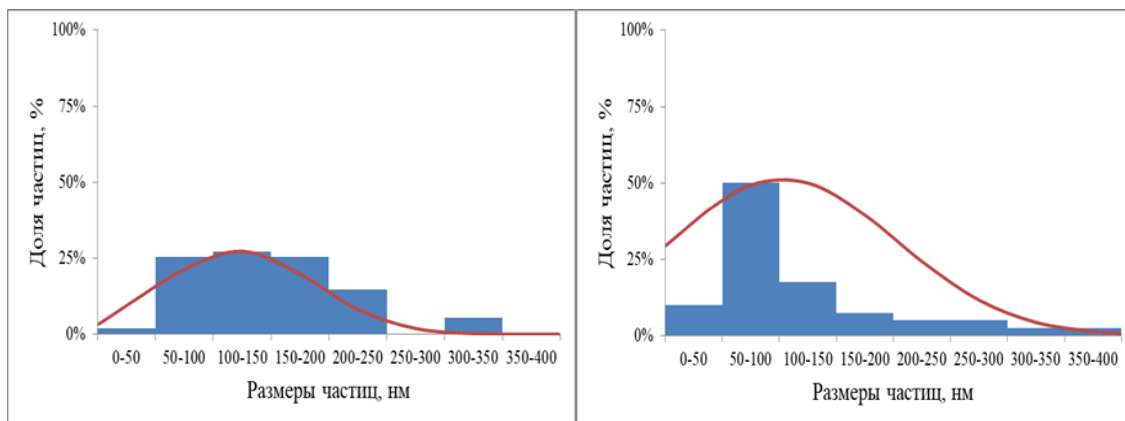
Соотношение O/C для исходных образцов берёзового и соснового биоуглей составляет 0,303, после проведения щелочной модификации величина O/C уменьшается и равна 0,257 – 0,243, это указывает на то, что поверхность модифицированных образцов стала более гидрофобна и появились группы ароматического характера, что повышает средство поверхности к органическим загрязнителям

Способность биоуглей к адсорбции различных молекул определяется строением его поверхности, природой и концентрацией поверхностных реакционноспособных групп. По данным ИС-спектрометрии основными функциональными группами на сосновом биоугле являются группировки -ОН, -СН₂, С=О, С=С и -СН₃; группы, содержащих азот или серу, способствует гидрофобизации поверхности. Поверхность березового биоугля содержит функциональные группы различного характера: фенольные (гидроксильные), карбонильные (хиноидные), карбоксильные, эфирные, енольные.

Модификация щелочами способствует развитию микропористой структуры углей [1]. По данным РЭМ модификация приводит к уменьшению частиц в 4-6 раз, что вероятно способствует возрастанию пористости образцов (рис.1).



а



б

Рис. 1 - Гистограммы распределения частиц биоуглей по размерам: (а) березового биоугля до и после модификации КОН и (б) соснового биоугля до и после модификации КОН

Получены изотермы сорбции органического красителя МС на образцах биоуглей при установленном времени равновесия – 24 часа (рис. 2).

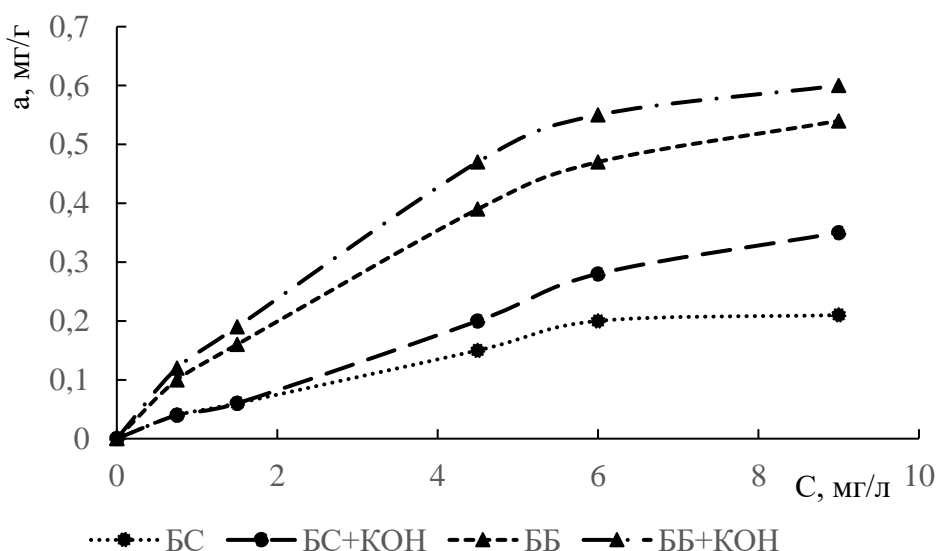


Рис. 2- Изотермы сорбции МС на полученных образцах биоуглей

Полученные изотермы имеют S-образную форму, значения сорбции красителя на исходных и модифицированных образцах биоуглей совпадают между собой в области низких концентраций. Сорбция на модифицированных образцах возрастает, в большей степени для березового биоугля. Сосновый биоуголь при концентрации красителя 6 мг/л достигает предела насыщения, аналогичную тенденцию можно отметить на всех образцах углей. Обработка раствором КОН увеличивает сорбцию МС на биоуглях в 1,1 – 1,7 раза.

Таким образом, установлено, что соотношение О/С для исходных образцов берёзового и соснового биоуглей составляет 0,303, после обработки раствором КОН уменьшается и равно 0,257 – 0,243. Полученные карбонизацией отходов деревообрабатывающей промышленности биоугли из опилок сосны и березы обладают функциональными группами различного характера. Проведение щелочной модификации приводит к гидрофобизации поверхности, способствует уменьшению размера частиц и повышает сродство поверхности к органическим загрязнителям, что проявляется в возрастании сорбционной способности модифицированных образцов в отношении красителя метиленового синего в 1,1 – 1,7 раза в зависимости от вида древесины.

Список использованных источников

1. Carrot P.J.M, Ribeiro Carrot M.M.L., Mourao P.A.M. Pore size control in activated carbons obtained by pyrolysis under different conditions of chemically impregnated corc. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2006. V.73. P. 120-127.
2. Томина Е.В., Ходосова Н.А., Лукин А.Н. Сорбционно-поверхностные характеристики модифицированного биоугля, полученного при карбонизации опилок сосны. Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22. № 4. С. 442-452. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10600>
3. Бакланова, О. Н. Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья / О. Н. Бакланова, В. Г. Плаксин, В. А. Дроздов // Рос. хим. журнал. – 2004. – Т. XLVIII. – № 3. – С. 89–94.
4. Закис, Г. Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных / Г. Ф. Закис. – Рига: Зинатне, 1987. – 230 с.
5. ГОСТ 4453-74 Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. - Введ. 01.01.76. – М., 1993. <http://gost.gtsever.ru/Data/414/41448.pdf>

УДК: 669.017:620.197

И.Н. Ганиев¹, Ф. Холмуродов², С.Р. Олимшоева³, А.Г. Сафаров²

¹Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана Республика

²Физико-технический институт им. С.У. Умарова НАН Таджикистана

³Таджикский технический университет имени М.С. Осими
Душанбе, Таджикистан

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ5К10, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАЛИЕМ

Аннотация. В работе представлены результаты изучения температурной зависимости удельной теплоёмкости и изменения термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного калием. Использован способ измерения удельной теплоёмкости в режиме «охлаждения». С помощью интеграла от теплоёмкости установлены модели температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплавов.

I.N. Ganiev¹, F. Kholmurodov², S.R. Olimshoeva³, A.G. Safarov²

¹Institute of Chemistry named after. V.I. Nikitin NAS of Tajikistan

²Physical-Technical Institute named after. S.U. Umarov NAS of Tajikistan,

³Tajik Technical University named after M.S. Osimi
Dushanbe, Tajikistan

RESEARCH OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ALUMINUM ALLOY AZH5K10 MODIFIED BY POTASSIUM

Abstract. The paper presents the results of studying the temperature dependence of the specific heat capacity and changes in the thermodynamic functions of the aluminum alloy AZh5K10 modified with potassium. A method was used to measure specific heat capacity in the “cooling” mode. Using the integral of the heat capacity, models of the temperature dependence of changes in enthalpy, entropy and Gibbs energy of alloys are established.

Зная основные закономерности, присущие термодинамическим системам, и владея аппаратом дифференциальных уравнений термодинамики, можем приступить к рассмотрению термодинамических свойств веществ, обращая при этом главное внимание на анализ характера зависимостей, связывающих одни свойства вещества с другими [1, 2].

Предметом рассмотрения являются результаты исследования термодинамических свойств алюминиевого сплава АЖ5К10 с калием. Определение теплоёмкости сплавов проводился по методике, описанной в работах [3, 4].

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного калием были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению:

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (1)$$

Значение коэффициентов в уравнение (1), представлены в таблице 1

Расчет температурной зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплавов проводился по (2) - (4) с использованием интеграла от удельной теплоемкости по уравнению (1):

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (2)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (3)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (4)$$

Результаты расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиевого сплава АЖ5К10, легированного калием и эталона (Cu марки М00) через интервал 100 К, представленные в таблице 2, указывают на то, что с увеличением температуры энтальпия и энтропия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается.

Таблица 1 - Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (1) для образцов из алюминиевого сплава АЖ5К10 с калием и эталона (Cu марки М00)

Содержание калия в сплаве, мас. %	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	$c \cdot 10^{-2}$, Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·К ⁴)	Коэфф. корреляции R ²
0.0	-4049,29	29,50	-5,33	3,13	0,9998
0.05	-4049,88	29,50	-5,33	3,13	0,9987
0.1	-4049,95	29,50	-5,33	3,13	0,9997
0.5	-4050,53	29,50	-5,33	3,13	0,9997
1.0	-4051,25	29,50	-5,33	3,13	0,9997
Эталон	324,45	0,2751	-0,029	0,014	1,0

**Таблица 2 - Температурная зависимость
изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10 с
калием и эталона (Cu марки М00)**

Содержание калия в сплаве, мас. %	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
0.0	1,560	108,702	236,249	362,110	482,977	614,319
0.05	1,559	108,642	236,130	361,932	482,740	614,023
0.1	1,559	108,635	236,115	361,911	482,712	613,988
0.5	1,558	108,576	235,100	361,736	482,479	613,697
1.0	1,556	108,502	235,852	361,518	482,188	613,334
Эталон	0,712	39,867	80,167	121,419	163,519	206,447
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов						
0.0	0,005	0,311	0,595	0,825	1,011	1,186
0.05	0,005	0,311	0,595	0,824	1,011	1,186
0.1	0,005	0,311	0,595	0,824	1,010	1,186
0.5	0,005	0,310	0,595	0,824	1,010	1,185
1.0	0,005	0,310	0,594	0,823	1,009	1,184
Эталон	0,002	0,115	0,205	0,280	0,345	0,402
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
0.0	-0,005	-15,635	-61,352	-132,807	-224,859	-334,657
0.05	-0,005	-15,625	-61,317	-132,734	-224,739	-334,482
0.1	-0,005	-15,624	-61,315	-132,729	-224,730	-334,468
0.5	-0,005	-15,615	-61,282	-132,661	-224,617	-334,301
1.0	-0,005	-15,604	-61,241	-132,576	-224,475	-334,093
Эталон	-0,002	-6,107	-22,243	-46,585	-77,902	-115,311

* $T_0 = 298,15 \text{ K}$

Добавки калия к сплаву АЖ5К10 уменьшает энтальпию и энтропию сплавов и при этом значение энергии Гиббса растёт. Изменения термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10 в результате модифицирования калием объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов в результате модификации их структуры калием.

Заключение

В режиме «охлаждения» по известной теплоёмкости эталонного образца из меди марки М00 установлены полиномы, описывающие температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) алюминиевого сплава АЖ5К10 с калием в интервале температур 300 - 800 К. С их помощью показано, что с ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса

уменьшается. В изученном концентрационном интервале (0.05 - 1.0 мас.%) добавка калия снижает энтальпию и энтропию алюминиевого сплава АЖ5К10, а значение энергии Гиббса при этом увеличивается. Указанные изменения термодинамических функции алюминиевого сплава АЖ5К10 с калием объясняется ростом возбуждения новых степеней свободы атомов сплавов, с увеличением температуры и содержания калия в них, а также структурным изменениям, происходящим при легировании алюминиевого сплава АЖ5К10 калием.

Список использованных источников

1. Ravi C., Wolverton C. Comparison of thermodynamic databases for 3XX and 6XXX aluminum alloys. Metallurgical and Materials Transactions A. 2005. Vol. 36. P. 2013-2023.
2. Belov N.A., Aksenov A.A. Iron in Aluminium Alloys. Impurity and Alloying Element. London and New York. 2002. P. 3-7.
3. Ганиев, И.Н. Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., У.Ш. Якубов, К. Кабутов Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплава АЖ 4.5 с висмутом / И.Н. Ганиев, // Металлы. -2019. -№ 1. -С. 21-29.
4. Ganiev I.N., Safarov A.G., Odinaev F.R., Yakubov U.Sh., Kabutov K. Temperature Dependence of the Specific Heat and the Changes in the Thermodynamic Functions of a Bismuth-Bearing AZh4.5 Alloy // Russian Metallurgy (Metally). 2020. Vol. No. 1. P. 17-24.

УДК 004.942.001.57

И.Н. Ганиев¹, Ф. Холмуродов², А.Г. Сафаров², Э.Н. Эсанов¹

¹Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана

²Физико-технический институт им. С.У. Умарова НАН Таджикистана
Душанбе, Таджикистан

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛООТДАЧИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ2.18, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПРАЗЕОДИМОМ

Аннотация. В работе на основе измерения удельной теплоёмкости алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом в режиме «охлаждения» и

экспериментально полученные величины скорости охлаждения образцов, рассчитан коэффициент теплоотдачи сплавов.

I.N. Ganiev¹, F. Kholmurodov², A.G. Safarov², E.N. Esanov¹

¹Institute of Chemistry named after. V.I. Nikitin NAS of Tajikistan

²Physical-Technical Institute named after. S.U. Umarov NAS of Tajikistan
Dushanbe, Tajikistan

CALCULATION OF HEAT TRANSFER COEFFICIENT FOR ALUMINUM ALLOY AZH2.18 MODIFIED WITH PRASEODYMIUM

***Abstract.** In this work, based on measurements of the specific heat capacity of the aluminum alloy AZh2.18 with praseodymium in the “cooling” mode and experimentally obtained values of the cooling rate of the samples, the heat transfer coefficient of the alloys was calculated.*

Отсутствие систематических экспериментальных данных относительно коэффициента теплоотдачи и их противоречивость при чрезвычайной практической востребованности способствуют интенсификации усилий для получения таких данных. Сложность состоит и в том, что изучение коэффициента теплоотдачи является комплексной задачей, поскольку при этом необходимо знание их теплопроводности [1-3].

Цель настоящей работы состоит в экспериментальном изучении коэффициента теплоотдачи достаточно широко распространенной и применяемой в промышленности алюминиевого сплава АЖ2.18, с празеодимом. Методика определения теплоемкости сплавов представлена в работах [4,5].

С использованием значений удельной теплоёмкости, вычислена зависимость коэффициента теплоотдачи образцов из сплавов от температуры по выражению:

$$\alpha = \frac{C_P^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S},$$

где T – температура исследуемого образца; T_0 – температура окружающей среды; S - площадь поверхности образца, мм²; m - масса образца, г.

Зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ2.18, с празеодимом приводится в таблице.

Таблица - Изменение коэффициентов теплоотдачи от температуры для образцов из алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом и эталона (Cu-M00)

Содержание празеодима в сплаве, мас%	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К
0.0	0.0030	0.0199	0.0376	0.0609	0.0951	0.1276
0.1	0,0031	0,0234	0,0419	0,0680	0,1030	0,1375
0.5	0,0031	0,0227	0,0404	0,0646	0,1023	0,1367
2.5	0,0033	0,0198	0,0381	0,0642	0,0954	0,1205
Эталон	0.0049	0.0135	0.0259	0.0402	0.0619	0.0872

Как видно коэффициент теплоотдачи алюминиевого сплава АЖ2.18 с празеодимом при повышении температуры увеличивается, а с ростом в исходном сплаве содержания празеодима (от 0.1 до 2.5%), наоборот, снижаются. Так, снижение коэффициентов теплоотдачи в сплаве АЖ2.18 при 800 К отмечается от 0.1375 (при содержании Pr = 0.1%) до 0.1205 (при содержании Pr = 2.5%) (Вт/К·м²). Аналогичная зависимость отмечается для указанных образцов и в других интервалах температуры.

Список использованных источников

1. Фокин В.М., Бойков Г.П., Видин Ю.В. Основы технической теплофизики. М.: Машиностроение-1, 2004. 172 с.
2. Исаченко В.П. Осипова В.А. Сукомел А.С. Теплопередача. М.: Энергия, 1969. 440 с.
3. Лариков Н. Н. Общая теплотехника. М.: Стройиздат, 1975. 559 с.
4. Умаров М.А. Ганиев И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций свинца марки С2 // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. -2018. -Т. 20. -№ 1. -С. 23-29.
5. Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Якубов У.Ш., Кабутов К. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ 4.5 с оловом // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. -2019. -№ 1. -С. 50-58.

УДК 661.579

Е.В. Черняшов¹, А.Н. Гаврилюк²

¹ОАО «Гродно Азот»

Гродно, Беларусь

²Белорусский государственный технологический университет

Минск, Беларусь

ПРОБЛЕМЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАРБАМИДА НА СТАДИИ КОМПРЕМИРОВАНИЯ ЭКСПАНЗЕРНОГО ГАЗА И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

Аннотация. Рассмотрены проблемы, возникающие при производстве карбамида. Установлено, что для исключения образования отложений на лопатках компрессора и снижения шероховатостей на проточной части динамической машины целесообразно установить перед стадией компримирования экспанзерного газа стадию очистки. Кроме того, с целью снижения уноса капель из газоочистной установки стоит установить каплеуловитель и тарельчатый сепаратор.

E.V. Chernyashov¹, A.N. Hauryliuk²

¹JSC "Grodno Azot", Grodno Belarus

²Belarusian State Technological University

Minsk, Belarus

PROBLEMS IN UREA PRODUCTION AT THE STAGE OF EXPANSION GAS COMPRESSION AND WAYS FOR THEIR SOLUTION

Abstract. The problems arising in the production of urea are considered. It has been found that in order to exclude the formation of deposits on the compressor blades and reduce roughness on the flow part of the dynamic machine, it is advisable to install a purification stage before the expansion gas compression stage. In addition, in order to reduce the entrainment of droplets from the gas cleaning plant, it is necessary to install a drop catcher and a disc separator.

Сырьем для получения карбамида являются жидкий аммиак и газообразный диоксид углерода, поступающие из аммиачного производства. В них содержатся инертные по отношению к основному процессу примеси: водород, метан, аргон, азот и другие газы, присутствие которых оказывает отрицательное влияние на выход карбамида при синтезе. А если учесть, то обстоятельство, что для создания и непрерывного возобновления пассивирующей пленки на хромоникельмолибденовых сталях, применяемых в производстве карбамида, в диоксид углерода дозируют кислород воздуха, то в

отдельных узлах схемы возникает возможность образования взрывоопасных смесей [1].

Существенное увеличение единичных мощностей установок по производству карбамида до 1500-2000 т/сутки, а в перспективе до 4000-5000 т/сутки предполагает ужесточение требований по содержанию в сырье как инертных примесей (из-за них растут убытки от снижения эффективности процесса), так и горючих газов, поскольку возрастает опасность и последствия взрыва [1].

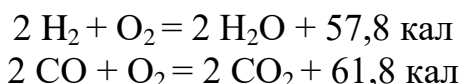
Характер и содержание примесей в диоксиде углерода зависят от способов его получения. Диоксид углерода в производстве аммиака отделяют от синтез-газа путем абсорбции водными растворами органических или неорганических оснований. Выделенный таким образом CO_2 содержит примеси компонентов синтез-газа (N_2 , H_2 , CO , CH_4 , O_2), а также сернистых соединений из углеводородного сырья. [1]

В качестве примесей в диоксиде углерода, поступающем на установку карбамида, могут присутствовать сероводород и органические сернистые соединения. Наличие соединений серы в диоксиде углерода (особенно H_2S) крайне нежелательно, так как в их присутствии резко усиливается коррозия оборудования. Сероводород увеличивает скорость коррозии углеродистой стали во влажной среде в сотни раз. Неоднократно наблюдались случаи резкого повышения скорости коррозии хромоникельмолибденовых сталей под воздействием, содержащихся в диоксиде углерода сернистых соединений. В этих случаях происходит разрушение пассивирующей окисной пленки на поверхности хромоникельмолибденовых сталей и начинается активное коррозионное растрескивание. Допустимое содержание сернистых соединений в диоксиде углерода: не более 1 мг/нм³ [1].

При этом газы, инертные по отношению к реакции синтеза карбамида, снижают степень превращения сырья в карбамид. Практически не растворимые в жидкой фазе, они способствуют увеличению относительного объема газовой фазы и перераспределению аммиака между жидкой и газовой фазами, снижению его избытка в жидкой фазе и, как следствие, к уменьшению равновесной степени превращения. При этом снижается средняя плотность реакционной среды и уменьшается время пребывания реагирующих веществ в реакторе синтеза карбамида. Увеличение содержания инертных примесей повышает энергопотребление процесса производства карбамида [1].

Как правило, очистку CO₂ от горючих газов осуществляют путем их выжигания на катализаторе в присутствии кислорода. Основы этого метода были разработаны в шестидесятые годы двадцатого века [1].

Процесс очистки диоксида углерода от горючих примесей осуществляют на платиновом, палладиевом или рутениево-палладиевом катализаторе в присутствии кислорода по следующим реакциям:



Температура процесса очистки зависит от состава горючих примесей в исходном газе. Минимальная температура инициирования каталитического окисления окиси углерода и водорода составляет 120 °С. [1]

Одной из используемых схем в промышленности по выжиганию водорода является схема выжига при давлении не более 2,45 МПа и с температурой не более 176 °С (проект компании Хемопроект) [2].

Реактор выжигания водорода представляет собой аппарат емкостного типа, заполненный платиновым катализатором на оксиде алюминия. Катализатор уложен между двумя слоями наполнителя – шариков оксида алюминия диаметром 6 мм. Верхний слой наполнителя прижат решеткой. Объем катализатора в реакторе 0,780 м³ [2].

В нижней части на выходе из реактора для предотвращения уноса частиц наполнителя и катализатора установлена металлическая сетка с отверстиями (2 x 2) мм [2].

При прохождении диоксида углерода через реактор на поверхности катализатора происходит процесс каталитического окисления водорода (и других горючих газов) кислородом воздуха с выделением тепла [2].

Влияние реагентов, участвующих в очистке углекислого газа на производстве аммиака, на работу компрессора.

Согласно данным протокола испытаний – Налет с внутренних поверхностей ступеней компрессора CO₂ поз. К-102, рег.№ 750ф/21, ЦЗЛ ОАО Гродно Азот, 2021 [3]. Основными компонентами отложений на лопатках центробежного компрессора углекислого газа были: K₂CO₃ – 24,8%, KHCO₃ – 61,8%. Также в небольшом количестве присутствовали ионы натрия, кальция, магния, железа, хрома, никеля, марганца, меди, ванадия, алюминия в виде карбонатов и гидрокарбонатов. Данные соединения налипают на поверхности лопаток турбокомпрессора, теплообменного оборудования и трубопроводов в виде кристаллоподобного налета серого цвета, либо в

виде «битумных» пятен. Характер налета может свидетельствовать о наличии в большей или меньшей степени органических соединений (поглотителя на стадии очистки углекислого газа в производстве аммиака – моноэтаноламина и диэтаноламина, продукты разложения которого оседают на лопатках компрессора).



Рис. 1- Налет на поверхности лопаток турбокомпрессора в виде кристаллического соединения (цех карбамид-3 ОАО Гродно Азот – 2021 год).



Рис. 2- Налет на поверхности лопаток турбокомпрессора в виде «битумных» пятен (цех карбамид-3 ОАО Гродно Азот – 2022 год).

Реагенты с производства аммиака попадают на рабочие поверхности турбокомпрессора в виде взвешенных капель водного раствора. Причина попадания во всасывающий трубопровод возможна из-за нарушения режима улавливания на стадии очистки экспанзерного газа в цехе по производству аммиака. Вред, причиняемый загрязненным газом, зависит от размера взвешенных частиц и приводит к следующим повреждениям:

Категория повреждений	Диапазон частиц
Эрозия	>5-10 мкм
Загрязнение и результирующие дисбалансы	~ 0,1-5 мкм

Засорение теплообменников и их компонентов	~0,1-5 мкм
Влажная коррозия	~0,1-5 мкм

Отложения на лопатках компрессора влияют не только на экономическую составляющую (увеличение энергопотребления), но и как фактор снижения надежности работы компрессора из-за увеличения шероховатости поверхности проточной части турбокомпрессора [4].

Для исключения образования отложений на лопатках компрессора и снижения шероховатостей на проточной части динамической машины предлагается установить перед стадией компремирования экспанзерного газа стадию очистки. Которая должна представлять собой полый, либо оснащенный массообменными устройствами, скруббер, орошаемый циркуляционной водой. Для повышения эффективности процесса очистки необходимо оснастить установку холодильником циркуляционной воды. С целью снижения уноса капель из газоочистной установки стоит установить каплеуловитель и тарельчатый сепаратор.

Данная мера позитивно повлияет на энергопотребление стадии компремирования экспанзерного газа, т.к. снизится влияние побочных продуктов на лопатки компрессора.

Список использованных источников

1. Сергеев Ю.А., Кузнецов Н.М., Чирков А.В.; С 32 Карбамид: свойства, производство, применение: Монография. - Нижний Новгород: Кварц, 2015.
2. Промышленный технологический регламент №41/4 цеха карбамид 3 очереди.
3. Протокол испытаний – Налет с внутренних поверхностей ступеней компрессора СО2 поз. К-102, рег.№ 750ф/21, ЦЗЛ ОАО Гродно Азот, 2021.
4. Ольховский Г.Г. и др. Очистка компрессоров установки ГТ-25-7 00 на ТЭЦ-2 Киевэнерго. "Электрические станции" №1, 1971.

УДК 537.31/.32; 548.73; 548.736.442.6

**Е.А. Чижова, М.В. Морозов, С.В. Шевченко,
А.И. Клындюк, Я.Ю. Журавлева**
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СЛОИСТОГО ФЕРРОКУПРОКОБАЛЬТИТА НЕОДИМА–БАРИЯ

Аннотация. Твердофазным методом синтезирована комплексно замещенная керамика на основе слоистого феррокупрокобальтита, изучено влияние катионного состава на ее кристаллическую структуру, спекаемость и электротранспортные свойства.

**E.A. Chizhova, M.V. Marozau, S.V. Shevchenko,
A.I. Klyndyuk, Ya.Yu. Zhuravleva**
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE COMPLEX UBSTITUTED DERIVATIVES OF NEODYMIUM–BARIUM FERROCUPROCOBALTITE

Abstract. Using solid-state reactions method the complex substituted ceramics based on the layered neodymium–barium ferrocobaltite was synthesized/ Effect of cationic composition on its crystal structure, sinterability? And electrotransport properties was studied/

Кислороддефицитные слоистые двойные перовскиты (СДП) $\text{LnBa}(\text{M}', \text{M}'', \text{M}''')_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln – Y, редкоземельный элемент (РЗЭ), $\text{M}', \text{M}'', \text{M}'''$ – 3d-металл), обладая комплексом интересных и практически важных свойств, могут рассматриваться в качестве функциональных материалов различного назначения, включая высокотемпературные термоэлектрики, катодные материалы твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), рабочие элементы химических полупроводниковых сенсоров газов, мембраны для сепарации кислорода, катализаторы и др. [1–3].

Функциональные характеристики фаз $\text{LnBa}(\text{M}', \text{M}'', \text{M}''')_2\text{O}_{5+\delta}$ могут быть улучшены путем введения в них нано- и микрочастиц различной природы, направленного замещения катионов и кислорода,

включая концепцию энтропийной стабилизации, либо создания дефицита катионов в различных позициях кристаллической структуры этих соединений [1,4]. В настоящей работе изучено влияние комплексного замещения неодима самарием и диспрозием, а бария – стронцием и кальцием в $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ на его структуру и свойства.

Керамические образцы слоистых перовскитов состава $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ получали твердофазным методом из Nd_2O_3 (НО–Л) (предварительно прокаленного в течение 1 ч при 1273 К), Sm_2O_3 (СМО-1), Dy_2O_3 (ДиО-3), BaCO_3 (ч.), SrCO_3 (ч.), CaCO_3 (ч.), Fe_2O_3 (ос.ч. 2–4), Co_3O_4 (ч.) и CuO (ч.), которые смешивали в необходимых стехиометрических соотношениях с помощью мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (материал тиглей и мелющих шаров – ZrO_2), прессовали в таблетки диаметром 19 мм и высотой 2–3 мм и отжигали на воздухе в течение 40 ч при 1173 К. После отжига образцы измельчали в агатовой ступке, повторно мололи с помощью мельницы Pulverizette 6.0 (Fritsch) и прессовали в бруски размером 5×5×30 мм, которые спекали на воздухе в течение 10 ч при 1273 К. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером 4×4×2 мм.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры осуществляли при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (ИК Фурье-спектрометр Nexus ThermoNicolet). Содержание в образцах лабильного кислорода (δ) находили с помощью иодометрического титрования [4].

После заключительной стадии синтеза все образцы, в пределах погрешности рентгенофазового анализа, были однофазными (рис. 1а) и имели структуру двойного перовскита. Параметры кристаллической решетки комплекснозамещенных образцов уменьшались относительно базовой фазы (таблица 1).

Таблица 1– Параметры (a , c), объем (V), осевое отношение ($c/2a$) кристаллической решетки, индекс кислородной нестехиометрии (δ) слоистых перовскитов на основе $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$

	a , Å	c , Å	V , Å ³	$c/2a$	δ
$\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	3.921	7.707	118.5	0.9828	0.81
$\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	3.904	7.672	116.9	0.9827	0.80
$\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	3.859	7.626	113.5	0.9882	0.74

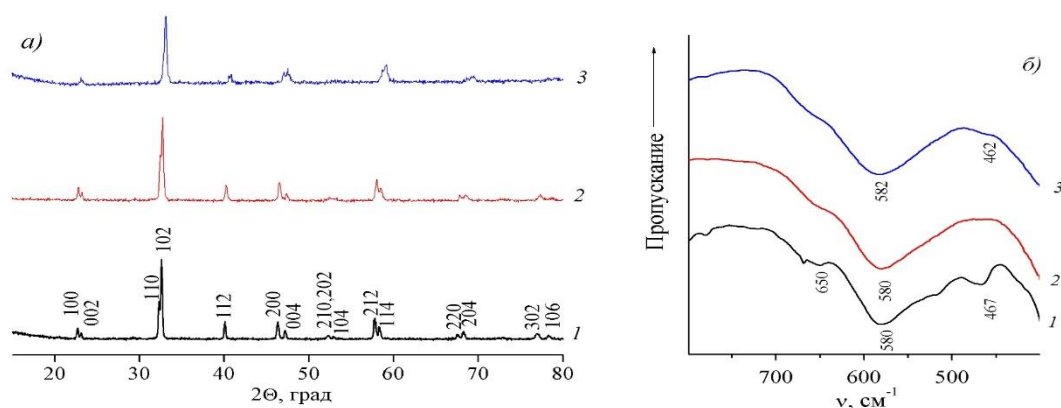


Рис. 1 - Рентгеновские дифрактограммы (а) и ИК-спектры поглощения (б) порошкообразных образцов твердых растворов $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (1), $\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (2),

На ИК-спектрах поглощения порошкообразного образца $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ наблюдается ряд полос поглощения с экстремумами при $462\text{--}467\text{ см}^{-1}$ (ν_1), $580\text{--}582\text{ см}^{-1}$ (ν_2) и 650 см^{-1} (ν_3) (рис. 1, б), которые, согласно [5], соответствуют валентным (ν_1 , ν_2) колебаниям $(\text{Fe,Co,Cu})\text{--O--}(\text{Fe,Co,Cu})$ связей в слоях $[(\text{Fe,Co,Cu})\text{O}_2]$ (ν_1) и в направлении, перпендикулярном этим слоям (вдоль оси c) (ν_2), а также колебаниям кислорода слоев $[(\text{Fe,Co,Cu})\text{O}_2]$ в направлении оси c (перпендикулярно этим слоям) (ν_3). На ИК-спектрах твердых растворов ярко выражена только линия ν_2 , положение которой практически не меняется, а линии ν_1 и ν_3 становятся практически незаметными, что согласуется с тем, что для образца $\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ осевое соотношение приближается к 1, что говорит о возрастании симметрии его структуры.

Кажущуюся плотность (ρ_k) керамики вычисляли по геометрическим размерам и массе образцов (таблица 2).

Таблица 2 – Рентгенографическая (ρ_r), кажущаяся (ρ_k) и относительная ($\rho_{отн}$) плотности керамики на основе $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$

	$\rho_{\text{рентг}}$, Г/см ³	$\rho_{\text{каж}}$, Г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %
$\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_5$	6.71	6.06	90.3
$\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	6.92	5.41	78.2
$\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	6.40	5.83	91.1

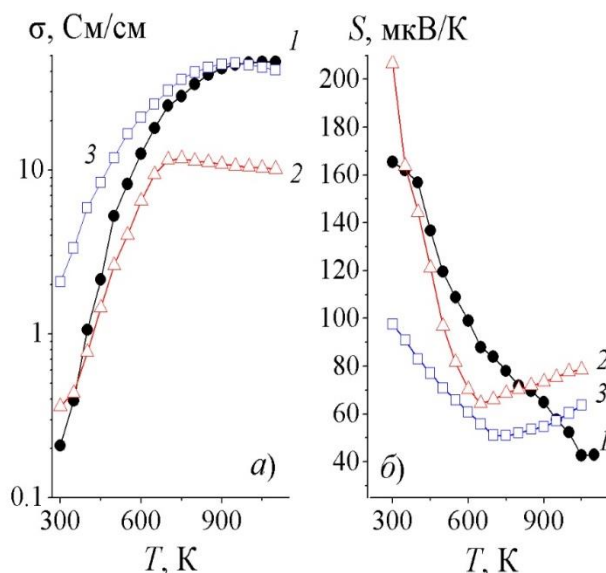


Рис. 2 - Температурные зависимости удельной электропроводности (а) и коэффициента термо-ЭДС (б) керамических образцов состава $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (1), $\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (2),

Как видно из данных таблицы 2, спекаемость образцов с замещением только неодима заметно ухудшается, а одновременно неодима и бария – несколько возрастает.

Электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) спеченной керамики измеряли на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Как видно из рис. 2, а, б, изученные твердые растворы являются полупроводниками ($\partial\sigma/\partial T > 0$) p -типа ($S > 0$), характер электропроводности которых изменяется на металлический ($\partial\sigma/\partial T < 0$) вблизи $T_{max} = 720\text{--}1033$ К, что сопровождается изменением характера температурной зависимости коэффициента их термо-ЭДС (от $\partial S/\partial T < 0$ при $T < T_{min}$ до $\partial S/\partial T > 0$ при $T > T_{min}$) и вызвано выделением из структуры этих слоистых оксидов лабильного кислорода (таблица 3).

Таблица 3– Значения удельной электропроводности при комнатной температуре (σ_{300}), максимальной электропроводности (σ_{max}), минимального значения коэффициента термо-ЭДС (S_{min}), температур экстремумов на температурных зависимостях удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС (T_{max} , T_{min}), в керамических образцах на основе $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$

	σ_{300} , СМ/СМ	σ_{max} , СМ/СМ	T_{max} , К	S_{min} , мкВ/К	T_{min} , К
$\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_5$	0.208	45.8	1033	43.5	1052
$\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	0.361	11.9	720	64.1	670
$\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	2.076	45.0	950	51.0	740

Как видно из рис. 2, замещение только неодима самарием и диспрозием приводит к снижению электропроводности и росту коэффициента термо-ЭДС при комнатной температуре, в то время как

одновременное замещение и неодима и бария приводит к росту электропроводности при температурах ниже 1000 К. Температура перехода полупроводник–металл снижается в обоих случаях.

Таким образом, замещение неодима самарием и диспрозием в равных долях приводит к ухудшению спекаемости, снижению удельной электропроводности и росту коэффициента термо-ЭДС при комнатной температуре. Комплексное замещение неодима самарием и диспрозием, а бария стронцием и кальцием в равных долях приводит к росту относительной плотности, удельной электропроводности при температурах ниже 1000 К. В обоих случаях наблюдается сжатие кристаллической ячейки, снижение температуры перехода полупроводник – металл и рост коэффициента термо-ЭДС при повышенных температурах.

Список использованных источников

1. Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Kharytonau D.S., Medvedev D.A. Layered oxygen-deficient double perovskites as promising cathode materials for solid oxide fuel cells // *Materials*. 2022. V. 15, N.1. P. 141.

2. Taskin A., Lavrov A. Origin of the large thermoelectric power in oxygen-variable $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Nd}$) // *Phys. Rev.* 2006. V. 73. P. 1211101.

3. Е.А. Чиждова, А.И. Клындюк, Г.С. Петров, Л.А. Башкиров, О.В. Шваро, С.Л. Радюн Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе YBaCuFeO_5 // *Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы Международной научно-технической конференции. 26-28 ноября 2003 г., г. Минск.* – Мн.: БГТУ, 2003. С. 317–319..

4. Клындюк А.И., Журавлева Я.Ю. Структура и физико-химические свойства твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.40$) // *Журнал неорганической химии*. 2022. Т. 67, № 12. С. 1874–1880.

5. Atanassova Y.K., Popov V.N., Bogachev G.G., Iliev M.N., Mitros S., Psycharis V., Pissas M. Raman- and infrared active phonons in YBaCuFeO_5 : experimental and lattice dynamics // *Phys Rev B*. 1993. V. 47. P. 15201–15207.

УДК 620.186.5

Д.В. Чуприн, Е.В. Терентьев, И. Ключникова, К.Т. Бородавкина
НИУ «МЭИ»
Москва, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВА НА МИКРОСТРУКТУРУ И ТВЕРДОСТЬ СТАЛИ 15X2НМФА

***Аннотация.** Влияние высоких температур на сталь 15X2НМФА ведет к увеличению размера первичного аустенитного зерна и негативно влияет на механические свойства. Целью данной работы является установление зависимости размера зерна и твердости стали от температуры нагрева. Согласно полученным результатам, нагрев выше 950 °С не рекомендуется ввиду увеличения зерен.*

***Ключевые слова:** аустенитное зерно, размер зерна, сталь 15X2НМФА, твердость, микроструктура.*

**D.V. Chuprin, E.V. Terentyev, I. Klyuchnikova,
K.T. Borodavkina**

National Research University "MREI"
Moscow, Russia

***Abstract.** The influence of high temperatures on 15X2NMFA steel leads to an increase in the size of the primary austenitic grain and negatively affects the mechanical properties. The purpose of this work is to establish the dependence of the grain size and hardness of steel on the heating temperature. According to the results obtained, heating above 950 °C is not recommended due to the increase in grains.*

***Keywords:** austenitic grain, grain size, steel 15X2NMFA, hardness, microstructure.*

Введение

Научно-технический прогресс ведет к росту энергопотребления, что обуславливает развитие энергетики все более быстрыми темпами. В области атомной энергетики, наряду с продлением срока службы действующих реакторов, ведется разработка новых типов ядерноэнергетических установок с параметрами, которые смогут соответствовать современным требованиям по электрической мощности, безопасности, экономической эффективности и экологичности. В соответствии с нуждами общества ведутся работы по созданию проектов реакторов типа ВВЭР различной мощности, что в свою очередь связано с сильными различиями в параметрах теплоносителя, различиями в эксплуатационных параметрах для ряда конструктивных узлов реактора.

Для изготовления корпусов и крышек реакторов АЭС широко используется сталь 15X2НМФА, обладающая высоким комплексом служебных и технологических свойств для деталей активной зоны вплоть до температур эксплуатации 350-400 °С. Однако при воздействии более высоких температур стали феррито-перлитного класса склонны к росту зерен, оказывающему негативное влияние на механические характеристики: при уменьшении размеров зерна увеличивается пластичность, вязкость, прочность, а также изделие становится более устойчивым к деформациям. При перегреве металлической поверхности зерновые габариты растут, и, как следствие, появляется предрасположенность к хрупкости, появлению трещин.

Данное исследование было направлено на изучение зависимости размера аустенитного зерна от температуры нагрева стали 15X2НМФА и последующей закалки.

Методика исследования

Образцы из стали 15X2НМФА нагревались в муфельной печи до температур в диапазоне от 700-1200°С с последующим охлаждением в воду. Из полученных образцов изготавливались шлифы по стандартной методике: запрессовка в компаунд, шлифовка на карбидо-кремниевой бумаге зернистостью Р80-Р1000, полировка с использованием полировальных сукон и суспензий зернистостью 1-0,05 мкм. Для выявления микроструктуры поверхность образцов травили реактивом состава 100 мл этилового спирта, 5 мл соляной кислоты, 1 г пикриновой кислоты.

Микроструктуру стали 15X2НМФА изучали с помощью оптического микроскопа Zeiss Observer Z1m с программным обеспечением AxioVision. Размер зерна аустенита оценивали с использованием метода подсчета пересечений зерен, в соответствии с ГОСТ 5639-82.

Измерение твердости по методу Виккерса проводилось с нагрузкой 10 кгс и временем выдержки 10 секунд по 3 измерения на каждом из образцов для исключения влияния случайных факторов.

Результаты исследования

В таблице 1 представлены результаты измерения среднего условного диаметра зерна d_L и твердости HV10.

Для визуализации полученных результатов была построена зависимость измеряемых параметров от температуры нагрева под закалку (рис. 1).

Таблица 1 – Результаты измерения среднего условного диаметра зерна и твердости

№ образца	Средний условный диаметр зерна d_L , мм	Твердость HV10, кгс/мм ²			
		№ измерения			Среднее значение
		1	2	3	
700	0,109	220,8	228,5	218,1	223,22
720	-	210,9	210,8	209,9	211,64
730	0,091	215,9	212,9	213,5	215,22
740	-	202,7	197,9	199	201,48
750	-	200,7	202,2	205	202,66
760	0,088	201,1	199,9	198,6	199,08
770	0,094	237,4	243,7	225,4	241,08
780	0,083	262,4	285,7	260,9	267,76
790	0,084	353,9	339	350,9	351
800	0,082	370,4	368,4	365,5	367,3
810	0,017	391,3	391,1	411,1	393,4
820	0,017	400,1	398,2	402,7	398,52
830	0,03	411,6	414	410,5	409,8
837	0,017	416,9	437,2	434,5	429,7
850	0,035	437,6	426	435,1	428,76
900	0,051	407	416,9	415,5	414,44
950	0,057	415,9	449,1	417,5	421,56
1000	0,099	379,7	384,9	389	385,62
1050	0,089	398,4	400,1	414,8	404,44
1100	0,091	389,7	386,5	390	387
1200	0,33	370,7	370,9	377,8	368,68

Из рис. 1 видно, что средний размер зерна при температурах ниже 800°C значительно не изменяется, однако после нагрева до 810°C, что соответствует линии Ас3, резко уменьшается. При дальнейшем повышении температуры до 1100°C размер зерна непрерывно возрастает до 0,1 мм, а последующий нагрев на 100°C приводит к резкому увеличению размера зерна более чем в 3 раза.

Значения твердости стали 15Х2НМФА в диапазоне температур от 700°C до 760°C снижаются до 200HV10. Однако, при температурах нагрева выше 760°C твердость начинает возрастать, достигая своего максимального значения в 430HV10 при 850°C, после чего плавно снижается.

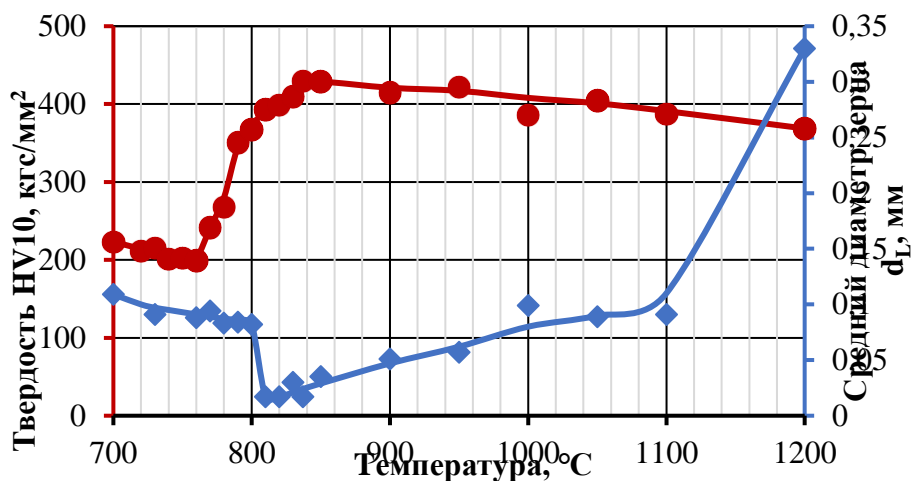
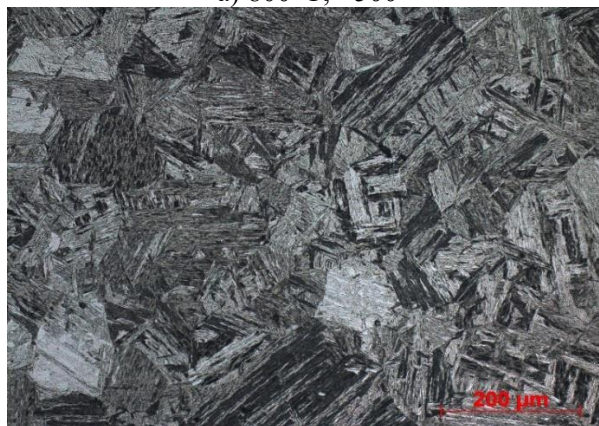


Рис. 1 – Зависимость твердости и среднего диаметра зерна от температуры нагрева под закалку

На рис. 2 представлена микроструктура исследуемых образцов, нагретых под закалку до температур 800°C и 1000°C. Очевидно, что при нагреве до температур выше линии Ac3 происходит полное растворение фаз в аустените, за счет чего при дальнейшем его охлаждении образуется только мартенситная структура (рис. 2, б).



а) 800°C, ×500



б) 1100°C, ×200

Рис. 2 – Микроструктура образцов после закалки с различных температур

Выводы

В результате исследования и проведенных расчетов по ГОСТ 5639-82 были выделены следующие зависимости размера зерна от температуры: при нагреве выше температуры Ас3 размер зерен резко снижается с 0,082 мм до 0,017 мм. С температуры 850°C наблюдается непрерывный рост зерна и достигает максимального размера при 1200°C.

Исходя из полученных зависимостей могут быть сформулированы следующие выводы:

1. При термической обработке реакторной стали 15Х2НМФА нагрев выше 950°C не рекомендуется во избежание получения крупнозернистой структуры.

2. Были получены результаты зависимости твердости от температуры. При температуре 650°C твердость металла начинает возрастать и после 850°C постепенно снижается.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-79-10140).*

Список использованных источников

1. Loktionov V., Lyubashevskaya I., Sosnin O., Terentyev E. Short-term strength properties and features of high-temperature deformation of VVER reactor pressure vessel steel 15Kh2NMFA-A within the temperature range 20–1200 °C Nuclear Engineering and Design. 2019. V.352. 110188.

2. С.И. Марков, В.А. Дурынин, В.А. Мохов. Сталь марок 15Х2НМФА, 15Х2НМФА-А и 15Х2НМФА класс 1 для корпуса реактора проекта ВВЭР-ТОИ. Тяжелое машиностроение, № 3. 2013 г.

3. Б.А. Гурович, Е.А. Кулешова, А.С. Фролов, Д.А. Журко, Д.Ю. Ерак, Д.А. Мальцев, В.М. Комолов. Структурные исследования сталей корпусов реакторов для нового поколения реакторов типа ВВЭР // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и явлений в твердых телах. – 2013. – №2(84).

4. ГОСТ 5639-82 "Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна" Steels and alloys. Methods for detection and determination of grain size.

УДК 666.913-16:661.25

М.И. Кузьменков, Н.М. Шалухо,

Е.В. Лукаш, Д.М. Кузьменков

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ПОЛУЧЕНИЕ ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩЕГО ВЫСОКОПРОЧНОГО ГИПСА НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

Аннотация. Разработаны основные параметры технологического процесса получения высокопрочного гипса из синтетического дигидрата сульфата кальция производства ОАО «СветлогорскХимволокно». Полученные гипсовые вяжущие будут востребованы при производстве сухих строительных смесей, гипсовых и литейных форм, а также при производстве строительных материалов.

M.I. Kuzmenkov, N.M. Shalukho,

E.V. Lukash, D.M. Kuzmenkov

Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

OBTAINING IMPORT-SUBSTITUTING HIGH-STRENGTH GYPSUM BASED ON LOCAL RAW MATERIALS

Abstract. The main parameters of the technological process of obtaining high-strength gypsum from synthetic calcium sulfate dihydrate produced by JSC "SvetlogorskHimvolokno" have been developed. The resulting gypsum binders will be in demand in the production of dry building mixes, gypsum and casting molds, as well as in the production of building materials.

В учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» (БГТУ) на кафедре химической технологии вяжущих материалов в течение последних 15 лет ведутся системные исследования по разработке физико-химических основ получения синтетического гипса, предназначенного для последующей переработки на различные виды гипсовых вяжущих.

Актуальность таких исследований обусловлена тем, что в Республике Беларусь нет запасов природного гипсового камня, потребность в котором для различных отраслей экономики достаточно большая.

Исследования, посвященные вопросу получения синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ путем осаждения из кальцийсодержащей суспензии серной кислотой немногочисленны [1–3]. Большинство известных способов получения синтетического дигидрата сульфата кальция

основаны на реакции нейтрализации отработанной серной кислоты карбонатным компонентом. Анализ литературных и патентных источников по получению гипсовых вяжущих свидетельствует о том, что значения свойств, вяжущих лежат в довольно широких пределах. Причиной такого непостоянства является не только различие технологических параметров их производства и связанное с этим многообразие аппаратного оформления процессов конверсии $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, но и вид сырья.

Высококачественным сырьем для производства гипсовых вяжущих может служить синтетический дигидрат сульфата кальция. Предпосылкой такого выбора является наличие в Республике Беларусь высококачественного карбонатного сырья и сравнительно недорогой серной кислоты. Именно структурно-управляемый синтез дигидрата сульфата кальция обеспечит получение исходного полупродукта с оптимальной морфологией кристаллов, что является залогом получения на его основе высококачественного высокопрочного гипсового вяжущего.

В ОАО «СветлогорскХимволокно» совместно с БГТУ внедрена технология производства синтетического дигидрата сульфата кальция из отработанной серной кислоты и отсева дробления известняка. Годовая мощность производства составляет 10 тыс. т. В дальнейшем переработка синтетического гипса может осуществляться по двум направлениям: получение высокопрочного гипсового вяжущего и строительного гипса. Особенностью высокопрочного гипсового вяжущего являются не только его высокие прочностные показатели, но и существенные ограничения относительно содержания в нем посторонних примесей. Использование синтетического сырья в производстве гипсовых вяжущих обеспечивает стабильность свойств.

Целью данной работы явилась переработка синтетического гипса, получаемого на ОАО «СветлогорскХимволокно», на высокопрочные гипсовые вяжущие. Переработка синтетического дигидрата сульфата кальция на высокопрочные гипсовые вяжущие марок Г10–Г16 обусловлена потребностью предприятий, производящих гипсовые формы для отливки санитарных керамических изделий. Это позволит обеспечить импортозамещение высокопрочного гипса ЗАО «Самарский гипсовый комбинат».

На первой стадии получения высокопрочного гипсового вяжущего из синтетического гипса ОАО «СветлогорскХимволокно» исходное сырьё (синтетический гипс) с начальной влажностью 14–15 мас. % подаётся на сушку. Подсушенный материал с остаточной влажностью подвергается прессованию, после чего полученные

образцы-шайбы поступают на автоклавную обработку. Для удаления остаточной влажности после тепловлажностной обработки запаренные образцы-шайбы подвергаются сушке. На следующей технологической стадии образцы подвергаются грубому помолу в щековой дробилке, а после – в планетарной мельнице. Сушка сырьевого материала проводилась в сушильном шкафу марки SNOL 58/350 при температуре 90 ± 5 °С. За функцию оптимизации принимали режим сушки, который позволяет высушенному материалу обеспечить требуемое уплотнение пресс-формы во время прессования. Прессование производится на прессе МС-500 в цилиндрической пресс-форме с размерами 47×70 мм. Оптимальная влажность определялась по визуальной оценке прессуемых брикетов. Установлено, что оптимальной влажностью синтетического гипса, обеспечивающей необходимую прессуемость брикетов с сохранением граней и формы шайбы, и минимальный процент перепрессовки, является 5–6 %. При влажности синтетического гипса более 9 % спрессовать брикеты оказалось невозможным, поскольку это приводит к выдавливанию излишней влаги из материала, что ухудшает процесс прессования и разрушает брикеты. Для определения влияния гранулометрического состава на уплотняемость материала при брикетировании был произведен рассев сырьевого материала на фракции при помощи ситового анализатора Retsch AS 200. Оценка получаемых брикетов определялась визуально по таким параметрам, как сохранность граней и формы брикетов, однородность поверхности. С уменьшением фракционного состава подаваемого на брикетирование материала прессуемость брикетов улучшается и повышается их прочность.

На следующем этапе исследований изучалось влияние режима прессования образцов на прочность на сжатие гипсового вяжущего. Порошок дигидрата сульфата кальция с влажностью 6 мас. % подвергался брикетированию на прессе. Процесс брикетирования осуществлялся при удельном давлении 5–45 МПа. Спрессованные образцы подвергались тепловлажностной обработке в лабораторном автоклаве, после чего испытывались на прочность на сжатие. Режим автоклавной обработки: давление 0,4 МПа, изотермическая выдержка – 4–5 ч. Режим помола в планетарной мельнице: время – 3 мин, частота вращения – 300 об/мин (таблица).

Таблица – Режим помола образцов и свойства гипса

Время помола, мин	Скорость вращения, об/мин	Остаток на сите № 025, %	Водогипсовое отношение	Прочность вяжущего, МПа
3	300	0,25	0,38	15,8

3	200	0,35	0,4	15,6
2	300	0,45	0,39	16,5
2	250	0,5	0,41	14,5
2	200	3,5	–	–

Исследование режимов тепловлажностной обработки позволило установить определенные зависимости между продолжительностью выдержки, давлением пара в автоклаве, температурой, с одной стороны, и свойствами образующегося гипсового вяжущего, с другой. Испытания проводились на образцах, полученных по оптимальному режиму прессования. На стадии разработки режима помола контролируемым параметром являлся остаток на сите с размером отверстий в свету 0,2 мм. По требованию [4] остаток на сите не должен превышать 1 мас. %. Однако если материал слишком тонкодисперсный, это приводит к повышенной водопотребности, и, следовательно, заниженным прочностным показателям. Наибольшими прочностными показателями характеризовалось гипсовое вяжущее, измельченное по режиму: время помола – 2 мин, скорость вращения – 300 об/мин, что удовлетворяло требованиям [4] по остатку на сите и обеспечивало прочность вяжущего на сжатие 16,5 МПа. Также исследованы водопоглощение и объемное расширение образцов гипса, которые составили соответственно 15,0 и 0,25 %.

Таким образом, полученное высокопрочное гипсовое вяжущее из синтетического гипса по изученным показателям сопоставимо с импортным образцом производства ЗАО «Самарский гипсовый комбинат», что может обеспечить импортозамещение. Кроме того, комплексная технология производства синтетического гипса и вяжущих на его основе будет востребована при решении многочисленных задач по утилизации и переработке кислых стоков на химических предприятиях, травильных растворов на машиностроительных предприятиях.

Список использованных источников

1. Сапелин, Н. А. Получение гипсового вяжущего α -модификации из природного сырья и фосфогипса / Н. А. Сапелин, В. Н. Хохлов // Сухие строительные смеси. – 2012. – № 3. – С. 34–36.
2. Production of calcium crystalline sulfate dihydrate by hydration of heat treated waste gypsum boards in citric acid solution / K. Yoshiyuki [et al.] // Sekko, sekkai, semento, chikyu kankyo. – 2012. – Vol. 19. – № 360. – P. 311–316.

3. Комплектные системы для строительства и отделки. Материалы и технологии: учебное пособие / П. В. Захарченко [и др.]. – М.: МГСУ, ЭБС АСВ, 2017. – 240 с.

4. ГОСТ 125–2018. Вяжущие гипсовые. Технические условия.

УДК: 631.95

М.А. Шелоник

Институт природопользования НАН Беларуси
Минск, Беларусь

ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТРАБОТАННОГО ГРИБНОГО СУБСТРАТА

Аннотация. В статье рассматривается нераскрытый потенциал отработанного грибного субстрата в грибоводстве и его применение для сокращения количества отходов; использование в качестве удобрений, кормовых добавок и альтернативных источников энергии.

М.А. Shelonik

Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus
Minsk, Belarus

MAIN TRENDS IN THE USE OF SPENT MUSHROOM SUBSTRATE

Abstract. The article discusses the undiscovered potential of the spent mushroom substrate in mushroom growing and its use to reduce the amount of agricultural waste; use as fertilizers, animal feedstocks and alternative energy sources.

В последние годы грибная индустрия неуклонно растет и объемы отработанного субстрата, также ежегодно увеличиваются. Согласно статистике, 70-80 % грибного компоста остается неиспользованным. В среднем на 1 тонну свежего питательного компоста приходится 2-3 волны грибов. После сбора последнего урожая образуется примерно 600-800 кг использованного грибного материала, который после, как правило, подлежит переработке. Поэтому рациональное использование отработанного субстрата позволит не только сократить объемы образующихся отходов, но и повторно применить их в сельском хозяйстве.

Отработанный грибной субстрат представляет собой смесь отходов из лигнин-целлюлозного компонента и остаточного мицелия гриба, образующегося после сбора их урожая. Кроме этих компонентов в состав входят белки, минеральные вещества, углеводы, вода. Обитающая в компосте полезная микробиота, участвует в разложении органических веществ и способствует круговороту питательных веществ.

Отработанный субстрат после выращивания грибов может использоваться в фермерских хозяйствах и других сельскохозяйственных предприятиях, как биоудобрение, кормовая добавка для животных, переработанный субстрат для грибов, реже как источник энергии [2].

Выгодное с точки зрения экологии и экономии применение отработанного субстрата в качестве питательного компоста и покровной почвы для выращивания грибов. Оставшиеся питательные вещества все ещё могут служить источником питания для новых циклов грибов. Установлено, что применение остаточного отхода грибов улучшает последующую урожайность и сокращает скорость созревания новых волн грибов [4].

Идея использования отработанного субстрата в качестве корма для животных возникла давно. Питательный субстрат для выращивания грибов на 60-70% состоит из лигноцеллюлозной биомассы (пшеница, рисовая солома и т.д.), которая является кормом для жвачных животных. Ввиду особенностей их пищеварительной системы они способны переваривать сырье, содержащее лигнин и целлюлозу. Его применение в виде кормовых добавок связано с содержанием там полисахаридов, аминокислот, витаминов, железа, цинка, магния. Установлено, что субстрат после урожая плодовых тел вешенки (*P. ostreatus*), скормленный молодняку крупного рогатого скота, обогащает их рацион питательными веществами, улучшает перевариваемость грубых кормов, а также способствует улучшению таких показателей крови, как концентрация гемоглобина и эритроцитов [1].

Благодаря высокому содержанию питательных веществ и отсутствию яиц гельминтов, семян сорняков, патогенных бактерий и спор отработанный грибной субстрат может использоваться в качестве биоудобрения. Отмечается, что большую роль отработанного субстрата как удобрения играют такие компоненты как кальций, азот, белок. Количество азота в субстрате обычно содержится больше, чем в навозе, который является традиционным для выращивания сельскохозяйственных растений. Китайскими учеными было

установлено, что в почве, обработанной грибным компостом, наблюдалась более высокая урожайность помидоров, огурцов по сравнению с не обработанной почвой [5]. Кроме этого, отработанный компост может использоваться в качестве замены минеральным удобрениям. Было показано, что урожайность зерна кукурузы, обработанной удобрением на основе отработанного субстрата, была увеличена на 11,5%, чем у необработанной [2]. Ещё одним примером применения грибного субстрата является мульчирование. Группой исследователей было изучено использование шиитаке (*L. edodes*) в качестве замены мульчи, исходя из его физико-химических свойств и высокой скорости разложения пестицидов [3].

Применение отработанного субстрата грибов в качестве альтернативного источника энергии выглядит привлекательно, ввиду его низкой стоимости. Высокое содержание азота, низкое содержание лигнина делает субстрат более доступным для биодegradации его микроорганизмами, обитающих в грибном субстрате, а оптимальное соотношение C/N, позволяет использовать его для производства биогаза. Получение биогаза складывается из следующих общих шагов: подготовка субстрата, смешивание с высокоэнергетическим материалом (навоз, птичий помет и другие сельскохозяйственные отходы) и анаэробное сбраживание. Подготовленную смесь субстратов переносят в анаэробные варочные котлы, которые представляют собой специально сконструированные сосуды, лишенные кислорода. Внутри этих варочных котлов микроорганизмы расщепляют органические компоненты субстрата, образуя биогаз, который накапливается в верхнем слое варочного резервуара и собирается через специальные мембраны или трубы для дальнейшей обработки и хранения [4]. Известно, что отработанный субстрат также применяют для производства биоэтанола. Получение биоэтанола происходит в результате ферментации. В этом процессе к твердой фракции грибного субстрата вносятся дрожжи или другие микроорганизмы для преобразования доступных сахаров в этанол (спиртовое брожение). Полученную жидкость, содержащую примерно 10-15% этанола, перегоняют, чтобы отделить спирт от воды и других примесей. Биоэтанол, как правило, рассматривают в качестве замены транспортного топлива. Огурцы вместе с другими исследователями [2] пытались осуществить получение биоэтанола с помощью отработанного грибного субстрата. В результате эксперимента, выход этанола из отработанного субстрата *P. eryngii* от содержания моносахаров составил 67,0 % [5].

Одним из перспективных направлений переработки отработанного субстрата является производство на его основе адсорбентов. Это связано с содержанием в отработанном субстрате лигнин-расщепляющих ферментов. Исследователями было изучено действие фермента лакказы из вешенки, который расщеплял фенолы в менее токсичные р-хиноны из сточных вод оливковых и винодельческих предприятий [4].

С точки зрения экологии использование отработанного грибного субстрата имеет ряд преимуществ. Во-первых, повторное использование грибного субстрата снижает объем отходов, образующихся при производстве грибов, и минимизирует воздействия на окружающую среду, связанного с их утилизацией. Во-вторых, это снижает потребность в синтетических удобрениях и химикатах для почвы. В свою очередь, это помогает сохранить природные ресурсы, улучшить состояние почвы и уменьшить воздействие выращивания грибов на окружающую среду. В-третьих, применение отработанного материала позволяет снизить энергозатраты для переработки и производства новых субстратов или удобрений.

Вместе с тем, использование отработанного грибного материала имеет свои недостатки. Один из них заключается в том, что повторное использование отработанного субстрата не применяют, поскольку производительность грибов после 3 волн ниже, а их качественные характеристики более низкие по сравнению с первыми волнами. Второй недостаток — отработанный грибной отход должен подвергнуться достаточной ферментации, чтобы его использование в качестве удобрения не привело к нежелательному загрязнению почвы мицелием выращиваемых грибов.

Таким образом, показано, что отработанный субстрат является перспективным сырьем для производства на его основе кормов, удобрений, адсорбентов и т.д.

Список использованных источников

1. Использование отработанного соломенного субстрата после культивирования гриба вешенка обыкновенная в кормлении молодняка крупного рогатого скота / Т. А. Пучкова [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя біялагічных навук. –2016. – № 4. – 42-47 с.

2. Environmentally sustable applications of agro-based spent mushroom substract / F. Hanafi [and etc.] // Jornal of Material cycles and Waste Management . – 2018. – Vol. 20, №8. – P. 1383-1396.

3. Spent mushroom substrate as biofertilizer for agriculture application / N. Zalina [and etc.] // Valorization of Agro-industrial Residues – Volume I: Biological Approaches, Springer, Switzerland, 2020. – P. 37–57.

4. Spent Mushroom substrate for a second cultivation cycle of Pleurotus mushroom and dephenolization of agro-industrial wastewaters / C.N. Economu [and etc.] // FEMS Microbiology Letters. – 2020. – Vol. 367, №8. – P. 1-10.

5. Use of spent mushroom substrate as growing media for tomato and cucumber seedlings / R. Zhang [and etc.] // Pedosphere. – 2012. – Vol. 22, №3. – P. 333-342.

УДК 665.765:67.08

А.О. Шрубок, М.В. Дуброва, Б.Ж. Хаппи Вако
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ БИТУМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫМИ ОТХОДАМИ

Аннотация. Изучено влияние полимерных отходов (отходы полиэтилена, полиэтилентерефталата и многослойной пленки) на микроструктуру и эксплуатационные свойства полимерно-битумных вяжущих. Показано, что структура модифицированных битумов зависит от природы и концентрации используемого полимерного отхода.

A.O. Shrubok, M.V. Dubrova, B.J. Happi Wako
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

STRUCTURAL FEATURES OF BITUME MODIFIED BY POLYMER WASTE

Abstract. The influence of polymer waste (waste polyethylene, polyethylene terephthalate and multilayer film) on the microstructure and properties of polymer-bitumen binders was studied. It has been shown that the structure of modified bitumens depends on the nature and concentration of the polymer waste.

Повсеместное использование полимеров в различных областях приводит к увеличению объемов, образующихся как в процессе их производства, так и в процессе потребления полимерных отходов.

Полимерные отходы обладают низкой биоразлагаемостью, они практически не подвергаются коррозии и гниению и их постоянное накопление в окружающей среде приводит к ее загрязнению, негативному воздействию на биологическое разнообразие различных экосистем. Однако проблема утилизации полимерных отходов актуальна не только с экологической точки зрения, но и в связи с постепенным истощением сырьевых источников для производства мономеров и полимеров.

Ужесточение экологического законодательства, возрастающий спрос на полимеры, рациональное ресурсопотребление определяют мировые тренды по вовлечению полимерных отходов в переработку и увеличению доли вторичных полимеров в структуре потребления [1]. Наиболее многотоннажными полимерными отходами являются отходы упаковки, среди которых наиболее распространенными являются полиолефины (полиэтилен, полипропилен) и полиэтилентерефталат (ПЭТ). Несмотря на то, что данные отходы можно легко переработать механически и достичь 100 % рециклинга, уровень их переработки в Республике Беларусь составляет не более 20 %. При производстве упаковки получили распространение многослойные полимерные пленки на основе полиолефинов и полиэтилентерефталата, которые обладают комплексом ценных свойств, позволяющим их использовать во многих областях. Однако вторичная переработка отходов полимерных пленок сопряжена с рядом проблем: невозможность подбора оптимальных условий переработки (переработка полимеров, входящих в состав пленок, осуществляется при различных условиях), сложность разделения полимерных слоев, необходимость очистки от примесей и остатков пищи и другие. Сложность переработки таких полимерных отходов обуславливает необходимость поиска новых путей их переработки и использования.

Благодаря своим химическим и физико-механическим свойствам отходы олефинов, полиэтилентерефталата и многослойной пленки являются перспективным сырьем для получения полимерных модификаторов нефтяных битумов. С одной стороны, их использование в качестве компонентов полимерно-битумных вяжущих позволит снизить их себестоимость и улучшить экологическую ситуацию за счет вовлечения в процесс переработки отходов, образующихся в больших количествах. С другой стороны, полимерные отходы характеризуются худшими физико-механическими показателями по сравнению с первичными полимерами и непостоянством состава, что может отразиться на их совместимости с нефтяным битумом.

Качество полимерно-битумных вяжущих зависит от гомогенности нефтяной дисперсной системы, размеров частиц полимерного модификатора и его распределения в объеме битума. Морфология полимерно-битумного вяжущего определяется технологией смешения компонентов, природой полимерного модификатора и нефтяного битума и их соотношением. Термодинамическая стабильность модифицированного битума прямо зависит от размера частиц дисперсной фазы (модификатора). Установлено [2], что полимерно-битумные вяжущие с большими размерами частиц дисперсной фазы при одинаковых концентрациях полимерного модификатора менее стабильны. Чем выше дисперсность, тем лучше совместимость битума с полимерным модификатором и больше стабильность модифицированного битума.

Таким образом, установление структурных особенностей полимерно-битумных вяжущих позволяет оценить их дисперсность и однородность при нормальных условиях, спрогнозировать поведение и стабильность при хранении, транспортировке и применении и является важной задачей для химической и нефтеперерабатывающей промышленности.

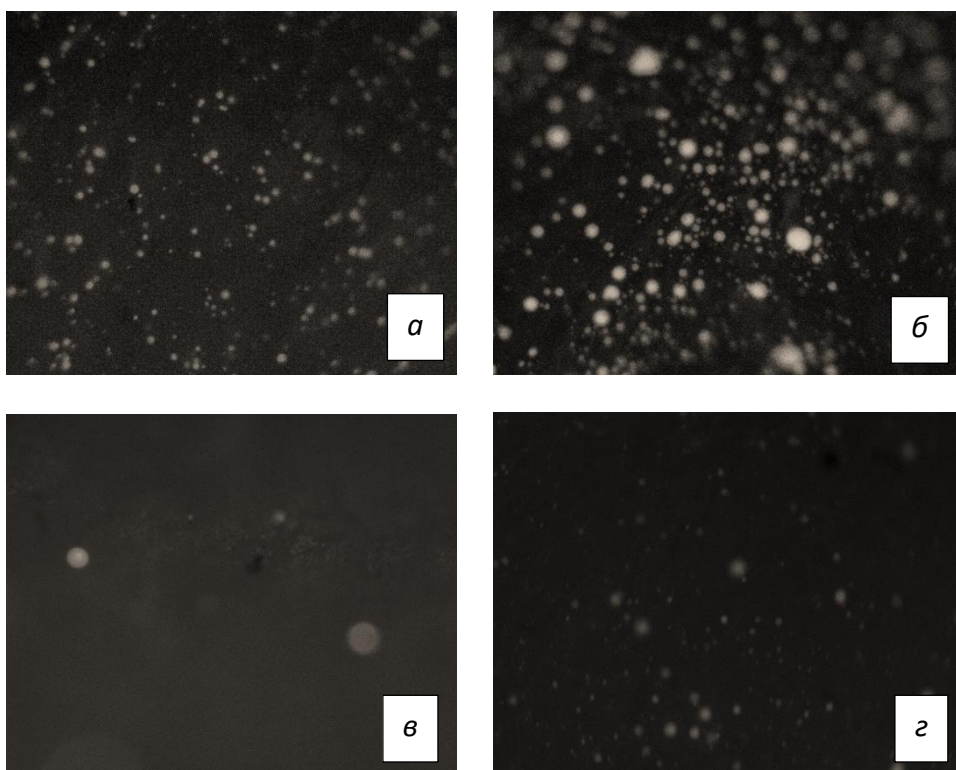
Цель работы заключалась в изучении влияния полимерных отходов (отходы полиэтилена, полиэтилентерефталата и многослойной пленки) на микроструктуру и эксплуатационные свойства полимерно-битумных вяжущих.

В качестве объектов исследования были изучены полимерно-битумные вяжущие, полученные путем смешения нефтяного битума с отходами полимеров (отходы полиэтилена, полиэтилентерефталата и многослойной пленки) при температуре $(160-180) \pm 5$ °С и механическом перемешивании со скоростью 800–1200 об/мин. Отходы полиэтиленовых изделий и пленок, предварительно очищенные от механических примесей, измельчали и вводили в нефтяной битум. Ввиду высоких прочностных и физико-механических свойств полиэтилентерефталата непосредственное введение ПЭТ-отходов в нефтяной битум затруднено. В связи с этим перед введением в битум ПЭТ-отходы перерабатывали в полимерные порошки по сольвентной технологии [3]. Отходы многокомпонентной пленки представляли собой предварительно экструдированные при 250°С и измельченные до 5–10 мм отходы металлизированной упаковки пищевых продуктов. Определение микроструктуры полимерно-битумного вяжущего и характера распределения полимерного компонента в объеме битума осуществляли методом люминесцентной микроскопии на микроскопе ЛЮМ 3.

Установлено, что при введении малых количеств полиэтиленовых отходов в качестве модификатора в нефтяной битум (до 2,5 мас. %) получаются однородные материалы с хорошо диспергированными частицами полимера (рисунок *а, б*). При содержании полиэтиленовых отходов в количестве 5–10 мас. % в битуме наблюдается расслоение получаемых полимерно-битумных вяжущих на полимерный и битумный слой.

Анализ микрофотографий битумов, модифицированных ПЭТ-порошком, показал, что в процессе приготовления вяжущего частицы ПЭТ-порошка равномерно распределяются в дисперсионной среде, находятся обособленно, при этом агломерации частиц не происходит, размер частиц модификатора в нефтяном битуме составляет 27–42 мкм (рис.1 *в, г*).

В случае использования отходов многослойных пленок в качестве модификатора нефтяного битума (рис. 1 *д, е*), при малых концентрациях добавки (до 1,5 мас. %) наблюдаются отдельные частицы модификатора в объеме битума, а при увеличении концентрации полимерного компонента формируется отдельная сплошная фаза, что свидетельствует о наличии полимерной сетки и формировании дисперсной системы типа «битум в полимере».



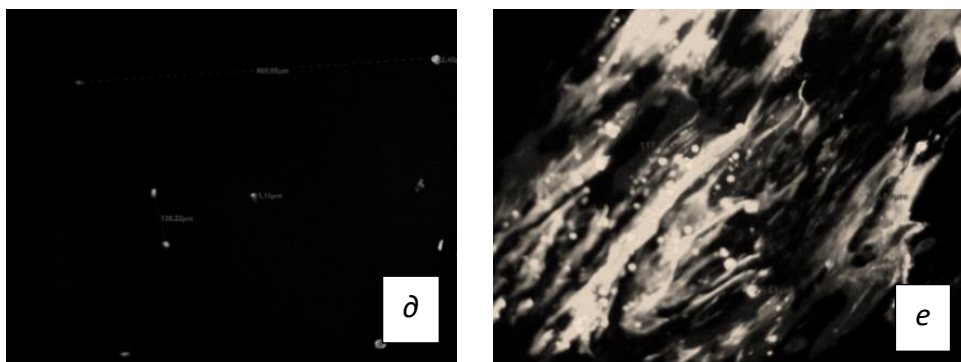


Рис. 1- Микрофотографии битумов, модифицированных полимерными отходами (увеличение $\times 10$): *a* – 0,5 мас. % полиэтиленовых отходов; *b* – 1,5 мас. % полиэтиленовых отходов; *в* – 0,5 мас. % ПЭТ-порошка; *г* – 4,0 мас. % ПЭТ-порошка; *д* – 1,0 мас. % отходов многослойной пленки; *е* – 3,0 мас. % отходов многослойной пленки

Таким образом, в работе установлено, что изменение структуры полимерно-битумных вяжущих происходит при увеличении концентрации полимерного модификатора в нефтяном битуме. Полиэтиленовые отходы хорошо распределяются в битуме, однако при высоких концентрациях система «полимер-битум» становится нестабильной и расслаивается на полимерный и битумный слои. ПЭТ-порошки равномерно распределяются в объеме битума, не образуя агрегаты и агломераты. Получение полимерно-битумных вяжущих с использованием в качестве модификатора отходов многослойной пленки затруднено ввиду их низкой совместимости с компонентами битума с образованием сплошного полимерного слоя в объеме битума.

Работа выполнена в рамках государственного задания 6.6 «Разработка научно обоснованных технологических приемов регулирования структурно-механических свойств и стабильности битумных вяжущих для дорожного и коммунального строительства» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма 8.6 «Строительные материалы, конструкции, технологии» (2021–2025 гг.).

Список использованных источников

1. Пакулина А.П., Платонова Т.П. Стратегия обращения с отходами полимеров // Естественные и технические науки. – 2022. – №2. – С. 50–55.
2. Страчков К. М. Технология производства асфальта с дисперсным битумом непрерывным способом: автореф. дис. ... канд.

техн. наук: 05.23.05 / К. М. Страчков; ГОУ ВПО Волгоградский гос. архитектурно-строительный ун-т. – Волгоград, 2008. – 20 с.

3. ВУ 24047, МПК С 08G 63/183, С 08J 11/08 (2006.01), 2023.

УДК 691

**Ю.В. Юркин¹, Н. Ponce-Parra², Р.С. Рогожкин¹,
Д.А. Варанкина¹**

¹Вятский государственный университет
Киров, Россия

²Мадридский политехнический университет
Мадрид, Испания

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ МЕХАНИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОРАСШИРЯЮЩЕГОСЯ
ВЯЗКОУПРУГОГО МАТЕРИАЛА ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ЧАСТОТЕ
И ТЕМПЕРАТУРЕ**

Аннотация. Вязкоупругие материалы являются эффективными при борьбе с вибрациями, в том числе колебаниями, возникающими при землетрясениях. В данной статье проводятся испытания терморасширяющегося вязкоупругого материала на основе каучуков при различной частоте и температуре.

**Yu.V. Yurkin¹, N. Ponce-Parra², R.S. Rogozhkin¹,
D.A. Varankina¹**

¹Vyatka State University
Kirov, Russia

²Polytechnic University of Madrid
Madrid, Spain

**INVESTIGATION OF DYNAMIC MECHANICAL
CHARACTERISTICS OF THERMALLY EXPANDING
VISCOELASTIC MATERIAL AT DIFFERENT FREQUENCY AND
TEMPERATURE**

Abstract. Viscoelastic materials are effective in combating vibrations, including vibrations that occur during earthquakes. This article tests a thermally expanding viscoelastic material based on rubbers at different frequencies and temperatures.

Введение

Землетрясения - это естественные геологические явления, в

результате которых возникают колебания земной поверхности. Они являются одними из наиболее разрушительных природных катаклизмов, которые способны причинить значительный ущерб человеческому обществу и окружающей среде [1].

Для защиты зданий применяются различные методы, одним из которых является новый тип сейсмического демпфера скобового типа, разработанного в Испании [2]. Для более эффективного гашения вибраций в данное устройство помещается вязкоупругий материал, воспринимающий на себя толчки землетрясений, на которые не откликается металлическая часть демпфера. Тем самым, устройство начинает воспринимать более широкий спектр магнитуд.

Целью данной работы является исследование динамических механических характеристик терморасширяющихся вязкоупругих материалов на основе каучука при различной температуре и частоте колебаний.

Материалы и методы

1. Материалы

Объектом исследования является вязкоупругий материал, состоящий из хлорбутилкаучука марки ХБК-139 ТУ 2294-096-05766801-2000 (ПАО «НИЖНЕКАМСКНЕФТЕХИМ», Россия), Вулкатива С-1 ТУ 2294 001-31273447-2010, индустриального масла И-40 ГОСТ 20799-88 (РуссНефть, Россия), мела МИКАРБ ТУ 5743-020-05346453-2008 (Геоком, Россия), технического углерода марки П-803 ГОСТ 7885-86 (АО Нижнекамсктехуглерод, Россия), вулканизующих агентов – тиурама ГОСТ 740-76 и серы молотой ГОСТ 127.5-93 и микросфер Expancel 950 DU 120 ТУ 2291-012-25665344-2013 [3].

2. Метод приготовления смеси

Смешение компонентов происходило в микросмесителе при температуре 110 °С, время смешивания – 20 минут. Для проведения испытаний подготавливались образцы с размерами 550 x 80 x 2 мм. Состав образца представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав образца

Навеска ингредиентов, г.							
ХБК-139	Вулкатив С-1	И-40	Тиурам	Мел МИКАРБ	ТУ П-803	Expancel 950DU 120	Сера
26	1,3	8	1,3	60	10	2,6	0,4

3. Измерения

Подготовленные образцы устанавливались в металлическую конструкцию (рис. 1), затем при температуре 160°С в течение 15 минут производилась вулканизация в термощкафу, при которой материал

расширился и сцепил части конструкции между собой.

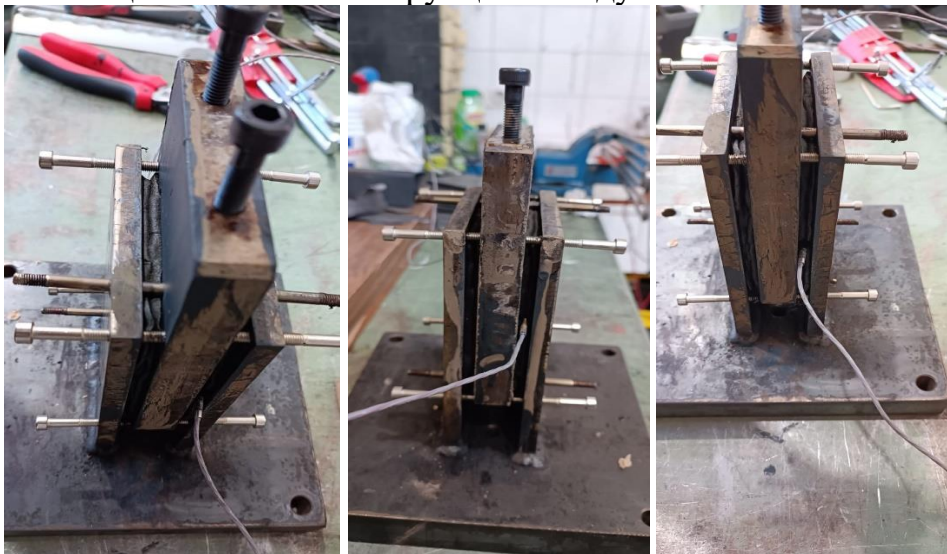


Рис. 1 – Металлическая конструкция для проведения испытаний

Последовательность проведённого исследования:

- Подготовленная конструкция была заморожена до -12°C с целью охвата большего диапазона температур.
- Проводилась серия из 6 испытаний, в которых варьировалась частота синусоидального сигнала от 1 Гц до 6 Гц с постоянной амплитудой – 8% деформации. При каждой частоте исследовалось 10 циклов.
- Испытания проводились последовательно, так как температура материала, как правило, довольно быстро достигала комнатной температуры.
- Всего проводилось 66 испытаний, разделенных на 11 партий, охватывающих диапазон температур от $6,7^{\circ}\text{C}$ до $26,7^{\circ}\text{C}$.

Известно, что вязкоупругие материалы накапливают и рассеивают энергию одновременно. Исследуемые характеристики: модуль накопления ($G_e=G'$), модуль потерь ($G_L=G''$) и взаимосвязь между ними – коэффициент потерь (η).

Коэффициент потерь определялся по формуле:

$$\eta = G''/G' \quad (1)$$

Результаты и обсуждение

Результаты исследований обработаны в ПО Matlab. Замечено, что с повышением температуры материал теряет жесткость, то есть наклон петли гистерезиса становится все меньше и меньше (рис. 2).

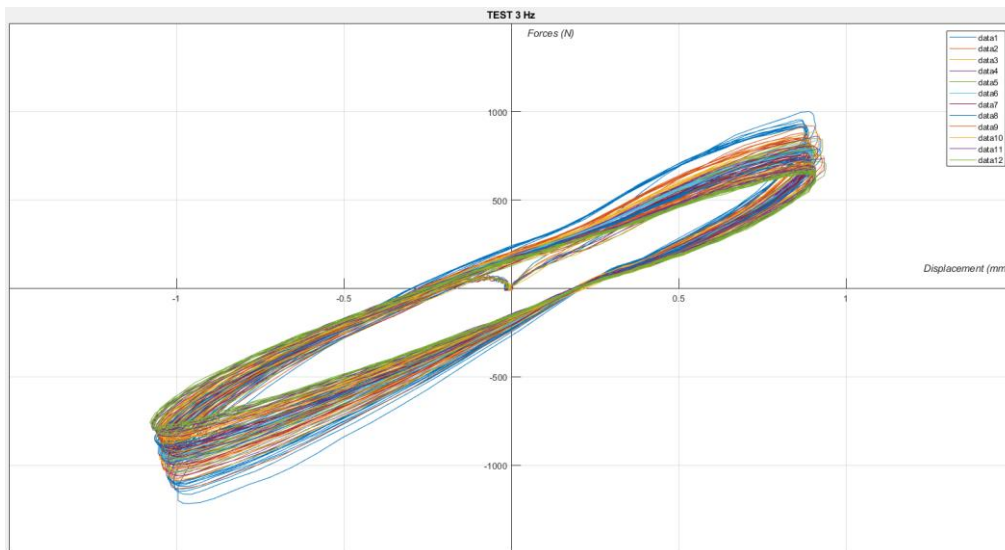


Рис. 2 – Петли гистерезиса для всего температурного диапазона для испытания, проведенного при частоте 3 Гц.

При построении кривых регрессии видно, что значения уменьшаются с повышением температуры и увеличиваются с частотой (рис. 3).

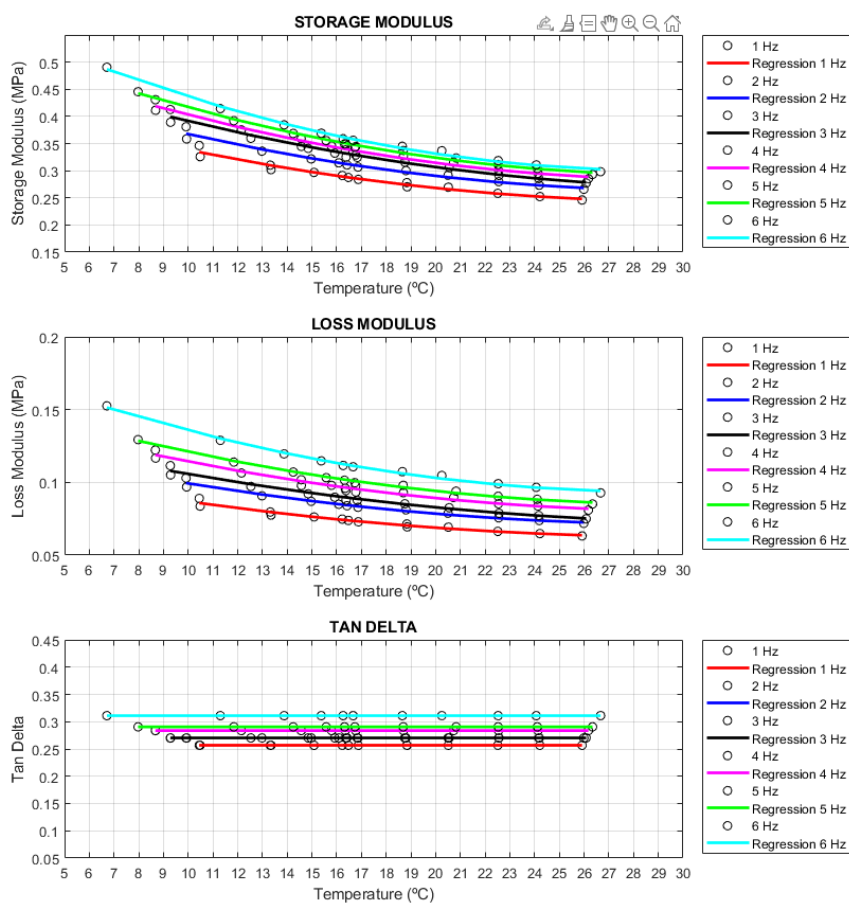


Рис. 3 – Модуль накопления, модуль потерь и коэффициент потерь для всего температурного диапазона в зависимости от частоты.

Поскольку и модуль накопления, и модуль потерь уменьшаются с одинаковой скоростью, дельта-тангенс остается постоянным, хотя и минимально увеличивается с повышением частоты, что является хорошим показателем в соответствии с литературой, упомянутой выше, касающейся вязкоупругих материалов.

Заключение

В результате проведенного исследования выявлено, что повышение температуры уменьшает динамическую реакцию материала, а увеличение частоты способствует лучшему динамическому отклику.

Благодарности

This publication is part of the research project PID2020-120135RB-100 funded by MCIN/ AEI/10.13039/501100011033/ and FEDER (Fonds Européen de Développement Régional).

The research leading to these results has received funding from the Erasmus+ Programme under the grant agreement no. 2019-1-ES01-KA107-063778.

Список использованных источников

1. Каррыев Б. Катастрофы в природе: Землетрясения. – Litres, 2022.
2. Benavent-Climent A, Escolano-Margarit D, Yurkin Y, Ponce-Parra H, Arcos-Espada J. Shake table tests on a reinforced concrete waffle-flat plate structure with new hybrid energy dissipation devices. *Earthquake Engineering & Structural Dynamics*. 2022.
3. Патент № 2789129 С1 Российская Федерация, МПК С08L 15/02, С08L 23/22, С08L 23/28. Терморасширяющаяся вязкоупругая смесь : № 2021139754 : заявл. 29.12.2021 : опубл. 30.01.2023 / Ю. В. Юркин, А. Бенавент-Климент, И. Б. Шилов [и др.] ; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Вятский государственный университет".

Е.И. Яблонская, Н.Р. Прокопчук

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

НОВЫЕ ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИЕ АЛКИДНО-СТИРОЛЬНЫЕ ПЛЁНКООБРАЗОВАТЕЛИ

Аннотация. Исследования посвящены актуальному прикладному направлению, созданию пленкообразователей с использованием природного сырья и отходов производства. Разработаны рецептуры и синтезированы алкидно-стирольные смолы на основе дегидратированного касторового масла, а также на основе жирных кислот таллового масла с отличным комплексом эксплуатационных характеристик.

K.I. Yablonskaya, N.R. Prokopchuk

Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

NEW IMPORT-SUBSTITUTE ALKYD-STYRENE FILM FORMERS

Abstract. The research is devoted to a current applied area, the creation of film formers using natural raw materials and production waste. Recipes have been developed and alkyd-styrene resins based on dehydrated castor oil, as well as tall oil fatty acids with an excellent set of performance characteristics, have been synthesized.

Алкидно-стирольная смола относится к особому классу пленкообразующих материалов, на основе которых получают быстросохнущие лакокрасочные материалы естественной сушки. Данная группа связующих широко выпускается зарубежными производителями, однако в настоящее время на территории Республики Беларусь их не производят. На белорусских предприятиях существует потребность в данном пленкообразователе, которую они восполняют за счет закупки сырья на зарубежном рынке. Поэтому цель данного исследования – разработать рецептуры алкидно-стирольных смол и синтезировать новые импортозамещающие пленкообразователи для лакокрасочных материалов естественной сушки.

Поиск сырья является важной задачей. При выборе основных компонентов для синтеза алкидно-стирольных смол учитывали особенности получения данного типа связующего [1], а также то, что современная лакокрасочная промышленность направлена на ресурсосбережение и уменьшение негативного влияния на окружающую среду путем использования химических продуктов,

получаемых из возобновляемого сырья и отходов производства. Поэтому авторы выполняли исследования сразу в двух направлениях: применение сырья растительного происхождения – дегидратированное касторовое масло (ДКМ), и использование побочного продукта целлюлозно-бумажной промышленности – жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ).

Разработка новых пленкообразователей представляет трудоемкую работу, включающую проведение большого числа экспериментов по подбору соотношений между исходными компонентами и установлению оптимальных технологических параметров процесса. В работе использован расчет загрузочной рецептуры алкидного олигомера, в основе которого лежит определение количества многоатомного спирта и многоосновной кислоты при известных величинах жирности и фиксированном значении избытка гидроксильных групп ($R = 1,43$) [2]. В таблице 1 представлены разработанные рецептуры алкидных олигомеров с использованием ДКМ и ЖКТМ (I этап), которые использовали для синтеза алкидно-стирольных смол (II этап).

Таблица 1 - Соотношение компонентов для синтеза алкидно-стирольных смол с использованием ДКМ и ЖКТМ

Компоненты	Содержание компонента, мас.%	
	ДКМ	ЖКТМ
I этап		
Дегидратированное касторовое масло	73,54	–
Жирные кислоты таллового масла	–	69,85
Пентаэритрит	12,62	18,89
Катализатор (ацетат цинка)	0,22	0,21
Фталевый ангидрид	13,62	7,77
Малеиновый ангидрид	–	3,28
Итого	100	
о-Ксилол для азеотропа	3,0% от массы основы	
II этап		
Алкидный олигомер	29,74	
Стирол	19,83	
Инициатор	0,79	
о-Ксилол для синтеза в растворе	49,64	
Итого	100	

Получение ДКМ в данных исследованиях осуществляли согласно разработанной ранее технологии [3], однако в качестве катализатора использовали бисульфат калия. Синтез алкидно-стирольных смол осуществляли в 2 этапа: I этап – синтез алкидных олигомеров; II этап –

синтез алкидно-стирольных смол.

Реакцию сополимеризации проводили в растворе с использованием о-ксилола в качестве растворителя и ди-трет-бутилпероксида (4% от массы мономера) в качестве инициатора. Синтезированы образцы новых алкидно-стирольных пленкообразователей (ПФ-ДКМ-70-С-40/3, ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3), получены модельные композиции лаков, исследованы основные их свойства и свойства покрытий на их основе (таблица 2).

Таблица 2 - Сравнение свойств синтезированных алкидно-стирольных смол со свойствами промышленной «Смолы алкидно-стирольной» и покрытий на их основе

Наименование показателя	ПФ-ДКМ-70-С-40/3	ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3	Промышленная алкидно-стирольная смола
Внешний вид	Однородная прозрачная жидкость		
Цвет по йодометрической шкале, мг I ₂ /100 см ³ , не более	60	10	100
Кислотное число, мг КОН/г, не более	20,0	20,0	15,0
Массовая доля нелетучих веществ, %, в пределах	46±2	46±2	60±1
Твердость пленки по маятниковому прибору ТМЛ (маятник А), отн. ед., не менее	0,25	0,21	0,25
Время высыхания до степени 3 при температуре (20±2)°С, ч, не более	4 (2*)	4 (3,2*)	4
Прочность пленки при ударе, см, не менее	55	40	30

Примечание. *С комплексом сиккативов октоат кобальта / октоат циркония в соотношении 1:1 (0,0025:0,0025 % мол.)

В таблице 2 представлено сравнение основных технологических характеристик лаковых композиций на основе синтезированных алкидно-стирольных смол и промышленной «Смолы алкидно-стирольной» (ОАО «Оргсинтез») [5] и покрытий на их основе. Из табл. 2 видно, что алкидно-стирольная смола с применением ДКМ превосходит по качеству аналог: обладает более светлым цветом (цвет по йодометрической шкале не более 60 мг I₂/100 см³); пленки на ее основе имеют выше значения прочности при ударе (не менее чем в 1,8 раз), а также не уступают по твердости покрытия по маятниковому прибору (не менее 0,25 отн. ед.). Алкидно-стирольная смола с использованием побочного продукта целлюлозно-бумажной промышленности также не уступает по свойствам промышленно выпускаемому образцу: имеет значительно более светлый цвет;

покрытия на ее основе обладают удовлетворительной твердостью пленки по маятниковому прибору (не менее 0,21 отн. ед.) и более высокой прочностью пленки при ударе (не менее 40 см). Следует отметить, что разработанные алкидно-стирольных лаки характеризуются меньшим временем высыхания в естественных условиях при использовании комплекса сиккативов, выбранного по результатам исследований [3].

Таким образом, синтезированы новые импортозамещающие алкидно-стирольные смолы с отличным комплексом эксплуатационных характеристик, востребованные современным производством в Республике Беларусь.

Работа выполнена в рамках НИР ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», подпрограмма «Химические технологии, процессы и реагенты» задание 1.5 (НИР 2) «Синтез импортозамещающих алкидно-стирольных и акриловых сополимеров для водно-дисперсионных лакокрасочных материалов».

Список использованных источников

1. Vinhlinskaya K. I., Prokopchuk N. R., Shutova A. L., Stoyanov O. V., Emelina O. Yu. Research of possible synthesis of alkyd-styrene resins // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 16. С. 112–118.

2. Паттон Т. К. Технология алкидных смол. Составление рецептур и расчеты: пер. с англ. М.: Химия, 1970. 128 с.

3. Яблонская Е. И., Прокопчук Н. Р., Егорова А. Л. Оптимизация технологии получения дегидратированного касторового масла для применения его в качестве сомономера в алкидно-стирольных пленкообразователях // Полимерные материалы и технологии. 2022. Т. 8, № 1. С. 31–39.

4. Шутова А. Л. Алкидные грунтовки естественной сушки с улучшенными защитными свойствами: дис. канд. техн. наук: 05.16.09. Минск, 2011. 174 с.

5. Смола алкидно-стирольная // ОАО «Оргсинтез» [Электронный ресурс]. URL: <http://www.orgsyntez.ru/products/paint-varnish/56/> (дата обращения: 01.06.2022).

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИИ, ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ И ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИИ

***Аннотация.** В работе обобщены основные методы электрохимической очистки. Изучены процессы работы электрофлотации, электрокоагуляции и гальванокоагуляции. Проведён сравнительный анализ данных методов, и выбран наиболее эффективный из них. Рассмотрены основные характеристики работы и эффективности.*

P.A. Yadykin, A.S. Kozodaev

National Research University «MPEI»

Moscow, Russia

COMPARATIVE ANALYSIS OF GALVANOCOAGULATION, ELECTROFLOTATION AND ELECTROCOAGULATION

***Abstract.** The work summarizes the main methods of electrochemical cleaning. The processes of electroflotation, electrocoagulation and galvanocoagulation have been studied. A comparative analysis of these methods was carried out, and the most effective of them was selected. The main characteristics of work and efficiency are considered.*

Наиболее распространенными методами электрохимической очистки загрязненных сточных вод являются электрокоагуляция, электрофлотация и гальванокоагуляция. Целью данной работы является сравнительный анализ электрохимических методов очистки воды.

Для этого необходимо решить следующие задачи: провести краткий обзор технологий, сравнить основные параметры и выбрать наиболее эффективный и перспективный метод.

Одним из наиболее эффективных методов очистки воды от различных загрязнений является электрофлотация, степень очистки может достигать 93-96%. Такой эффект достигается, при использовании растворимых электродов, образующих гидроксиды, которые обладают адсорбирующим эффектом. Также данный метод позволяет регулировать размер образовавшихся пузырьков, что влияет на протекание процесса флотации [1].

Главная отличительная черта электрофлотации – осуществление процесса очистки без добавления коагулирующих реагентов, а также высокая дисперсность газовых пузырьков (от 15 до 100 мкм) [1].

Однако существенным недостатком данного метода является пассивация электродов, процесс образования на аноде тонкой плёнки с высоким сопротивлением. В настоящее время известны способы снижения пассивации: изменение полярности, механическая очистка и др. Можно и вовсе избежать данного процесса путём применения нерастворимых электродов (графита), однако это резко снижает эффективность процесса, т.к. не образуются гидроксиды, обладающие коагуляционными и сорбционными свойствами [1].

Электрокоагуляцию целесообразно использовать для очистки сточных вод от диспергированных частиц. Применяя метод электрокоагуляции, можно достичь высокой эффективности в очистке сточных вод от нефтепродуктов и масел (54-68 %), а также от жиров (92-99 %). При использовании электрофлотации повышается водородный показатель среды рН до щелочных значений. В связи с чем необходимо нейтрализовывать отходящий сток до нейтральных значений [1].

Наряду с электрокоагуляцией и электрофлотацией применяется гальванокоагуляция. Метод основан на использовании эффекта короткозамкнутого гальванического элемента.

При контакте разнородных частиц образуется короткозамкнутый гальванический элемент, в котором происходит растворение более электроотрицательного металла, например, алюминия или другого металла. При этом образуется коллоидный гидроксид, который является основным водоочистным средством. Незначительные расстояния между частицами способствуют повышению плотности тока, что наряду с развитой поверхностью частиц способствует интенсификации растворения металла [2].

Гальванокоагуляционный метод целесообразно применять при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов, цветных и благородных металлов, неорганических анионов (сульфатов, хлоридов и др.), флотореагентов, нефтепродуктов и различных органических примесей.

В гальванокоагуляторах с высоким эффектом извлекаются тяжелые металлы (98–99 %), а также происходит умягчение воды за счет образования комплексных солей с участием солей жесткости [2].

Отличительным признаком гальванокоагуляции является отсутствие коагулирующих реагентов и эффекта пассивации, что делает использование данного метода наиболее перспективным.

Метод весьма экономичен и обладает низкой удельной энергоемкостью благодаря тому, что электрическая цепь между элементами гальванопары возникает при погружении их в

обрабатываемый раствор в условиях отсутствия внешнего источника энергии [2].

Однако если при реализации метода гальванокоагуляционной очистки элементы, образующие гальванопару, будут неподвижны друг относительно друга, то из-за возникновения диффузионного барьера на границе раздела фаз снизится степень очистки: произойдет неизбежная цементация элементов гальванопары, что сделает практически неосуществимым сам метод [2].

В ходе гальванокоагуляции одновременно протекают следующие физико-химические процессы: катодное восстановление и осаждение ионов металлов, образование гидроксидов металлов, сорбция примесей на свежесформированных поверхностях, коагуляция.

Таблица 1 – Сравнительный анализ электрохимических методов очистки воды

№	Наименование метода	Плюсы	Минусы
1	2	3	4
2	Электро-флотация	- Высокая степень очистки (до 93-96%); - Возможность управлять пузырьками воздуха; - Образование гидроксидов	-Пассивация; -Нагрев воды
3	Электро-коагуляция	-Степень очистки от 54% до 99%	-Повышение pH; -Необходимость нейтрализации
4	Гальвано-коагуляция	-Высокая степень очистки (до 99%); -Возможность изменения гальванопары; -Образование гидроксидов	-Необходимо перемешивать гальванопару; - Нельзя допускать высоких значений pH на входе перед гальванокоагулятором

Таким образом, необходимым условием эффективного проведения процесса очистки сточных вод методом гальванокоагуляции является перемешивание элементов гальванопары. В качестве элементов гальванической пары чаще всего используют следующие: Fe – Cu, Fe – С (кокс), Mg – С, Al – С и др.

Экспериментальные исследования были проведены в виде серии четырех опытов с разными физико-химическими характеристиками исходной сточной воды (pH и величина ХПК) и условиями гальванокоагуляции (время пребывания воды в гальванокоагуляторе) [3].

Гальванокоагуляция является достаточно универсальным методом и может использоваться для очистки от органических загрязнений, результаты экспериментов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Очистка сточных вод от органических примесей [3]

№	Номер опыта	Характеристик и сточной воды		Реагентный метод очистки		Гальванокоагуляционный метод очистки		
		рН	ХПК, мг О/л	рН	ХПК, мг О/л	рН	ХПК, мг О/л	Расход, л/ч
1	2	3	4	5	6	7	8	9
2	I	9,3	2661	11,9	1900	50	1958	-
3	II	10,7	1520	11,9	887	50	1175	10,3
4	III	9,3	1584	11,9	1056	150	952	8,8
5	IV	9,6	4356	-		200	2693	-

На основании совокупности изложенных данных в этой работе можно сделать следующие выводы:

1. Метод гальванокоагуляции позволяет получить извлечение органических загрязнений из сточных вод сложного состава примерно на том же уровне, что и реагентный метод, при этом не происходит вторичного загрязнения вод анионной частью применяемых реагентов.

2. Метод гальванокоагуляции более эффективно удаляет металлы из сточных вод по сравнению с реагентным.

3. Использование в качестве расходных материалов отходов металлообработки, отсутствие вторичного загрязнения делает метод гальванокоагуляции перспективным для очистки сточных вод сложного состава.

Список использованных источников

1. Рерих В.А., Ельтищева Д.Д., Рылеева Е.М. Электро-и гальванокоагуляционные установки: преимущества и недостатки // Инновационные наукоемкие технологии. - г. Тула: "Инновационные технологии", 2018. - С. 33-36.

2. Назаров В.Д., Фурсов С.В. Гальванокоагулятор для очистки сточных вод от тяжелых металлов // Башкирский химический журнал. - 2013. - №3. - С. 112-116.

3. Попов В.Г., Тягунова В.Г., Диньмухаметова Л.С. Сравнение результатов очистки промышленных сточных вод сложного состава реагентным и гальванокоагуляционным методами // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 1. – С. 101-105.

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 2. ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ, В ТОМ ЧИСЛЕ АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ТЕХНОЛОГИИ ДВОЙНОГО НАЗНАЧЕНИЯ, ПОЛИМЕРНЫЕ, КОМПОЗИЦИОННЫЕ И НАНОМАТЕРИАЛЫ, ПРИРОДОПОДОБНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, МАШИНОСТРОЕНИЕ, МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

	стр
<i>Алексеюк А.М., Сарока В.В., Карпович Д.С.</i> ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ АДАПТИВНОГО УПРАВЛЕНИЯ В РЕАГЕНТНОЙ ОЧИСТКЕ ВОДЫ.....	3
<i>Амосов С.А., Козлов Р.Д., Ермаков А.Н.</i> СОЗДАНИЕ МАКЕТА БУРОШНЕКОВОЙ МАШИНЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА 3D ПЕЧАТИ.....	5
<i>Ананьева О.А., Бураков А.Е., Буракова И.В., Яркин В.О., Кузнецова Т.С., Ткачëв А.Г.</i> ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ БИОПОЛИМЕРАМИ – ЛИГНИН И ХИТОЗАН.....	11
<i>Бабаханова З.А., Акбарходжаева Х.Н., Содикова Ш.</i> СИНТЕЗ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	16
<i>Бадин Д.А., Кузнецова Т.С., Бураков А.Е., Буракова И.В., Ананьева О.А., Кадум А.Х., Тимиргалиев А.Н.</i> ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ АКТИВИРОВАННЫХ БИОУГЛЕЙ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ С/Х СЫРЬЯ.....	21
<i>Белаш М.Ю., Веприкова Е.В., Соболев А.А., Таран О.П., Литшин А.Г.</i> РАЗРАБОТКА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РЕЗУЛЬТАТЫ ПОЛЕВОГО ИСПЫТАНИЯ БИОКОМПОЗИТНОГО УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ КОРЫ СОСНЫ, СОДЕРЖАЩЕГО АММИАЧНУЮ СЕЛИТРУ..	24
<i>Бернацкий П.В., Алексеев И.А., Смелов В.В.</i> ПЛОТНЫЙ НЕЛИНЕЙНЫЙ РАСКРОЙ ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРОИЗВОЛЬНОЙ ФОРМЫ: ФОРМАЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ.....	29
<i>Бирман А.Р., Угрюмов С.А., Мотовилов Г.К.</i> ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ИЗМЕЛЬЧИТЕЛЬ КОРЫ.....	33
<i>Касач А.А., Поспелов А.В., Богдан Е.О., Цыганов А.Р.</i> ЗАЩИТНЫЕ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БИОПОКРЫТИЙ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ AZ91.....	38
<i>Богомазова Н.В., Сидоров В.Д., Голубева А.А., Жарский И.М.</i> ОСОБЕННОСТИ ПЛЕНОК ПОЛУПРОВОДНИКОВ A ^{IV} B ^{VI} , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЛИ НАСЛАИВАНИЯ.....	42
<i>Боуфал В.П., Вабищевич Д.П., Пянко А.В., Черник А.А.</i> ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА Ni–Co–Fe НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЯ ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА.....	47

<i>Тарасенко Н.Н., Корнев В.В., Тарасенко Н.В., Пашаян С.Т., Буцень А.В.</i> СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР МЕДИ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЖИДКИХ СРЕДАХ.....	49
<i>Волокитин А.В., Волокитина И.Е.</i> ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ МЕДНОЙ ПРОВОЛОКИ ПОСЛЕ СКРУЧИВАНИЯ В РАВНОКАНАЛЬНОЙ СТУПЕНЧАТОЙ МАТРИЦЕ И ВОЛОЧЕНИЯ.....	53
<i>Волокитина И.Е., Волокитин А.В.</i> ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ УГЛЕРОДИСТЫХ ПРУТКОВ ПОСЛЕ РАДИАЛЬНО-СДВИГОВОЙ ПРОТЯЖКИ И ВОЛОЧЕНИЯ.....	58
<i>Ганиев И.Н., Ходжаев Ф.К., Джайллоев Дж.Х., Ходжаназаров Х.М.</i> МИКРОСТРУКТУРА СВИНЦОВОГО БАББИТ БК (PbSb15Sn10K) С КАЛИЕМ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ИХ ОКИСЛЕНИЙ.....	63
<i>Ганиев И.Н., Файзуллоев Р.Дж., Зокиров Ф.Ш., Холикова Л.</i> ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОВОДНИКОВОГО СПЛАВА AlTi0,1% С КАЛЬЦИЕМ, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА 0,03%-НОГО NaCl.....	66
<i>Калиниченко А.С., Лугин В.Г., Нисс В.С., Королев А.Ю.</i> ФОРМИРОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ.....	70
<i>Нарзуллоев З.Ф., Алиев Дж.Н., Ганиев И.Н.</i> ВЛИЯНИЕ ЖЕЛЕЗА НА ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ЦИНКОВО- АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Zn55Al.....	76
<i>Войтеховский Б.В., Гриневич С.А., Аникеев А.Ф.</i> ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ РЕЖИМЫ ОБРАБОТКИ КРОМОК ЛАМИНИРОВАННЫХ ДРЕВЕСТНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ МЕТОДОМ ФРЕЗЕРОВАНИЯ.....	80
<i>Гринюк Д.А., Олиферович Н.М., Сухорукова И.Г., Дейнека Т.А., Алешевич А.О.</i> ПОДАВЛЕНИЕ ПОМЕХ В ЗАМКНУТЫХ КОНТУРАХ РЕГУЛИРОВАНИЯ.....	84
<i>Грошев И.М., Дойлин Ю.В., Кожемяко А.А., Тарутько К.И., Дубоделова Е.В., Заровский А.Д.</i> СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТОЙ ПЛИТЫ СРЕДНЕЙ ПЛОТНОСТИ СУХОГО СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА ПОВЫШЕННОЙ ВОДОСТОЙКОСТИ.....	89
<i>Гурина З.С.</i> ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОСЛОЕВ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ.....	94
<i>Гуцин М.Д., Остальцева Д.В., Маринин Е.А., Погудина А.С.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ПРОЦЕССА ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ НА ВЕЛИЧЕНУ ГЛУБИНЫ И ТВЕРДОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОГО СЛОЯ.....	98
<i>Артюхов Н.И., Дормешкин О.Б., Барашко О.Г.</i> ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ ПРИЛЛИРОВАННОГО КАРБАМИДА.....	102
<i>Дубиковская Е.В., Гринюк Д.А., Чепурко М.В., Арпентий Д.О.</i> ВОЗМОЖНОСТИ ПОДДЕРЖКИ СЛОЖНЫХ ВЫЧИСЛЕНИЙ НА ПОЛЕВОМ УРОВНЕ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ	106
<i>Дынько Е.А., Крупская П.Г.</i> ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНАЯ УПАКОВКА: ОБЗОР, ТЕНДЕНЦИИ, ИННОВАЦИИ.....	110

<i>Дяденко М.В., Левицкий И.А., Лугин В.Г., Глинский А.С.</i> ВЛИЯНИЕ TeO_2 и V_2O_5 НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ.....	116
<i>Евкович И.А., Протас П.А.</i> СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЛЕСНЫХ ПОЖАРОВ.....	121
<i>Елисеева Е.П., Слива А.П., Терентьев Е.В.</i> ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА.....	125
<i>Демидов А.Н., Жукарев А.Е.</i> ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРА «АЭРОТЕКС» ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ ЭЛЕМЕНТОВ БПЛА.....	131
<i>Захаров П.С., Шкуро А.Е., Глухих В.Г.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ С ПОЛИМЕРНОЙ ФАЗОЙ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И НРК-УДОБРЕНИЯМИ	136
<i>Зинчик Н.С., Кадырова О.В.</i> К ВОПРОСУ РАЗВИТИЯ ЦИФРОВОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ В РОССИИ.....	141
<i>Зокиров Ф.Ш.</i> ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛООТДАЧИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК12М2 С БАРИЕМ.....	145
<i>Игнатовец Д.Ю., Гаврилюк А.Н.</i> ПРОБЛЕМЫ НА СТАДИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ НРК УДОБРЕНИЙ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ.....	150
<i>Вавилов А.В., Игнатович Н.С.</i> КАНАТНО-БЛОЧНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРЕОДОЛЕНИЯ ВОДНЫХ ПРЕПЯТСТВИЙ - АЛЬТЕРНАТИВА МОСТОСТРОЕНИЮ НА ТЕРРИТОРИИ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ.....	152
<i>Abdurakhmanov A.P., Madiev R.M., Alikhonova Z.S., Nurullaev Sh.P., Ismailova N.A.</i> PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF PURIFYING SULFUR-CONTAINING GAS EMISSIONS FROM PRODUCTION.....	155
<i>Каймович О.В., Жилинский В.В., Раткевич Д.С.</i> ХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ И ИСТОЧНИКОВ ТОКА	162
<i>Калько А.И.</i> ИННОВАЦИОННОЕ ПРОГРАММНОЕ СРЕДСТВО ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СОЦИАЛЬНО-ЭКОНОМИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ РЕГИОНОВ.....	166
<i>Феоктистов А.В., Каменев А.А., Дегтяренко П.Н., Чепиков В.Н.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛОТНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ НА СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ВТСП ПРОВОДНИКА СОСТАВА $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	171
<i>Каменев А.А., Дегтяренко П.Н.</i> ВЫСОКИЕ ЗНАЧЕНИЯ ПЛОТНОСТИ КРИТИЧЕСКОГО ТОКА И СИЛЬНЫЙ ПИННИНГ В ДЛИННОМЕРНЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЛЕНТАХ 2-ГО ПОКОЛЕНИЯ.....	176
<i>Желудкевич А.Л., Карпушенков С.А., Карпушенкова Л.С., А.В. Коновалова, О.В. Игнатенко</i> УВЕЛИЧЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ МАГНИЯ AZ31 ЧАСТИЦАМИ h-BN.....	179
<i>Якубель А.В., Касач А.А., Литинг Я.А.</i> ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ КАРБИДО-АММИАЧНОЙ СМЕСИ	184

<i>Касперович О.М., Петрушеня А.Ф., Касперович А.В., Лесогорова А.С.</i> ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ.....	187
<i>Калиниченко А.С., Басинюк В.Л., Тычинская И.Д., Ковенский А.Е., Карпович Т.Л., Карпова И.В.</i> НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ОБРАБОТКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ	191
<i>Клочко П.В.</i> КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ.....	196
<i>Ковалёв Ю.Ю.</i> МЕТОДИКА ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА УПРАВЛЕНИЯ ОБЩИМ ИМУЩЕСТВОМ СОВМЕСТНОГО ДОМОВЛАДЕНИЯ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ.....	201
<i>Кожарина Т.В., Карпов С.В., Гороновский А.Р.</i> АНАЛИЗ БИОНИЧЕСКИХ СТРУКТУР ДЛЯ РАБОЧИХ ОРГАНОВ ПОЧВООБРАБАТЫВАЮЩИХ МАШИН.....	205
<i>Терентьев Е.В., Козырев Х.М., Бородавкина К.Т., Шишкин Д.В.</i> ПОЛУЧЕНИЕ КОМБИНИРОВАННОЙ КОНСТРУКЦИИ СТАЛЬ-ТИТАН МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО АДДИТИВНОГО ФОРМООБРАЗОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СЛОЕВ ИЗ МЕДИ И НИОБИЯ.....	209
<i>Кордикова Е.И., Дьякова Г.Н., Шалай Е.Ю.</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ КАЛИБРОВОЧНОЙ ШКАЛЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПЕЧАТИ ФИЛАМЕНТОМ.....	215
<i>Королевич В.В.</i> ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ И АВИАКОСМИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЯХ.....	220
<i>Костюк Н.Н., Дик Т.А., Цыганов А.Р.</i> ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СИНТЕЗА β -ДИКЕТОНАТОВ РЗЭ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ.....	225
<i>Костюк Н.Н., Дик Т.А., Цыганов А.Р.</i> ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ β -ДИКЕТОНАТОВ НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ...	230
<i>Кохно Н.П., Паневчик В.В., Судиловская Л.М.</i> ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ И РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ.....	234
<i>Коцур Н.Л., Жарский И.М., Матыс В.Г., Тарасевич А.В.</i> ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СПИРТА И PH ВАНАДАТСОДЕРЖАЩЕГО РАСТВОРА ПАССИВАЦИИ ЦИНКА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КОРРОЗИИ.....	239
<i>Кошель Я.В., Станковский М., Федосенко И.Г.</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОРЫ ХВОЙНЫХ ДЕРЕВЬЕВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ..	244
<i>Круглякова О.В., Сергеев Е.Е., Пай З.П., Хлебникова Т.Б.</i> РАЗРАБОТКА СТРАТЕГИИ СИНТЕЗА [2,2]-ПАРАЦИКЛОФАНОВ, ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ПОЛИ-ПАРА-КСИЛИЛЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	247
<i>Шакель А.Ю., Мельник А.Д., Крук Н.Н.</i> РОЛЬ МНОГОЦЕНТРОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ФОРМИРОВАНИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОРФИРИНОВ В НИЖНЕМ ВОЗБУЖДЕННОМ S ₁ СОСТОЯНИИ.....	251
<i>Кугач В.В., Жолнеркевич В.И., Шрубок А.О.</i>	

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОЙ СХЕМЫ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ.....	256
<i>Кузнецова Т.С., Бураков А.Е., Буракова И.В., Ананьева О.А., Бадин Д.А., Тимиргалиев А.Н., Яркин В.О.</i> ПОЛУЧЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ БИОУГЛЕЙ НА ОСНОВЕ ТРАВЯНОЙ МУКИ.....	260
<i>Левицкий И.А., Дяденко М.В., Кучерова Д.В.</i> АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ ПОЛУФРИТТОВАННЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛИТОК... ..	264
<i>Дяденко М.В., Левицкий И.А.</i> ДИФФУЗИЯ ИОНОВ НА ГРАНИЦЕ СПАЕВ СТЕКЛОЛ В ПРОИЗВОДСТВЕ ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА.....	269
<i>Лясников К.О., Чернышева О.В., Логинов К.О.</i> СИНТЕЗ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСОМЕТИЛАТА НИКЕЛЯ-ТАНТАЛА.....	274
<i>Лесун А.Н.</i> ТЕХНОЛОГИЯ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ.....	279
<i>Мадьяров В.Р.</i> ОЦЕНКА СКОРОСТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МИКРОСТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА МАГНИТОПЛАЗМЕННОГО ОТРАЖЕНИЯ.....	284
<i>Мордасов М.Д., Шерстеникин П.А., Мордасов Д.М.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПОМОЩИ ТЕРМОВОЗДУШНОЙ ПАЙКИ.....	289
<i>Панченко Е.Б., Шерстеникин П.А., Мордасов М.Д.</i> ТВЕРДОФАЗНОЕ АЗОТИРОВАНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ.....	294
<i>Насковец М.Т., Жлобич П.Н., Афонин П.В., Наумов В.В.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДОРОЖНЫХ КОНСТРУКЦИЙ С ГЕОПРОСЛОЙКАМИ «ТЕРАТЕКС».....	297
<i>Нечай Ю.А., Коваленко Н.А., Супиченко Г.Н., Леонтьев В.Н.</i> АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНОГО МАСЛА <i>PINUS</i> <i>MUGO</i>	302
<i>Никитюк Е.В., Петрова Е.Г.</i> МАГНИТНЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ФЕРРИТА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+}	305
<i>Новик О.В., Чичкан А.М., Горбатовский Д.А., Пузик В.А.</i> ЭЛЕКТРОННЫЕ ПОДПИСИ 2.0: ПРОЕКТИРОВАНИЕ И РЕАЛИЗАЦИЯ ИННОВАЦИОННОГО ВЕБ-СЕРВИСА ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО СБОРА ЦИФРОВЫХ ПОДПИСЕЙ.....	310
<i>Сарока В.В., Оробей И.О., Карпович Д.С., Олиферович Н.М.</i> ИССЛЕДОВАНИЯ МАССОПЕРЕНОСА ЖИДКИХ СРЕД МЕТОДОМ ЯМР	314
<i>Омелянчук А.С., Белодед Н.И.</i> ОБРАБОТКА БОЛЬШИХ ДАННЫХ В ЭПОХУ ЦИФРОВИЗАЦИИ.....	318
<i>Оробей И.О., Гринюк Д.А., Анкуда М.А., Олиферович Н.М.</i> АДАПТИВНАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ ИНФОРМАЦИИ ОТ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СЕНСОРОВ.....	324
<i>Паневчик В.В., Кохно Н.П., Судиловская Л.М.</i> ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БЕЗОПАСНОСТИ РАСХОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИМЕНЯЕМЫХ В 3-D ТЕХНОЛОГИИ.....	329

<i>Паньков В.В., Рахимов Р.Х., Ермоков В.П.</i> МЕТОД СИНТЕЗА КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ УСТРОЙСТВ ИМПУЛЬСНОГО ИК ИЗЛУЧЕНИЯ.....	333
<i>Паньков В.В., Тимоненкова А.С., Зубко К.М., Шутова Т.Г.</i> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА Fe ₃ O ₄ / ФУМАРАТ АЛЮМИНИЯ.....	339
<i>Приходько И.Ю., Бердникова П.В., Пай З.П., Хлебникова Т.Б.</i> ПОЛУЧЕНИЕ ПРАКТИЧЕСКИ ЦЕННЫХ ВЕЩЕСТВ, МОНО- И ДИКАРБОНОВЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ, ИЗ ТАЛЛОВЫХ МАСЕЛ – ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО- БУМАЖНЫХ ПРОИЗВОДСТВ.....	345
<i>Пишбельская Л.Ю.</i> ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ: ТРЕНД РАЗВИТИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО РЫНКА	349
<i>Раповец В.В., Машорипова Т.А., Лукаш В.Т.</i> МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ ДЛЯ ФИКСАЦИИ ХАРАКТЕРИСТИК ВИБРАЦИОННОГО РЕЗАНИЯ ФРЕЗЕРОВАНИЕМ.....	353
<i>Рогач А.А., Ламоткин С.А.</i> ПОЛУЧЕНИЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАКТА ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ СОСНЫ.....	357
<i>Русаков Д.С., Варанкина Г.С.</i> ХАРАКТЕРИСТИКА И СВОЙСТВА МОДИФИКАТОРОВ КАРБАМИДО- И ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ КЛЕЕВ.....	362
<i>Русаков Д.С., Чубинский А.Н., Варанкина Г.С.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ.....	366
<i>Рязанцев Н.Д., Рязанцев Д.Д., Жилик Н.А.</i> АЛГОРИТМ РАСПОЗНАВАНИЯ ДВИЖЕНИЯ ДЛЯ СПОРТА.....	370
<i>Сергиевич О.А., Богдан Е.О., Попов Р.Ю., Колонтаева Т.В.</i> КЕРАМИЧЕСКИЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИКАТОРОВ СПЕКАНИЯ.....	375
<i>Скобиола А.Д., Матыс В.Г., Тарасевич А.В.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ МОЛИБДАТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ НА ЦИНКЕ.....	380
<i>Скрипниченко С.И., Нехамин С.М., С.А.К. Диане, Лесив Е.А., Орловский Е.Г.</i> ПРИМЕНЕНИЕ НЕЙРОСЕТЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ СЕГМЕНТАЦИИ ИЗОБРАЖЕНИЙ В ЗАДАЧЕ МОНИТОРИНГА СОСТОЯНИЯ ДУГОВЫХ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ.....	385
<i>Тереценко И.М., Кравчук А.П.</i> ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕЦИКЛИНГА КРЕМНЕГЕЛЯ – ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА ПРОИЗВОДСТВА ФТОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ.....	389
<i>Третьяков И.А.</i> ВАРИАЦИИ СКРЫТЫХ МАРКОВСКИХ МОДЕЛЕЙ В АСНИ ОБРАБОТКИ РЕЧЕВЫХ СИГНАЛОВ.....	394
<i>Тульев В.В.</i> ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО- АССИСТИРУЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ХРОМА НА ОБРАЗЦЫ ИЗ Si И Al.....	398

<i>Наркевич И.И., Фарафонтова Е.В., Язёнок В.А., Волосевич З.Г.</i> СТАТИСТИЧЕСКОЕ СОКРАЩЕННОЕ ОПИСАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФЛУКТУАЦИЙ В НАНОЧАСТИЦАХ С ПОМОЩЬЮ КОРРЕЛЯТИВНЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ФЛУКТУАЦИЙ ПЛОТНОСТИ В ВИДЕ СФЕРИЧЕСКИХ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ВОЛН.....	404
<i>Павлечко В.Н., Францкевич В.С., Шалухо Ю.И.</i> ОСОБЕННОСТИ ЗАПОЛНЕНИЯ БАЛЛОНОВ И ЕМКОСТИ ЖИДКИМИ ПРОДУКТАМИ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА	409
<i>Ходер В.Б., Кордикова Е.И., Дьякова Г.Н.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЯЗКОСТИ КОМПОЗИЦИИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАЗЕРНОЙ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ.....	414
<i>Ходосова Н.А., Томина Е.В., Мануковская В.Е., Коротаева Н.С.</i> СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ И СОСНЫ.....	419
<i>Ганиев И.Н., Холмуродов Ф., Олимшоева С.Р., Сафаров А.Г.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ5К10, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАЛИЕМ.....	425
<i>Ганиев И.Н., Холмуродов Ф., Сафаров А.Г., Эсанов Э.Н.</i> РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОТДАЧИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ2.18, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПРАЗЕОДИМОМ.....	428
<i>Черняшов Е.В., Гаврилюк А.Н.</i> ПРОБЛЕМЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАРБАМИДА НА СТАДИИ КОМПРЕМИРОВАНИЯ ЭКСПАНЗЕРНОГО ГАЗА И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ.....	431
<i>Чиждова Е.А., Морозов М.В., Шевченко С.В., Клындюк А.И., Журавлева Я.Ю.</i> СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СЛОИСТОГО ФЕРРОКУПРОКОБАЛЬТИТА НЕОДИМА–БАРИЯ.....	436
<i>Чуприн Д.В., Терентьев Е.В., Ключникова И., Бородавкина К.Т.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВА НА МИКРОСТРУКТУРУ И ТВЕРДОСТЬ СТАЛИ 15Х2НМФА.....	441
<i>Кузьменков М.И., Шалухо Н.М., Лукаш Е.В., Кузьменков Д.М.</i> ПОЛУЧЕНИЕ ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩЕГО ВЫСОКОПРОЧНОГО ГИПСА НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ.....	446
<i>Шелоник М.А.</i> ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТРАБОТАННОГО ГРИБНОГО СУБСТРАТА.....	450
<i>Шрубок А.О., Дуброва М.В., Хапти Вако Б.Ж.</i> СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ БИТУМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫМИ ОТХОДАМИ.....	454
<i>Юркин Ю.В., Н. Ронсе-Parra, Рогожкин Р.С., Варанкина Д.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОРАСШИРЯЮЩЕГОСЯ ВЯЗКОУПРУГОГО МАТЕРИАЛА ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ЧАСТОТЕ И ТЕМПЕРАТУРЕ.....	459
<i>Яблонская Е.И., Прокопчук Н.Р.</i> НОВЫЕ ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИЕ АЛКИДНО-СТИРОЛЬНЫЕ ПЛЁНКООБРАЗОВАТЕЛИ.....	464

<i>Ядыкин П.А., Козодаев А.С.</i> СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИИ, ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ И ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИИ.....	468
---	-----

Научное издание

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ НЕЗАВИСИМОСТЬ И
КОНКУРЕНТОСПОСОБНОСТЬ СОЮЗНОГО ГОСУДАРСТВА,
СТРАН СНГ, ЕАЭС И ШОС**

Сборник статей VI Международной научно-технической конференции
«Минские научные чтения-2023»

В 3-х томах

Том 2

Электронный ресурс

В авторской редакции

Компьютерная верстка:

А.С. Калиниченко, Т.Л. Карпович

Усл. печ. л. 27,9. Уч.-изд. л. 28,8.

Полиграфическое исполнение:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя и
распространителя печатных изданий

№1/227 от 20.03.2014.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.