

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

*Материалы III Международной  
научно-инновационной  
молодежной конференции  
31 октября - 2 ноября 2011 г.*



г. Тамбов 2011

Министерство образования и науки РФ  
Некоммерческая корпорация  
Американский фонд гражданских исследований и развития (CRDF)  
ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»  
Учреждение Российской академии наук Институт структурной  
макрокинетики и проблем материаловедения РАН (г.Черноголовка)  
Научно-образовательный центр ТамбГТУ-ИСМАН  
«Твердофазные технологии»

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

*Материалы III Международной научно-инновационной  
молодежной конференции  
31 октября – 2 ноября 2011 г.*

г.Тамбов 2011

УДК 620.1+331  
ББК 34.4+65.291.5

*Конференция проводилась при поддержке Некоммерческой организации  
Американский фонд гражданских исследований и развития, грант BG0319*

Сборник подготовлен по материалам, предоставленным авторами  
в электронном виде, и сохраняет авторскую редакцию.  
За содержание предоставленных материалов  
организаторы ответственности не несут.

**С 56 «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент»:** материалы III Международной научно-инновационной молодежной конференции: 31 октября – 2 ноября 2011. Под общей ред. Завражина Д.О.–Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2011 – 426 с.  
ISBN 978-5-903435-76-0

Сборник содержит научные статьи и тезисы докладов студентов, аспирантов и молодых научных работников ВУЗов, НИИ и предприятий Российской Федерации и стран СНГ, вошедших в программу III Международной научно-инновационной молодежной конференции «СОВРЕМЕННЫЕ ТВЕРДОФАЗНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ: ТЕОРИЯ, ПРАКТИКА И ИННОВАЦИОННЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ»

УДК 620.1+331  
ББК 34.4+65.291.5

© Авторы публикаций, 2011  
© НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН Твердо-  
фазные технологии, 2011  
© ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2011  
© Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2011

ISBN 978-5-903435-76-0

## Состав Оргкомитета

### Сопредседатели оргкомитета:

- Бузник Вячеслав Михайлович - академик РАН, гл.н.с. ИМЕТ РАН, г.Москва;
- Мищенко Сергей Владимирович - д.т.н., профессор, заслуженный деятель науки и техники РФ, ректор ФГБОУ ВПО «ТГТУ», г.Тамбов

### Члены оргкомитета:

- Баронин Геннадий Сергеевич - д.т.н., профессор ФГБОУ ВПО «ТГТУ», директор НОЦ «Твердофазные технологии», г.Тамбов
- Белошенко Виктор Александрович - д.т.н., профессор, засл.изобретатель Украины, зам. директора по научной работе Донецкого физико-технического института им. А.А.Галкина НАН Украины, г. Донецк, Украина
- Вигдорович Владимир Ильич - д.х.н., профессор ФГБОУ ВПО «ТГТУ», засл.деятель науки и техники РФ.
- Дворецкий Станислав Иванович - д.т.н., профессор, проректор по научной работе, зав.кафедрой «Технологическое оборудование и пищевые технологии» ФГБОУ ВПО «ТГТУ», г.Тамбов
- Жариков Валерий Викторович - к.т.н., д.э.н., профессор, ФГБОУ ВПО «ТГТУ», директор бизнес-инкубатора ТГТУ «Инноватика», зам. председателя Совета молодых ученых Тамбовской области, г.Тамбов
- Столин Александр Моисеевич - д.ф.-м.н., профессор ИСМАН, руководитель НОЦ ИСМАН, г.Черноголовка
- Стельмах Любовь Семеновна - д.т.н, вед.н.с. ИСМАН, г.Черноголовка
- Ткачев Алексей Григорьевич - д.т.н., профессор, зав.кафедрой «Техника и технологии производства нанопродуктов» ФГБОУ ВПО «ТГТУ», директор ООО «Нанотехцентр», г.Тамбов
- Хина Борис Борисович - д.ф.-м.н., гл.н.с. Физико-технического института НАН Беларуси, г.Минск, Беларусь

### Секретарь оргкомитета:

- Завражин Дмитрий Олегович - м.н.с. НОЦ «Твердофазные технологии»

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Пленарные доклады</b> .....	13
<i>Баронин Г.С.</i> Твердофазные технологии переработки полимеров и Композитов.....	13
<i>Беляева Н.А.</i> Твердофазная плунжерная экструзия вязкоупругого структурированного сжимаемого композитного материала.....	24
<i>Вигдорovich В.И.</i> К термодинамике наноструктурированных материалов.....	27
<i>Валитов В.А., Утяшев Ф.З.</i> Деформационные методы получения полуфабрикатов с ультрамелкозернистой и нанокристаллической структурой из гетерофазных никелевых сплавов.....	37
<i>Столин А.М.</i> Влияние механических воздействий на процессы СВС.....	40
<i>Стельмах Л.С., Столин А.М.</i> Реодинамика, теплообмен и структурообразование в процессах твердофазной технологии композиционных материалов.....	42
<i>Саранцев В.В.</i> Опыт применения СВС-технологий в Белорусском национальном техническом университете.....	44
<i>Ткачев А.Г., Меметов Н.Р., Мележик А.В.</i> Новые материалы серии «Таунит».....	45
<i>Дворецкий С.И., Краснянский М.Н., Галыгин В.Е., Таров В.П.</i> Организационно-методическое обеспечение коммерциализации результатов интеллектуальной деятельности в сфере nanoиндустрии в виде нематериальных активов новых инновационных предприятий.....	50
<i>Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И.</i> Моделирование процесса регенерации воздуха методом короткоциклового адсорбции.....	54
<i>Шелохвостов В.П.</i> Вода и водные системы: структурные состояния, энергетические потоки и резонансные взаимодействия (новые подходы).....	67
<b>СЕКЦИЯ 1. Материаловедение и твердофазные технологии новых материалов</b> .....	79
<i>Ерофеев А.В., Ярцев В.П.</i> Технология изготовления декоративно-защитных плит покрытия.....	79
<i>Андрьянов Д.И., Самборук А.Р.</i> Гранулирование шихты как способ регулирования пористости в процессе СВС синтеза.....	81
<i>Агеев Е.В., Агеева Е.В.</i> Исследование гранулометрического состава порошков карбида вольфрама.....	83
<i>Макаров А.Ю.</i> Прочностные характеристики композиционных строительных материалов с тонкодисперсными компонентами.....	85
<i>Иванов С.А., Баронин Г.С., Таров В.П.</i> Один из методов интенсивной пластической деформации фторопласта – 4.....	87
<i>Доменти Е.А.</i> Пропитка углеграфита сплавами на основе свинца.....	89

<i>Кобзев Д.Е., Баронин Г.С., Червяков В.М.</i> Эксплуатационные характеристики полимерных композитов после твердофазной обработки давлением с применением ультразвука.....	91
<i>Бажин П.М., Столин А.М.</i> Получение длинномерных изделий методом СВС-экструзии из материалов системы Ti-AL-C.....	94
<i>Батыршина О.В.</i> Сравнение вакуумной цементации при разной глубине цементации фрезерованной шарошки из стали 15НЗМА.....	95
<i>Басова Е.М., Пугачева Т.М.</i> Исследование влияния химического состава технологических параметров на величину зерна листов из сплавов В95ПЧ(ОЧ).....	98
<i>Антонов А.О.</i> Исследование теплопереноса в металлизированных полимерных теплоизоляционных изделиях.....	100
<i>Иванов С.А., Белова Ю.В., Таров В.П., Баронин Г.С.</i> Влияние интенсивной пластической деформации на физико-механические характеристики модифицированного ПЭВП.....	103
<i>Полуэктов В.Л., Баронин Г.С.</i> Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Перспективы использования.....	106
<i>Агеев Е.В., Агеева Е.В., Латыпова Г.Р.</i> Исследование фазового состава порошков карбида вольфрама.....	109
<i>Полуэктов В.Л., Баронин Г.С.</i> Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена.....	112
<i>Егорова О.В., Кадыкова Ю.А., Артеменко С.Е., Лурье Е.А.</i> Новый наполнитель для полиэтилена.....	115
<i>Карнаухов А.В.</i> Высококонтрукционный композиционный материал на основе модифицированной дроби гидроксида титана для защиты от нейтронного излучения.....	118
<i>Карнов Н.А.</i> Упрочнение твердосплавных фрез ионно-плазменными покрытиями (TiAlSi) <sub>n</sub> , синтезированными из СВС-прессованных катодов.....	121
<i>Кобзева Н.В., Антипова А.А., Пархоменко А.В.</i> Гранулят для МИМ-технологий из отечественного сырья.....	124
<i>Мамонтов А.И.</i> Высокорастворяющие методы исследования нанопористых материалов.....	127
<i>Медведева А.В., Мордасов Д.М.</i> Методы контроля пористости материалов (классификация).....	130
<i>Михеев Д.А., Пугачёва Т.М.</i> Исследование прокаливаемости стали 14ХНЗМА производства ОАО «ОЭМК» и ОАО МЗ «ИЖСТАЛЬ».....	133
<i>Мостовой А.С., Яковлев Е.А., Плакунова Е.В., Панова Л.Г.</i> Исследование кинетики отверждения эпоксидного олигомера в присутствии полифосфата аммония.....	136
<i>Р.Т.Мурзаев</i> Исследование аккомодационных процессов в тройных стыках нанокристаллов при высокотемпературной ползучести, методом компьютерного моделирования.....	139

<i>Новиков В.А., Ермошкин А.А.</i> Получение биосовместимых материалов с применением метода растворного СВС.....	142
<i>Орлов И.И.</i> Исследование эффективности методов фильтрации ионно-плазменного потока сепаратором тора и автосепарацией за счет изменения геометрии катода.....	144
<i>Полёткина Ю.В., Гулевский В.А.</i> Анализ получения пропитывающих сплавов на основе сурьмы для пропитки углеграфита.....	146
<i>Пивкина А.А., Логинова Е.О., Пугачева Т.М.</i> Влияние схемы термообработки на механические свойства долотных сталей 14ХНЗМА и 15НЗМА.....	148
<i>Поляков Б.Б., Стельмах Л.С., Столин А.М., Дворецкий Д.С.</i> Оптимизация толщины стенки пресс-формы СВС-прессования твердосплавных материалов.....	150
<i>Попов О.Н., Бардадымова О.Н., Ерохин И.В., Рогов И.В.</i> Измерительная система неразрушающего контроля теплофизических свойств материалов.....	151
<i>Кузьмин А.П., Щербаков С.А., Кобзев Д.Е., Баронин Г.С.</i> Определение ММР полимеров.....	154
<i>Попова А.В., Титова Ю.В., Шиганова Л.А.</i> Сравнительный анализ методов получения нитрида алюминия.....	157
<i>Терзиман О.В., Гулевский В.А.</i> Анализ пропитки сплавов на основе алюминия для пропитки каркаса из углеграфита.....	159
<i>Пудовкина Е.В., Антонов А.О., Петров Д.И., Майникова Н.Ф.</i> Неразрушающий контроль качества полимерных покрытий.....	160
<i>Рылов Ю.Б., Антонов Р.О., Веселов Д.Г.</i> Регенеративные продукты с катализатором.....	163
<i>Самборук А.А., Криволицкий К.С.</i> Синтез наноразмерного карбида титана в расплаве хлорида калия.....	165
<i>Сидорова И.С., Савченко В.В., Олейникова Е.С.</i> Исследование многослойных ионно-плазменных покрытий Ti-TiN наносимых на детали топливной арматуры.....	167
<i>Шепелевич В.Г., Жилко Л.В.</i> Структура быстрозатвердевших фольг сплавов системы алюминий-свинец.....	169
<i>Саранцев В.В., Бажин П.М., Столин А.М., Пантелеенко Ф.И., Хина Б.Б., Реут О.П.</i> Износостойкие покрытия, полученные сочетанием СВС и ЭИЛ.....	171
<i>Мухин Ю.А., Тодорова Я.О.</i> Методы пропитки каркасов углеграфитов металлами.....	173
<i>Трегубов И.М., Смолякова М.Ю., Стогней О.В., Каширин М.А.</i> Упрочняющие покрытия $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(Al_2O_3)_{100-x}$ .....	175
<i>Юрина С.О., Петров Д.И., Рогов И.В., Майникова Н.Ф.</i> Измерительная система для исследования температурной зависимости теплопроводности материалов.....	178

<i>Рассудова В.Н.</i> Исследование химического состава, микроструктуры и твердости бронзы БрБ2 в кованом и прессованном состоянии.....	180
<i>Зубова Н.Г., Борисова Н.В., Устинова Т.П.</i> Оценка технологических и физико-механических свойств композита, полученного методом полимеризационного наполнения, на основе Па-6 и ПАН-прекурсора.....	183
<i>Калинина О.В., Гулевский В.А.</i> Пропитка медными сплавами углеграфитовых каркасов и технические характеристики троллейбусных вставок.....	186
<i>Кобзев Д.Е., Баронин Г.С., Червяков В.М., Комбарова П.В.</i> Применение ультразвука при твердофазной обработке давлением наномодифицированного АБС-сополимера.....	187
<i>Мишуков А.Е., Ярцев В.П.</i> Влияние атмосферных воздействий на физико-механические характеристики клеевых слоёв SIP-панелей.....	190
<b>СЕКЦИЯ 2. Технологии наносистем и материалов.....</b>	<b>193</b>
<i>Афанаскин А.Ю., Ершов А.В., Машин А.И., Нежданов А.В.</i> Рамановская спектроскопия нанокристаллов кремния, полученных лазерным отжигом аморфного кремния.....	193
<i>Антонов Р.О., Веселов Д.Г., Рылов Ю.Б., Пасько Т.В., Шубин И.Н.</i> Динамические испытания регенеративных продуктов.....	195
<i>Бирюков А.В., Пасько Т.В.</i> Анализ современного состояния патентования нанотехнологий.....	197
<i>Попова Ю.М., Буракова Е.А.</i> Ультразвуковая активация каталитических систем синтеза углеродных нанотрубок.....	199
<i>Чембуткина Д.А., Арзамасцев С.В., Бахарева Н.А.</i> Фосфогипсопластики на основе полиэфирных матриц.....	202
<i>Черкашина Н.И., Едаменко О.Д.</i> Разработка высоконаполненных полимерных нанокомпозитов.....	205
<i>Фетисова Ж.Г.</i> Разработка технологии модифицирования углеродных нанотрубок полианилином.....	208
<i>Горский С.Ю., Сягодзинская М.А., Дьячкова Т.П.</i> Исследование газофазного карбоксилирования поверхности углеродных нанотрубок.....	211
<i>Коноваленко С.П., Бедная Т.А., Семенистая Т.В.</i> Выбор модифицирующей добавки при создании газочувствительного элемента сенсора на основе ПАН.....	214
<i>Крайнов А.С., Лавро В.Н.</i> Нанесение специальных ионно-плазменных покрытий на имплантаты используемых в стоматологии.....	216
<i>Кучерова А.Е., Герасимова Ю.А., Ящишина О.Ю., Бураков А.Е.</i> Наномодифицированные фильтрующие материалы тонкой очистки водно-спиртовых смесей.....	218
<i>Кудашев С.В., Барковская О.А.</i> Рентгенодифракционный анализ по методу Брэгга-Брентано микро- и наноструктур в твердых слоистых нанокомпозитах на основе полифторированных спиртов-теломеров и монтмориллонита....	221



<i>Марьева Е.А., Светличная Л.А., Королев А.Н.</i> Формирование диоксида титана для солнечных элементов, сенсibilизированных красителем, методом анодного окисления.....	222
<i>Панина Т.И., Толчков Ю.Н., Михалева З.А.</i> Влияние форм наномодификатора на прочностные характеристики строительных материалов.....	224
<i>Острожкова Е.Ю., Рухов А.В., Килимник А.Б.</i> Получение смеси порошков оксидов никеля и железа на переменном токе.....	227
<i>Першин Ю.В., Кодолов В.И.</i> Модификация поликарбоната с применением медь/углеродного нанокompозита.....	229
<i>Чашкин М.А., Васильченко Ю.М., Кодолов В.И., Тринеева В.В., Захаров А.И., Ковязина О.А.</i> Модификация полимерных материалов металл/углеродными нанокompозитами.....	232
<i>Полёттов Я.А., Кодолов В.И.</i> Квантово-химическое моделирование формирования металлсодержащих наноструктурированных полимеров на основе акрилатной и эпоксидной матриц.....	235
<i>Платенкин А.В.</i> Методика формирования первичного измерительного преобразователя концентрации наноструктурных объектов.....	238
<i>Рухов А.В., Шуклинов А.В.</i> Синтез и исследование ультра-микродисперсных структур оксида цинка.....	239
<i>Попов М.С., Пасько А.А., Зеленин А.Д., Смоляк А.П.</i> Разработка реактора непрерывного принципа действия и методика его расчета.....	242
<i>Сергиенко Д.В.</i> Формирование наноразмерных материалов на основе диоксида циркония и исследование их свойств.....	245
<i>Соловьев С.А., Звездин С.Е.</i> Технология интеркалирования углеродного наноматериала.....	248
<i>Шпякин А.Н., Гумбин В.В., Шелохвостов В.П., Королев А.П.</i> Датчик газов и других нанообъектов на пористом кремнии.....	250
<i>Удовиченко Д.М., Пасько А.А., Ткачев А.Г.</i> Исследование электронных свойств нанотрубок.....	253
<i>Улегин С.В., Кадыкова Ю.А., Демидова С.А.</i> Исследование влияния пластификатора и наполнителя на свойства эпоксидных компаундов.....	255
<i>Баршутин С.Н., Ушаков А.В.</i> Плазменный способ получения наноматериалов.....	259
<i>Зеленев И.Н., Перепечин А.В., Баранов А.А., Пасько А.А.</i> Синтез углеродных нанотрубок сжиганием растворенных металлоценов в жидких углеводородах.....	260
<i>Яцинин Ю.В., Гумбин В.В., Королев А.П.</i> Полупроводниковая ячейка для обнаружения наноразмерных объектов.....	263
<i>Филатова Е.Ю., Острожкова Е.Ю., Рухов А.В.</i> Исследования микроультрадисперсных порошков оксида никеля методами термического анализа.....	266
<i>Юров Д.А., Рухов А.В.</i> Исследование свойств сыпучего никеле-магниевого катализатора для синтеза углеродных наноструктур.....	269

<i>Бычков О.Н.</i> Зависимость степени конверсии углеродсодержащего сырья в углеродные нанотрубки от технологических режимов.....	272
<i>Ахметшина Л.Ф., Васильченко Ю.М., Вахрушина М.А., Тринеева В.В., Захаров А.И., Ковязина О.А., Кодолов В.И.</i> Металл/углеродные нанокompозиты и содержащие их тонкодисперсные суспензии.....	274
<i>Герасимова Ю.А., Романцова И.В., Бураков А.Е., Ткачев А.Г.</i> Аппаратурное оформление линии наноуглеродного модифицирования.....	277

<b>СЕКЦИЯ 3. Химико-технологические процессы и системы.....</b>	<b>280</b>
<i>Акимова А.А., Бирюков В.П., Панова Л.Г.</i> Исследование процесса сорбции раствора полифосфата аммония полиакрилонитрильным волокном.....	280
<i>Белова Ю.В.</i> Анализ и классификация существующих методов утилизации нефтесодержащих отходов.....	283
<i>Червяков М.В., Дворецкий С.И., Червяков В.М.</i> Исследование процесса гидратации растительного масла в роторном аппарате.....	286
<i>Бондаренко Ю.М., Матюхин П.В., Тарасов Д.Г.</i> Физико-химическая активация поверхности наполнителя радиационно-защитного композита...288	288
<i>Брусенцов Ю.А., Филатов И.С., Проценко И.Г.</i> Определение вредных примесей в расплавах с помощью ультрафиолетового облучения.....	291
<i>Логачева А.А., Этков А.В., Баев А.В.</i> Очистка сточных вод промышленных предприятий.....	293
<i>Белова Ю.В.</i> Технология получения товарных нефтепродуктов из нефтеотходов.....	296
<i>Котельников С.А., Рухов А.В.</i> Синтез и исследование углеродных наноматериалов полученных в процессе пиролиза паров этанола.....	298
<i>Лещенко А.С., Литовченко Д.И., Бурмистров И.Н., Панова Л.Г.</i> Исследование взаимодействия компонентов в полимерной композиции для светопрозрачных пожаробезопасных строительных конструкций и изучение их свойств.....	301
<i>Панкеев В.В., Никифоров А.В., Свешникова Е.С., Панова Л.Г.</i> Технологические принципы создания наполнителей на основе отходов сельскохозяйственного производства.....	304
<i>Левин М.Ю.</i> Прогнозирование параметров качества биодизельного топлива с использованием нейронных сетей .....	306
<i>Рязанцева И.А.</i> Исследование и разработка технологии получения композитного биодизельного топлива из возобновляемого сырья.....	309
<i>Салуцев А.В.</i> Оптимизация параметров газораспределителя в аппаратах со струйными течениями в зернистом слое.....	312
<i>Усков А.С.</i> Оптимизация трубчатого реактора с неподвижным слоем катализатора.....	314
<i>Скоробогатько И.В., Семибратов Т.А., Червяков В.М.</i> Исследование акустических колебаний в модернизированном роторном аппарате.....	317

<i>Тарасов Д.Г., Матюхин П.В., Бондаренко Ю.М., Стрекозова М.П.</i>	
Синтез радиационно-защитного наполнителя на основе модифицированного оксида висмута.....	320
<i>Зяблицева Е.В.</i> Электролитические свойства системы хлорид индия – хлорид кадмия.....	323
<i>Стрельникова К.О., Вигдорович В.И.</i> Ингибитор сероводородной коррозии углеродистой стали АМДОР ИК-10.....	325
<i>Павлов С.С.</i> Применение эффекта турбулентности для получения биодизельного топлива,.....	326
<i>Богданова Е.П., Вигдорович В.И.</i> Обезжелезивание питьевых и сточных вод глауконитом бондарского месторождения тамбовской области.....	328
<i>Бычкова Е.В., Проскурникова И.Д., Панова Л.Г.</i> Технология модификации целлюлозосодержащих волокон, обеспечивающая получение материалов с огнезащитными свойствами.....	329
<i>Панфилова Ю.В., Шель Н.В.</i> Защита меди от коррозии в атмосферах, содержащих высокие концентрации SO <sub>2</sub> . покрытие на основе продуктов очистки отработавших масел.....	332

**СЕКЦИЯ 4. Механика и математическое моделирование новых материалов и технологий.....** 333

<i>Черепихина А.А., Дмитриев О.С.</i> Технология определение теплофизических характеристик полимерных композитов, основанная на использовании математического аппарата интегро-функциональных уравнений.....	333
<i>Нурутдинов А.Г., Нурутдинов Г.Н.</i> Особенности приема квазиортогональных многопозиционных сигналов в условиях имитационных помех.....	336
<i>Агабекян К.А.</i> Прогнозирование газочувствительных свойств пленок серебросодержащего полиакрилонитрила нейросетевым методом.....	338
<i>Ахунова А.Х., Дмитриев С.В., Сафин Ф.Ф.</i> Конечноэлементный расчет перемещений трехслойных полых конструкций при различных схемах нагружения с целью неразрушающего контроля по методу цифровой голографической интерферометрии.....	341
<i>Баимова Ю.А.</i> Механизмы преодоления препятствия при кооперированном зернограничном проскальзывании.....	344
<i>Попов О.Н., Бардадымова О.Н., Рогов И.В.</i> Моделирование теплопереноса в полуограниченном теле от двух линейных источников тепла.....	347
<i>Колесникова А.Г.</i> К решению динамических задач термоэлектроупругости дифференциальным методом факторизации.....	349

<i>Фалчари М.М., Лу П., Плуготаренко Н.К., Семенистая Т.В.</i>	
Моделирование процесса получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло.....	352
<i>Иванов Г.А., Ханефт А.В.</i> Моделирование зажигания тэна пучком электронов.....	355
<i>Кистанов А.А., Искандаров А.М.</i> Равновесные состояния двухкомпонентного сплава состава $A_1 - n +$ в модели твердых сфер и парных связей.....	358
<i>Завражин Д.О., Туголуков Е.Н., Баронин Г.С., Таров В.П.</i> Моделирование процесса СВЧ-нагрева наномодифицированных полимер-углеродных материалов.....	361
<i>Нурутдинов А.Г., Нурутдинов Г.Н.</i> Модель телекоммуникационного канала в виде системы массового обслуживания с ожиданием.....	365
<i>Лу П., Семенистая Т.В., Горбатенко Ю.А., Воробьев Е.В.</i> Квантово-химическое моделирование взаимодействия газочувствительных пленок пан с хлором и диоксидом азота.....	368
<i>Ляшенко Я.А., Метлов Л.С., Хоменко А.В., Чепульский С.Н.</i> Непрерывный и скачкообразный фазовые переходы между структурными состояниями ультратонкой смазки в режиме граничного трения.....	370
<i>Ляшенко Я.А., Мищенко Л.В.</i> Трибологическая система в режимах сухого и жидкостного трения.....	373
<i>Баршутина М.Н., Мордасов М.М.</i> Модифицированный барботажный объемметрический метод контроля физико-химических свойств жидкости.....	376
<i>Власов С.Э., Гулевский В.А.</i> Программное обеспечение по оптимизации времени выбора легирующих компонентов сплавов для процессов пропитки.....	379
<i>Хватов Б.Н., Родина А.А., Поляков Д.Ю.</i> Оптимальные режимы резания в условиях прогрессирующего притупления при шлифовании абразивными лентами.....	381
<i>Яблокова Н.А., Кузурман В.А., Задорожный И.В.</i> Применение математического моделирования для улучшения свойств композиционных материалов.....	384
<b>СЕКЦИЯ 5. Инновационный менеджмент в сфере высоких технологий....</b>	<b>387</b>
<i>Жариков В.В.</i> Методические рекомендации по составлению бизнес-плана с целью экономического обоснования технических решений.....	387
<i>Виноградова О.А.</i> Теоретические аспекты проблем качества в сфере строительства.....	390
<i>Коробова О.В.</i> Необходимость использования инновационного менеджмента для привлечения иностранных инвестиций.....	393

<i>Овчаренко С.Б.</i> Анализ инвестиционной среды, как способ повышения качества инвестиционного менеджмента.....	396
<i>Перепечин А.В., Попов А.И.</i> Организация технологического аудита производства различных форм наномодификатора.....	399
<i>Жарикова М.В.</i> Стандарты качества жизни населения.....	402
<i>Истомин М.А.</i> Формирование и обеспечение качества продукции из пластмасс.....	404
<i>Бабайцева Е.А.</i> Внутренние аудиты СМК машиностроительных предприятий: сущность и содержание.....	409
<i>Истомин М.А.</i> Анализ существующих механизмов на предприятиях по производству продукции из пластмасс.....	412
<i>Жариков В.Д., Бабайцева Е.А.</i> Двойственность внешних аудитов, как единство оценки СМК машиностроительных предприятий.....	417
<i>Завражина К.В.</i> Использование методов маркетинговых исследований при определении уровня качества жизни.....	420
<i>Фролова М.С.</i> Логистика поставок медицинского оборудования.....	423

## **ТВЕРДОФАЗНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ\***

*Баронин Г.С.*

*Тамбовский государственный технический университет*

*НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии»*

[profnoct@mail.ru](mailto:profnoct@mail.ru)

Переработка полимеров методами пластического деформирования в твердом состоянии заимствована из технологии обработки металлов давлением в твердой фазе. В основе всех процессов переработки полимеров в твердой фазе лежит пластическая деформация в условиях высокого гидростатического давления.

В работе на основе изучения общих закономерностей релаксационного поведения и пластических свойств ряда полимерных систем сформулированы основные требования к оптимальным условиям переработки и структуре полимерных многокомпонентных материалов с низкой сдвиговой устойчивостью, высокой пластичностью и высокими физико-механическими показателями, отвечающих требованиям технологического процесса обработки термопластов давлением в твердой фазе.

Полученные экспериментальные результаты объясняются на основе анализа данных термомеханической спектроскопии (ТМС), рентгеноструктурного анализа (РСА), структурно-механических, диффузионных исследований и других физико-химических методов изучения технологических процессов твердофазной экструзии и объемной штамповки изделий триботехнического, конструкционного и др. функционального назначения для машиностроения.

Физико-химические основы твердофазной технологии переработки полимерных материалов в изделия на базе современных физических представлений о механизмах пластического деформирования изложены в ряде работ [1-6].

В связи с проблемой создания полимерных материалов, отвечающих требованиям процесса обработки термопластов давлением в твердой фазе, в научно-образовательном центре (НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии») проведены исследования структуры, релаксационных, диффузионных и пластических свойств полимерных многокомпонентных конструкционных материалов (в том числе полимерных сплавов и нанокомпозитов) на основе ПЭВП, СВМПЭ, ПА, ПК, ПСФ, ПТФЭ, АБС-сополимера для машиностроения. В качестве модифицирующих добавок используются другие полимеры, углеродные одно- и многостенчатые нанотрубки (УНТ) производства ООО «Нано-Тех-Центр», г.Тамбов, микро- и наноразмерные продукты (TiC, TiB<sub>2</sub> и др.) производства СВС-технологии Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН, г. Черноголовка).

Экспериментально установлено экстремальное изменение различных физико-механических свойств после твердофазной технологии многокомпонентных полимерных смесей и сплавов (рис. 1 и 2), так и полимерных композитов,

когда в качестве модифицирующих компонентов системы используются малые керамические добавки или углеродные добавки наноразмерной величины (рис. 3 и 4).

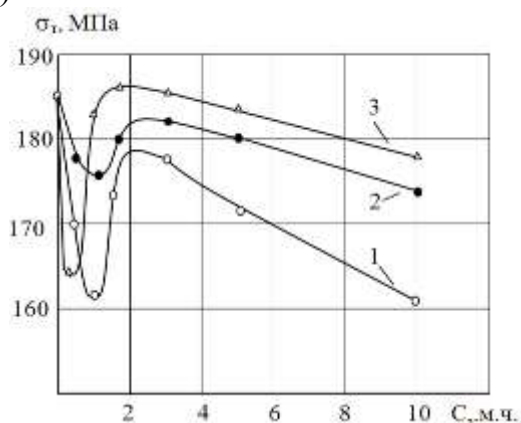


Рисунок 1. Концентрационная зависимость предела текучести образцов ПК – сплавов, полученная в условиях индентирования при нагрузке:  $G = 150$  Н и  $\ln \tau = 5$ : 1 –ПК+МБС; 2 – ПК+АБС; 3 – ПК + ПММА

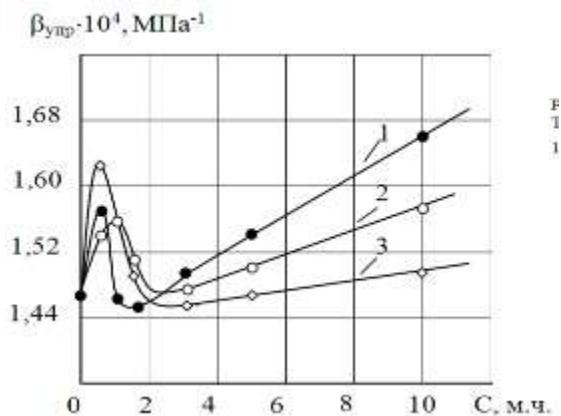


Рисунок 2. Влияние добавок на сжимаемость поликарбоната. Температура испытания 303К. 1 – ПК + МБС, 2 - ПК+ АБС, 3 – ПК+ ПММА

Конечно же, физические механизмы экстремальных изменений свойств и структуры для чисто полимерных систем и полимерных композитов различны. Экстремальное изменение физико-химических свойств полимерных сплавов для твердофазной технологии связано с критическим метастабильным состоянием полимерной системы в области малых добавок других полимерных веществ. Метастабильное состояние для несовместимых полимерных систем определяется процессами спинодального распада бинарной полимерной системы при переходе однофазной структуры в двухфазную, которое сопровождается увеличением свободного объема, разрыхлением структуры и повышением подвижности различных структурных единиц.

В случае полимерных композитов и нанокompозитов экстремальные зависимости связаны с тем, что малые добавки неорганических веществ, в том числе нанодобавок, выступают в качестве центров структурообразования или центров кристаллизации.

Основными требованиями к структуре полимерных сплавов с высокой пластичностью является: несовместимость компонентов, имеющих, однако термодинамическое сродство в области малых добавок, гарантирующее высокую степень дисперсности легирующих веществ и, следовательно, высокоразвитую площадь межфазной поверхности с пониженным межфазным поверхностным натяжением, обеспечивающих низкую сдвиговую устойчивость системы и высокую подвижность структурных элементов. Наилучшие результаты достигаются при малых концентрациях легирующих веществ, т.е. в критическом состоянии системы, и в температурной области предпереходного состояния полимерного сплава.

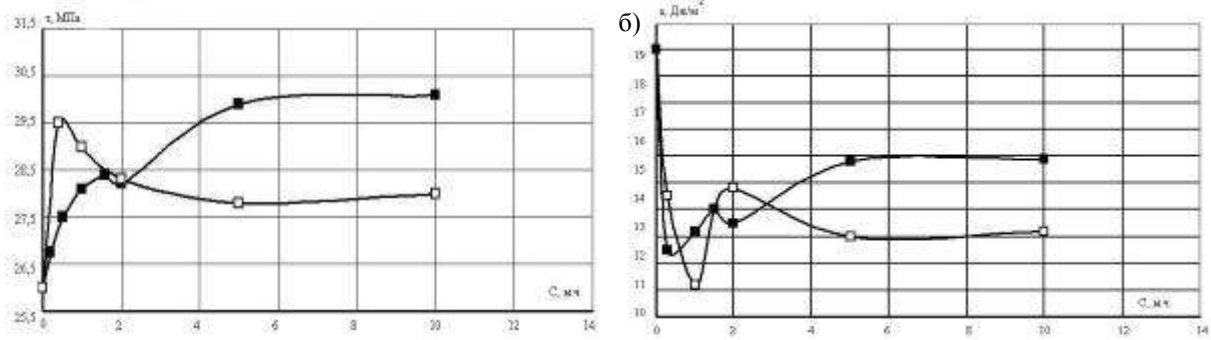


Рисунок 3. Концентрационные зависимости разрушающего напряжения среза  $\tau$  (а) и ударной вязкости  $a$  (б) для композиций АБС+TiB<sub>2</sub> (□) и АБС+TiC(■). Модификаторы: (□) – диборид титана; (■) – карбид титана, полученные СВС-технологией.

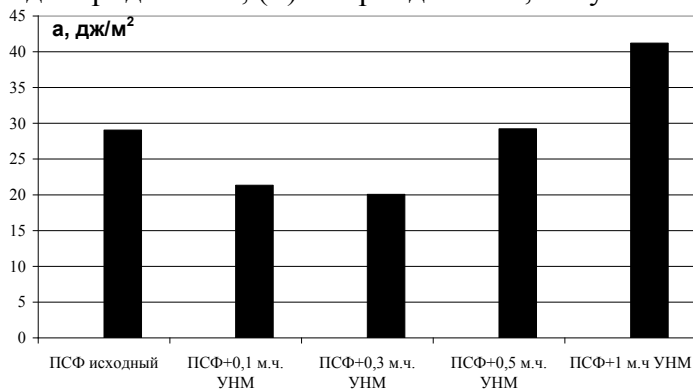


Рисунок 4. Диаграмма изменения ударной вязкости с надрезом системы ПСФ+УНМ, полученной жидкофазной экструзией,  $T_{\text{экс}}=583 \text{ К}$

На рисунках 5-9 представлены технологические схемы обработки полимеров и композитов давлением в твердой фазе в режиме твердофазной экструзии: плунжерной (рис. 5) с изменением поперечного и продольных размеров образца и равноканальных технологических методов ТФЭ: угловой (рис. 6), многоугловой (рис. 7) и винтовой ТФЭ (рис. 8-9), когда материал

пластически деформируется в канале в условиях простого сдвига.

После выхода из канала заготовка практически не меняет свои размеры, однако ее структура и физико-механические свойства существенно изменяются в результате пластической деформации.

Наиболее характерно это отмечено для многоугловой и винтовой равноканальной ТФЭ (рис. 7-9).

Проведено исследование влияния на процессы ТФЭ таких важных технологических параметров, как температура экструзии  $T_{\text{экс}}$ , степень деформирования  $\lambda_{\text{экс}}$  и скорости приложения нагрузки  $V$ . Полученные результаты позволили получить уравнение, связывающее давление ТФЭ  $P_{\phi}$  и истинную деформацию материала при твердофазной экструзии  $\ln \lambda_{\text{экс}}$ :

$$P_{\phi} = P_0 \cdot \exp(n \cdot \ln \lambda_{\text{экс}}), \quad (1)$$

где  $P_0$  и  $n$  – коэффициенты, зависящие от температуры ТФЭ, состава композиционного материала и геометрических параметров зоны выдавливания.

Аналитические и экспериментальные зависимости между  $P_{\phi}$  и  $\ln \lambda_{\text{экс}}$  получены в работе для полимерных композитов и сплавов на основе ПЭВП, СВМПЭ, АБС – сополимера, ПСФ, ПА и ПТФЭ.

а)

б)



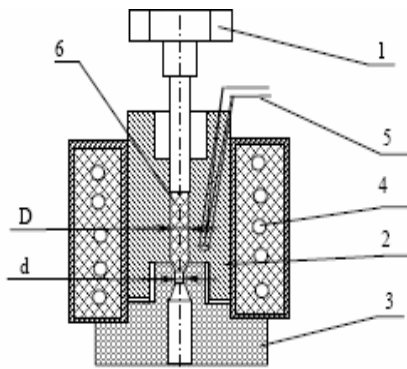
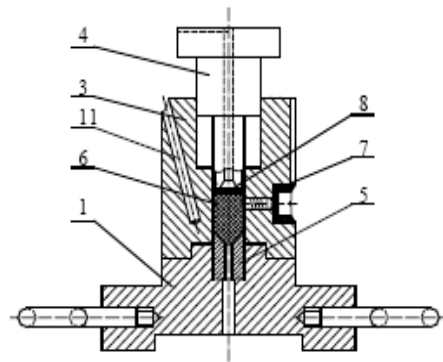


Рисунок 5. Испытательные ячейки для твердофазной плунжерной экструзии термопластов:  
а) Обозначения: 1 – пуансон; 2 – матрица; 3 – фильера; 4 – нагреватель; 5 – термопара; 6 – заготовка термопласта



б) Обозначения: 1 – основание; 3 – матрица; 4 – пуансон; 5 – фильера; 6 – заготовка полимера; 7 – датчик бокового давления; 8 – датчик осевого давления; 11 – карман для термопары

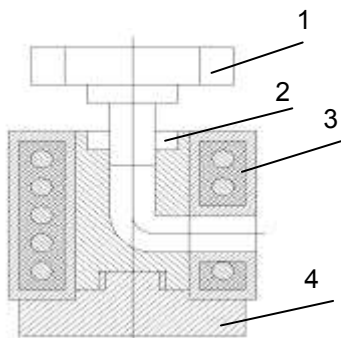


Рисунок 6. Испытательная ячейка для реализации равноканальной угловой твёрдофазной экструзии полимеров :  
1 – пуансон; 2 – матрица; 3 – нагреватель; 4 – основание

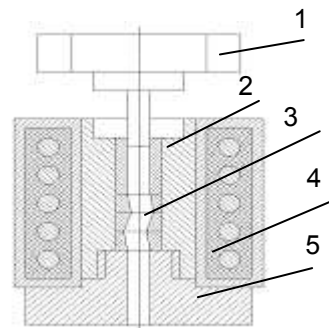


Рисунок 7. Испытательная ячейка для реализации равноканальной многоугловой твердофазной экструзии : 1 – пуансон; 2 – стакан; 3 – деформирующий блок; 4 – нагреватель; 5 – основание

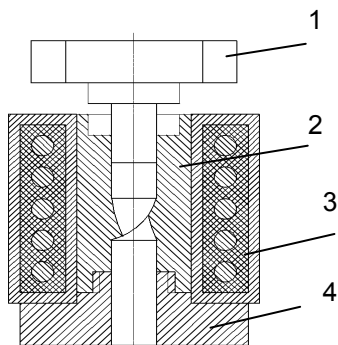


Рисунок 8. Испытательная ячейка для реализации твёрдофазной винтовой экструзии материалов: 1 – пуансон; 2 – матрица; 3 – нагреватель; 4 – основание

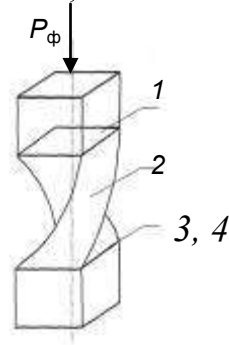


Рисунок 9. Схема винтовой твёрдофазной экструзии материала: 1 – зона скручивания образца; 2 – зона восстановления первоначальной формы образца; 3 – зона сдвига материала в продольной плоскости поворачивающейся вокруг оси экструзии; 4 – зона простого сдвига приповерхностного слоя (1–2 мм) экструдата

Оптимальной температурой переработки полимерных материалов в твердой фазе является температура вторичного релаксационного перехода  $T_B$ , ближайшая к  $T_C$  – для стеклообразных полимеров. Для кристаллических полимеров

такой оптимальной температурой является температура предплавления  $T_1$ , ближайшая к  $T_{пл.}$ , при этом между этими характерными температурами выполняется закономерное соотношение [1]:

$$\frac{T_B}{T_c} = 1,75 \pm 0,15 \text{ или } \frac{T_1}{T_{пл}} = 1,75 \pm 0,15 \quad (2)$$

Результаты исследований методом термомеханической спектроскопии (ТМС) [10,11] молекулярно-топологических, релаксационных и структурных характеристик АБС, СВМПЭ, ПСФ и нанокомпозитов на их основе после ТФЭ при различных скоростях выдавливания показали, что ТФЭ полимерных композитов приводит к полной трансформации структуры из изотропной в анизотропную с коренным изменением ММР композитов, их степени кристалличности и других количественных характеристик структуры.

Исследования методом рентгеноструктурного анализа (РСА) АБС, СВМПЭ, ПСФ, содержащих различное содержание добавок  $TiC$ ,  $TiB_2$  и УНТ, показали, что увеличение количества добавок в основном отражается на параметрах аморфной фазы композита и в меньшей степени на кристаллической фазе, причем влияние добавок ощущается уже начиная с 0,5 %.

При оценке физико-механических показателей в условиях одноосного растяжения и напряжений среза композитов на основе АБС, ПЭВП, СВМПЭ, ПСФ и ПТФЭ после ТФЭ по сравнению с образцами, полученными традиционной технологией через стадию расплава, показано резкое повышение прочностных характеристик (в 2÷2,5 раза) материала в направлении перпендикулярном ориентации в режиме ТФЭ.

Полученные закономерности формирования структуры, свойств и оптимальных условий переработки полимеров и композитов в условиях ТФЭ подтверждаются при изучении технологических процессов объемной штамповки (ОШ) [2,3,6].

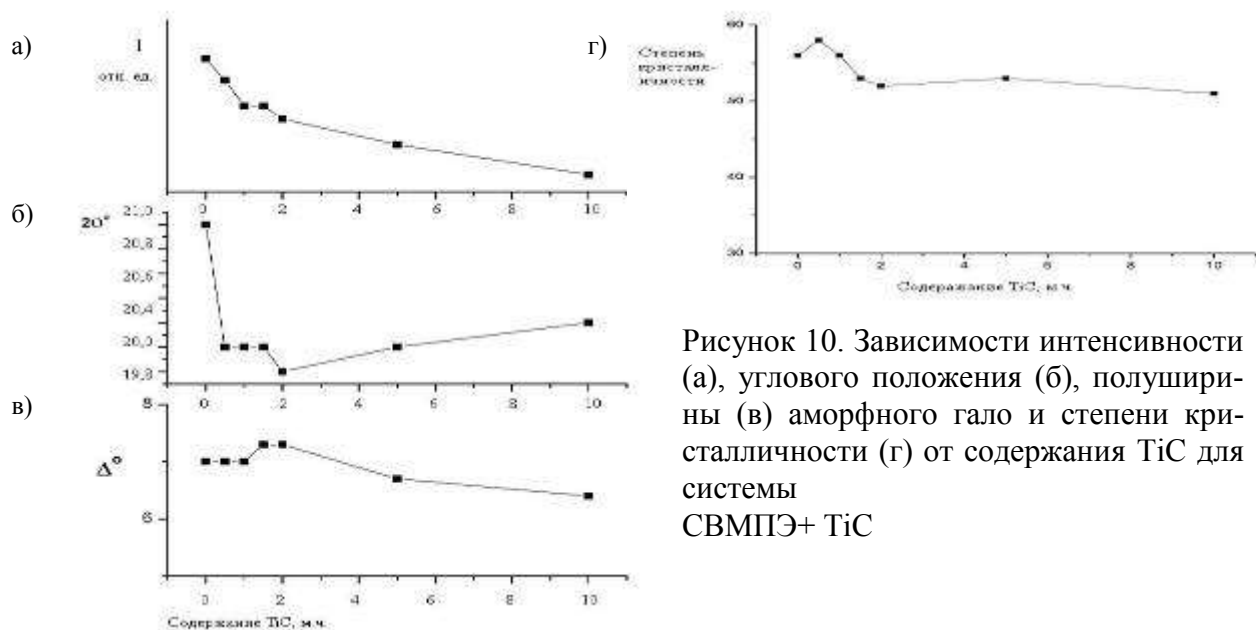


Рисунок 10. Зависимости интенсивности (а), углового положения (б), полуширины (в) аморфного гало и степени кристалличности (г) от содержания  $TiC$  для системы СВМПЭ+  $TiC$

Экспериментальные данные по изучению физико-механических свойств полимерных сплавов после ТФЭ и ОШ свидетельствуют о существенном увеличении прочностных показателей материалов. Для кристаллизующихся полимерных сплавов максимальные прочностные показатели достигаются при пластиче-

ском деформировании в области предплавления, где создается высший организационный порядок в надмолекулярной структуре, связанный с предпереходными физико-химическими процессами в полимере [1-3], и формируется мелкокристаллитная, подвижная, механически однородная структура. Для аморфных полимеров, имеющих практически неупорядоченную надмолекулярную структуру в нормальных условиях, наивысшие прочностные показатели достигаются только в условиях пластического деформирования при пониженных температурах, т.е. при высоких гидростатических давлениях, когда закрытие «пор», «дырок» и других дефектов структуры обеспечивает наиболее плотную упаковку полимерного тела. Полученные экспериментальные результаты объясняются с позиций неравновесной термодинамики и физической мезомеханики [1-9].

Большое значение в НОЦ «Твердофазные технологии» уделяется исследованиям твердофазной технологии полимерных нанокомпозитов при модификации полимерной матрицы малыми добавками углеродного наноматериала марки «Таунит», промышленное производство которого освоено в Тамбовском инновационном центре ТГТУ, совместно с заводом «Комсомолец». Объем производства – 2000 кг в год.

Предварительная подготовка нанокомпозита проводится по технологии в режиме турбулентности или режиме «срыва», которая обеспечивает измельчение наноагрегатов и равномерное распределение наномодификатора в матрице полимера. На рис. 11-13 показаны результаты твердофазной технологии наномодифицированных полимеров после предварительной обработки композиций в режиме «срыва». Показано повышение эксплуатационных свойств и технологических показателей ТФЭ после данной технологии [12].

При анализе полученных экспериментальных данных изучения усадочных процессов различных полимерных систем установлено, что уровень остаточных напряжений у образцов, полученных в оптимальных температурных режимах ТФЭ и ОШ, снижается более чем в 2,5 раза, а температура деформационной теплостойкости материала повышается примерно на  $20 \div 25^\circ$  по сравнению с образцами, полученными при  $T_\phi = 295$  К.

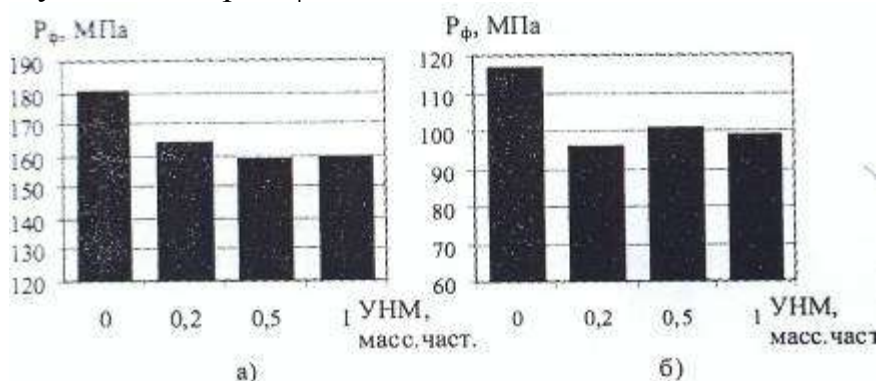


Рисунок 11. Диаграмма изменения давления ТФЭ композитов на основе АБС (а) и ПЭВП (б) в зависимости от состава композита. Композиты получены в смесителе Нааке Polydrive. ТФЭ проводилась при степени деформирования  $\lambda_{экс} = 2,07$  и  $T_{экс} = 359$  К

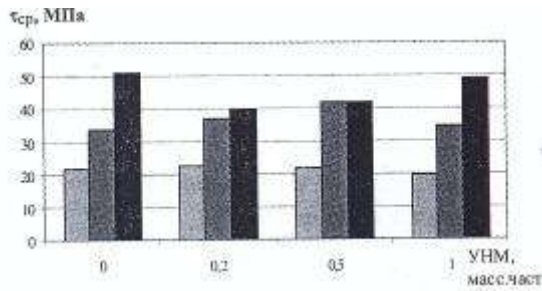


Рисунок 12. Диаграмма изменения прочности в условиях среза АБС-нанокompозитов, прошедших ЖФЭ (■) и ТФЭ при степени деформации  $\lambda_{\text{экс}}=2,07$ ,  $T_{\text{экс}}=295$  К (■) и  $T_{\text{экс}}=359$  К (■) в зависимости от состава композита. Композиты получены в смесителе Naake Polydrive.

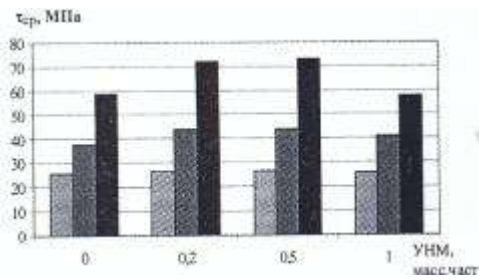


Рисунок 13. Диаграмма изменения прочности в условиях среза ПЭВП-нанокompозитов, прошедших ЖФЭ (■) и ТФЭ при степени деформации  $\lambda_{\text{экс}}=2,07$ ,  $T_{\text{экс}}=295$  К (■) и  $T_{\text{экс}}=359$  К (■) в зависимости от состава композита. Композиты получены в смесителе Naake Polydrive.

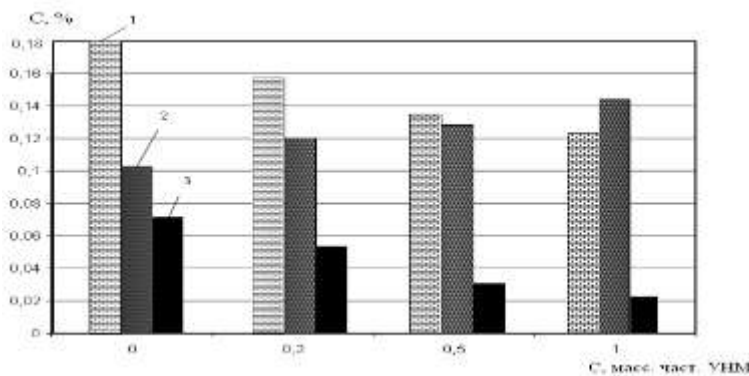


Рисунок 14. Зависимость максимального влагопоглощения полимерного композита ПЭВП при температуре 363 К от массовой доли УНМ: 1 – материал, переработанный ЖФ-технологией, 2 – материал, переработанный ТФ-технологией; 3 – переработанный ТФ-технологией с применением ультразвука. Параметры твердофазной экструзии  $\lambda_{\text{экс}}=2,07$  и температура 295 К

Для анализа закономерностей объемной усадки  $Y_v$  в процессе твердофазной объемной штамповки в качестве исходных используется уравнение состояния композиционных материалов в твердой фазе в виде [1,10].

$$P + \pi^{TB} - \frac{R}{M^{TB}} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0^{TB}} \right) = \frac{R}{M^{TB}} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0^{TB}} \right) \quad (3)$$

а также выражение для объемной усадки (4).

$$Y_v = \frac{V_\phi - V_{\text{изд}}}{V_\phi} \cdot 100\% \quad (4)$$

где  $P$ ,  $V$ ,  $T$  - соответственно внешнее избыточное давление, удельный объем, абсолютная температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $\pi^{TB}$  – внутреннее давление;  $M^{TB}$  – молекулярная масса участка цепи композиционного материала в неравновесной области полимера;  $b_0^{TB}$ ,  $T_0^{TB}$  – координаты «полюса» веера дилатометрических прямых, причем, величина  $b_0$  равна вандерваальсовскому объему макромолекул, которая всегда меньше  $b_0^{TB}$ ; индекс «ТВ» относится к композиционному материалу в стеклообразном или кристаллическом состояниях. Процесс твердофазной объемной штамповки проходит при температурах, близких к  $T_c$  ( $T_{\text{пл}}$ ). В этом случае в замкнутой прессформе плунжерного типа установится равновесное состояние, отвечающее параметрам штамповки  $P$ ,  $V$  и  $T$ , тогда в уравнении (4) можно принять:

$$\begin{aligned} V_{\phi} &= nV, \\ V_{изд} &= nV_0, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $m$  – масса композиционного материала;  $V_{\phi}$ ,  $V_{изд}$ ,  $V$  и  $V_0$  – объемы и удельные объемы термопласта. Соответственно, в условиях штамповки и при нормальных условиях ( $P=0$  МПа;  $T=293$ К). При этом уравнение для объемной усадки запишется в виде

$$Y_v = - \frac{V_0}{V} \quad (6)$$

Выразим  $V_0$  и  $V$  из уравнения состояния:

$$V_0 = \frac{R \rho_k - \tau_0^{TB}}{M^{TB} \rho + \pi_0^{TB}}, \quad (7)$$

$$V = \frac{R \rho_k - \tau_0^{TB}}{M^{TB} \rho + \pi_0^{TB}}, \quad (8)$$

где  $T_k$  – комнатная температура (293К);  $T_{\phi}$  – температура штамповки.

Подставляя выражения (6) и (7) в уравнение (4), получим

$$Y_v = 1 - \frac{V_0 M^{TB} \rho + \pi_0^{TB}}{R \rho_{\phi} - T_0^{TB} + M^{TB} b_0^{TB} \rho + \tau_0^{TB}} \quad (9)$$

Если известны экспериментальные зависимости  $P - V - T$  в твердой фазе, то объемная усадка вычисляется непосредственно из экспериментальных замеров соответствующих удельных объемов по уравнению (6).

В случае объемной штамповки изделий типа тел вращения объемная усадка связана с линейной усадкой по диаметру  $Y_d$  и высоте  $Y_h$  изделия следующей формулой:

$$Y_v = 2Y_d + Y_h \quad (10)$$

Для автоматизации расчета рабочих размеров технологической оснастки для изделий, представляющих собой тела вращения, разработана информационная система [10].

На рис. 15-19 показаны основные области применения новой твердофазной технологии полимеров, а также технологическая оснастка получения изделий триботехнического, конструкционного и др. функционального назначения.

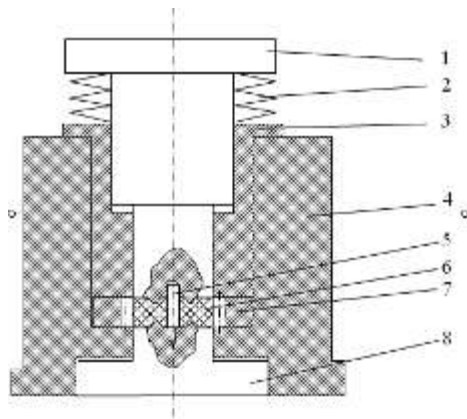


Рисунок 15. Прессформа для штамповки зубчатых колёс из термопластов в твёрдом состоянии: 1-пуасон верхний; 2-пружина тарельчатая; 3-стакан; 4-обойма; 5-знак; 6-изделие; 7- матрица; 8- пуасон нижний

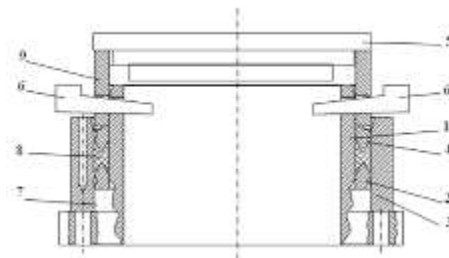


Рисунок 16. Уплотнительные манжеты из фторопласта – 4 для гидроцилиндров подвески автомобилей БЕЛаз, выпускаемые промышленностью (1, 2) и манжеты, полученные объемной штамповкой из кольцевых заготовок (3, 4)

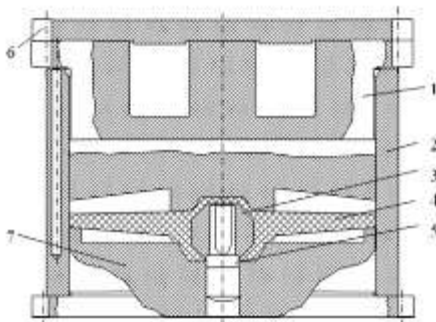


Рисунок 17. Металлополимерные рабочие колеса центробежного насоса: 1 – рабочее колесо насоса из АТМ-1; 2 – исходная заготовка из Ф-4 для штамповки колеса насоса; 3, 4 – металлофторопластовые рабочие колеса, полученные объемной штамповкой

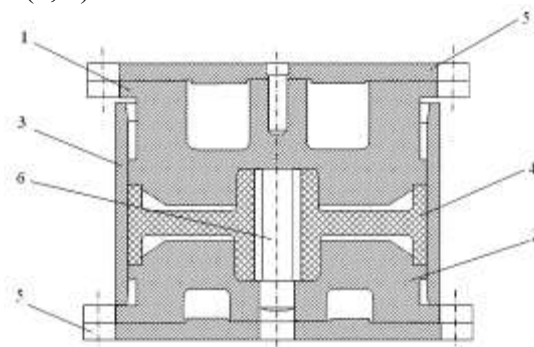


Рисунок 18. Металлополимерные звездочки привода снегохода «Рысь», полученные объемной штамповкой: 1- изделие «Звездочка привода» 113.06.050.002 ТУ из ПЭВП; 2- изделие «Звездочка центральная» 113.06.050.003 ТУ из ПЭВП; 3- изделие «Звездочка центральная» из СВМПЭ; 4- исходная заготовка для штамповки изделий из ПЭВП



Рисунок 19. Изделия для машиностроения, полученные твердофазной технологией

Для технологического процесса получения полимерных изделий характерно сокращение технологического цикла, снижение технологической усадки и повышение размерной точности изделия с повышением нагрузочной способности, износостойкости в сравнении с традиционными жидкофазными технологиями. Данная технология характеризуется повышенными экономическими и экологическими показателями, резким снижением материальных и энергетических затрат, улучшением условий труда [12].

#### Выводы:

1. На основе изучения общих закономерностей формирования молекулярно-релаксационных, структурно-механических и пластических свойств полимерных сплавов на основе ПЭВП, СВМПЭ, АБС, ПСФ и ПТФЭ сформулированы основные требования к оптимальным условиям переработки и структуре полимерных многокомпонентных материалов с низкой сдвиговой устойчивостью, высокой пластичностью и высокими физико-механическими показателями, отвечающих требованиям технологического процесса обработки термопластов и композитов давлением в твердой фазе.

2. Проведенные исследования технологического процесса ТФЭ композиционных полимеров позволили получить уравнение, связывающее давление ТФЭ  $P_f$  и истинную деформацию материала при выдавливании  $\ln \lambda_{экс}$ , а также аналитические зависимости для оценки оптимальной температуры переработки в твердой фазе аморфно-кристаллических и стеклообразных полимеров и композитов.

3. Экспериментально обоснована возможность регулирования структуры и свойств композиционных материалов за счет введения в полимерную матрицу малых добавок полимерных легирующих веществ, карбида титана, диборида титана и углеродного наноматериала и получение методами твердофазной технологии композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

4. В результате анализа закономерностей изменения объемной усадки в процессе твердофазной объемной штамповки разработана инженерная методика расчета рабочих размеров технологической оснастки для полимеров с использованием уравнения состояния материала в твердой фазе.

*\*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках аналитической ведомственной Программы «Развитие научного потенциала высшей школы», код проекта РНП.2.2.1.1.9937; Минобрнауки по проекту «Исследование композиционных материалов с целью создания теоретических и технологических основ наукоемких твердофазных технологий. Фундаментальное исследование» на 2008-2010 гг. и Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF) в соответствии с Российско-американской Программой «Фундаментальные исследования и высшее образование» (BRHE), проект «НОЦ-019 Твердофазные технологии»*

### Список литературы

1. Переработка полимеров в твердой фазе. Физико-химические основы: Монография / Г.С. Баронин, М.Л. Кербер, Е.В. Минкин, Ю.М. Радько. - М.: Машиностроение-1, 2002. - 320 с.
2. Переработка полимеров и композитов в твердой фазе: Учебное пособие / Г.С. Баронин, А.М. Столин, М.Л. Кербер, В.М. Дмитриев. - Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. - 140 с.
3. Баронин, Г.С. Физико-химические и технологические основы переработки полимерных материалов в твердой фазе. 1. Пластичность полимеров / Г.С. Баронин // Химическая промышленность.-2001.-№11.-с.48-51.
4. Баронин, Г.С. Физико-химические и технологические основы переработки полимерных материалов в твердой фазе. 2. Закономерности формирования структуры, свойств и оптимальных условий переработки полимерных сплавов методами пластического деформирования /Г.С. Баронин, М.Л. Кербер // Химическая промышленность.-2002.-№1.-с.13-17.
5. Баронин, Г.С. Физико-химические и технологические основы переработки полимерных материалов в твердой фазе. 3. Твердофазная экструзия полимерных сплавов /Г.С. Баронин, М.Л. Кербер // Химическая промышленность.-2002.-№3.-с.27-33.
6. Баронин, Г.С. Физико-химические и технологические основы переработки полимерных материалов в твердой фазе. 4. Твердофазная объемная штамповка термопластов /Г.С. Баронин, Г.Н. Самохвалов, М.Л. Кербер // Химическая промышленность.-2002.-№8.-с.24-31.
7. Баронин, Г.С. Физико-химические и технологические основы переработки полимерных материалов в твердой фазе. 5. Некоторые новые методы исследований, разработанные при создании новой технологии /Г.С. Баронин, Ю.М. Радько, М.Л. Кербер // Химическая промышленность сегодня.-2003.-№10.-с.35-43.
8. Баронин, Г.С. Твердофазная технология переработки полимерных наноматериалов / Г.С. Баронин, М.Л. Кербер, К.В. Шапкин // Вестник ТГТУ, 2005 Том 11. №2А. С.432-438.
9. Баронин, Г.С. Твердофазная технология переработки композиционных материалов / Г.С. Баронин, А.М. Столин // Перспективные материалы. Спец. выпуск. Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества, №6, часть 2 декабрь 2008 г. с.225-229.
10. К.В. Шапкин Совершенствование твердофазной технологии обработки композиционных материалов на основе математического моделирования: дис. канд.тех.н. / Шапкин Кирилл Вячеславович.-Тамбов, 2008. -164с.
11. Баронин, Г.С. Оценка диффузионных, релаксационных свойств и структуры СВМПЭ-композитов, полученных твердофазной экструзией / В.М. Дмитриев и др.//Химическая технология.Т.11,№11,2010.С.665-671.
12. Baronin, G.S. Solid-phase technologies of polymer processing for engineering /G.S.Baronin, A.M.Stolin, D.O.Zavrazhin, D.E.Kobzev//Machines, Tecnologies, Materials. International virtual journal. Bulgaria, Varna. Year V. Issue 7/2011. Pp.14-16.



# ТВЕРДОФАЗНАЯ ПЛУНЖЕРНАЯ ЭКСТРУЗИЯ ВЯЗКОУПРУГОГО СТРУКТУРИРОВАННОГО СЖИМАЕМОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА\*

*Беляева Н.А.*

*Сыктывкарский государственный университет*

*belyayevana@mail.ru*

Твердофазная плунжерная экструзия относится к перспективному технологическому методу переработки широкого класса материалов, в том числе новых композиционных полимеров. Её применение позволяет сократить число технологических операций для получения конечного продукта. Однако направление исследований, связанное с математическим моделированием процесса твердофазной плунжерной экструзии полимерных материалов еще мало разработано: общие закономерности этого процесса полимерных материалов мало изучены, хотя эта проблема весьма важна при разработке эффективных методов получения длинномерных изделий.

Для теории твердофазной экструзии важную роль играет учет реологических факторов, так как в нашем рассмотрении объектом деформирования является сжимаемый структурированный полимерный материал. Таким образом, особенностью моделирования этого процесса является необходимость учета вязкоупругого течения материала, динамики структурообразования и технологических условий протекания процесса.

На первоначальном этапе создания теории плунжерной экструзии полимерных материалов рассматривается одномерная постановка задачи с учетом реального реологического поведения полимерных материалов и процесса структурных превращений. Таким образом, представленная теория выходит за рамки чисто гидродинамического рассмотрения, что очень важно для современной реологии, в которой прямое рассмотрение процессов структурообразования является актуальной задачей.

Обсуждаемые математические модели являются продолжением и развитием исследований, опубликованных в работах [1-10].

В данной работе представлены математические модели твердофазной плунжерной экструзии пористого вязкоупругого сжимаемого композитного материала с учетом изменения структуры выдавливаемой композиции, температурная модель выдавливания предварительно нагретого до высокой температуры материала.

Для описания течения используются обобщенные лагранжевы (массовые) координаты.

Новизна в постановке рассматриваемой задачи состоит в учете кинетики структурообразования. Анализ изменения структуры проводится на основе диффузионно-кинетического уравнения относительно степени структурирования материала.

Дифференциальное уравнение состояния основано на использовании обобщенной модели Максвелла и обобщенной модели Ньютона.

Постановка задач включает два типа граничных условий: условия заданного усилия на плунжере и заданной скорости.

Проведен анализ плотности, скорости течения, степени структурных превращений материала в процессе экструзии в зависимости от приложенного усилия на плунжере, скорости плунжера, начального распределения плотности по объему образца. Выявлены режимы неустойчивого характера процесса выдавливания. Проведен анализ характерных режимов экструзии. Анализируется структурная температурная модель экструзии.

Результаты проведенных исследований представлены на различных Всероссийских и Международных конференциях, зарегистрированы в Роспатент, опубликованы в открытой печати, например [11-19].

#### Список литературы

1. Стельмах Л.С., Столин А.М. Математическое моделирование СВС-экструзии. Ч.2. Реодинамические модели // ИФЖ. 1993. Т. 64. № 3. С. 90-94.
2. Стельмах Л.С., Столин А.М., Мержанов А.Г. Макрореологическая теория СВС-компактирования // Докл. РАН. 1995. №1. Т. 344. С. 72-77.
3. Stolin A.M., Stelmakh L.S., Zhilyaeva N.N. and Khusid B.M. The phenomenological theory of high-temperature deformation of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) products // J. of Materials Synthesis and Processing. 1995. V. 3. №. 1. P. 19-23.
4. Стельмах Л.С., Столин А.М. О квазистационарном режиме и предельных случаях горячей экструзии порошковых материалов // Докл. РАН. 1992. Т. 322. №4. С. 732-736.
5. Бучацкий Л.М., Столин А.М., Худяев С.И. Кинетика изменения распределения плотности при горячем прессовании вязкого пористого тела // Порошковая металлургия. 1986. № 2. С. 37-42.
6. Баронин Г.С., Кербер М.Л., Радько Ю.М., Минкин Е.В. Переработка полимеров в твердой фазе. Физико-химические основы. М.: Машиностроение-1. 2002. 320 с.
7. Сверхмодульные полимеры: Пер. с англ. / Под ред. Чифери А., Уорда И., Малкина А.Я. Л.: Химия. 272 с.
8. Стельмах Л.С., Столин А.М., Хусид Б.М. Реодинамика выдавливания вязких сжимаемых материалов // ИФЖ. 1991. Т. 61. № 2. С. 268-276.
9. Столин А.М., Худяев С.И., Бучацкий Л.М.. К теории сверханомалии вязкости структурированных систем // ДАН СССР.1978. Т.243. № 2. С. 430-433.
10. Бучацкий Л.М., Манелис Г.Б., Столин А.М., Худяев С.И.. К теории процессов структурных превращений в текучих системах // ИФЖ. 1981. Т.XLI. №6. С. 1032-1039.

11. Беляева Н.А., Смолев Л.В. Экструзия с заданным усилием на плунжере прессы // Федеральное агентство по образованию. ОФАП. Свид. об отрасл. регистрации разработки № 7945. 30.03 2007.

12. Беляева Н.А. Твердофазная экструзия с условием постоянства скорости плунжера прессы // Федеральное агентство по образованию. ОФАП. Свид. об отрасл. регистрации разработки № 7946. 30.03 2007.

13. Беляева Н.А. Структуризация в процессах деформирования вязкоупругих систем // Вестник Удмуртского университета. Математика. Механика. Компьютерные науки. Ижевск: Удмуртский госуниверситет. 2008. Вып. 2. С. 178-179.

14. Беляева Н.А., Столин А.М., Пугачев Д.В., Стельмах Л.С. Неустойчивые режимы деформирования при твердофазной экструзии вязкоупругих структурированных систем // ДАН, 2008. Т. 420. № 6. С. 777-780.

15. Беляева Н.А., Столин А.М., Стельмах Л.С. Динамика твердофазной плунжерной экструзии вязкоупругого структурированного материала // Теоретические основы химической технологии, 2008. № 5. С. 579-589. (Belyaeva N. A., Stolin A. M., Stelmakh L. S. Dynamic of Solid-State Extrusion of Viscoelastic Cross-Linked polymeric Materials // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2008. Vol. 42. No 5. P. 549-556.)

16. Беляева Н.А., Столин А.М., Стельмах Л.С. Режимы твердофазной экструзии вязкоупругих структурированных систем // Инженерная физика. 2009. № 1. С. 10-16.

17. Беляева Н.А. Деформирование вязкоупругих материалов с изменяющейся структурой // Вестник Сыктывкарского университета. Сер 1. Вып. 11. 2010. С. 52-75.

18. Беляева Н.А., Прянишникова Е.А. Структурно-температурная модель экструзии композитного материала // В мире научных открытий. Математика. Механика. Информатика. № 1, 2011. С. 131-139.

19. Беляева Н.А. Деформирование вязкоупругих структурированных систем. Монография: Lap Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG, Germany. 2011. 200 с.

*\*Работа выполняется при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры современной России», ГК № 02.740.11.0618.*

# К ТЕРМОДИНАМИКЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*В.И. Вигдорович*

*ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»*

*Кафедра «Химия наноматериалов»*

*E-mail: [vits21@mail.ru](mailto:vits21@mail.ru)*

Хорошо известно, что термодинамические зависимости действительны в случае макроскопических систем [1, 2]. Применительно к химическим процессам положения термодинамики широко используются для оценки возможности и характера взаимодействия вещества на молекулярном и псевдомолекулярном уровнях (ионы, радикалы, ион-радикалы, ассоциаты высокого уровня агрегирования (мицеллы, подобные им образования и высокомолекулярные соединения). Вместе с тем в последние годы возникла необходимость в строгом и последовательном термодинамическом аппарате для описания взаимодействия объектов с размерами 100...10 нм [3] и менее на порядок [4].

Согласно [3], применение классической теории избытков свободной энергии Гиббса встречает принципиальные трудности из-за флуктуаций процессов с малыми зародышами и кластерами. Кроме того, при малом числе частиц не представляется возможным выявить объемную и поверхностную части.

Отметим, что до 1984...85 гг. подобные вопросы рассматривались практически исключительно по отношению к коллоидным системам. Первое затруднение попытался устранить автор [5], введя понятие ансамбля, включающего систему «зародыш + среда», и постулировав, что термодинамические величины можно оценить как средние статистические по ансамблю. Причем к таким величинам в [5] отнесена поверхность зародыша при заданном числе частиц и его избыточная поверхностная энергия.

Для устранения второго затруднения в [3] выдвинута концепция капиллярных эффектов II рода, согласно которой при малых эффективных размерах частиц  $\gamma$  отклонения от аддитивного распределения свободной энергии или других термодинамических параметров нельзя выразить одним членом, пропорциональным поверхности раздела фаз, и необходимо введение новых членов, зависящих от  $\gamma$ . При этом избыток свободной энергии не связывается только с поверхностью, а относится к объему в целом. Подобный подход, естественно, связан с выбором стандартного состояния, за которое рекомендуется взять массивную фазу, размер которой не оговорен. Применительно к нанодисперсным системам с их размерами в пределах от 1 до 100 нм задача несколько упрощается, так как массивной фазой можно считать вещество с размерами верхнего предела и выше.

Так как избыток свободной энергии относится к объему, его можно рассматривать как функцию  $\gamma$  или числа частиц. Здесь вновь возникает неопределенность – за нанопредел можно взять размер только по одной декартовой координате или этот параметр частиц обязательно касается величин по всем трем направлениям. К обсуждению этого вопроса мы вернемся позже, хотя сегодня большинство авторов принимает первый подход.

Учитывая, что, согласно [3], непосредственное вычисление избыточной свободной энергии нанобъекта – задача безнадежная, так как не известна статистическая функция распределения для переходной зоны, автор использует теорию возмущений [6]. Непосредственно в качестве возмущения применен прием выделения малого объема из массивной фазы. Опуская аналитическую сторону выводов, отметим, что получено следующее.

Избыток свободной энергии малого объекта

$$\Delta G = \overline{U} - U_{\infty}$$

равен среднему значению избытка его потенциальной энергии, найденному посредством невозмущенного распределения.

$$\Delta G = \overline{U} - U_{\infty} = \frac{\int U \exp\left(\frac{E_0}{kT}\right) d\Gamma}{\int \exp\left(\frac{-E_0}{kT}\right) d\Gamma},$$

$E_0$  – энергия невозмущенного состояния частиц,  $\Delta U$  – потенциальная энергия,  $d\Gamma$  – элемент фазового пространства,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – температура.

Окончательно в [3] получено

$$\overline{\sigma} = \sigma_0 \left(1 - \frac{a}{r}\right).$$

Ранее последняя зависимость получена А.И. Русановым [7] и представляет собой уравнение Толмена (применительно к проблеме смачивания)

$$\frac{\overline{\sigma}}{\sigma_{\infty}} = 1 + \frac{\gamma \delta}{r},$$

где  $\delta$  – расстояние между эквимолярной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения.

Согласно [8], микрогетерогенная система характеризуется избытком свободной энергии по сравнению с массивом или материнской фазой по [9].

Вернемся к проблеме смачивания. Известное уравнение Юнга не связывает угол смачивания с эффективными размерами частиц

$$\cos \theta_{\infty} = \frac{\tau_{\text{ж/м}} - \tau_{\text{к/м}}}{\sigma_{\text{ж/к}}}$$

Вместе с тем с периметром смачивания связана избыточная удельная энергия  $U_{\text{уд}}$  точечного контакта (в случае малой сферической капли). С ее учетом величина краевого угла смачивания описывается зависимостью

$$\cos \theta = \cos \theta_{\infty} - \frac{U_{\text{уд}}}{\sigma_{\text{ж/к}} \cdot r}$$

Рассмотрим случай фазового перехода твердое - жидкость. Для него справедлива зависимость

$$\Delta_{\text{ф.н.}} = \frac{\Lambda_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}}} \quad (1)$$

Опустим нижний индекс, указывающий на тип фазового перехода, и введем новый «∞», указывающий, что имеет место фазовый переход массивных

частиц твердой фазы. Тогда в случае эффективных размеров частиц находящихся в наноразмерном диапазоне  $\Delta T_{пл} \neq f_{пл}$ . Если за стандартное принять массивное состояние вещества, когда  $\Delta T_{пл} = f_{пл}$ , то можно записать

$$\Delta T_{пл} = \Delta T_{\infty} + f_{пл}$$

То же касается и температуры

$$T_{пл} = T_{\infty} + f'_{пл}$$

(без учета знака второго члена правой части последнего уравнения). Тогда, исходя из второго начала термодинамики

$$\Delta S_{пл} = \frac{\Delta T_{\infty} + f_{пл}}{T_{\infty} + f'_{пл}}$$

и принимая  $f_{пл} \neq f'_{пл}$ , имеем несколько случаев. Рассмотрим ряд из них.

1)  $\Delta S_{пл} = \Delta S_{\infty}$ . Тогда

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H_{\infty} + f_{пл}}{T_{\infty} + f'_{пл}} - \frac{\Delta H_{\infty}}{T_{\infty}} &= 0, \\ \frac{\Delta H_{\infty} + f_{пл}}{T_{\infty} + f'_{пл}} &= \frac{\Delta H_{\infty}}{T_{\infty}}; \\ \Delta T_{\infty} \cdot T_{\infty} + T_{\infty} \cdot f_{пл} &= \Delta T_{\infty} \cdot T_{\infty} + \Delta T_{\infty} \cdot f'_{пл} \\ \Delta T_{\infty} \cdot f'_{пл} &= T_{\infty} \cdot f_{пл} \\ \frac{\Delta T_{\infty}}{T_{\infty}} &= \frac{f_{пл}}{f'_{пл}} \end{aligned}$$

2)  $\Delta S_{пл} > \Delta S_{\infty}$ . Тогда

$$\begin{aligned} \frac{\Delta T_{\infty} + f_{пл}}{T_{\infty} + f'_{пл}} &> \frac{\Delta H_{\infty}}{T_{\infty}} \\ \Delta H_{\infty} + f_{пл} \cdot T_{\infty} &> T_{\infty} + f'_{пл} \cdot \Delta H_{\infty} \\ \Delta T_{\infty} \cdot T_{\infty} + T_{\infty} \cdot f_{пл} &> \Delta T_{\infty} \cdot T_{\infty} + \Delta T_{\infty} \cdot f'_{пл} \\ \frac{T_{\infty}}{\Delta H_{\infty}} &> \frac{f'_{пл}}{f_{пл}} \text{ или } \frac{\Delta H_{\infty}}{T_{\infty}} < \frac{f_{пл}}{f'_{пл}} \text{ (при } r = \text{const)}. \end{aligned}$$

Вернемся вновь к уравнению (1). Принято считать, что температура плавления постоянна, как и величина  $\Delta T_{пл}$ . Однако, это наблюдается далеко не всегда. Дело в том, что  $T_{пл}$  вещества является функцией размера частиц [10] (индекс «пл» далее опущен):

$$\frac{T_{пл}}{T_{\infty}} = \exp \left[ -\alpha \cdot \left( \frac{r}{3h} - 1 \right)^{-1} \right], \quad (2)$$

где  $h$  – высота слоя атомов,  $\alpha$  – константа, часто меньшая 1. По [11], температура плавления наночастиц вещества обычно ниже, чем массивных образцов. Хотя наблюдается и обратная картина (рис. 1 и 2).

Подобная ситуация, в частности, характерна для металлического золота (рис. 1), когда  $T_{пл}$  закономерно снижается с уменьшением эффективного радиуса его наночастиц.

В том случае, когда металл находится в нанобункере, величина его  $T_{пл}$  зависит помимо значения  $r$  и от природы нанореактора. Причем в одних случаях со снижением размера частиц  $T_{пл}$  уменьшается, в других – возрастает (рис. 2).

Отметим, что экспериментальные результаты, которые представлены на рис. 1 и 2, получены в высоком вакууме, когда на атомах, составляющих кластеры, невозможна адсорбция кислорода и других микрокомпонентов воздуха и, напротив, стимулируется их десорбция. И то, и другое вызывает активацию нанокластеров.

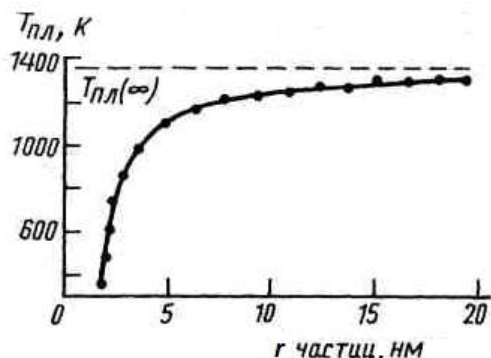


Рисунок 1. Зависимость температуры плавления золота от размера частиц. Точки – экспериментальные данные, сплошная линия рассчитана по уравнению (2) при  $\alpha = 1,6$ ,  $h = 0,204$  нм [10].

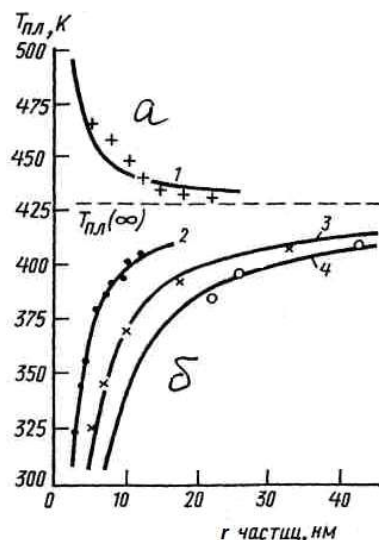


Рисунок 2. Зависимость температуры плавления индия от размера частиц. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии рассчитаны по уравнению (2). 1 – индий в матрице алюминия,  $\alpha = 0,57$ ; 2 - 4 – индий в матрице железа,  $\alpha = 2,0$ ; 3,03; 4,04 соответственно [10].  $T_{пл\infty}$  - температура плавления массивного образца.

Оценим в первом приближении количество частиц в некотором нанокластере металла сферической формы с эффективным диаметром  $5 \cdot 10^{-8}$  м, плотностью  $10$  г/см<sup>3</sup> и молярной массой  $100$  г/моль. Его объем составит:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3; V = \frac{4\pi \cdot 1,5^3 \cdot 10^{-8}}{3}; V = 6,5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3.$$

Масса такого кластера равна  $6,5 \cdot 10^{-16}$  г, а количество вещества  $6,5 \cdot 10^{-18}$  моль. Количество атомов металла ( $N$ ) в нем порядка  $3,9 \cdot 10^6$  единиц, т.е. имеет место макросистема, отвечающая термодинамическим требованиям. Если эффективный диаметр подобного шаровидного кластера уменьшается в 5 раз ( $r = 10$  нм), то  $N$  в нем составит  $3 \cdot 10^4$ , что также соответствует требованиям термодинамики. И, наконец, пусть эффективный диаметр подобного сферического кластера равен 2 нм, тогда его  $N$  порядка 250 атомов. В последнем случае отношение системы к макроскопической под вопросом, а функция  $T_{пл} = f(r)$  должна претерпевать в этой области  $r$  существенные изменения. Подобной картины, однако, не наблюдается (рис. 1 и 2).

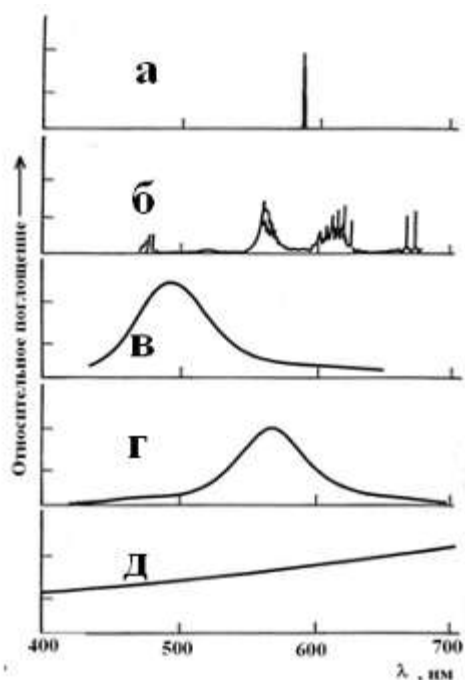


Рисунок 3. Оптический спектр атома натрия (а), кластеров на его основе (б – г) и пленки натрия толщиной 10 нм. б –  $\text{Na}_3$ , в –  $\text{Na}_8$ , г –  $10^5 \dots 10^6$  атомов в кластере, д – тонкая пленка.

Пленка натрия дает бесструктурный спектр (рис. 3д). Таким образом, данные рис. 2 и 3б и 3д удовлетворительно согласуются, т. е. малоатомные кластеры с  $8 \dots 10$  атомами близки по оптическим свойствам к макроскопическим системам и в термодинамическом плане. Это, конечно очень обнадеживает.

Напомним, что ранее ставился вопрос о возможном количестве измерений по координатам соответствующим наноинтервалу для отнесения частиц к нанодисперсным. Данные рис. 3в – 3д показывают, что к наносистемам нельзя относить объекты, имеющие в тройной системе координат только один из трех наноразмерный параметр, в частности, тонкие пленки.

Очень интересное решение проблемы наноразмерности предложено в [13]. Авторы этой работы постулировали, что поверхностная энергия является функцией дисперсности частиц и наличия дефектов. А связь концентрации вакансий с размером частиц передается зависимостью:

$$C_r = C_\infty \exp \left[ \left( \frac{2\sigma}{r} \right) \frac{\Delta V}{kT} \right],$$

$C_r$  и  $C_\infty$  - соответствующие средние концентрации вакансий в частицах с параметром  $r$  и в массивном образце,  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $\Delta V$  – изменение объема при замене атома вакансией. Остальные обозначения общепринятые. Величина  $r$  – играет, по их мнению, роль термодинамического параметра, аналогичного температуре. При  $r \leq 10$  нм вклад концентрации вакансий становится существенным. При диспергировании появляется дополнение к  $\Delta G$ , равное

$$\delta \bar{\gamma} = \left( \frac{2M\sigma}{\rho} \right) N_A d - kT \left( C_r - C_\infty \right),$$

Другим примером влияния размеров наночастиц на свойства вещества является зависимость его оптических свойств от размера кластера, что показано на основе образований натрия [12]. Соответствующие данные приведены на рис. 3. Атом натрия имеет хорошо разрешенный дублет D – линий с  $\lambda$  в пределах  $589,0 - 583,6$  нм (рис. 3а). Согласно представлениям, развитым в [12], это соответствует переходам  $2S_{1/2}$  к первым возбужденным состояниям  $2P_{3/2}$  и  $2P_{1/2}$ . В трехатомном кластере  $\text{Na}_3$  появляются широкие одинаковые полосы (рис. 3б). Спектр поглощения кластера  $\text{Na}_8$  представлен вообще одиночной полосой (рис. 3в). Тот же вид имеет спектр кластера, состоящего из  $10^5 \dots 10^6$  атомов этого металла (рис. 3г). Лишь полоса поглощения несколько смещена в последнем случае в область меньших частот.

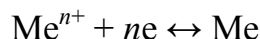


где  $M$  – молярная масса,  $\rho$  – плотность,  $C_i$  – концентрация вакансий на атом,  $N_A$  – число Авогадро. Тогда величина изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G_p$  передается зависимостью:

$$\Delta \bar{g}_p = \Delta \bar{g}_p^0 + \sum_{k=1}^{\nu_k} \delta \bar{g}_k - \sum_{i=1}^{\nu_i} \delta \bar{g}_i$$

и  $\Delta G_{\text{массива}} > \Delta G$ , т.е. возможно изменение знака  $\Delta G$  и направления самопроизвольного течения процесса.  $\nu_k$  и  $\nu_i$  – стехеометрические коэффициенты соответственно продуктов реакции и исходных веществ. Такой подход позволил авторам объяснить самопроизвольное протекание процессов при взаимодействии веществ с нанодисперсными размерами, термодинамически запрещенных для массивных образований. По оценкам [13], для частиц с  $r \leq 100$  нм  $\Delta G$  находится в пределах 10...100 кДж/моль.

Приведем еще некоторые данные, относящиеся к области теоретической электрохимии. Дело в том, что равновесный потенциал реакции разряда – ионизации типа:



с уменьшением размера частиц металла становится функцией их эффективного параметра и определяется зависимостью [14, 15]:

$$E_{r,p}^0 = \bar{g}_{r,\infty}^0 - \frac{\gamma \sigma}{nF} \cdot \frac{V_m}{r_0}, \quad (3)$$

где  $E_{r,\infty}^0$  – равновесный потенциал с участием массивных частиц,  $\sigma$  – определено ранее,  $n$  – заряд восстанавливаемых катионов,  $F$  – число Фарадея,  $V_m$  – молярный объем,  $r_0$  – эффективный радиус малых частиц.

Более детально в этом случае связь между  $E_r$ , числом частиц в твердой фазе и активностью ионов металла в растворе передается уравнением (4) [16]:

$$E_{r,p}^0 = E_{r,\infty}^0 - \frac{2\sigma}{nF} \left( \frac{4\pi I_A}{3m} \right)^{1/3} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}, \quad (4)$$

$m$  – число атомов металла в частице.

На рис. 4 представлены данные расчетов по уравнению (3) для систем  $\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}$  (5),  $E_{r,\infty}^0 = +0,340$  [16],

$\text{Bi}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Bi}$  (6),  $E_{r,\infty}^0 = +0,317$  [17],

$\text{Ag}^+ + e \leftrightarrow \text{Ag}$  (7),  $E_{r,\infty}^0 = +0,799$  [18].

Легко видеть, что смещения потенциала от  $E_{r,\infty}^0$  как функции размера твердой фазы весьма значительны и определяются природой системы. Например, для реакции с серебром они многократно выше, чем для процесса с висмутом. Изменения столь велики, что может трансформироваться ряд нормальных потенциалов. (Молярные объемы меди, висмута и серебра в расчетах приняты равными соответственно ( $V_m \cdot 10^6$ , м<sup>3</sup>/моль) 7,1; 21,3; 10,3).

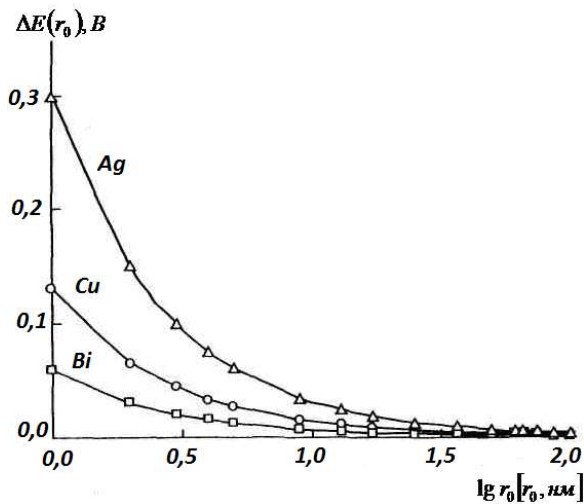


Рисунок 4. Смещение потенциала ион - металлической пары, связанное с дисперсностью частиц серебра, меди и висмута.

Тогда уравнение (5) принимает известный вид

$$\delta \mathcal{L} = \delta U + \delta A. \quad (5)$$

Проанализируем с позиций нанодисперсности аналитические зависимости первого и второго начал термодинамики. Начнем с определения первого начала. В случае массивных систем в простейшем случае наблюдается зависимость:

Учтем, что  $\delta A = \gamma C \cdot dOK$ , где первый множитель правой части характеризует обобщенную силу, а второй – бесконечно малое изменение обобщенной координаты. Применительно к работе расширения

$$OC \equiv V \text{ и } dOK \equiv dV.$$

Полагая, что в системе помимо механической работы имеет место химическое превращение вещества, зависимость (5) приобретает вид

$$\delta \mathcal{L} = \delta U + \delta dV + \sum_{i=1}^k \mu \ln_i. \quad (7)$$

В (7) принято, что в начальном состоянии система состоит из веществ 1, 2...k. Тогда имеем:

$$\sum_{i=1}^k \ln_i = \nu_1 \ln_1 + \nu_2 \ln_2 + \dots + \nu_k \ln_k,$$

где  $\mu_i$  – химический потенциал  $i$ -го вещества, характеризующий работу системы при изменении одного из его компонентов, когда количества вещества всех остальных неизменны. Однако, при постоянстве избранного стандартного состояния, температуры и количества вещества химический потенциал постоянен только в случае массивных частиц. При прочих неизменных условиях он, как обобщенная сила, является функцией эффективного размера частиц. Тогда, избрав за некое стандартное состояние  $\mu_{\infty}$ , следует записать

$$\mu = \mu_{\infty} + f_i \bar{n}_i, \quad i = 1 \dots k.$$

Следовательно, уравнение (7) принимает вид

$$\delta \mathcal{L} = \delta U + \delta dV + \sum_{i=1}^k \mu_{\infty} + f_i \bar{n}_i. \quad (8)$$

и существенно усложняется, так как вкладом  $f_i \bar{n}_i$  пренебречь нельзя. Иначе говоря, работа химического превращения существенно зависит от эффективного размера частиц.

Учтя второе начало термодинамики, можно записать в случае массива вещества

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^k \mu \ln_i. \quad (9)$$

Тогда при  $V = \text{const}$  и  $n_i = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \tau}\right)_{,n_i} = \tau;$$

при  $S = \text{const}$  и  $n_i = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \tau}\right)_{,n_i} = \tau.$$

и при  $V = \text{const}$ ,  $S = \text{const}$  и  $n_{i \neq k} = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \nu_k}\right)_{,V,n_{i \neq k}} = \nu_k.$$

В случае наноразмерных частиц вещества картина вновь кардинально меняется, так как уравнение (9) принимает вид

$$dU = \tau dS - \nu dV + \sum_{i=1}^l \mu_{i,\infty} + \sum_k \nu_k \bar{d}n_i \quad (10)$$

и при  $V = \text{const}$ ,  $S = \text{const}$  и  $n_{i \neq k} = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \nu_k}\right)_{,V,n_{i \neq k}} = \mu_{i,\infty} + \nu_k \bar{d}n_i$$

т.е. изменение внутренней энергии системы зависит от размера частиц любого из взаимодействующих веществ или всех их одновременно. Не исключено и возможное их взаимовлияние как синергетическое, так и антагонистическое.

Все те же зависимости характерны для свободной энергии Гельмгольца ( $F$ ) и Гиббса ( $G$ ). В случае массивного вещества

$$dF = -\nu dV - \tau dT + \sum_{i=1}^l \mu_{i,\infty} \bar{d}n_i$$

и

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial \tau}\right)_{,n_i} = \tau; \left(\frac{\partial \tau}{\partial \nu}\right)_{,n_i} = \nu \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \tau}{\partial \nu_i}\right)_{,V} = \nu_i.$$

Для нанодисперсного вещества

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial \nu_k}\right)_{,V,n_{i \neq k}} = \mu_{i,\infty} + \nu_k \bar{d}n_i$$

и

$$dG = \nu dp - \tau dT + \sum_{i=1}^l \mu_{i,\infty} \bar{d}n_i.$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial \tau}\right)_{,n_i} = \tau; \left(\frac{\partial \tau}{\partial \nu}\right)_{,n_i} = \nu \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \tau}{\partial \nu_i}\right)_{,p} = \nu_i.$$

и

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial \nu_k}\right)_{,p,n_{i \neq k}} = \mu_{i,\infty} + \nu_k \bar{d}n_i$$

Если величина  $\sum_{i=1}^k \mu_{i, \infty} + f_k$  отрицательна, то при переходе к наноразмерному веществу возможно изменение знака  $\Delta G$  и протекание реакции, термодинамически запрещенных в случае массивных реагентов.

Все то же самое касается и уравнения Гиббса - Дюгема, имеющего для массива вид [2]

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0. \quad (11)$$

Для нанодисперсного вещества оно преобразуется к виду

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_{i, \infty} + f_i = 0. \quad (12)$$

Сделаем три замечания. Первое относится к виду функции  $f(r)$ . Как ранее указывалось, согласно [3], в случае малых эффективных размеров частиц ее нельзя выразить одним членом. Вместе с тем, трансформация уравнения Юнга с учетом избыточной удельной энергии точечного контакта позволяет обойтись

одним членом типа  $\frac{U_{уд}}{\sigma_{с/2} \cdot r}$ . Тоже характерно и для уравнения Толмена. Исходя из этих соображений, в первом приближении, функция  $f(r)$  представляет собой одночлен.

Второе замечание касается классических аналитических выражений первого и второго начал термодинамики. Исходя из предложенного подхода, их классический вид представляет собой частный случай соответствующих зависимостей, характеризующих только массивное стандартное состояние. В более широком диапазоне эффективных размеров частиц, когда  $\mu$  и  $f(r)$  соизмеримы, нужно использовать приведенные выше более обобщенные выражения.

И, наконец, заметим, что справочные величины  $\Delta f_{f,298}^0$ ,  $S_{f,298}^0$  и  $\Delta f_{f,298}^0$  твердых веществ справедливы только для массивного состояния. В расчетах с наносистемами они могут привести к значительным ошибкам.

#### Список литературы

1. Герасимов Я.И., Древинг В.М. и др. Курс физической химии // М.: Госхимиздат. 1963. Т. 1. 624 с.
2. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика (от тепловых двигателей до диссипативных структур). М.: Мир. 2009. 461 с.
3. Щербаков Л.М. О статистической оценке избыточной свободной энергии малых объектов в термодинамике микрогетерогенных систем // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 2. С. 388 – 391.
4. Вигдорович В.И. Термодинамические аспекты наноматериаловедения и нанодисперсных материалов // Сборник материалов XVI Международной научно-практической конференции «Повышение эффективности использования ресурсов при производстве сельскохозяйственной продукции – новые технологии и техника нового поколения для растениеводства и животноводства». Тамбов. Изд-е ВНИИТиН. 2011. С. 347 – 351.
5. Hill T.L. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 3182. (цитируется по [3]).

6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.:Физматгиз.1964.116с.
7. Русанов А.И. Термодинамика поверхностных явлений//Л.: Химия. 1960. 128с.
8. Щербаков Л.М. и др. Точечный контакт и линейные границы раздела как неавтономные фазы, их роль в процессах смачивания и гетерогенной конденсации // Журнал физической химии. 1991. Т. 65. № 2. С. 459 – 463.
9. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления//Л.: Химия. 1967. 388 с.
10. Shi F.// J.Mater. Res.1994. V.9. №10. P.1307-1313.(цитируется по [8]).
11. Сергеев Г.Б. Нанохимия М.: Изд-во Московского ун-та. 2007. 336с.
12. Kreibig U., Volmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin. Springer-Verlag, 1995. 532 S.
13. Лидоренко Н.С. и др. О роли размерного фактора в сдвиге химического равновесия. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 5. С. 1114-1116.
14. Вашкялис А.Ю. Термодинамические аспекты стабильности растворов химического осаждения металлов//Электрохимия. 1978. Т.14. №12. С.1770-1773.
15. Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Еланичев А.И., Конев Д.В. Нанокompозиты металл-ионообменник. М.: Наука. 2009. 391 с.
16. Сиднин А.И., Шеберстов В.И. Связь между размерами серебряной частицы и возможностью ее фотографического проявления. // Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1983. Т. 28. № 1. С. 7-15.
17. Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М.: Химия. 1989. 248 с.
18. Справочник химика. 2-е изд. / Отв. ред. Б.П. Никольский. Л.: Химия. 1965. Т. 3. 1008 с.

# ДЕФОРМАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУФАБРИКАТОВ С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ ИЗ ГЕТЕРОФАЗНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

*Валитов В.А. , Утяшев Ф.З.*

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН  
450001, г. Уфа ул. С.Халтурина 39; E-mail:Valitov\_VA@imsp.ru*

Для изготовления авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) и аналогичных энергетических установок широко используют жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС). К полуфабрикатам и изделиям из таких сплавов предъявляют высокие требования, прежде всего, к жаропрочным свойствам. Традиционно проблема повышения жаропрочных свойств этих сплавов решалась путем усложнения химического и фазового состава. Однако это привело к резкому повышению трудоемкости обработки ЖНС вследствие снижения технологической пластичности и увеличения сопротивления деформации.

Между тем задачу повышения технологической пластичности ЖНС и качества готовых деталей и, как следствие, снижения трудоемкости изготовления из них деталей, можно решить, используя новые ресурсосберегающие технологии, основанные на использовании эффекта структурной сверхпластичности (СП). Как известно, расширение технологических возможностей эффекта СП может быть достигнуто за счет увеличения скорости деформации и снижения температуры ее проявления в случае использования материалов с ультрамелкозернистой (УМЗ) и нанокристаллической (НК) структурами. Между тем эти вопросы еще недостаточно изучены на примере промышленных сплавов, в частности, на основе никеля.

В этой связи целью исследования являлось изучение влияния фазового состава и режимов интенсивной пластической деформации на формирование УМЗ и НК структур и оценка их влияния на СП и технологические свойства ЖНС.

На основе проведенных систематических исследований, проведенных на большом круге жаропрочных никелевых и железоникелевых сплавов, установлены научно-обоснованные принципы осуществления горячей и интенсивной пластической деформации, которые обеспечивают управление процессами структурообразования, в том числе процессом трансформации исходной крупнозернистой структуры в УМЗ структуру с заданным диапазоном размеров зерен (микрометрическим, субмикрометрическим или нанометрическим) [1,2].

На примере гетерофазных высоколегированных ЖНС выявлено влияние содержания и морфологии изоморфной упрочняющей  $\gamma'$ -фазы а также режимов деформации на механизмы образования УМЗ структуры (Рис.1). Установлено, что при горячей деформации сплавов типа ЭП962 со скоагули-

рованной изоморфной  $\gamma'$ -фазой ( $\sim 0,5\mu\text{м}$ ) в зависимости от её размера, объемной доли и степени деформации рекристаллизация протекает, как по непрерывному, так и прерывистому механизмам, что приводит к формированию, например, микродуплексной структуры (Рис. 1з, 2а.)

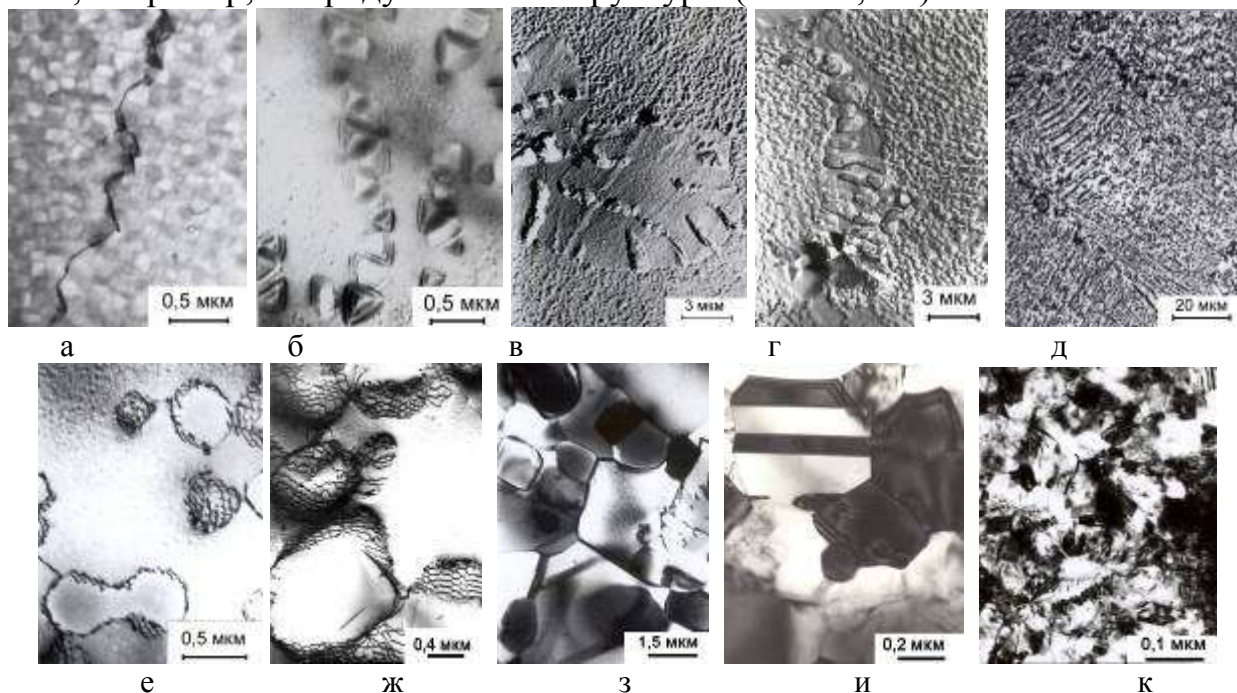


Рис. 1. Микроструктура сплава ЭП962 после деформационно-термической обработки: а - крупнозернистая, охлаждение на воздухе; б - отжиг при  $1100^{\circ}\text{C}$ , 8 час; в – холодная деформация на 10%+отжиг при  $1100^{\circ}\text{C}$ , 1 час.; г и д - горячая деформация на 5 и 50% соответственно при  $1100^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $10^{-5}\text{ с}^{-1}$ ; е,ж –крупнозернистая, гетерогенизирующий отжиг в  $\gamma+\gamma'$ -области +отжиг при  $1100^{\circ}\text{C}$ , 8 и 100час.; з - микрокристаллическая (МК); и – субмикрокристаллическая СМК); к – НК.

В железоникелевых сплавах с неизоморфной упрочняющей  $\delta$ -фазой, типа Inconel 718, в процесс рекристаллизации в матрице сопровождается фрагментацией пластин  $\delta$ -фазы, приводящей к образованию глобулярных частиц – зерен  $\delta$ -фазы, с некогерентными границами (рис. 2б).

На базе установленных закономерностей эволюции микроструктуры при пластической деформации разработан универсальный методологический подход к осуществлению деформационно-термической обработки (ДТО), позволяющий производить постадийное измельчение исходной крупнозернистой структуры, начиная от формирования МК структуры типа микродуплекс, далее СМК структуры и на заключительном этапе до НК структуры.

Установлено, что в дисперсионно-твердеющих жаропрочных сплавах с СМК и НК структурой эффект СП проявляется при температурах на  $200\text{--}350^{\circ}\text{C}$  ниже, чем в материалах с МК структурой. При этом в 1,5-2 раза снижается уровень напряжения течения и на 1-1,5 порядка повышается скорость деформации. Показано, что в УМЗ никелевых сплавах дополнительно упрочненных тугоплавкими частицами  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (сплав типа ПДУ-1) достигается высокая термическая стабильность СМК структуры и по этой причине таким

сплавам присуща не только низкотемпературная, но высокоскоростная СП вплоть до температуры, близкой к температуре солидуса.

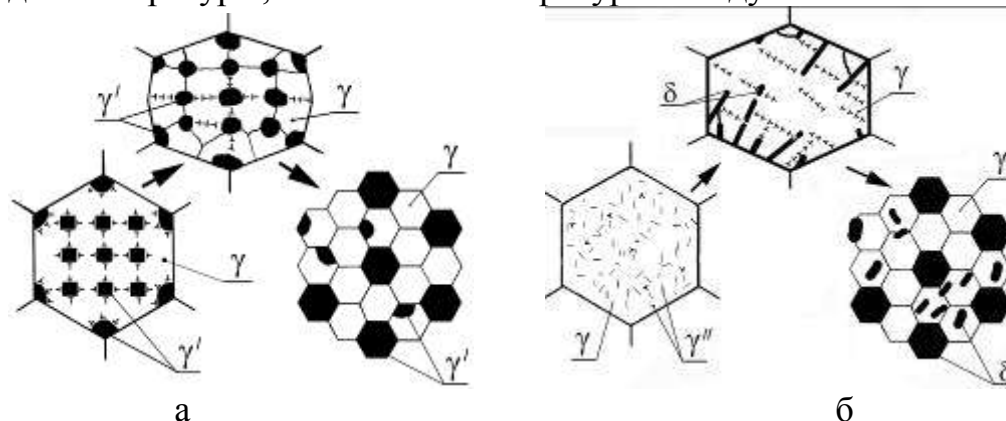


Рисунок 2. Схемы трансформации при горячей деформации исходной крупнозернистой структуры в МК структуру типа микродуплекс: а - ЭП962, 1100°C,  $10^{-4}$ - $10^{-5}$ с $^{-1}$ ; б - Inconel 718, 925°C,  $10^{-4}$ с $^{-1}$ .

На примере никелевого сплава Inconel 718 показано, что формирование в заготовках СМК структуры обеспечивает возможность реализации эффекта низкотемпературной СП в технологических процессах пневмоформовки и сварки давлением. Получено качественное беспористое твердофазного соединения при температурах на 150 – 200°C ниже по сравнению с температурными режимами сварки давлением известных технологических процессов.

В результате проведенных исследований разработаны научно-обоснованные принципы по получению в объемных и листовых полуфабрикатах из никелевых сплавов микро-, субмикро- и нанокристаллических структур. Научная новизна этих разработок защищена рядом патентов РФ (2041284, 2119842, 2269585) и 1 европейским патентом (European Patent EP 0 909339 B1).

#### Список литературы

1. Кайбышев О.А. Утяшев Ф.З. Сверхпластичность, измельчение микроструктуры и обработка труднодеформируемых сплавов. М.: Наука, 2002.- 438с.
2. Валитов В.А. «Сверхпластичность жаропрочных никелевых сплавов с микро-, субмикро- и нанокристаллической структурой и перспективы ее использования для получения сложнопрофильных деталей»/// Тяжелое машиностроение.- 2007.-№4.- С.23-28.



# ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПРОЦЕССЫ СВС

*А.М. Столин*

*Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка,  
amstolin@ism.ac.ru*

В настоящее время можно предложить на основе общих представлений разные механизмы влияния механических воздействий на процессы СВС. Чаще всего влияние механических воздействий (сдвиговых деформаций) видят в перемешивании и в обеспечении равномерного распределения массы и температуры по объему материала.

Другой возможный механизм связан с пластическим течением материала и с возникновением больших касательных напряжений. Этот фактор является сильным и, в большинстве случаев, положительным, влияющим на структуру: «залечиваются» трещины и поры в деформируемом материале, происходит измельчение зерен и достигается большая однородность структуры, увеличивается прочность и пластичность материалов.

Однако механические воздействия могут выступать как кинетический фактор, оказывая влияние на процессы горения и структурообразование: изменение размера зерна, его форму и взаимное расположение зерен. В результате обработки продуктов горения давлением резко меняется картина фазообразования и структурообразования, отсутствуют не прореагировавшие объемы. Меняя механические параметры в широком диапазоне, можно изменить качество получаемого порошка и его морфологию. Так, например, морфология карбида титана, полученного в условиях механических воздействий, имеет характерную губчатую структуру и качественно отличается от ограненной (оскольчатой) структуры карбида титана, полученных традиционным СВС-методом (без механических воздействий).

Для практики СВС-процессов большой интерес представляет вопрос о воздействии деформирования на стадии зарождающейся мелкодисперсной структуры. Предварительные эксперименты и теоретические исследования показывают, что деформационные параметры, и прежде всего, скорость деформирования, оказывают сильное влияние на эффект закалки начальной морфологии, при котором не происходит срастания отдельных мелких зерен и образования единого кристалла.

Под действием внешних сил происходит уплотнение материала и интенсифицируется процесс спекания, что приводит к увеличению прочности структурного каркаса образующегося материала. Продукт горения (сразу же после завершения автоволнового процесса) не является, строго говоря, конечным продуктом. Химические процессы в нем могут быть завершены, но некоторые физико-химические процессы (кристаллизация и рекристаллизация) продолжают протекать еще в течение некоторого времени. При увеличении времени завершается формирование материала во всем объеме, однако спекание и остывание уменьшают способность материала к пластическому деформированию. Таким

образом, существуют оптимальные температурно-временные интервалы, в которых механические воздействия на СВС-продукты наиболее эффективны. Границы оптимального временного интервала зависят не только от температуры и глубины завершения брутто пост-процессов, но и от скорости деформирования и давления.

Механические воздействия приводят к появлению эффекта текстурирования материала, заключающегося в образовании областей, обогащенных связкой, либо обедненных ею. Причина перераспределения связки связана, видимо, с особенностями деформирования сторевавшей заготовки. Если во время деформирования заготовки связка находится в жидком состоянии, то под воздействием внешнего давления происходит ее выдавливание в места повышенной пористости. Таким образом, возникает неоднородность распределения связки, а также обогащение ею начальных участков изделия, которые имеют повышенную пористость.

Возможность образования текстур деформации изучалась при СВС-экструзии материалов на основе диборидов гафния и титана с никелевой связкой. На этом материале обнаружено ярко выраженные эффекты текстурной анизотропии в виде чередующихся полос светлых и темных областей, вытянутых вдоль направления течения материала. Анализ всех экспериментальных данных позволил предположить следующий механизм образования светлых и темных областей. При продавливании пористого материала через матрицу в очаге деформации происходит ориентирование системы пор вдоль направления течения. Кроме того, при сдвиге между слоями могут образоваться трещины. В эти системы пор и трещин устремляется никелевая связка, если она находится в жидком состоянии. Таким образом, причиной образования темных и светлых областей можно считать сдвиговую деформацию материала при наличии в нем жидкой связки. Темные области, обогащенные связкой, предположительно являются местами сосредоточения сдвиговой деформации, которая способствует росту зерен и их ориентации.

В настоящей лекции рассмотрены различные механизмы влияния механических воздействий на процессы СВС.

# РЕОДИНАМИКА, ТЕПЛООБМЕН И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССАХ ТВЕРДОФАЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ\*

*Стельмах Л.С., Столин А.М.*

*Учреждение Российской академии наук Институт структурной макро-  
кинетики и проблем материаловедения РАН  
142432 Московская обл., г.Черноголовка, ул. Институтская 8  
e-mail: [stelm@ism.ac.ru](mailto:stelm@ism.ac.ru)*

При разработке экономически выгодных твердофазных технологических процессов изготовления изделий из композиционных материалов оказались весьма эффективными методы математического моделирования. В настоящей лекции представлены различные модели процессов твердофазной плунжерной экструзии и прессования. Особенностью моделирования этих процессов является необходимость учета реодинамики, теплообмена, процессов уплотнения и структурообразования. Важным моментом теоретического описания является учет зависимости вязкости от плотности сжимаемого материала, температуры и структурного параметра.

Развитие процессов твердофазной экструзии и прессования зависит от разнообразных влияний: режимных факторов (скорости плунжера пресса, давления на плунжере), собственных свойств материала (объемной и сдвиговой вязкостей и их зависимости от плотности, температуры, структурного параметра), тепловых и граничных условий, теплофизических характеристик и их зависимости от плотности, геометрии установки и образца. Эти факторы определяют значения характерных времен основных процессов: экструзии, уплотнения, тепловой релаксации и структурных превращений.

На основе теоретического описания процесса твердофазной плунжерной экструзии фторполимерных материалов с учетом реодинамики, теплообмена, структурирования и кинетики уплотнения сжимаемой среды показана возможность колебательных режимов деформирования для технологических параметров, соответствующих этим материалам. Дано объяснение и трактовка экспериментальным результатам при выдавливании фторполимеров из гладких насадок различных диаметров.

Для случая, когда время структурных изменений сравнимо со временем деформирования, образцы получают недоструктурированные и недоуплотненные, что согласуется с экспериментом. При уменьшении диаметра фильеры при твердофазной экструзии время уплотнения меньше, чем время экструзии, при этом материал становится твердообразным и вследствие этого возникает неустойчивый режим течения. При этом возникают периодические колебания по всей поверхности образца. В результате образцы получают с неоднородной структурой, хотя и предельно плотные. Между этими пре-

дельными случаями лежат переходные режимы структурирования и уплотнения.

На основе математического моделирования проведено исследование влияния размера частиц порошковых материалов, в том числе при использовании наноматериалов, на обобщенные характеристики процесса СВС-экструзии и прессования: плотность и разноплотность по высоте, скорость уплотнения материала, величину дефектного слоя, получаемого изделия. Такого рода исследования позволяют выбрать технологические параметры, при которых возможно повышение качества получаемой продукции. По существу, речь идет о прогнозе влияния структурных размеров компонентов сложной исходной композиции на структуру и свойства готовых изделий. Экспериментальное исследование этого фактора всегда вызывает трудности, а численный эксперимент позволяет выявить эффективность и особенности указанного приема.

*\*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы», код РНП. 2.2.1.1/9937 и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», мероприятие 1.2.1, код НК-46П(1)/П397.*

# ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ СВС ТЕХНОЛОГИЙ В БЕЛОРУССКОМ НАЦИОНАЛЬНОМ ТЕХНИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

*Саранцев В.В.*

*Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь,  
[BNTU\\_MTF@mail.ru](mailto:BNTU_MTF@mail.ru)*

Более 40 лет использования технологии СВС нашли применение в различных технических решениях. Рост цен на исходные порошковые компоненты не остановил развития данного направления из-за уникальных результатов, получаемых в процессе высокотемпературного синтеза. В Белорусском национальном техническом университете работы по изучению СВС проводились с 70х годов.

В настоящее время исследовательские и прикладные задачи решаются по нескольким направлениям.

1. Использование СВС в процессе проведения химико-термической обработки деталей машин и инструмента. Разработаны научные основы и технологические принципы получения порошковых насыщающих сред из окислов насыщающих элементов с использованием метода внепечной металлотермии (Научно-исследовательская лаборатория упрочнения стальных изделий).

2. Получение СВС порошков для введения в состав гальванической ванны. Созданы и использованы в производстве: композиционный материал на основе железа с добавками керамических ультрадисперсных СВС-порошков: CrC-TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiC (Научно-исследовательская испытательная лаборатория сварки, родственных технологий и неразрушающего контроля).

3. Применение СВС в сочетании с ЭИЛ для создания композиционных покрытий. Разработаны и использованы для упрочнения деталей машин и инструмента композиционные электроискровые покрытия, состоящие на основе тугоплавких соединений TiC, TiB<sub>x</sub>, Cr<sub>x</sub>C<sub>y</sub> (Научно-исследовательская испытательная лаборатория сварки, родственных технологий и неразрушающего контроля).

4. Создание новых огнеупорных керамических материалов из порошковых смесей на основе минерального сырья (кварц, шунгит, вермикулит, перлит) с использованием технологии СВС, предназначенных для использования в машиностроении, приборостроении, химической промышленности и др. в качестве защитных тепловых экранов или покрытий в высокотемпературных и индукционных установках (Научно-исследовательская лаборатория новых материалов и технологий).

5. СВС-спекание изделий из порошковых материалов, полученных по технологии сухого изостатического прессования. Данные изделия используются в качестве фильтров, аэраторов, жаростойких тиглей (Научно-исследовательская лаборатория новых материалов и технологий).

В БНТУ проводятся исследования по применению СВС-смесей для лазерной сварки в качестве дополнительного источника тепла и материала образующего сварной шов. Уникальность процесса СВС будет находить свои области применения и в других задачах.

## НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ СЕРИИ «ТАУНИТ»

*А.Г. Ткачев, Н.Р. Меметов, А.В. Мележик*  
**ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»**  
*ул. Советская, 106 Тамбов, 392000, Россия*  
**Тел.: +7(4752) 639293, +7(4752) 201856; факс: +7(4752) 635522**

Современные тенденции развития объектов наноиндустрии заключаются в создании технологий, позволяющих обеспечить широкое внедрение наноструктурных материалов в различных областях применений.

По-видимому, наиболее перспективными из них являются углеродные фуллереноподобные структуры, представляющие собой аллотропную форму углерода в виде замкнутых, каркасных, макромолекулярных систем. Среди них особое место занимают углеродные нанотрубки (УНТ), которые при диаметре 1-50 нм и длине до нескольких мкм, образуют новый класс квазиодномерных объектов. Эти материалы обладают рядом уникальных свойств, обусловленных упорядоченной структурой их нанофрагментов, в частности, большой прочностью и упругостью; электропроводностью и высокими адсорбционными свойствами; способностью к холодной эмиссии электронов и аккумулярованию газов и многими другими столь же важными для практического использования.

За рубежом УНТ давно перестали быть неким уникальным материалом с лабораторными объемами синтеза. По имеющимся сведениям, объем производства УНТ (в особенности, в США, Японии, Южной Корее, Китае) исчисляется десятками тонн.

В РФ исследования в области углеродных нанотехнологий сосредоточены в первую очередь в институтах РАН, чему способствует их приоритетное бюджетное финансирование. Отсутствуют сведения об организации в нашей стране крупномасштабных производств УНТ, что объясняет крайне медленное внедрение их в области практических технологий.

В этой связи, по-видимому, заслуживают внимания результаты НИР и НИОКР, осуществленные в ТГТУ совместно с ООО «Тамбовский инновационно-технологический центр машиностроения» и ОАО «Тамбовский завод «Комсомолец» им. Н.С. Артемова», по разработке технологий и оборудованию для опытно-промышленного производства УНТ.

В данном проекте был реализован метод газофазного химического осаждения (ГФХО) наноуглерода в процессе каталитического пиролиза углеводорода.

Этому выбору способствовали следующие обстоятельства:

- положительные результаты выполнения исследований в этой области, опубликованные в печати [1-5];
- возможность реализации части исследований на имеющемся лабораторном оборудовании;
- дешевое и доступное углеводородное сырье – бутан-пропановая смесь, а также возможно – метан, ацетилен и т.п.;

- сравнительно низкая стоимость компонентов катализатора (индивидуальные 3d-металлы, их бинарные смеси и сплавы с другими металлами), глицин, окислы Mg и др.;

- селективность морфологии получаемых наноматериалов в зависимости от исходных параметров технологического процесса, осуществляемого на одном и том же оборудовании, что расширяет область реального использования полученных продуктов;

- возможность наряду с производством УНМ получать высококачественный водород, свободный от CO и CO<sub>2</sub>, что важно для водородной энергетики и химических синтезов;

- низкие энергозатраты по сравнению с альтернативными методами получения углеродных наноструктур;

- сведения о том, что подавляющее большинство зарубежных производителей используют CVD-процесс как основной способ синтеза УНМ при промышленных объемах производства;

- имеющийся в ТГТУ опыт создания химического оборудования, на котором реализуются процессы термokatалитического синтеза различных продуктов, а также измельчения, дозирования, разделения сыпучих и жидких компонентов.

Как было подтверждено в дальнейшем, синтез УНМ в условиях ГФХО, известного также в научных кругах как CVD-процесс (chemical vapor deposition), позволяет обеспечить стабильное воспроизведение рациональных технологических параметров и получать материал с постоянными морфологическими и физико-механическими характеристиками.

В результате комплексных экспериментальных исследований была разработана технологическая схема производства и установлены рациональные параметры проведения процесса синтеза УНТ при использовании фильтрующего слоя катализатора напыленного на металлическую подложку емкостного реактора. Условия проведения процесса:  $T = 560 \div 650$  °C; атмосферное давление; пропан 70% - бутановая 30% газовая смесь.

Реактор синтеза УНМ, представленный на рис. 1, имеет расчетную производительность до 2000 кг/год. Разработчикам удалось обеспечить подачу катализатора и выгрузку готового продукта без разгерметизации реакционной зоны, что обеспечило полунепрерывный характер его работы.

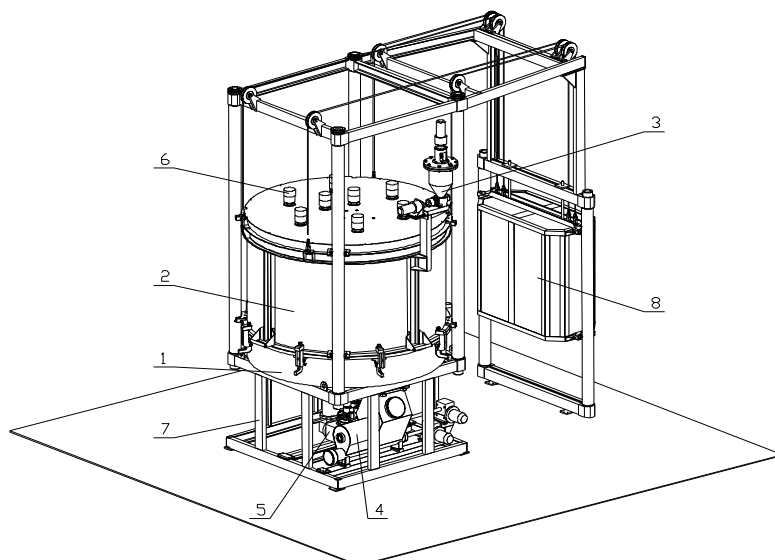


Рисунок 1. Реактор синтеза УНТ: 1 – корпус верхний; 2 – корпус нижний; 3 – питатель катализатора; 4 – бункер шнековый готового продукта; 5 – привод рабочего стола; 6 – нагревательные элементы; 7 – рама; 8 – противовес

Более подробная информация об устройстве реактора и методологии его проектирования представлена в недавних публикациях авторов разработки [6, 7].

Следует отметить, что конструкция реактора позволяет использовать для синтеза УНТ катализаторы с различной структурой и физико-механическими свойствами. Это дает возможность при изменении условий протекания процесса получать УНТ различной морфологии.

К настоящему времени промышленно освоено производство трех типов УНТ.

УНТ «Таунит» представляют собой пакетированные углеродные нанотрубки с коническим расположением слоев и преимущественным диаметром 15-40 нм. Эти трубки обладают хорошей способностью к диспергированию, хотя не обладают развитой удельной поверхностью.

УНТ «Таунит-МД» - трубки с цилиндрическим расположением слоев диаметром 20-80 нм, имеющие протяженный внутренний канал и длину более 5 мкм.

УНТ «Таунит-М» - трубки с цилиндрическим расположением слоев диаметров 8-10 нм и числом слоев 3-5. Обладают наиболее развитой удельной поверхностью и низким уровнем примесей неструктурированного углерода.

Характеристики материалов серии «Таунит» в сравнении с УНТ «BAYTUBES» концерна «Bayer» (Германия) приведены в таблице 1.



Таблица 1.

Параметры	Таунит	Таунит МД	Таунит М	Baytubes C150 HP
Наружный диаметр, нм	20-70	30-80	8-15	13-16
Внутренний диаметр, нм	5-10	10-20	4-8	2-6
Длина, мкм	2 и более	20 и более	2 и более	1 более
Общий объем примесей, % (после очистки)	до 5 до 1	до 5 до 1	до 5 до 1	до 1
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,4÷0,6	0,03÷0,05	0,03÷0,05	0,14-0,23
Удельная геометрическая поверхность, м <sup>2</sup> /г	120 и более	180-200	300 и более	нет данных
Термостабильность, °С	до 600	до 600	до 600	нет данных

Для сопоставления качества (упорядоченности структуры) УНТ серии Таунит и зарубежных аналогов были записаны спектры комбинационного рассеяния (Раман) образцов, приведенные ниже.

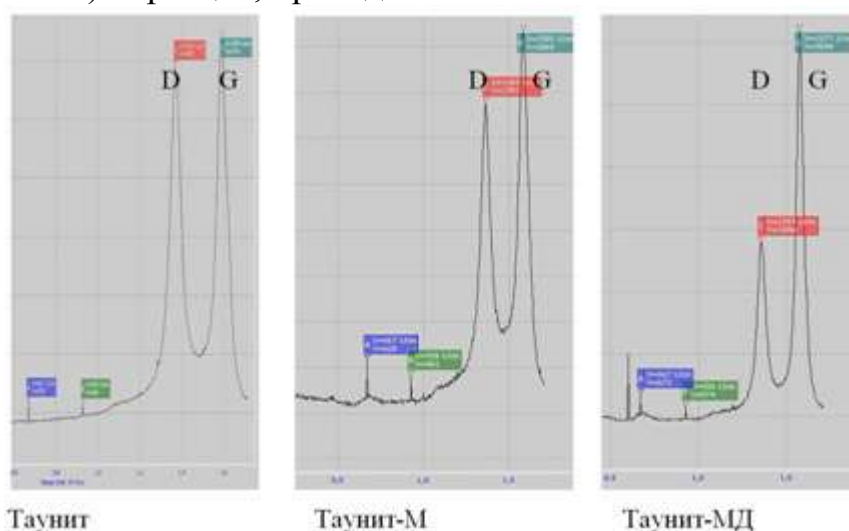


Рисунок 2. КР-спектры образцов

Как известно, в упрощенном приближении, первая полоса (D) в Раман-спектре характеризует долю малоупорядоченного углерода, в то время как вторая (G) характеризует долю углерода в хорошо упорядоченных графеновых слоях углеродных нанотрубок. Соотношение интенсивностей этих полос, D/G, является одним из показателей качества углеродных нанотрубок, как одностенных, так и многостенных. Для УНТ серии Таунит отношение D/G равно, за вычетом фона, 0,90 (Таунит), 0,79 (Таунит-М), и 0,45 (Таунит-МД).

Для сравнения, отношение D/G для ряда зарубежных УНТ равно:

1,3 – Многостенные УНТ фирмы Байер, Германия: [8].

1,1 – для УНТ диаметром 8-15 нм (аналог Таунита-М)

0,66 – для УНТ диаметром 30-50 нм (аналог Таунита-МД)

0,54 – для УНТ диаметром более 50 нм (аналог Таунита-МД)

Таким образом, по данным спектроскопии комбинационного рассеяния углеродные нанотрубки серии Таунит имеют лучшее качество, чем зарубежные аналоги, что делает их более перспективными с точки зрения применения в области наномодифицирующих добавок.

#### Список литературы

1. Раков Э.Г. Методы непрерывного производства углеродных нановолокон и нанотрубок // Химическая технология. 2003. № 10. С. 2-7.
2. Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и и нанотрубок // Int. Sci. J. Alternat. Energy Ecology. 2004. № 10. С. 24-40.
3. Алексеев Н.И. О морфологии углеродных нанотрубок, растущих из каталитических частиц: формулировка модели // Физика твердого тела. 2006. Т. 48. Вып. 8. С. 1518-1525.
4. Раков Э.Г., Блинов С.Н., Иванов И.Г., Дигуров Н.Г. Получение углеродных нановолокон в непрерывнодействующем горизонтальном трубчатом реакторе // Молекулярная биология, химия и физика гетерогенных систем. Материалы 7 Межд. научн. конференции. Иваново: Изд. «Юнона», 2003. С. 191-195.
5. Патент РФ № 2064889 Способ получения водорода и углеродного материала. Авдеева Л.Б., Гончарова О.В., Кувшинов Г.Г., Лихолобов В., Пармон В.Н.
6. Ткачев А.Г. Углеродный наноматериал «Таунит» - структура, свойства, производство и применение // Перспективные материалы. 2007. № 3. С. 5-9.
7. Ткачев А.Г. Опытнo-промышленный реактор для синтеза углеродных наноструктурных материалов газофазным осаждением на катализаторе //Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2007. №6. С.3-5.
8. Trchova M. et.al., Polymer degradation and Stability, 2009, vol. 94, p. 929-938.

# **ОРГАНИЗАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОММЕРЦИАЛИЗАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В СФЕРЕ НАНОИНДУСТРИИ В ВИДЕ НЕМАТЕРИАЛЬНЫХ АКТИВОВ НОВЫХ ИННОВАЦИОННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

*Дворецкий С.И., Краснянский М.Н., Галыгин В.Е., Таров В.П.  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тамбовский государственный технический университет»*

В 1990-х гг. в социально-экономическую жизнь России на уровне нормативно-правовых документов (Конституция Российской Федерации, Гражданский кодекс Российской Федерации) впервые было введено понятие «интеллектуальная собственность». В настоящее время разработан ряд документов, частично регулирующих вопросы управления интеллектуальной собственностью. К ним можно отнести федеральные законы («Патентный»; «Об авторском праве и смежных правах»; «Об оценочной деятельности», ФЗ № 217 «О внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации по вопросам создания бюджетными научными и образовательными учреждениями хозяйственных обществ в целях практического применения (внедрения) результатов интеллектуальной деятельности» и др.). Однако следует признать, что:

- принимаемые в сфере управления интеллектуальной собственности, нормативно-правовые документы отстают от практики реформирования экономики Российской Федерации в части ее образовательного сегмента;
- не разработан научно-методический аппарат решения данной проблемы;
- не всегда соблюдается взаимозависимость нормативно-правовых документов, регулирующих эту сферу деятельности;
- не учитывается отраслевая специфика, в частности, особенности наноиндустрии как научно-образовательного сегмента экономики.

В связи с этим возникает задача совершенствования работ по коммерциализации прав на охраняемые результаты интеллектуальной деятельности (РИД) в форме создания инновационных предприятий.

Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ») в рамках Государственного контракта от 14.06.2011 г. № 16.647.11.3004 на выполнение работ по теме: «Формирование организационно-методического обеспечения коммерциализации государственными научными и образовательными учреждениями результатов интеллектуальной деятельности в сфере наноиндустрии в виде нематериальных активов новых инновационных предприятий» (Федеральная целевая программа «Развитие инфраструктуры наноиндустрии

в Российской Федерации на 2008-2011 годы») разработано организационно-методическое обеспечение коммерциализации результатов интеллектуальной деятельности в сфере наноиндустрии в виде нематериальных активов новых инновационных предприятий, которое включает комплект следующих документов (размещаются на сайте Нанотехнологической сети организаций Тамбовской области <http://tambovnanonet.tstu.ru/>):

1) Анализ действующей нормативной правовой базы по вопросам выявления результатов интеллектуальной деятельности и коммерциализации прав на эти результаты в виде нематериальных активов новых инновационных предприятий, создаваемых на базе государственных научных и образовательных учреждений.

2) Методические рекомендации по выявлению результатов интеллектуальной деятельности в сфере наноиндустрии, созданных в государственных научных и образовательных учреждениях и способных стать основой для успешного функционирования новых инновационных предприятий.

3) Методические рекомендации по оценке актуальности, перспективности и технико-экономической значимости результатов интеллектуальной деятельности в сфере наноиндустрии, способных стать основой для успешного функционирования новых инновационных предприятий.

4) Методические рекомендации по эффективному использованию мер государственной поддержки инновационных (малых) предприятий при создании и развитии инновационных предприятий в сфере наноиндустрии, создаваемых государственными научными и образовательными учреждениями в интересах коммерциализации своих результатов интеллектуальной деятельности.

5) Методические рекомендации по выбору и оценке наиболее эффективного использования результатов интеллектуальной деятельности государственных научных и образовательных учреждений в сфере наноиндустрии.

6) Методические рекомендации государственным научным и образовательным учреждениям по подготовке бизнес-планов внедрения результатов интеллектуальной деятельности на новом инновационном предприятии.

7) Методические рекомендации по стимулированию участников коммерциализации результатов интеллектуальной деятельности государственных научных и образовательных учреждений в сфере наноиндустрии (авторов, заказчиков, исполнителей, новых предприятий).

8) Организационно-методические рекомендации по учету прав на результаты интеллектуальной деятельности, передаваемых в качестве нематериальных активов новым инновационным предприятиям

9) Методические рекомендации по определению долевого участия государственных научных и образовательных учреждений в уставном капитале инновационных предприятий, создаваемых на базе этих учреждений в интересах коммерциализации прав на результаты интеллектуальной деятельности, с учетом возможностей и условий передачи интеллектуальных прав по лицензионному договору.

10) Типовые формы лицензионных договоров о предоставлении права использования результатов интеллектуальной деятельности, заключаемых государственными научными и образовательными учреждениями при внесении прав на результаты интеллектуальной деятельности в качестве вклада в уставный капитал новых инновационных предприятий.

Методические рекомендации предназначены прежде всего для использования организациями национальной нанотехнологической сети, а также государственными научными и образовательными учреждениями, которые на своей базе создают новые инновационные предприятия в целях коммерциализации результатов интеллектуальной деятельности.

В ФГБОУ ВПО «ТГТУ» реализованы системные действия по формированию эффективной инновационной инфраструктуры в рамках Департамента науки, охватывающей полный инновационный цикл, направленный на промышленное внедрение результатов научно-технической деятельности, реализацию инновационных научно-образовательных проектов, модернизацию управления, системы коммуникаций, а также реализацию сетевого взаимодействия с бизнес-сообществом, ведущими российскими и зарубежными университетами. В ФГБОУ ВПО «ТГТУ» разработана стратегия коммерциализации результатов интеллектуальной деятельности и реализована классическая модель инновационного процесса. Обеспечение внедрения инноваций способно ввести в оборот уже имеющиеся права на результаты интеллектуальной деятельности путем организации хозяйственных обществ. Поэтому важно сформировать актуальные направления стимулирования производства и коммерциализации результатов интеллектуальной деятельности (прежде всего технологий). Создание бизнес-среды в этой сфере потребует и соответствующего методического и кадрового обеспечения.

На рисунке 1 представлена последовательность шести основных этапов процесса коммерциализации результатов интеллектуальной деятельности:

Этап 1. Выявление результатов интеллектуальной деятельности для успешного функционирования новых инновационных предприятий.

Этап 2. Оценка актуальности, перспективности и технико-экономической значимости результатов интеллектуальной деятельности для успешного функционирования новых инновационных предприятий.

Этап 3. Подготовка бизнес-планов внедрения результатов интеллектуальной деятельности на новом инновационном предприятии.

Этап 4. Учет прав на результаты интеллектуальной деятельности, передаваемых в качестве нематериальных активов новым инновационным предприятиям

Этап 5. Определение долевого участия вуза в уставном капитале новых инновационных предприятий.

Этап 6. Эффективное использование мер государственной поддержки инновационных (малых) предприятий и стимулирование участников коммерциализации результатов интеллектуальной деятельности.

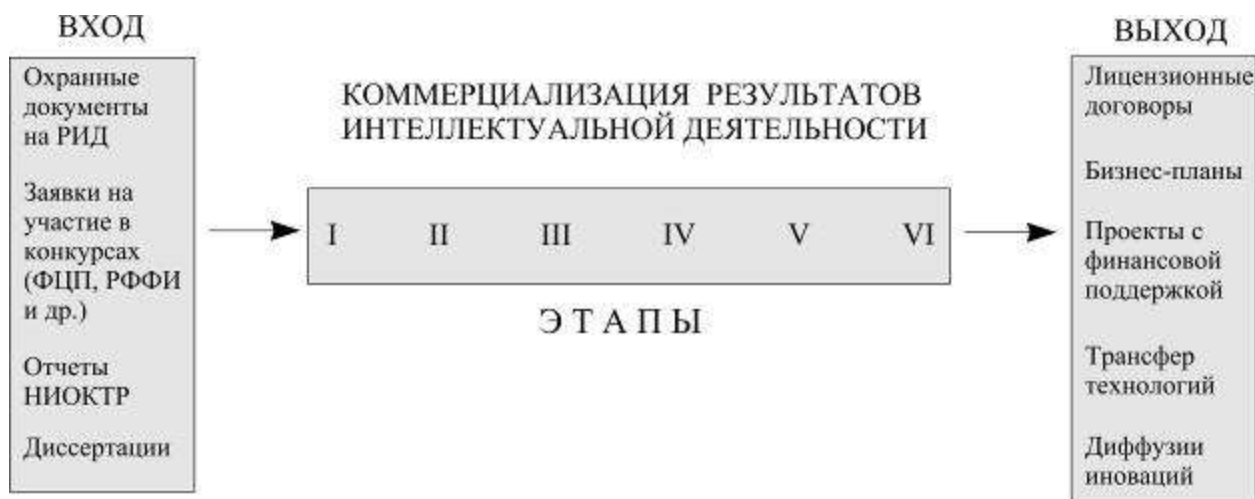


Рисунок 1. Последовательность коммерциализации РИД

Благодаря рынку интеллектуальной собственности профессиональной и стратегической основой бизнеса станет интеллект, поэтому новая экономическая среда потребует изменения направлений работы сектора научных исследований и разработок. Сфера деятельности прикладной, в том числе вузовской науки становится отдельным крупнейшим сегментом бизнеса, основанном на использовании предпринимательских мотивов, принципов, инструментов и механизмов.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЗДУХА МЕТОДОМ КОРОТКОЦИКЛОВОЙ АДСОРБЦИИ

Д.С. Дворецкий, С.И. Дворецкий

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования

«Тамбовский государственный технический университет», [topt@topt.tstu.ru](mailto:topt@topt.tstu.ru)

Интенсивное развитие техники и технологии короткоциклового адсорбции (КЦА) позволило вплотную подойти к созданию высоко эффективных и одновременно достаточно простых и дешевых установок по обогащению воздуха кислородом, что особенно важно при их использовании в медицинских целях [1-4]. Установки КЦА также могут успешно применяться и для очистки газовой смеси от вредных примесей [5, 6].

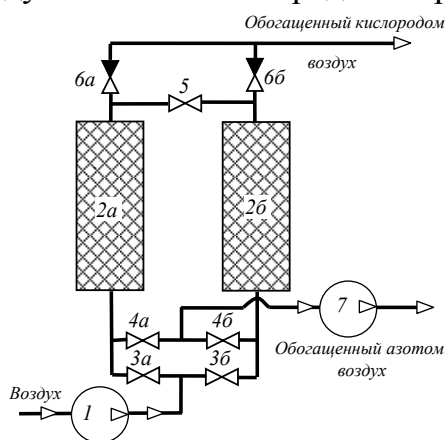


Рисунок 1. Схема установки КЦА.  
1 – компрессор; 2а, 2б – адсорберы; 3а, 3б, 4а, 4б – управляемые клапаны; 5 – дросселирующий вентиль; 6а, 6б – обратные клапаны; 7 – вакуум - насос.

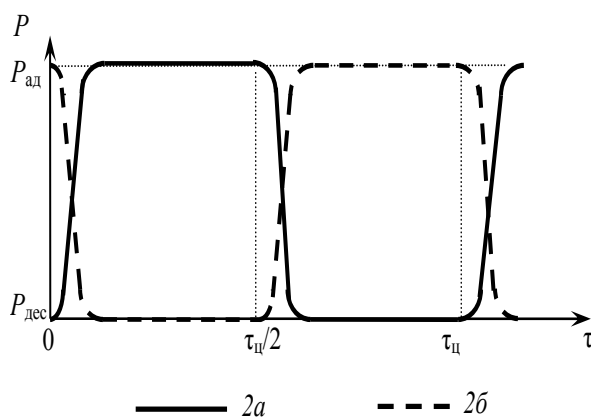


Рисунок 2. Циклограмма работы установки КЦА.

Принцип работы установки КЦА заключается в циклическом чередовании осуществления процессов адсорбции азота из непрерывного потока газовой смеси и десорбции азота из адсорбента в параллельно работающих адсорберах. При этом формируется непрерывный поток обогащенного кислородом воздуха на выходе из установки КЦА (рис. 1).

На входе в установку поток газовой смеси сжимается компрессором 1 до давления  $P_{ад}$  и подается в адсорбер 2а, заполненный сплошным пористым цеолитовым адсорбентом. Адсорбция азота осуществляется адсорбентом при давлении  $P_{ад}$  на отрезке времени от 0 до  $t_{ц}/2$ , и при этом обеспечивается обогащение газовой смеси кислородом (прямой поток на выходе из установки). Процесс адсорбции протекает с выделением тепла, которое накапливается в адсорбенте и расходуется при его последующей регенерации.

Часть обогащенной газовой смеси с помощью вентилей 5 дросселируют до пониженного давления  $P = P_{дес}$ , создаваемого вакуум-насосом 7, и направляют противотоком в адсорбер 2б для десорбции азота из адсорбента на отрезке времени от

$t_{ц}/2$  до  $t_{ц}$ . В результате в адсорбере 2б производится регенерация адсорбента.

При закрытии клапанов 3а и 4б и открытии клапанов 3б и 4а в адсорбере 2а осуществляется десорбция азота, а в адсорбере 2б – адсорбция азота. При обратном срабатывании клапанов цикл повторяется.

### **Математическое описание процесса обогащения воздуха кислородом**

Наши исследования показали, что при аппаратурно-технологическом оформлении процесса обогащения воздуха кислородом наиболее перспективно использование цеолитового адсорбента в виде сплошного пористого монолитного блока, имеющего транспортные поры с эквивалентным диаметром  $d_p \leq 0,5 \times 10^{-3}$  м (предельный адсорбционный объем –  $0,195 \text{ см}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ , удельная поверхность транспортных пор –  $124300 \text{ м}^2 \cdot \text{м}^{-3}$ ). При длительной эксплуатации монолитного блока цеолитового адсорбента отсутствует истирание в циклических процессах адсорбции–десорбции (предел прочности блока  $\sim 54 \times 10^5$  Па) [7].

При адсорбции азота цеолитовым адсорбентом протекают следующие массо – и теплообменные процессы: а) диффузия азота в газовой фазе; б) распространение тепла в газовом потоке и адсорбенте; в) внешние массообмен азотом и теплообмен между газовой и твердой фазами; г) адсорбция азота в микропорах сплошного цеолитового адсорбента с выделением тепла и десорбция азота из микропор с поглощением тепла.

Наиболее широко при исследовании и моделировании массо - и теплообменных процессов, сопровождающих адсорбцию газов микропористыми адсорбентами, применяется теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ), разработанная академиком М.М. Дубининым [8] и развитая в работах других известных ученых [9-13]. Согласно этой теории микропоры адсорбента представляются областями пространства, соизмеримыми по размерам с адсорбируемыми молекулами. Во всем пространстве микропор адсорбента действует адсорбционное поле, а адсорбция в микропорах определяется объемным заполнением адсорбционного пространства. В этом случае основным геометрическим параметром, характеризующим микропористый адсорбент, является объем микропор, в связи с чем вводится понятие предельного адсорбционного объема микропор.

Лимитирующим процессом обогащения воздуха кислородом при адсорбции азота микропористым цеолитовым адсорбентом является процесс внешней массоотдачи, определяемый коэффициентом  $\beta$  и величиной равновесной концентрации азота  $a_i^*(c, T_g)$  в твердой фазе [9]. С учетом этого при выводе уравнений массо – и теплообмена при адсорбции азота сплошным пористым цеолитовым адсорбентом принимали следующие допущения: 1) в качестве адсорбента используется сплошной пористый цеолитовый блок с относительным объемом транспортных пор  $\varepsilon = 0,394$ ; объем транспортных пор  $V_{mp}$  для газовой фазы в элементарном слое вычисляется как:  $V_{mp} = S_{mp} \cdot \Delta x$ , где  $S_{mp}$  - площадь транспортных пор в адсорбенте в сечении  $x$ ; 2) высоту адсорбента  $H$  в адсорбере разбиваем на  $N$  элементарных слоев, в каждом из которых концентрация  $a_i$  адсорбированного азота и температура  $T_{ai}$  зависят от времени, т.е.  $a_i = a_i(t)$ ,  $T_{ai} = T_{ai}(t)$ ,  $i = \overline{1, N}$  3) адсорбцией кислорода из газовой смеси пренебрегаем; 4) коэффициент продольной диффузии азота  $D_g$  в газовой фазе зависит от температуры  $T_g$  потока газовой смеси.



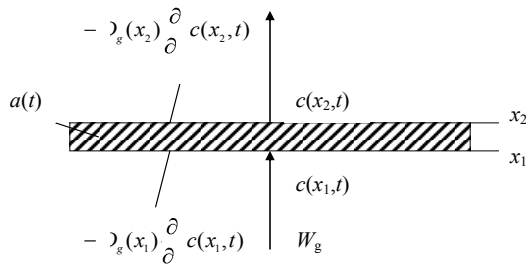


Рисунок 3. К выводу уравнения диффузии азота в газовой фазе.

Составим уравнения математической модели обогащения воздуха кислородом, включающей адсорбцию (десорбцию) азота из газовой смеси сплошным пористым цеолитовым адсорбентом, массо- и теплообменные процессы в газовой и твердой фазах (рис. 3).

1. Диффузия азота в газовой смеси по высоте адсорбента.

С использованием закона сохранения энергии составим уравнение баланса массы и тепла в элементарном слое по высоте адсорбента ( $x_1, x_2$ ) за некоторый промежуток времени ( $t_1, t_2$ ) [14]:

$$W_g \cdot \int_{t_1}^{t_2} c(x_1, t) dt - c(x_2, t_2) \Delta x + S_{mp} \cdot \int_{t_1}^{t_2} \left[ -D_g(x_1) \frac{\partial c(x_1, t)}{\partial x} - D_g(x_2) \frac{\partial c(x_2, t)}{\partial x} \right] dt -$$

$$-V_a \cdot [a(t_2) - a(t_1)] = S_{mp} \cdot \int_{x_1}^{x_2} c(x, t_2) - c(x, t_1) dx.$$

Предположим, что функция  $c(x, t)$  имеет непрерывные производные  $\frac{\partial}{\partial x}$  и  $\frac{\partial}{\partial t}$ .

Пользуясь теоремой о среднем, получаем равенство:

$$-V_g \cdot \frac{c(x_2, t_2) - c(x_1, t_1)}{\Delta x} \cdot \Delta x + S_{mp} \cdot \left[ \frac{D_g(x_2) \frac{\partial c(x_2, t)}{\partial x} - D_g(x_1) \frac{\partial c(x_1, t)}{\partial x}}{\Delta x} \right] \cdot \Delta x \cdot \Delta t,$$

$$\times \Delta x - \frac{V_a}{\Delta x} \cdot [a(t_2) - a(t_1)] \cdot \Delta x = S_{mp} \cdot \frac{c(x, t_2) - c(x, t_1)}{\Delta x} \cdot \Delta x \cdot \Delta t,$$

где  $x_3, x_4$ , и  $t_3, t_4$  – промежуточные точки интервалов  $(x_1, x_2)$  и  $(t_1, t_2)$ .

Далее при помощи теоремы о конечных приращениях последнее уравнение можно преобразовать к виду:

$$-v \cdot S_{mp} \cdot \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \Big|_{x_3 \in (x_1, x_2)} \cdot \Delta x + S_{mp} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left( D_g(x) \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right) \Big|_{x_4 \in (x_1, x_2)} \cdot \Delta x -$$

$$- \frac{V_a}{\Delta x} \cdot \frac{\partial a(t)}{\partial t} \Big|_{t_3 \in (t_1, t_2)} \cdot \Delta x = S_{mp} \cdot \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \Big|_{t_4 \in (t_1, t_2)} \cdot \Delta x \cdot \Delta t$$

После сокращения на  $\Delta x \cdot \Delta t$  получим:

$$-v \cdot \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \Big|_{x_3 \in (x_1, x_2)} + \frac{\partial}{\partial x} \left( D_g(x) \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right) \Big|_{x_4 \in (x_1, x_2)} - \frac{V_a}{S_{mp} \cdot \Delta x} \cdot \frac{\partial a(t)}{\partial t} \Big|_{t_3 \in (t_1, t_2)} = \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} \Big|_{t \in (t_1, t_2)}$$

Все эти рассуждения относятся к произвольным промежуткам времени  $(x_1, x_2)$  и  $(t_1, t_2)$ . Переходя к пределу при  $x_1, x_2 \rightarrow x$  и  $t_1, t_2 \rightarrow t$ , получим дифференциальное уравнение диффузии азота в газовой смеси на отрезке времени  $(n-1) \cdot t_u < t < n \cdot t_u, n = 2, \dots$

$$-v \cdot \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left( D_g(x) \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right) - \frac{V_a}{S_{mp} \cdot \Delta x} \cdot \frac{\partial a(t)}{\partial t} = \frac{\partial c(x, t)}{\partial t}$$

ИЛИ

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial a(t)}{\partial t} + w \cdot \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_g(x) \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right). \quad (1)$$

Аналогичное уравнение описывает процесс диффузии при десорбции азота на отрезке времени  $(n-1/2) \cdot t_y < t \leq n \cdot t_y, n = 2, \dots$

Используя описанную в п. 1 методику вывода уравнения диффузии, получим уравнения математической модели остальных процессов.

#### 2. Изменение концентрации азота в адсорбенте:

в интегральной форме в  $i$ -ом слое адсорбента за промежуток времени  $(t_1, t_2)$

$$V_a \cdot [a(t_2) - a(t_1)] = S_a \cdot \beta \int_{t_1}^{t_2} \left[ a_i^*(c, \bar{T}_g) - a_i \right] dt,$$

в дифференциальной форме на отрезке времени  $(n-1/2) \cdot t_y < t < n \cdot t_y, n = 2, \dots$

$$V_a \left( \frac{\partial a_i(t)}{\partial t} \right) = \beta S_a \cdot (a_i^*(c, \bar{T}_g) - a_i(t)); \quad 0 < t < T, \quad (2)$$

где  $\bar{T}_g(t) = (T_g(x_i, t) + T_g(x_{i+1}, t)) / 2$ .

#### 3. Распространение тепла в газовой смеси по высоте адсорбента:

в интегральной форме на отрезке  $(x_1, x_2)$  за промежуток времени  $(t_1, t_2)$

$$c_p^g \cdot \rho_g \cdot W_g \cdot \int_{t_1}^{t_2} [T_g(x_1, t) - T_g(x_2, t)] dt + S_{mp} \cdot \int_{x_1}^{x_2} \left[ -\lambda(x_1) \frac{\partial T_g(x_1, t)}{\partial x} - (-\lambda(x_2) \frac{\partial T_g(x_2, t)}{\partial x}) \right] dt + \\ + \alpha S_a \cdot \int_{t_1}^{t_2} [T_{ai}(t) - \bar{T}_g(t)] dt + c_p^g \cdot \rho_g \cdot S_{mp} \cdot \int_{x_1}^{x_2} [T_g(x, T_2) - T_g(x, T_1)] dx = 0$$

в дифференциальной форме на отрезке времени  $(n-1/2) \cdot t_y < t < n \cdot t_y, n = 2, \dots$

$$-\rho_g \cdot \rho_g \cdot w \cdot \frac{\partial T_g(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda(x) \frac{\partial T_g(x, t)}{\partial x} \right) - \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \alpha \sigma [T_{ai}(t) - \bar{T}_g(t)] + \\ + \rho_g \cdot \rho_g \cdot \frac{\partial T_g(x, t)}{\partial t} = 0, \quad 0 < x < T, \quad (3)$$

где  $\sigma$  – удельная поверхность транспортных пор адсорбента,  $m^2/m^3$ .

Аналогичное уравнение описывает процесс распространения тепла в газовой смеси при десорбции азота на отрезке времени  $(n-1/2) \cdot t_y < t \leq n \cdot t_y, n = 2, \dots$

#### 4. Изменение температуры в адсорбенте:

в интегральной форме в  $i$ -ом слое адсорбента за промежуток времени  $(t_1, t_2)$

$$c_p^a \cdot \rho_a \cdot V_a \cdot \frac{[T_{ai}(t_2) - T_{ai}(t_1)]}{\Delta t} - \alpha S_{mp} \cdot \frac{[T_{ai}(t_2) - \bar{T}_g(t_2)] - [T_{ai}(t_1) - \bar{T}_g(t_1)]}{\Delta t} + \\ + h_{ad} \cdot \frac{[a_i(t_2) - a_i(t_1)]}{\Delta t} \cdot V_a \cdot \Delta t = 0,$$

в дифференциальной форме на отрезке времени  $(n-1/2) \cdot t_y < t < n \cdot t_y, n = 2, \dots$

$$c_p^a \cdot \rho_a \cdot \frac{\partial T_{ai}(t)}{\partial t} - \alpha \frac{\varepsilon}{H \cdot (1-\varepsilon)} \cdot (T_{ai}(t) - \bar{T}_g(t)) + h_{ad} \cdot \frac{\partial a_i(t)}{\partial t} = 0, \quad (4)$$

где  $\bar{T}_g(t) = (T_g(x_1, t) + T_g(x_{i+1}, t))/2$ ;

Аналогичное уравнение описывает процесс распространения тепла в адсорбенте при десорбции азота на отрезке времени  $(n-1/2) \cdot t_y < t \leq n \cdot t_y, n = 2, \dots$ . При этом в уравнении вместо  $h_{ad}$  используется  $h_{dec}$ .

5. Изменение скорости газовой смеси по высоте адсорбента: в интегральной форме на отрезке  $(x_1, x_2)$  за промежуток времени  $(t_1, t_2)$

$$-S_{mp} \cdot \int_{t_1}^{t_2} v_{a, t_2} - v_{a, t_1} dt - \gamma_a \cdot [a(t_2) - a(t_1)] \cdot M_{N_2} / \rho_{a, t_2} = S_{mp} \cdot \int_{x_1}^{x_2} v_{a, t_2} - v_{a, t_1} dx,$$

в дифференциальной форме на отрезке времени  $(n-1/2) \cdot t_y < t < n \cdot t_y, n = 2, \dots$

$$-\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{M_{N_2}}{\rho_{a, t_2}} \cdot \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \quad (5)$$

Аналогичное уравнение описывает процесс изменения скорости газовой смеси при десорбции азота на отрезке времени  $(n-1/2) \cdot t_y < t \leq n \cdot t_y, n = 2, \dots$

Начальные условия для уравнений (1)-(5) имеют вид:

при  $t = 0$

$$a_i = 1, c(x, 0) = 0, T_{ai}(0) = T_{a0}, T_g(x, 0) = T_{g0}, w(x, 0) = v_0, 0 \leq x \leq H, \quad (6)$$

при  $t = n \cdot t_y, n = 1, 2, \dots$ :

$$a_i = 1, c(x, t) = c^{dec}(x, t_y), T_{ai}(t) = T_{ai}^{dec}(t_y), \quad (7)$$

$$T_g(x, t) = T_g^{dec}(x, t_y), w(x, t) = v^{dec}(x, t_y), 0 \leq x \leq H,$$

для десорбционного процесса при  $(n-1/2) \cdot t_y, n = 2, \dots$ :

$$a_i = 1, c(x, t) = c^{dec}(x, t_y/2), T_{ai}^{dec}(x, t) = T_{ai}^{dec}(x, t_y/2), \quad (7')$$

$$T_g^{dec}(x, t) = T_g^{dec}(x, t_y/2), w^{dec}(x, t) = v^{dec}(x, t_y/2), 0 \leq x \leq H.$$

Граничные условия для адсорбционного процесса при  $(n-1/2) \cdot t_y \leq t \leq n \cdot t_y, n = 2, \dots$  и десорбционного процесса при  $(n-1/2) \cdot t_y < t \leq n \cdot t_y, n = 2, \dots$  принимались следующими:

для адсорбционного процесса при  $x = 0$

$$c^{ad}(0, t) = c_{ax}, T_g^{ad}(0, t) = T_{gax}, w^{ad}(0, t) = v_{ax}, \quad (8)$$

при  $x = H$

$$\frac{\partial c(H, t)}{\partial x} = 1, \frac{\partial T_g(H, t)}{\partial x} = 1, \frac{\partial w(H, t)}{\partial x} = 1, \quad (9)$$

для десорбционного процесса при  $x = 0$

$$\frac{\partial c(H, t)}{\partial x} = 1, \frac{\partial T_g(H, t)}{\partial x} = 1, \frac{\partial w(H, t)}{\partial x} = 1, \quad (8')$$

при  $x = H$

$$c^{dec}(H, t) = c(H, t_{ad}), T_g^{dec}(H, t) = T_g(H, t_{ad}), w(H, t) = v(H, t_{ad}). \quad (9')$$

Коэффициент диффузии азота в газовой фазе  $D_g$  рассчитывался по методу Фуллера, Шлеттера и Гиддингса [15], дифференциальные мольные теплоты адсорбции  $h_{ад}$  и  $h_{дес}$  определялась на основе термического уравнения теории объемного заполнения микропор [8], равновесная величина адсорбции  $a_i^*$  определялась по уравнению Дубинина – Радужкевича [8, 9]. Давление насыщения  $P^*$ , коэффициент теплоотдачи  $\alpha$ , коэффициент массоотдачи  $\beta$  - согласно рекомендациям работ [16], [17], соответственно. Объемный расход потока, подаваемого в установку определялся по формуле:

$$W_{вх} = W_{зад} / \left( 1 - \theta \frac{P_{дес}}{P_{ад}} \right), \quad (10)$$

где  $\theta$  - коэффициент обратной промывки, характеризующий долю потока воздуха, обогащенного кислородом, направляемую на десорбцию азота [1].

В представленных формулах:  $A, C, F, \psi, \gamma, \phi$  – константы для азота,  $B, n$  - константы для цеолита,  $\rho_{кр}$  - критическая плотность,  $T_{кр}$  – критическая температура [15].

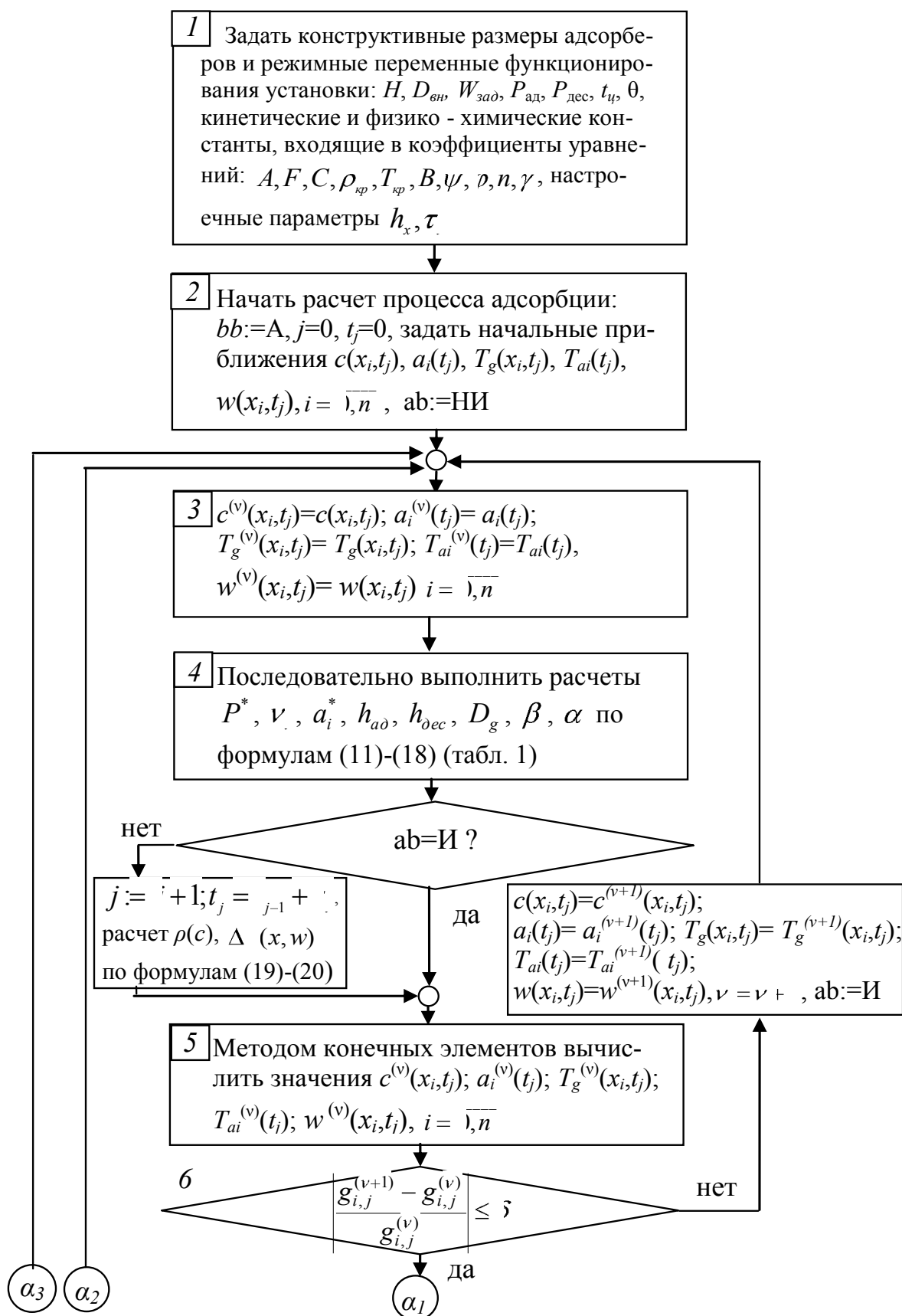
#### **Алгоритм численного решения уравнений модели обогащения воздуха кислородом**

Система дифференциальных уравнений (1)-(5) является нелинейной, поскольку коэффициенты  $a_i^*$ ,  $h_{ад}(a_i)$ ,  $h_{дес}(a_i)$  зависят от текущих значений концентрации азота в газовой фазе  $c$  и температуры адсорбента  $T_a$ , соответственно. Для ее решения нами разработан итерационный алгоритм с использованием метода конечных элементов в программной среде Matlab [18]. Схема алгоритма представлена на рис. 4.

В первом блоке задаются конструктивные размеры установки и режимные переменные ее функционирования, кинетические и физико – химические константы, входящие в коэффициенты уравнений математической модели (1) – (5), а также настроечные параметры алгоритма численного решения дифференциальных уравнений массо – и теплопереноса.

Во втором блоке начинается расчет процесса обогащения воздуха кислородом – адсорбции (управляющим переменным  $bb$  и  $ab$  присваиваются значения «А» («А» означает расчет процесса адсорбции, «Д» - расчет процесса десорбции) и «И» («И» означает итерационный цикл, «НИ» - отсутствие итерационного цикла), т.е.  $bb:=A$ ,  $ab:=I$ ), задаются начальные приближения для уравнений (1)-(5).

В блоке 3 осуществляется переприсваивание переменных состояния процесса обогащения воздуха в зависимости от номера итерации  $\nu$ .



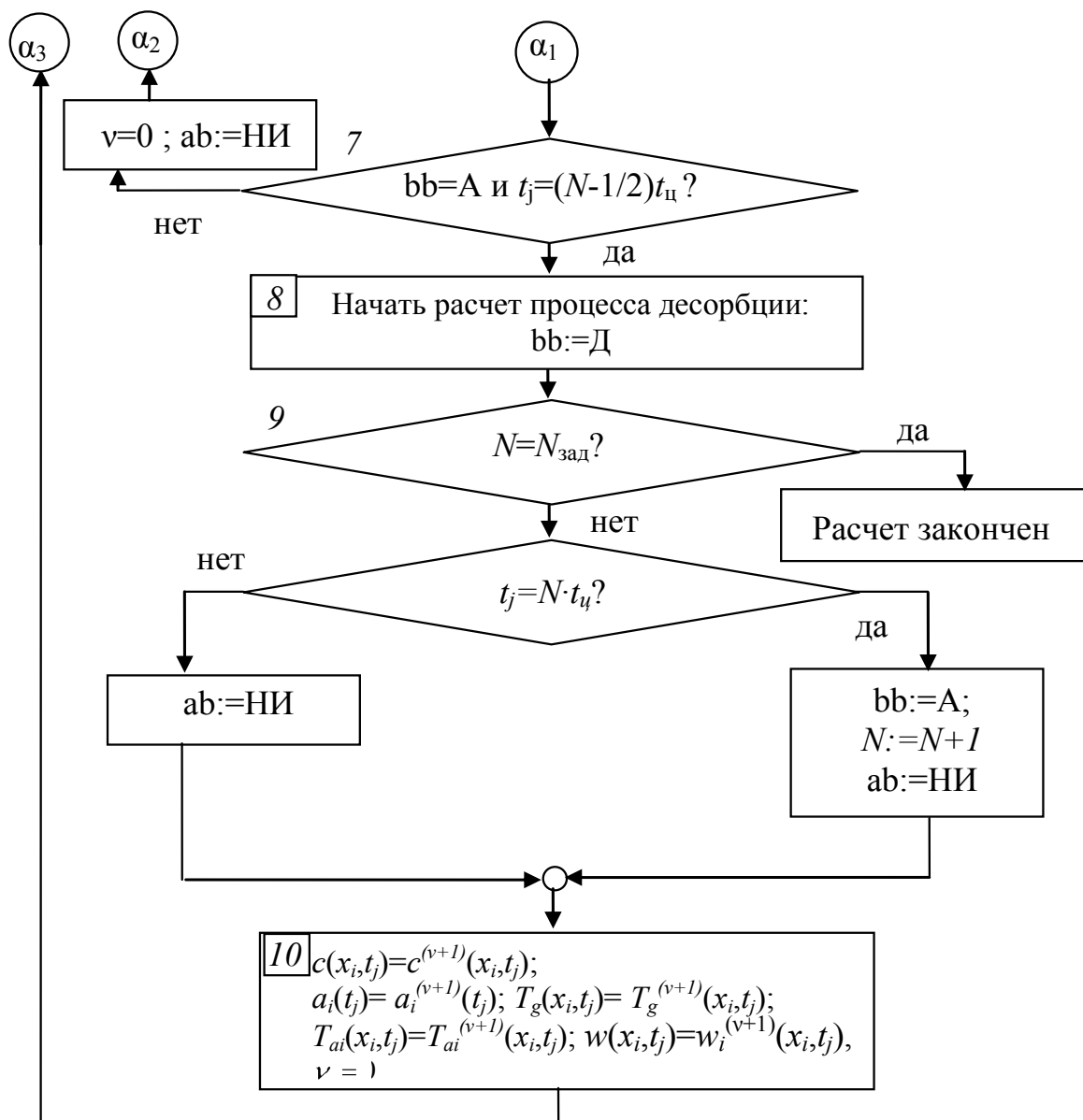


Рисунок 4. Схема итерационного алгоритма решения дифференциальных уравнений (1)-(5): И – итерационный цикл; НИ – отсутствие итерационного цикла; А – рассчитывается процесс адсорбции; Д – рассчитывается процесс десорбции

В блоке 4 последовательно выполняются расчеты коэффициентов математической модели (1)-(5) (табл. 1).

В блоке 5 методом конечных элементов вычисляются значения  $c^{(v)}(x_i, t_j)$ ;  $a_i^{(v)}(t_j)$ ;  $T_g^{(v)}(x_i, t_j)$ ;  $T_{ai}^{(v)}(t_j)$ ,  $w^{(v)}(x_i, t_j)$ ,  $i = \overline{1, n}$  на следующей итерации.

В блоке 6 осуществляется проверка выполнения условий сходимости итерационного цикла:  $\left| \frac{g_{ij}^{(v+1)} - g_{ij}^{(v)}}{g_{ij}^{(v)}} \right| \leq \delta$ ,  $g_{ij} = c_{ij}, a_j, T_{gij}, T_{aj}, w_{ij}$ ,

$$\left| \frac{c_{ij}^{(v+1)} - c_{ij}^{(v)}}{c_{ij}^{(v)}} \right| \leq \delta; \left| \frac{a_j^{(v+1)} - a_j^{(v)}}{a_j^{(v)}} \right| \leq \delta; \left| \frac{T_{gij}^{(v+1)} - T_{gij}^{(v)}}{T_{gij}^{(v)}} \right| \leq \delta; \left| \frac{T_{aj}^{(v+1)} - T_{aj}^{(v)}}{T_{aj}^{(v)}} \right| \leq \delta; \left| \frac{w_{ij}^{(v+1)} - w_{ij}^{(v)}}{w_{ij}^{(v)}} \right| \leq \delta$$

В блоке 7 осуществляется проверка выполнения условия окончания расчета процесса адсорбции:  $t_j=(N-1/2)t_{ц}$ ?. Если это условие выполняется, то осуществляется переход к расчету процесса десорбции (блок 8,  $bb:=D$ ).

При достижении заданного числа циклов  $N=N_{зад}$  (блок 9), расчет закончен.

В блоке 10 осуществляется переприсваивание переменных состояния процесса обогащения воздуха в зависимости от номера итерации  $\nu$ .

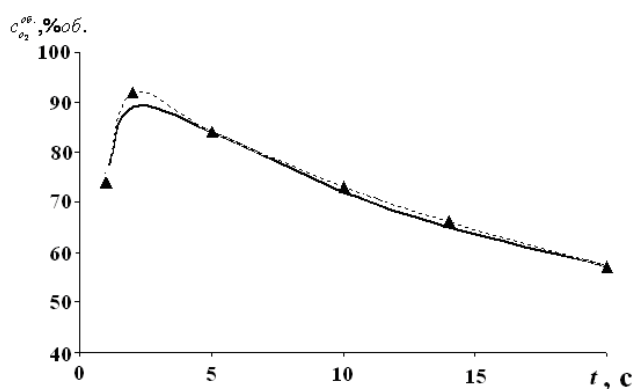
При моделировании процесса обогащения воздуха кислородом были приняты следующие характеристики адсорбента LiLSX [4] (табл. 1).

Таблица 1.

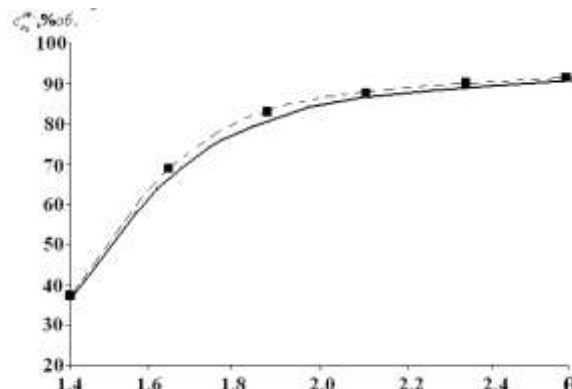
Характеристики адсорбента *LiLSX*

Характеристика	Значение	Характеристика	Значение
$E_0, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$	16800	$W_0, \text{См}^3\cdot\text{кг}^{-1}$	0.195
$\varepsilon$	0.394	$c_p^a, \text{Дж}\cdot(\text{кг}\cdot\text{град})^{-1}$	700
$B, \text{град}^{-2}$	$1.28\times 10^{-6}$	$\rho_a, \text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	660
$\Pi$	1	$d_3, \text{м}$	$2\times 10^{-4}$

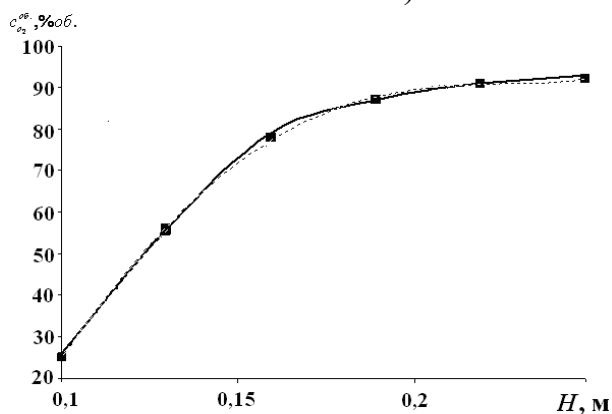
Адекватность модели проверялась сравнением расчетных по модели (сплошные линии) и экспериментальных значений (штрих-пунктирные линии) концентрации кислорода на выходе из установки короткоциклового адсорбции (рис. 5 а, б, в).



а)



б)



в)

Рисунок 5. Расчетные и экспериментальные зависимости концентрации кислорода от длительности цикла (а), коэффициента обратной промывки (б), высоты слоя адсорбента (в): *LiLSX*,  $H = 0,25 \text{ м}$ ;  $V_{\text{раб}} = 0,25\times 10^{-3} \text{ м}^3$ ;  $W_{\text{вх}}=0,167\times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$ ;  $\theta = 2,5$ ;  $d_3=0,20 \text{ мм}$ ;  $t_{ц} = 5 \text{ с}$ .

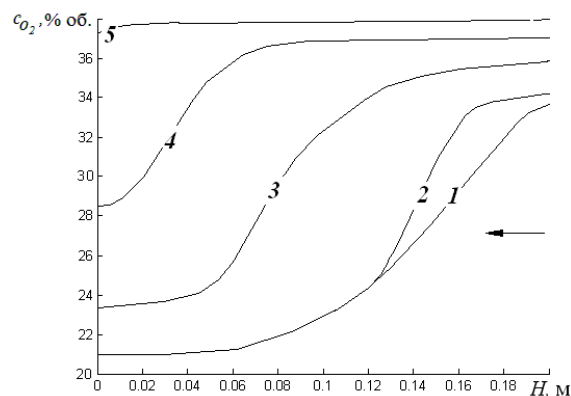
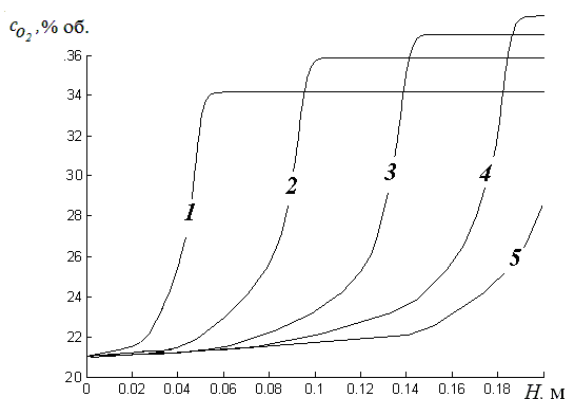


Рисунок 6. Изменение концентрации кислорода в газовой фазе в 1 цикле:  
а) при адсорбции б) при десорбции

Кривая 1 –  $t=0.2$ ; 2 –  $t=0.4$ ; 3 –  $t=0.6$ ; 4 –  $t=0.8$ ; 5 –  $t=1.0$

Максимальное рассогласование расчетных по модели и экспериментальных значений концентрации кислорода на выходе из установки в течение цикла работы не превышает 12%.

На рис. 6 приведены профили концентрации кислорода в газовой фазе по высоте адсорбента при адсорбции (а) и десорбции (б) в зависимости от времени, а на рис. 7 – зависимости концентрации кислорода в газовой фазе и аэродинамического сопротивления адсорбента от величины отношения высоты слоя адсорбента к диаметру адсорбера.

Из анализа графиков на рис. 7 следует, что максимальная концентрация кислорода достигается при величинах  $H/D_{вн}$  в диапазоне значений 4-6, а при  $H/D_{вн} > 8$  сопротивление слоя монотонно возрастает, что приводит к снижению  $P_{ад}$  и, следовательно, к уменьшению концентрации кислорода на выходе из установки.

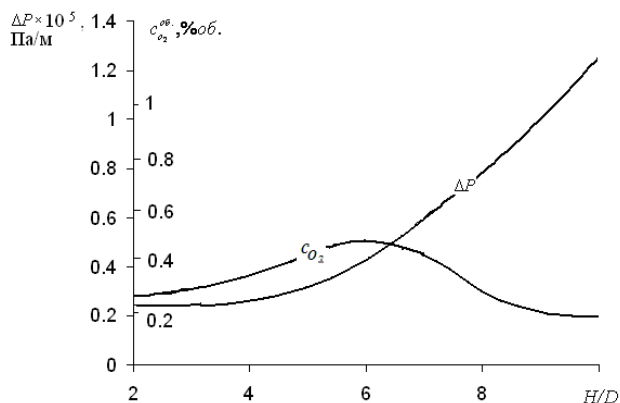


Рисунок 7. Концентрация кислорода и аэродинамическое сопротивление слоя в зависимости от отношения высоты к диаметру адсорбера.  $V_{раб}=0,25 \times 10^{-3} \text{ м}^3$ ,  $d_3=0,2 \text{ мм}$

Методом вычислительного эксперимента также установлено, что в цикле работы установки концентрация кислорода на выходе повышается до максимального значения  $c_{O_2}^{об.} = 91,1\%$  при минимальном числе циклов адсорбции-десорбции  $n_{ц} = 18$ .

На базе математической модели тепло- и массообменных процессов при обогащении воздуха кислородом разработана методика и программа ЭВМ технологического расчета установки короткоциклового адсорбции, с использованием которой были определены конструктивные (высота слоя адсорбента, диаметр адсорбера) и режимные (управляющие) переменные (длительность цикла, коэффициент обратной промывки) установки при обеспечении заданных значений производительности  $W_{зад}=0,05 \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$  и концентрации кислорода  $\phi_{O_2}^{об. зад} \geq 90\%$ .



Сформулирована и решена задачи оптимального (по критерию приведенных затрат ПЗ) проектирования энергосберегающей установки короткоцикловой адсорбции с производительностью  $W_{\text{зад}}=0,05 \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$  и концентрацией кислорода  $c_{\text{o}_2}^{\text{об.}} \sim 90\%$ . Для медицинского концентратора кислорода были определены оптимальные значения конструктивных параметров двухадсорберной установки с вакуумной десорбцией:  $H^*=0,22 \text{ м}$ ;  $D_{\text{вн}}^*=0,035 \text{ м}$ ; режимных переменных ее функционирования:  $P_{\text{ад}}^*=1,5 \times 10^5 \text{ Па}$ ;  $P_{\text{дес}}^*=0,5 \times 10^5 \text{ Па}$ ;  $\theta^*=2,5$ ;  $t_{\text{ц}}^*=1,6 \text{ с}$ ;  $G_{\text{вх}}^*=2,93 \times 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$  и технико – экономические показатели медицинского концентратора: приведенные затраты ПЗ $^*=45250 \text{ руб.}$ ; масса  $m^*=0,5 \text{ кг}$ ; потребляемая мощность  $N_{\text{потр}}^*=76 \text{ Вт}$ .

### Выводы

По результатам решения задачи оптимального проектирования выработаны практические рекомендации по созданию бортовых кислороддобывающих установок и медицинских концентраторов кислорода, с диапазоном производительности до  $10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$  и  $0,08 \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$ , соответственно. Рекомендуется использовать блочные цеолитовые адсорбенты на основе цеолита LiLSX с  $d_3 \leq 0,5 \times 10^{-3} \text{ м}$  в адсорберах, для которых выполняется условие:  $4 \leq H/D_{\text{вн}} \leq 6$  при реализации напорной схемы с вакуумной десорбцией ( $P_{\text{ад}}/P_{\text{дес}} \leq 3$ ). При использовании данных рекомендаций достигается уменьшение массы аппаратов на 25% и энергопотребления - на 20% по сравнению с существующими мировыми аналогами.

### Обозначения

$a_i$  – концентрация в адсорбенте, кмоль/кг;

$a^*$  – равновесная величина адсорбции, кмоль/кг;

$A$  – константа для азота;

$B$  – параметр уравнения ТОЗМ, 1/град $^2$ ;

$C_p$  – теплоемкость, Дж/(кг $^\circ$ К);

$C$  – константа для азота;

$c$  – концентрация в газовой фазе, кмоль/м $^3$ ;

$c_{\text{o}_2}^{\text{об.}}$  – концентрация кислорода в газовой фазе на выходе из установки, м $^3/\text{м}^3$ , % об.;

$D_{\text{вн}}$  – внутренний диаметр адсорбера, м;

$D_g$  – коэффициент диффузии в газовой фазе, м $^2/\text{с}$ ;

$d_3$  – эквивалентный диаметр транспортных пор адсорбента, м;

$E_0$  – характеристическая энергия адсорбции, Дж/моль;

$F$  – константа для азота;

$h$  – тепловой эффект, Дж/моль;

$h_x$  – величина шага сетки конечных элементов по координате, м;

$H$  – высота слоя адсорбента, м;

$m$  – масса, кг;

$M$  – молекулярная масса, кг/кмоль;

$N$  – число элементарных слоев;

$N_{\text{потр}}$  – потребляемая мощность, Вт;

$n_{\text{т}}$  – показатель степени в уравнении ТОЗМ;

$n_{\text{ц}}$  – число циклов адсорбции - десорбции;

$P$  – давление, Па;

$P^*$  – давление насыщения, Па;

$R$  – универсальная газовая постоянная; Дж/(моль °К);  
 $S$  – площадь, м<sup>2</sup>;  
 $S_a$  – площадь поверхности транспортных пор адсорбента, м<sup>2</sup>;  
 $t$  – время, с  
 $T$  – температура, °К;  
 $V$  – объем, м<sup>3</sup>;  
 $V_{\text{раб}}$  – рабочий объем адсорбера, м<sup>3</sup>;  
 $W$  – объемный расход, м<sup>3</sup>/с;  
 $W_0$  – предельный адсорбционный объем, см<sup>3</sup>/кг;  
 $w$  – скорость газового потока, м/с;  
 $\beta$  – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м<sup>2</sup> °К);  
 $\nu$  – коэффициент внешней массоотдачи, м/с;  
 $\gamma$  – теплота конденсации-парообразования, Дж/кг;  
 $\delta$  – заданная точность расчета;  
 $\epsilon$  – относительный объем транспортных пор (коэффициент пористости);  
 $\theta$  – коэффициент обратной промывки;  
 $z$  – кинематическая вязкость воздуха, м<sup>2</sup>/с;  
 $\lambda$  – коэффициент теплопроводности, Вт/(м °К);  
 $\mu$  – динамическая вязкость воздуха, Па·с;  
 $V$  – молярный объем, моль/м<sup>3</sup>;  
 $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  
 $\sigma$  – удельная поверхность транспортных пор адсорбента, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;  
 $\phi$  – величина шага по времени, с;  
 $\varphi$  – термический коэффициент предельной адсорбции;  
 $\psi$  – коэффициент аффинности;

### Индексы

$a$ – адсорбента (в адсорбенте); $ад$ – адсорбции; $вх$ – входная (входной); $дес$ – десорбции; $зад$ – заданный; $кр$ – критическая; $об$ – обратного;	$пр$ – продуктового; $тр$ – транспортных пор; $\psi$ – цикла; $g$ – газовой фазы (в газовой фазе); $N_2$ – азота; $O_2$ – кислорода; $\nu$ – номер итерации.
---	--

### Список литературы

1. Шумяцкий, Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы / Ю.И. Шумяцкий. Москва: Изд - во Колосс, 2009 - 184 с.
2. Лицкевич Л.В. Оценка эффективности кратковременной кислородтерапии у пациентов с дыхательной недостаточностью вследствие хронической обструктивной болезни легких на стационарном этапе медицинской реабилитации. // "Медицинская панорама". 2004. № 10.
3. Douglas M. New in zeolites / M. Douglas // Ind. Eng. Chem. Res. – 2000. – Vol. 39 (7). – P. 2127 -2131.
4. Salil U, Yang R. Limits for air separation by adsorption with LiX zeolite // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. P. 5358 – 5365.

5. Edward J. Bennett. Pressure swing adsorption (PSA) regenerative chemical filtration and environmental control systems for the colpro of armoured fighting vehicles // 2002 NBC Defense Collective Protection Conference // (<http://nsrdec.natick.army.mil/jocotas/index.htm>).

6. Underground Self-Rescuer Technology, Past, Present, and Future, J. Jolson, presented at the 3rd SCSR Workshop on July 25, 2006 at the MSHA Training Academy//([s3.amazonaws.com/seak\\_members.../seak-reprocess,26472,1](http://s3.amazonaws.com/seak_members.../seak-reprocess,26472,1)).

7. Акулинин Е.И., Дворецкий С.И., Ермаков А.А., Симаненков С.И. Перспективы развития адсорбентов для установок короткоциклового адсорбции // Труды Всероссийской научной конференции «Стратегия развития научно-производственного комплекса РФ в области разработки и производства систем жизнеобеспечения и защиты человека в условиях химической и биологической опасности» - Тамбов, 2009. –С. 119-121.

8. Дубинин, М.М. Адсорбция и пористость. Учебное пособие // Москва: Изд-во ВАХЗ, 1972 - 124 с.

9. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.:Химия, 1984.

10. Рудобашта С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой / С.П. Рудобашта - М.: Химия, 1980 – 470 с.

11. Устинов Е.А. Динамика адсорбции паров воды в процессе безнагревного адсорбционного разделения воздуха. // Журнал прикладной химии. 1987. т. 60. №1. С. 74-78.

12. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: пер. с англ. / С. Грег, К. Синк. - М.: 2 изд. 1984. - 306 с.

13. Ruthven D.M., Farooq S., Knaebel K.S. Pressure swing adsorption. / D.M. Ruthven, S. Farooq, K.S. Knaebel. - University of New Brunswick Fredericton, NB, Canada. - VCH Publishers, Inc, 1994. - 352 p.

14. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики (5-е изд.). // М.: Наука, 1977 – 799 с.

15. Рид Р. и др. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982 г.

16. Кулинченко, В.Р. Справочник по теплообменным расчетам. Киев: Техника, 1990.

17. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. 9-е изд., исправленное. М.: Химия, 1973.

18. Дьяконов В.В., Круглов В.А. Математические пакеты расширения Матлаб. Специальный справочник. Санкт – Петербург: изд-во Питер, 2001.

# ВОДА И ВОДНЫЕ СИСТЕМЫ: СТРУКТУРНЫЕ СОСТОЯНИЯ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОТОКИ И РЕЗОНАНСНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ (НОВЫЕ ПОДХОДЫ)

*В.П.Шелохвостов*

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тамбовский государственный технический университет»*

## **Введение**

Вода и водные системы на протяжении многих лет привлекают внимание исследователей [1]. Ежегодно по воде публикуется множество работ, использующих все более совершенный исследовательский инструментарий и отражающих различные стороны ее структуры и свойств [2]. Постоянный интерес к воде связан со значимостью для биологических систем, а также уникальностью структурных состояний и свойств в сравнении с другими жидкостями.

Исследования водных систем становятся еще более нужными в связи с увеличивающимся мировым оборотом наноразмерных объектов, их интенсивным накоплением в окружающей среде (включая водный бассейн) и соответствующими рисками для флоры и фауны. Актуальность исследований воды и водных систем в отношении их структурных состояний и энергетических взаимодействий с нанообъектами в этой связи является несомненной.

## **1 Современное состояние исследований воды.**

Современный этап изучения воды и водных систем включает физические экспериментальные в сочетании с компьютерным моделированием на атомном, молекулярном и надмолекулярном уровнях [3]. Однако, каждая из многочисленных моделей адекватно описывает не более 2-3 интегральных характеристик водной среды. Следует также отметить направление или программу, названную синергетикой, описывающую принципы самоорганизации диссипативных структур в открытых системах, далеких от равновесия [4-8].

Медленное продвижение в области изучения воды связывают с рядом ее особенностей. Так, морфологические единицы воды (молекулы) имеют наноразмерные параметры, в достаточно большой степени сохраняют индивидуальные свойства, обладают высокой подвижностью, кратковременностью межмолекулярных и ассоциативных связей. Это создает возможности существования множества структурных состояний с коротким временем их жизни и нелинейно меняющимися свойствами. В особенности это касается динамических процессов в жидкостях с участием различного рода примесных объектов различного происхождения.

Следование декларируемым принципам предполагает составление всех уравнений, определяющих состояние рассматриваемой открытой системы, осуществление расчетов, анализ результатов и последующее прогнозирование эволюции этой системы.

Ограниченность применения такой схемы связана с множеством уравнений и переменных, решение которых предлагается облегчить нахождением и применением небольшого числа общих параметров, называемых *параметрами*

порядка. Для поиска параметров порядка необходима конкретизация физических процессов, протекающих в пространстве и времени рассматриваемых систем и подсистем, что предлагается в данной работе в виде экспериментально-теоретического подхода.

## **2 Применение новых подходов для описания водных сред**

Вода является наиболее сложной системой с широким спектром быстро меняющихся структурных состояний, а также энергетических обменов между подсистемами, внешними системами. Исследование таких систем усложняется из-за взаимодействия с измерительными средствами. При этом инициируются часто непрогнозируемые физические процессы в контролируемой системе и средствах контроля, которые отражаются на точности и достоверности получаемых результатов.

В основе предлагаемого нового подхода к исследованию воды лежит принцип разграничения всех физических состояний и процессов в водных системах на **структурные состояния, энергетические потоки и резонансные взаимодействия** (аббревиатура- СПР). Исследование этих сторон позволит расширить существующие представления о водных системах, прогнозировать их эволюцию и создать принципы контроля и управления такими системами в наномасштабном диапазоне. Ниже излагается феноменология этих представлений.

### **2.1 Структурные состояния и энергетические возбуждения.**

Известные состояния воды включают свободные молекулы, случайные ассоциации (с неизвестной историей возникновения), закономерные образования (кластеры – с предполагаемыми причинами возникновения), формирующие множество последовательно возникающих мгновенных картин структурного состояния, воспринимаемых в реальном времени как структура (строение) ближнего порядка [9-11]. По умолчанию все это относится к условиям, принятым за начало отсчета (300 К, неподвижная жидкость). В случае переменной температуры, движущейся жидкости картина еще больше усложняется, а набор структурных составляющих и их динамика существенно различаются в идеальной, реальной, модифицированной наноконпонентами водных средах.

*Идеальная «чистая»- вода.* Факт кратковременности жизни ассоциаций в идеальной воде вытекает из сравнимого уровня энергии межмолекулярных связей и энергии теплового фона. Соответственно, можно считать, что величина энергии ассоциативных связей и энергетических флуктуаций в основном находятся в области значений энергий  $E \sim kT$ . Практически вероятность существования ассоциаций по некоторым данным [9] оценивается в зависимости от температуры и других условий в пределах  $10^{-5} \div 10^{-9}$  с.

Вместе с тем, может быть полезным отдельное рассмотрение топологических структурных составляющих и связанных с ними энергетических возбуждений по ряду соображений: исследование устойчивых топологических структур; изучение закономерностей энергетических возбуждений; формирования флуктуаций; взаимодействие энергетических флуктуаций с топологическими структурами и др.

Взаимосвязь топологических структур и энергетических параметров может оцениваться с использованием инструментария квантовой механики в виде соотношения [12]

$$W_n = \frac{\pi \cdot n \cdot \left( \sqrt{\frac{E_n}{U_1}} + \sqrt{\frac{E_n}{U_2}} \right)}{\sqrt{\frac{2 \cdot m \cdot E_1}{h^2}}}, \quad (1)$$

где  $W_n$ —размер ассоциаций;  $E_1$ —энергия на основном уровне;  $U_{1,2}$ —потенциальная энергия барьеров;  $E_n$ —энергия на  $n$  основном уровне;  $h$ —постоянная Планка;  $m$ —масса электрона;  $n=1,2, \dots$  - нумерует разрешенные состояния.

Исходя из расчетов по соотношению (1) можно оценить размерный спектр ассоциаций с одинаковой (или фрактальной) величиной связанных состояний  $E_1$ , лежащих в диапазоне теплового поля ( $kT \sim E_T \sim 10-20$  мэВ) водной системы. В первом приближении размер таких ассоциаций составляет  $W_y \sim 10-20$  нм. Они имеют несколько устойчивых энергетических уровней и их поведение в сравнении с более крупными объединениями будет несколько различаться. При возбуждении за счет тепловых флуктуаций будет возникать устойчивое энергетическое состояние с вполне определенным временем жизни, по окончании которого возможна реализация энергии возбуждения по нескольким каналам: - излучение и переход в основное состояние; -резонансная передача энергии в соседние ассоциации с малой энергией связанного состояния, но большим временем жизни возбужденного состояния (большой размер ассоциации).

В таких случаях время жизни ассоциации увеличится на несколько порядков ( $\tau \geq 10^{-5}$  с), но постоянное ее существование может рассматриваться как многократное повторение указанных циклов с распадом, в конечном итоге, на свободные молекулы. По сути, так реализуется защита структуры закономерно построенных (неслучайных) ассоциаций от внешнего воздействия. Достаточно высокая вероятность существования ассоциаций (постоянное существование) реализуется при энергиях связанных состояний  $E_1$  в несколько раз больших теплового фона  $E_T$  и энергий флуктуаций  $E_\Phi$  ( $E_T \ll E_\Phi < E_1 > 100$  мэВ). Такую ситуацию можно представить лишь в окрестности фазового перехода (лед-жидкость), последующий нагрев приводит, по-видимому, к распаду и таких ассоциаций.

Таким образом, вдали от точки фазового перехода, а также в отсутствие факторов, способствующих формированию ассоциаций с высокими значениями связанного состояния ( $E_1 > 100-150$  мэВ), время жизни структурного состояния определяется энергией свободных молекул ( $E_{своб} > 20$  мэВ) и энергией связи в случайных ассоциациях ( $E_1 < 20$  мэВ).

*Реальная вода.* Реальная водная среда содержит обычно целый набор примесей. Эти примеси сохраняются в определенных концентрациях и после многоступенчатой очистки. Примесь в среде может быть в виде ионов элементов или соединений, а также в виде инертных частиц размером менее 0,5 мкм (500 нм). В общем случае к примесям можно отнести довольно широкий спектр объектов, различающихся составом, структурой и свойствами, и образующих растворы и суспензии. Специально вводимые наноразмерные объекты следует,

по-видимому, отличать от случайных и считать их **наноконпонентами системы**.

Известно взаимодействие случайных примесей и наноконпонентов с формированием нескольких различным образом поляризованных слоев из морфологических единиц среды [35, 36]. Существование в реальном времени и происхождение этих слоев связано с тем, что компенсация заряда примеси (наноконпонента) осуществляется дипольными молекулами, которые поляризуются соответствующим образом в электрическом поле примеси, создавая тем самым определенный заряд на своей внешней границе и вызывая противоположную поляризацию молекул в следующем слое.

Схематически (рисунок 1) такую ситуацию для диспергированного кремния можно представить в виде цепочки (1, 3, 5 и т.д.) квантовых ям (КЯ) в направлении от наноконпонента или примеси, разделенных высоким барьером 2 {как состояние хемосорбции –  $\text{Si}-(\text{OH})_2$ } и барьером 4 (как барьер между противоположно поляризованными областями) [12,13].

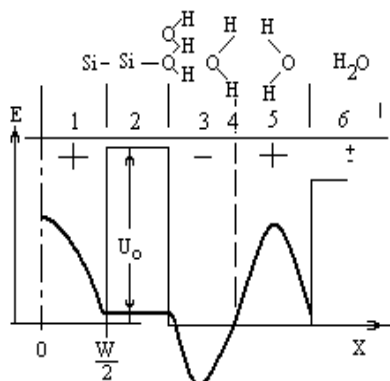


Рисунок 1. Энергетические соотношения в окрестности примеси (кремний) в водной среде (основное состояние).

развитостью поверхности введенных наноконпонентов и, в первом приближении, пропорционален их концентрации. Следует предполагать, что при небольших концентрациях примесей или наноконпонентов влияние их на свойства воды будут малозначительны. Вместе с тем, в некоторых случаях чрезвычайно малые добавки элементов или конпонентов существенно меняют определенные свойства системы - “эффект малых доз” - [14,15]. Это позволяет предполагать другие пути формирования свойств системы, например, с участием малых добавок и динамических процессов на их поверхности, а также в объеме рассматриваемой среды (воды).

Поведению наноструктурных конпонентов в условиях динамических процессов в воде, безусловно, уделяется внимание [33, 34], но не в той степени, которая необходима для их понимания.

Анализ известных материалов показывает ряд возможных вариантов и механизмов взаимодействия наноконпонент-вода. Наиболее важными являются вопросы взаимодействия на поверхности и распространение структуры приповерхностного слоя на весь объем воды.

В одном из вариантов гипотез воду можно представить как достаточно сложную систему взаимодействующих квантовых ям (рисунок 2). В основе такой системы предполагается постоянно существующие ассоциации, возникшие под воздействием наноконпонентов: ассоциации, рассматриваемые как случайные.

Предположительно введенные углеродные наноконпоненты размером  $W$  определяют в водной среде потенциальный рельеф  $U_0$ , который возникает из-за необходимости (и как результат) компенсации поверхностного потенциала примеси диполями среды (воды).

В этом случае область 1 характеризует энергетические параметры нанообъекта, основное состояние которого соответствует  $E_1 \sim E_n$ , а устойчивые возбужденные состояния  $E_n \div E_k$  являются результатом размерного квантования энергии в квантовой яме, образованной высоким барьером (область 2), и закономерно продолжают фрактальный ряд устойчивых состояний нанообъекта. Области 3, 4, 5, 6... $k$  относятся к поляризованной примесью среде, имеют чередующийся знак с уменьшающейся глубиной и увеличивающейся шириной по мере удаления от области 2.

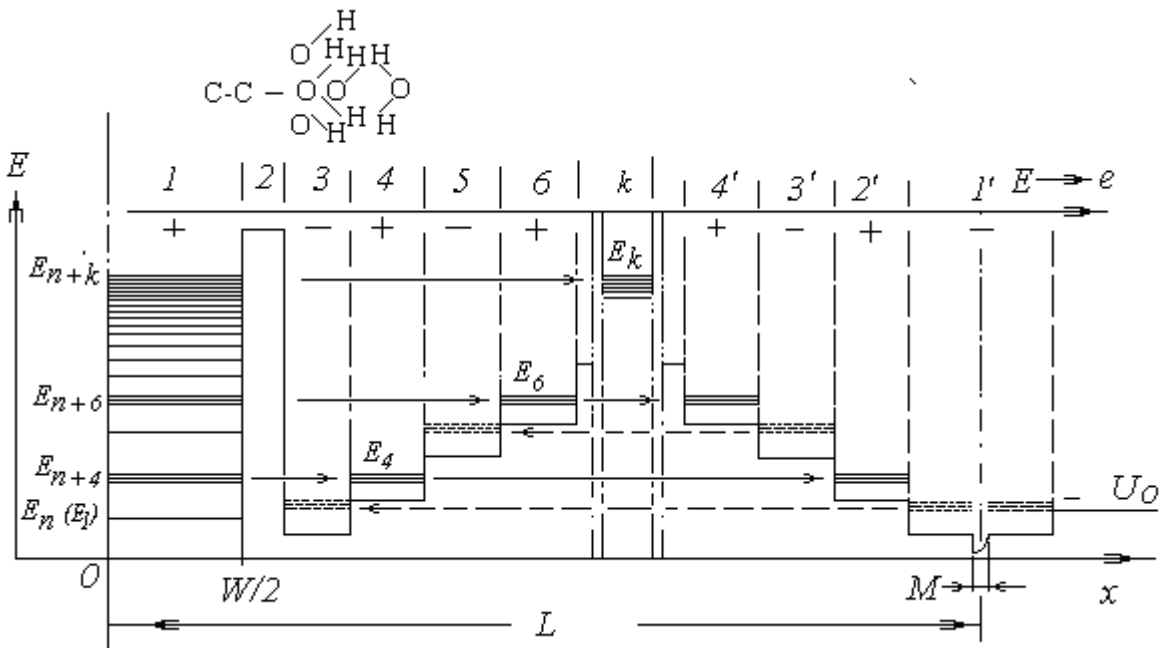


Рисунок 2. Модель структурно-энергетического состояния водной наносuspension с углеродными нанообъектами

Для каждой из областей барьерами служат соседние, противоположно поляризованные области. В качестве барьеров могут рассматриваться также случайные молекулярные ассоциации. Следует иметь в виду то, что каждому из устойчивых состояний примеси можно представить в среде квантовую область с устойчивыми энергетическими уровнями, лежащими в диапазоне этой разницы энергий соответствующих уровней примеси. Так, для области 4 устойчивые энергетические уровни лежат в диапазоне  $\Delta E_{(n,n+4)} \sim (E_{n+4} - E_n) = E_4$ , для области 6 -  $\Delta E_{(n+6)(n+7)} \sim (E_{n+7} - E_{n+6}) = E_6$  и т.д. Таким образом, набор устойчивых возбужденных состояний указанных квантовых ям в среде отражает диапазон устойчивых возбужденных энергетических состояний примеси, относящийся к диапазо-



ну разности энергий ( $E_k - E_n$ ). Следствием высказанных предположений является гипотетическая возможность определения этого набора устойчивых уровней теми или иными методами, что позволит идентифицировать нанообъект подобно тому, как это осуществляется спектральным анализом. В большинстве случаев спектральный анализ затруднен из-за малых энергетических расстояний между устойчивыми уровнями и невозможностью инструментального их определения.

Кроме показанных образований (связанных с примесью) в среде должны и сохраняются (квази-) псевдокомпоненты  $M$  (рисунок 2), возникшие под воздействием примеси в процессе какой-либо динамизации среды и имеющие в качестве центра деформированные молекулы с более высокой пространственной концентрацией водорода, несущие положительный заряд. Поскольку возникновение этих псевдокомпонентов связано с твердофазной составляющей у поверхности нанокомпонента, то для них следует предполагать более высокий уровень связанного состояния ( $E_1 > 100-150$  мэВ), и существенно большее время жизни устойчивых возбужденных состояний (при их наличии).

Спектр компонентов, закономерных и случайных ассоциаций среды, рассматриваемый во временных диапазонах их устойчивого состояния (время жизни) и учитываемый при описании эволюции рассматриваемой среды представляется основной компонентой нового подхода, условно названной *(С)структурное состояние*.

## **2.2 Энергетические потоки в структурных состояниях**

Описанное выше состояние представляет собой упрощенную схему, необходимую для лучшего восприятия излагаемых идей.

Предложенная выше конструкция (рисунок 2) может предположительно обладать рядом свойств, к основным из которых следует отнести *закономерное (согласованное) перемещение энергии возбуждения по изоэнергетическим возбужденным состояниям, частотную трансформацию энергии возбуждения по топологически близким объемам (яма в яме), а также создание условий для излучательных процессов.*

Таким образом, речь идет о том, что в подобной закономерно построенной системе возможно согласованное перемещение энергии возбуждения в виде внутренних потоков с движением по топологическим (циркуляция, выравнивающая энергию системы по объему) и энергетическим (частотная трансформация) направлениям.

Аналогичным представляется взаимодействие с окружающими рассматриваемую систему другими системами.

Эта сторона состояния и взаимодействия систем может быть выделена в отдельную категорию и условно названа как *(П)отоки энергетические*.

## **2.3 Резонансные взаимодействия в энергетических потоках**

В реальности продолжительное существование представленной рисунком 2 конструкции маловероятно, поскольку без закономерной (селективной) энергетической поддержки размывается тепловыми колебаниями до 2-3 поляризованных нанокомпонентом слоев. По свойствам в макрообъемах такая вода вряд ли будет отличаться. В *восстановлении* представленной конструкции решающую роль играют внутренние и внешние потоки, резонансно взаимодействующие

щие с остаточными устойчивыми наноконпонентами, квазиконпонентами и случайными ассоциациями, что проще рассмотреть на конкретном примере.

*Восстановительные процессы.* Внешнее воздействие на остаточное состояние может быть в простейшем случае представлено когерентным потоком (лазерный луч) с энергией  $E_{ВН}$ , превышающей связанное состояние (запрещенная зона)  $E_n$  для собственного полупроводникового наноконпонента (рисунок 2) на величину энергии в диапазоне размерного квантования ( $E_n \div E_k$ ), например,  $E_{ВН} = (E_n + E_{n+1})$ . Постоянно поддерживаемое возбуждение будет приводить к периодическому снятию возбуждения  $E_{n+1}$  из-за квантового характера структуры нанообъекта (возбуждение, время жизни и снятие возбуждения). Снятие возбуждения возможно столкновительными, излучательными и резонансными процессами.

Предположительно более вероятен третий вариант, известный как резонансное (туннельное) прохождение носителей в неоднородных (квантовых) средах, что показано в оригинальных работах [16] проанализировано в обзорах [17, 18] и описано в учебной литературе [19].

В классическом представлении взаимодействие внешнего электромагнитного потока с рассматриваемой средой (без учета закономерно созданных структурных состояний) описывается законом Бугера-Ламберта-Бэра [20], представляемого в виде соотношения

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\alpha x}, \quad (2)$$

где  $x$ —путь,  $I_0$ —интенсивность электромагнитного потока на входе в среду при  $x=0$ ,  $\alpha$ —коэффициент поглощения (энергия  $dI/I$ , поглощаемая на единицу длины).

В случае квантового подхода система с приведенной (рисунок 2) конструкцией структурного состояния (спектр квантовых ям) создает распределение населенности  $N(E)$  в квантовых ямах, которое существенно отличается от больцмановского [21], существующего при тепловом равновесии. При достигаемой инверсной населенности и спектральной плотности энергии  $\rho(\nu)$  скорость индуцированного выделения энергии  $N_{k+1}B_{k+1,k}\rho(\nu)$  на переходе  $E_{k+1} \rightarrow E_k$  превышает скорость поглощения фотонов  $N_k B_{k,k+1}\rho(\nu)$ . Электромагнитная волна (лазерный луч) в этом случае меньше рассеивается. Потенциальные ямы в предложенном построении выполняют функцию создания селективной обратной связи для выделенной энергии. Выше некоторого порога эта обратная связь превращает усилитель в генератор [22,23].

Таким образом, если монохроматическая электромагнитная волна частоты  $V$  проходит в направлении  $x$  через молекулярную среду с энергетическими уровнями  $E_{k+1}$  и  $E_k$  и  $(E_{k+1} - E_k)/h = V$ , то, согласно (2),

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha(x)} \quad (3)$$

где зависящий от частоты коэффициент поглощения

$$\alpha(V) = N_k - g_k / g_{k+1} N_{k+1} \sigma(V). \quad (4)$$

определяется сечением  $\sigma(V)$  перехода ( $E_{k+1} - E_k$ ) и плотностями населенностей  $N_k, N_{k+1}$  на энергетических уровнях  $E_k, E_{k+1}$  со статистическими весами  $g_k, g_{k+1}$ . Анализ (4) показывает, что при  $N_{k+1} > (g_{k+1}/g_k)N_k$  коэффициент поглощения  $\alpha(V)$

на рассматриваемой частоте становится отрицательным, и падающая волна вместо ослабления усиливается.

При определенном структурном состоянии водной среды, отражающем спектр возбужденных состояний наноконпонента в виде набора ассоциаций (рисунок 2), прохождение многочастотного внешнего когерентного электромагнитного потока со спектром наноконпонента будет сопровождаться усилением по всем спектральным частотам этого потока.

Безусловно, рассмотренные резонансные явления должны учитываться при описании приводимых систем, а в данном случае рассматриваются одной из основных составляющих предлагаемого нового подхода. Условно эта составляющая описания водной системы обозначена как *(Р)резонансные взаимодействия*.

### **3 СПР: постановка задач, реализация, перспективы**

**(С- структурные состояния, П – потоки энергетические, Р – резонансные взаимодействия)**

Многочисленные исследования воды и водных сред вскрывают все увеличивающееся многообразие структурных состояний и сложность протекающих в этих системах физических процессов. С этой точки зрения упрощение ситуации путем разделения сложного физического явления на более простые составляющие представляется *целесообразным*. Однако в данном случае, как это уже отмечалось, предполагается именно разграничение разнородных по своей сущности составляющих.

#### **3.1 Постановка задач.**

*Эффективность (полезность)* предлагаемого СПР разграничения усматривается в первую очередь в возможности *новой постановки исследовательских задач*.

При исследовании и описании системы высокой сложности в соответствии с конечной задачей – например, достижения системой определенного структурного состояния или обнаружение в ней каких-либо компонентов- аналитически выделяются более простые подсистемы с оценкой иерархии сложности и с последовательным экспериментальным исследованием от простого к сложному при использовании в каждом случае подходов СПР.

Исследование более сложной подсистемы, и далее всей системы, производится после соответствующего создания в них стабильного (стационарного) структурного состояния. В качестве внешнего стабилизирующего и информационного потока используется созданный на базе простой подсистемы и сертифицированный тест-объект (имеется в виду реальный электромагнитный поток). Результат исследования более сложной системы с помощью тест-объекта фиксируется в реальном времени в виде более интенсивного выходного потока (в сравнении с входящим тест-объектом) без разрешения составляющих мод (частотный спектр потока в этом случае сохраняется, меняется только интенсивность). Степень превышения интенсивности выходного потока над входным отражает не качество прохождения потока (степень рассеяния), а количественную сторону структурного соответствия тест-объекту.

Это является достаточным основанием считать идентичными структурное состояние исследуемой системы и использованного тест-объекта, поскольку ин-

тенсивность в этом случае отражает ряд промежуточных резонансных прохождений. При нарушении одного из резонансных процессов в какой-либо последовательности подсистем выходной параметр претерпевает кардинальное изменение в противоположном направлении (интенсивность выходного потока становится меньше входного из-за процессов рассеяния вместо резонансного прохождения). Вероятность резонансного прохождения тест-объекта с искаженными спектральными характеристиками (или неискаженного через искаженное, несоответствующее структурному состоянию пространство) через несколько резонансных рубежей в данном случае является величиной бесконечно малой, что определяет высокие метрологические характеристики описанных экспериментальных подходов.

Важнейшим фактором успешности проведения исследований с учетом СПР является правильность выбора подсистем в исследуемой системе, внешнего (эталонного) потока к каждой подсистеме, умение воспроизведения каждого из этих эталонов, оценки их качества.

Создание такого электромагнитного тест-объекта безусловно требует достаточно сложных дополнительных всесторонних исследований, включающих создание топологического (материального) объекта, условий создания его возбужденных состояний, создание собственно самого тест-объекта в виде электромагнитного или другого потока от возбужденного тестового материального объекта (материальный объект может отличаться по составу и структуре от выбранной простой подсистемы). Кроме того, должны решаться вопросы воспроизводимости, хранения, метрологии и др.

### **3.2 Реализация СПР.**

Исследование различных сторон предложенных подходов СПР показано в ряде работ [24, 25] и обобщено [12]. Проведены аналитические исследования, созданы модели, описывающие состояния наноконпонентов, примесей, структурных ассоциаций в водной среде.

В работе [24] описана возможность использования подходов СПР для исследования водных сред с различной концентрацией твердофазных компонентов с использованием внешних электромагнитных воздействий для обнаружения и идентификации наноконпонентов (медь).

В качестве реализации первой составляющей СПР подходов (структурные состояния) приведена методика создания устойчивого структурного состояния воды в виде системы квантовых ям (кластеров) путем многократной последовательной динамизации и разведения суспензии с наноконпонентом меди до концентрации  $10^{-20}\%$ .

Реализация второй составляющей СПР подходов (потоки энергетические) осуществлялась воздействием (пропусканием через объем) тест-объекта. Использовался когерентный поток, сформированный в квантовом генераторе на парах меди и дополнительно изменяемый подвижной дифракционной решеткой.

Вместе с тем, тест-объект (реальный электромагнитный поток со спектром меди) обеспечивает реализацию третьей СПР составляющей (резонансные взаимодействия).

На основе приведенных исследований предложен метод обнаружения и идентификации нанобъектов (медь) по структурным изменениям среды [26]

С учетом СПР подходов исследовалась проводимость водной среды с наноструктурными объектами в широком диапазоне их концентрации [27].

Показана возможность резонансных энергетических взаимодействий с аномальным увеличением проводимости в цепи электрохимической ячейки при ряде значений концентраций и предложен способ контроля наноразмерных объектов в водной среде резонансным кондуктометрическим методом [28].

### **3.3 Перспективы**

Общая методологическая последовательность исследований с учетом СПР подходов, включающая описанные выше примеры реализации, может использоваться при решении многих других задач.

Так, с учетом СПР могут решаться задачи стабилизации структурных состояний водных систем, идентифицироваться примеси, наноконпоненты, контролироваться по различным параметрам протекающие в водных системах различного рода процессы.

Вместе с тем, обозначенные СПР подходы не ограничиваются использованием их для воды и водных сред (систем). Декларируемые принципы могут быть распространены на различные фазовые состояния, сложные многофазные системы, к которым можно отнести множество процессов в металлургии, теплоэнергетике и др. областях.

В данной работе показаны лишь некоторые из подобных применений. Можно сослаться на эффективность применения подходов СПР при описании и управлении процессами синтеза наноструктурных объектов различного состава в низкотемпературной плазме [29], при разработке конкретных технологических процессов, таких как синтез наноматериалов и подготовка смазочных масел [30, 31], а также при создании основной составляющей диагностических систем (тест-систем) – тест-объектов [32]. С учетом СПР разграничений в работе [32] показана возможность селективного выделения энергетического спектра, возникающего в электрических цепях при возбуждении наноструктурных элементов (компонентов) или топологических состояний.

### **Выводы**

В предлагаемой вниманию статье обозначены новые подходы в области исследований наиболее сложных объектов – воды и водных систем с наноструктурными компонентами, включающие неразрывно связанные структурные состояния, энергетические потоки и резонансные взаимодействия (СПР).

Показано, что СПР разграничение сложных быстропротекающих процессов на уровне наномасштабных морфологических единиц рассматриваемой среды дает возможность акцентировать внимание на их наиболее существенных для поставленной задачи сторонах свойств. Кроме того, упрощаются исследования в этой малодоступной области за счет исследования более простых составляющих (подсистем) исследуемой системы, создания на их основе неизменных и постоянно наращиваемых баз данных в виде тест-объектов.

Использование при исследовании воды контролируемых тестирующих энергетических потоков, как информационных составляющих подсистем, позволит управлять процессами самоорганизации различных структурных состояний, останавливая их на той или иной фазе -или полностью исключая-, направлено изменяя тем самым свойства системы в широких пределах. Это и будет по-

звolyать использовать доступные методики для изучения процессов, пока что недоступных для изучения в современной постановке задач.

При соответствующей проработке СПР подходов станут доступными методы управления структурной динамикой наноструктурных состояний систем и прогнозирование эволюции сложных систем.

#### Список литературы

- 1 Горбатый Ю.Е. и др. // Природа, 1997. №8.-С.78-89
- 2 Hydration processes in biological and macromolecular systems // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1996. Vol. 103, 380 p.
- 3 Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения послед. лет /Ю.М.Кессле, В.Е.Петренко и др//Отв.ред.А.М.Кутепов.-М.: Наука, 2003.- 405 с.
- 4 Хакен Г. Синергетика. М.: Мир. 1980.- 400 с.
- 5 Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры устойчивости и флуктуаций: Пер.а англ. М.: Мир, 1973.- 280 с.;
- 6 Гладышев Г.П. Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. М.: Наука, 1988.- 287 с.;
- 7 Востерхофф Х., Ван Дам К. Термодинамика и регуляция превращений свободной энергии в биосистемах. М.: Мир, 1992.- 686 с.;
- 8 Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов. М.: Мир, 1990.-608 с.
- 9 Слесарев В.А. Химия: основы химии живого. СПб.: Химиздат, 2000;
- 10 Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды.- М.: Изд-во МГУ, 1998
- 11 Антонченко, В.А. Основы физики воды/В.А.Антонченко, А.С.Давыдов, В.В.Ильин//Киев: Наук. Думка, 1991;
- 12 Шелохвостов, В.П. Методы и средства контроля параметров конденсированных сред, содержащих нанообъекты/ В.П.Шелохвостов, В.Н.Чернышов// Вестник ТГТУ.- 2007.- Т.13.- №3.- препринт №21.- 58 с.
- 13 Основы нанoeлектроники: Учеб. Пособие / В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный, В.А. Гридчин // Новосибирск: изд-во НГТУ, 2000.-332с.
- 14 Davenas E., Beauvais F., Amara J., Oberbaum M., Robinzon B., Miadonna A., Tedeschi A., Pomeranz B., Forner P., Belon P., Sainte-Laudy J., Poitevin B., Benveniste J. Human basophil degranulation triggered by very delute antiserum against IgE//Nature, 1988. V. 333, 30 June 1988.- P. 816-818
- 15 Бурлакова Е.Б. Эффект сверхмалых доз//Вестник РАН.-'94.Т.64. №5
- 16 Sollner T. C.L.G., Goodhue W.D., Tannenwald P.E. et al. Appl. Phys. Lett. **43**, 588, 1983; Shewwchuk T.J., Chapin P.C., Coleman P.D. et al. Appl. Phys. Lett. **46**, 508, 1985.
- 17 Тагер А.С. Электронная техника. Сер.1. Электроника СВЧ. Вып.9(403), 21, 1987.
- 18 Тагер А.С. Электронная техника. Сер.1. Электроника СВЧ. Вып.9 (406), 17, 1988.
- 19 Димиховский, В.Я.Физика квантовых низкоразмерных структур/В.Я.Димиховский, Г.А.Вугальтер//М.: Логос, 2000.-248 с.
- 20 Фриш, С.Э. Техника спектроскопии // Изд-во ЛГУ, 1936

- 21 Brugel, W. Physik and Technik der Ultrarotstrahlung // Hannover, 1951
- 22 Бирнбаум, Дж. Оптические квантовые генераторы // Пер. с англ. М., «Советское радио», 1967
- 23 Квантовая электроника / Э.Г.Пестов, Г.М.Лапшин //М.,Воениздат,1972.
- 24 Шелохвостов, В.П. Методология создания средств контроля параметров технологических сред с наноразмерными объектами/ В.П.Шелохвостов, В.Н.Чернышов//Липецк: Вести высших учебных заведений Черноземья, №1.-2006.-с.66-73.
- 25 Шелохвостов, В.П. Структура и свойства растворов высокого разбавления/ В.П.Шелохвостов, М.В.Макарчук, Д.А.Шеришорин, В.Н.Чернышов// Тамбов: Вестник ТГУ, Т.8, вып.4.-2003.- с.698-702
- 26 Способ обнаружения и идентификации химических и биологических объектов в растворах высокого разбавления по структурным изменениям среды / В.П.Шелохвостов и др. // Патент РФ №2292035, G01N 21/00/2004
- 27 Шелохвостов, В.П. Неразрушающий контроль наноразмерных объектов резонансным кондуктометрическим методом/ В.П.Шелохвостов и др. // Москва. Контроль. Диагностика.№3(117).-2008.- С.36-45
- 28 Макарчук, М.В. Способ обнаружения и определения концентрации нанообъектов в сложных растворах/М.В.Макарчук, В.П.Шелохвостов, В.Н.Чернышов, Д.В.Образцов// Патент РФ №2327149, G01N 27/06/- 2008
- 29 Образцов, Д.В. Синтез оксид-марганцевых нанообъектов в низкотемпературной плазме/Д.В. Образцов, Р.В.Шелохвостов и др.//Тамбов: Вопросы современной науки и практики.-№2(8), 2008.- С.187-192
- 30 Шелохвостов, В.П. Исследование процессов синтеза наноматериалов и их диспергирования в смазочных маслах/В.П.Шелохвостов, С.Н.Баршутин, Р.В.Шелохвостов и др. // Москва: Технология металлов, №1, 2008.- С.25-28
- 31 Остриков, В.В. Повышение эффективности использования смазочных материалов в узлах и агрегатах сельскохозяйственной техники (анализ, теория, исследования и практика)/В.В.Остриков, В.П.Шелохвостов, А.Ю. Корнев и др. //научное издание. - Воронеж: «Истоки», 2008. 160с.
- 32 Закурко, А.В. Разработка метода контроля и идентификации наноразмерных объектов по их энергетическим спектрам / А.В. Закурко, В.Н. Чернышов, В.П. Шелохвостов // Вестн. Тамб. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. Т.12, вып. 5. Тамбов, 2007. С.595, 596.
- 33 Морозов, А.А. Технология гомеопатического потенцирования и проблема биологических эффектов малых доз химических веществ/ А.А.Морозов //Химическая технология, 2001г., №2, С.45-47.
- 34 Бурлакова, Е.Б. Особенности действия сверхмалых доз биологических активных веществ и физических факторов низкой интенсивности // Российский химический журнал, 1999, т. XLIII, №5, с3-11.
- 35 Петрянов-Соколов И.В. Коллоидная химия и научно-технический прогресс. М., 1988.
36. Фролов Д.Г. Курс коллоидной химии. М., 1989

## **ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕКОРАТИВНО-ЗАЩИТНЫХ ПЛИТ ПОКРЫТИЯ**

*Ерофеев А.В. аспирант, Ярцев В.П.*

*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов,  
[AV.Erofeev@yandex.ru](mailto:AV.Erofeev@yandex.ru)*

Декоративно-защитные плиты покрытия представляют собой композитный материал слоистого вида, получаемый путем нанесения декоративного слоя на подложку (основу) и последующего его закрепления связующим. В качестве подложки рассмотрены несколько видов плит: ЦСП, ДСП, ДВП, фанера. Каждая из этих плит представляет собой широко распространенный строительный композитный материал, имеющий свои эксплуатационные свойства, область применения, достоинства и недостатки.

В качестве связующего рассмотрена полиэфирная смола, которая относится к разряду термореактивных смол. Применение смол данной группы обуславливается тем, что их отверждение происходит за счет химической реакции и впоследствии их нельзя вернуть в жидкое состояние путем теплового воздействия. Полиэфирная смола является наиболее конкурентно способной с точки зрения цена-качество, в том числе экологичность, по отношению к другим термореактивным смолам.

Декоративный слой выполнен из керамзитовой крошки, опилок, песка.

Технология изготовления декоративно-защитных плит покрытия состоит из четырех основных этапов:

- подготовка основы;
- подготовка связующего;
- нанесение связующего на основу в течение времени жизнеспособности смолы;
- нанесение декоративного слоя на связующие в течение времени желатинизации смолы.

На первом этапе производства из выбранной основы выпиливаются плиты необходимых размеров с последующей очисткой поверхности от пыли, масляных пятен и т.п.

Чтобы полиэфирная смола полностью полимеризовалась ("доварилась"), требуются еще два дополнительных компонента. Первый называется акселератором (активатором), а второй катализатором (отвердителем).

Оба компонента выступают в паре и способствуют ускоренному отверждению смолы. Фактически катализатор выступает тем источником внутреннего теплообразования, за счет которого и происходит отверждение, а акселератор делает этот процесс возможным при естественной температуре без применения внешних источников тепла. В результате процесса полимеризации не образуется никаких побочных продуктов. Именно соотношение этих



двух ингредиентов определяет ход отверждения и время, необходимое для превращения смолы в твердое состояние.

Катализаторы и акселераторы являются веществами, которые работают только в определенных комбинациях. Стандартным акселератором является вещество, именуемое на техническом языке нафтенатом кобальта (жидкость пурпурного цвета), а в качестве катализатора обычно выступает пероксид метилэтилкетона.

Тепло, производимое этими двумя веществами, когда они смешиваются в смоле, является результатом быстрого окисления, его скорость зависит от количества и пропорций этих компонентов, окружающей температуры на рабочем месте и еще нескольких дополнительных факторов. Катализатор в своем чистом виде слишком взрывоопасен, поэтому он поставляется в виде смеси с инертным растворителем и перекисью водорода.

Для подготовки связующего на втором этапе выполняют следующие технологические операции:

- определение необходимого количества полиэфирной смолы;
- добавление к смоле нафтената кобальта (акселератор);
- перемешивание смолы с акселератором в течение двух минут;
- добавление к полученной смоле метилэтилкетона (катализатор);
- перемешивание полученной смолы с катализатором в течение 2 мин.

На третьем этапе подготовленное связующее наносится на основу в течение времени жизнеспособности смолы. Под временем жизнеспособности смолы понимается время, прошедшее с момента введения катализатора до желеобразного состояния или время, в течение которого смола может быть использована [1]. "Нормальная" жизнеспособность смолы может составлять 15-60 минут, но чаще рабочий диапазон лежит в промежутке 30-45 минут.

На последнем этапе производства декоративный слой наносится на связующее в течение времени желатинизации смолы. Время желатинизации соответствует времени в вашем распоряжении, в течение которого можно работать со смолой после ее нанесения на поверхность [1]. При распределении смолы по большой площади ее температура автоматически падает, именно поэтому время желатинизации смолы несколько превышает время жизнеспособности.

Оптимальный и максимальный расход декоративного слоя на единицу площади представлен в таблице 1.

Таблица 1

Оптимальный и максимальный расход декоративного слоя

Декоративный слой из:	Расход декоративного слоя, кг/м <sup>2</sup>	
	оптимальный	максимальный
керамзитовой крошки	2,952	3,675
опилок	0,2508	0,418
песка	0,276	0,69

На протяжении всего процесса изготовления декоративно-защитных плит покрытия необходимо следить за технологическими параметрами производства (температура, влажность и др.) К примеру, высокая влажность обычно тормозит отверждение, а низкая ускоряет. При хранении катализаторы теряют свои свойства, поэтому с несвежим катализатором для достижения того же времени желатинизации может потребоваться большее его количество. Смола отверждается быстрее, будучи в компактном объеме и медленнее, будучи распределенной, по большой поверхности в форме тонкого слоя. Другой способ продлить жизнеспособность - во время перерывов убирать смолу с введенным катализатором в холодильник, поставить емкость на лед или в ведро с холодной водой. Для примера можно сказать, что время желатинизации увеличивается на 6-10 минут с падением температуры на каждый градус Цельсия.

#### Список литературы

1. Почапский Н.Ф. Основы технологии пластмассовых строительных материалов и изделий: Учеб. для вузов. // Киев. Донецк: Вища шк., 1975. 191с.

## **ГРАНУЛИРОВАНИЕ ШИХТЫ КАК СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ ПОРИСТОСТИ В ПРОЦЕССЕ СВС СИНТЕЗА**

*Андрьянов Д.И. аспирант, Самборук А.Р.  
Самарский государственный технический университет,  
[andriyanov14dim@yandex.ru](mailto:andriyanov14dim@yandex.ru)*

Пористые материалы имеют широкую область применения в самых разных сферах: в технике, в медицине. Причем необходимо не только обеспечение достаточной пористости материала, но и возможность регулирования пористости получаемых материалов.

Гранулирование шихты позволяет получать пористые материалы с заданным значением пористости. Для этого был использован способ получения порошков тугоплавких соединений из гранулированной шихты.

При проведении эксперимента использовались порошки следующих марок: титан ПТС и ПТМ; бор аморфный коричневый.

Рецептура шихты состояла из двух частей:

1) Стехиометрическая смесь порошка титана марки ПТМ и коричневого бора в расчете на образование моноборида титана.

2) Избыток порошка титана марки ПТС в количестве 40%.

Стехиометрическую смесь моноборида титана готовили в шаровой мельнице. Экспериментальные составы экзотермических шихт с заданным расчетным содержанием моноборида титана и избытка титана приготавливали вручную в фарфоровой ступке.

Для гранулирования шихты использовался раствор нитроцеллюлозы в ацетоне. Гранулы готовились продавливанием смеси через сетку.

Формование заготовок осуществлялось односторонним прессованием в цилиндрической матрице  $d=23$  мм при удельном давлении прессования  $P_{уд} = 35$  МПа.

Синтезу подвергались заготовки полученные из обычной и гранулированной шихты. Реакция синтеза проводилась в оболочке из песка. Иницирование реакции осуществлялось электрической спиралью.

Высокая пористость при гранулировании достигается путем структурирования исходной смеси порошкообразных реагентов. В процессе синтеза растекание расплава ограничено размерами одной гранулы, так как искусственно была нарушена сплошность пористой среды. При этом капиллярные силы действуют только в пределах одной гранулы, поэтому высокая проницаемость исходной шихты сохраняется как в процессе горения, так и после окончания синтеза.

При получении тугоплавких соединений из гранулированной шихты исключаются недостатки, свойственные традиционной технологии: образование сплошного слоя расплава в процессе горения шихты и спекание конечного продукта, что отрицательно сказывается на пористости конечного продукта.

Морфология полученных образцов определялась на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы "Jeol" при увеличении 30 крат.

На рисунке 1 представлена микроструктура образца  $TiB+40\%Ti$  полученного из обычной и гранулированной шихты.

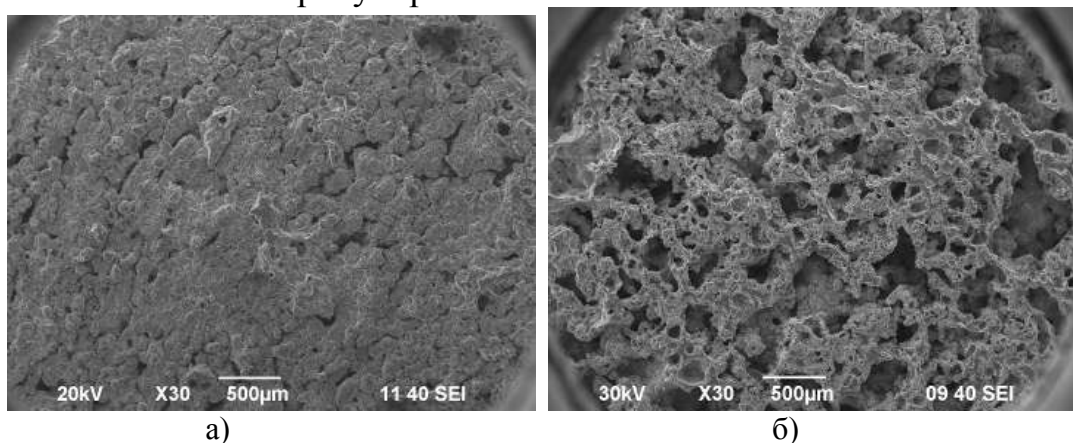


Рисунок 1. Микроструктура образца  $TiB+40\%Ti$  полученного из: а) обычной шихты, б) гранулированной шихты

Как видно из рисунка 1 гранулирование шихты  $TiB+40\%Ti$  позволило получить в процессе СВЧ синтеза образец обладающей высокопористой микроструктурой. При этом возможно регулирование конечной пористости образца за счет варьирования размера гранул и удельного давления прессования, что позволяет получать материалы с заданной пористостью.

Таким образом гранулирование шихты позволяет получать в результате синтеза пористые образцы, обладающие высокой пористостью с заданным размером пор.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРОШКОВ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА\*

*Агеев Е.В., доцент, Агеева Е.В. доцент  
Юго-Западный государственный университет, Курск  
ageeva-ev@yandex.ru*

Анализ исследовательских работ в области твердых сплавов показывает, что большинство из них связано с вопросом экономии вольфрама. Этот вопрос имеет весьма актуальное значение в связи с дефицитом, дороговизной и непрерывным расширением областей применения вольфрама. С экономией вольфрама тесно связаны мероприятия по сбору отходов твердых сплавов и их переработка [1].

Одним из наиболее перспективных методов переработки отходов твердых сплавов, отличающийся относительно невысокими энергетическими затратами и экологической чистотой процесса, является метод электроэрозионного диспергирования (ЭЭД). Процесс ЭЭД – это разрушение токопроводящего материала в результате локального воздействия кратковременных электрических разрядов [2].

Широкое использование метода ЭЭД для переработки вольфрамсодержащих твердых сплавов в порошковые материалы с целью их повторного использования сдерживается отсутствием в научно-технической литературе полноценных сведений о физико-технологических свойствах порошков.

Целью настоящей работы являлось исследование гранулометрического состава порошков карбида вольфрама, получаемых ЭЭД отходов вольфрамсодержащих твердых сплавов.

В качестве материала исследования выбран порошок карбида вольфрама, полученный методом электроэрозионного диспергирования из ВК8 (образец № 1) и Т15К6 (образец № 2).

Гранулометрический анализ образцов порошка карбида вольфрама (WC) проводили с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц «Analysette 22 NanoТес».

Лазерный анализатор размеров частиц «Analysette 22 NanoТес» определяет распределение по размерам частиц в суспензиях, эмульсиях и аэрозолях. В анализаторах, определяющих распределение частиц по размерам посредством лазерной дифракции, используется физический принцип рассеяния электромагнитных волн. Конструкция состоит из лазера, через измерительную ячейку направленного на детектор. При помощи диспергирующего устройства частицы подаются в измерительную ячейку и проходят сквозь лазерный луч. Свет, рассеянный пропорционально размеру частиц, посредством линзы фокусируется на детектор. По распределению рассеянного света при помощи комплексной математики рассчитывают распределение частиц по их размерам. В результате получают объемные доли, соответствующие эквивалентным диаметрам при лазерной дифракции. Благодаря встроенной ультразву-

ковой ванне, даже труднодиспергируемые пробы могут анализироваться без применения дополнительного оборудования.

Результаты исследования гранулометрического состава порошка карбида вольфрама представлены на рисунках 1 и 2.

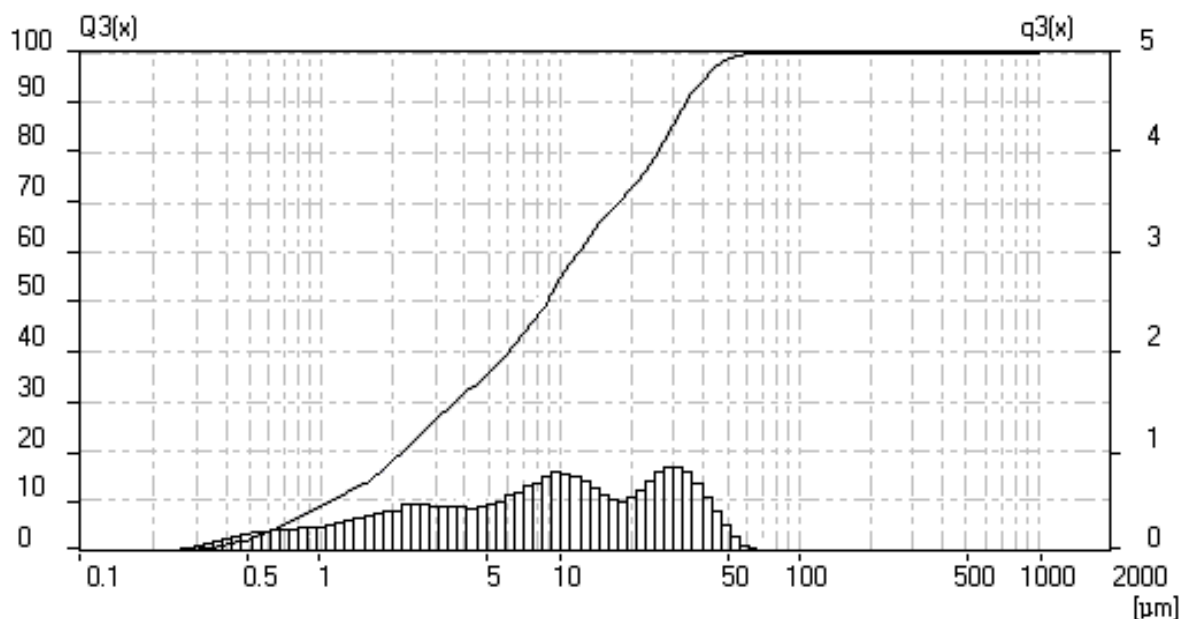


Рисунок 1. Распределение по размерам микрочастиц образца №1

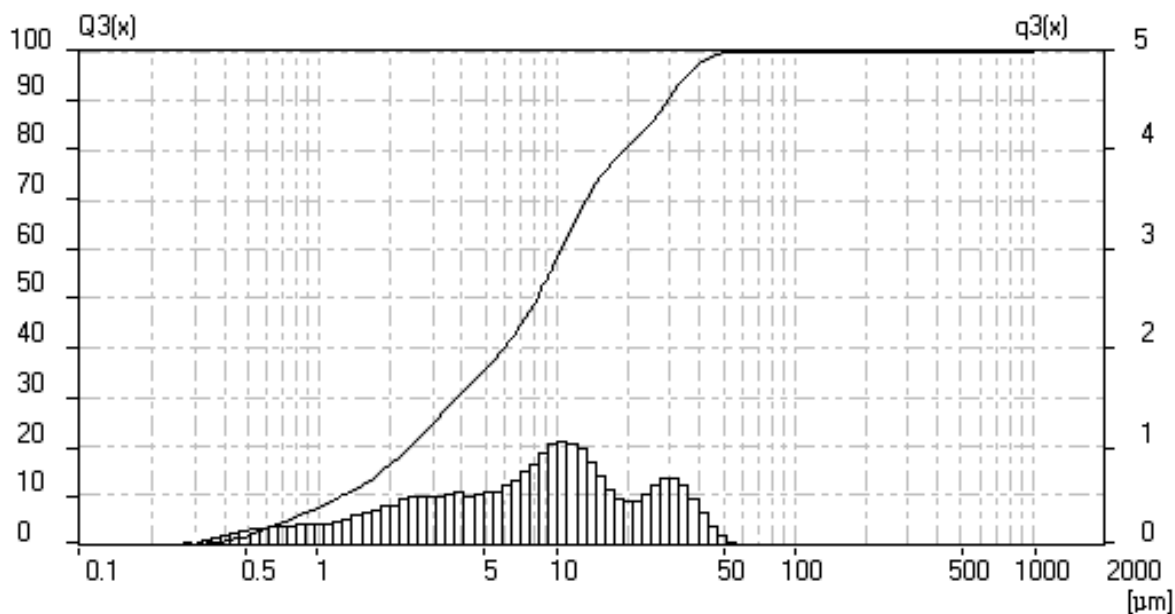


Рисунок 2. Распределение по размерам микрочастиц образца №2

Интегральная кривая и гистограмма: интегральная кривая в координатах  $Q_3(x)=f(\mu\text{m})$  (левая шкала) - каждая точка на кривой, сколько % образца имеет размер частиц меньше либо равно данному. Гистограмма в координатах  $q_3(x)=f(\mu\text{m})$  (правая шкала) - количество образца с данным размером частиц.

Экспериментально по образцу порошков №1 установлено, что средний размер частиц составляет 9,15 мкм, арифметическое значение – 9,15 мкм, удельная площадь поверхности – 20893,42 см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>.

Экспериментально по образцу порошков №2 установлено, что средний

размер частиц составляет 5,12 мкм, арифметическое значение – 5,118 мкм, удельная площадь поверхности – 30738,5 см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>.

Таким образом, проведенные исследования гранулометрического состава порошков карбида вольфрама, получаемых ЭЭД отходов вольфрамсодержащих твердых сплавов, позволили наметить перспективные технологические процессы для их использования с учетом требований, предъявляемых к дисперсности материалов.

#### Список литературы

1. Анциферов, В.Н. Порошковая металлургия и напыленные покрытия [Текст] / В.Н. Анциферов, Г.В. Бобров, Л.К. Дружинин. – М.: Металлургия, 1987. – 792 с.

2. Агеев, Е.В. Выбор метода получения порошковых материалов из отходов спеченных твердых сплавов [Текст] / Е.В. Агеев, Б.А. Семенихин // Известия Самарского научного центра РАН. – Самара: Изд-во Самарского науч. ц-ра РАН. – 2009. – Спец. вып.: Актуальные проблемы машиностроения. – С. 12–15.

*\*Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.*

## **ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ТОНКОДИСПЕРСНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ.**

*Макаров А.Ю. магистрант.*

*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов.*

Целью проекта является получение композиционных строительных материалов с повышенными прочностными характеристиками при экономии вяжущего.

В практике современного строительства наблюдается устойчивый рост применения материалов, основным вяжущим в которых является цемент. В общей структуре затрат на возведение зданий стоимость цемента составляет в среднем около 7,5 %. В связи с высокой энергоемкостью производства цемента актуальной является задача снижения ресурсопотребления и повышения качества строительных материалов и конструкций.

Одним из путей снижения клинкерной составляющей цементных смесей является использование добавок в виде минеральных дисперсных наполнителей. Введение в цементную смесь микронаполнителей, обладающих высокой поверхностной энергией, приводит к увеличению поверхности контактов цементных зерен с водой затворения, появлению дополнительных цен-

тров кристаллизации продуктов гидратации, заполнению существенной части свободного объема микроструктуры. Достижение таких положительных изменений структуры возможно при использовании в качестве минерального компонента высокодисперсного трепела (с удельной поверхностью до 2000 м<sup>2</sup>/кг), содержащего аморфный микрокремнезем.

Были проведены экспериментальные исследования прочностных характеристик композиционных строительных материалов- прочность на сжатие и изгиб. В качестве компонентов композиционных строительных материалов использовались: портландцемент М400 (ГОСТ 10178-85), измельченные отработанные формовочные смеси с Мк=1,88, искусственный трепельный песок, суперпластификатор С-3, вода.

Процесс изменения прочностных характеристик композиционного строительного материала на основе микрокремнезема протекает под действием различных факторов, характер влияния которых трудно поддается описанию. Характер изменения прочностных характеристик в зависимости от ряда факторов изучался экспериментально с использованием методов математического планирования.

На основе полученной математической модели были выявлены рецептуры композиционных строительных материалов с наибольшими прочностными характеристиками и наименьшим расходом цемента.

(микрокремнезем, %)	(В/Ц)	(заполнитель/ вяжущее)	супер- пластификатор, %	R <sub>сж</sub> , кгс/см <sup>2</sup>
10	0,56	6	0	54,5
10	0,6	5,1	0	65,74
10	0,4	3	3	103,75
7	0,4	3	3	102,3
8	0,6	3	2,7	70
10	0,6	3	2,4	70

В ходе исследований было выявлено, что при замене части вяжущего тонкодисперсным компонентом на 10%, прочность на сжатие композиционного материала увеличивается в среднем на 18 %, а прочность на изгиб увеличивается в среднем на 21%.

Учитывая полученные данные можно предположить, что полученный композиционный материал может найти широкое применение для производства сухих строительных смесей, высокопрочных строительных конструкции, облицовки водоочистных сооружений, промышленных напольных покрытий, антикоррозионных защитных покрытий.

# ОДИН ИЗ МЕТОДОВ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ФТОРОПЛАСТА - 4\*

*Иванов С.А., Баронин Г.С., Таров В.П.*

*Тамбовский государственный технический университет,  
НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии», Тамбов  
[profnoct@mail.tstu.ru](mailto:profnoct@mail.tstu.ru)*

В последние годы перспективным направлением в области улучшения физико-механических свойств заготовок из полимерных материалов является разработка различных методов твердофазной экструзии. Основная цель такого процесса – получение изделий с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств. Она достигается путем образования упорядоченной молекулярной структуры, обеспечивающей необходимый уровень физико-механических свойств. Такие исследования проводятся в НОЦ-019 ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии» [1].

Настоящая работа посвящена исследованиям структурны и физико – механических свойств политетрафторэтилена (ПТФЭ), обработанного одним из методов интенсивной пластической деформации (ИПД) - равноканальной многоугловой твердофазной экструзией (РКМУТФЭ) в сравнении с образцами, не прошедшими РКМУТФЭ.

Экспериментальная ячейка высокого давления для реализации РКМУТЭ полимеров представлена на рисунке 1а. При РКМУТФЭ цилиндрическая заготовка продавливается через деформирующий блок ячейки, состоящий из нескольких пар каналов одного диаметра, пересекающихся под заданными углами. Поэтому РКМУТФЭ не приводит к изменению геометрической формы исходной полимерной заготовки. На рисунке 1б представлена угловая схема каналов, используемых при реализации РКМУТФЭ [2].

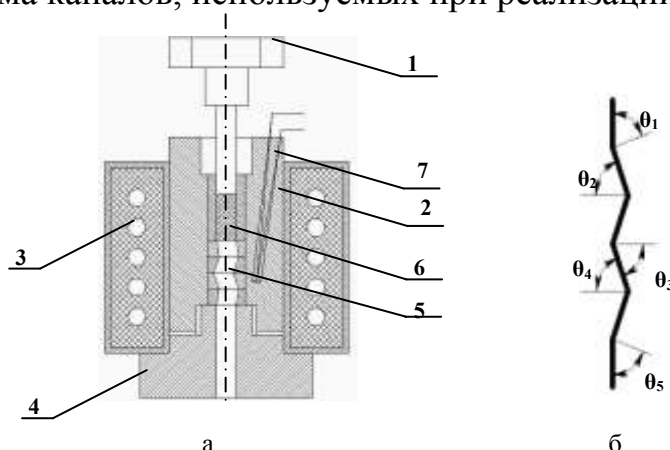


Рисунок 1. Схема экспериментальной ячейки (а) и угловых каналов (б) для реализации равноканальной многоугловой твердофазной экструзии: 1 - пуансон; 2 - ячейка; 3 - нагревательный элемент; 4 - основание; 5 - деформирующий блок; 6 - образец; 7-термопара.

Проходя через ячейку высокого давления образец претерпевает пятикратную деформацию, т. к. матрица имеет  $n=5$  углов деформирования  $\theta_1-\theta_5$



(рис. 1б). Входной и выходной углы канала  $\theta_1=\theta_5=160^\circ$ . Половинный угол пересечения сегментов канала  $\theta_2=\theta_3=\theta_4=70^\circ$  [2].

На представленном рисунке 2 приведены результаты испытаний образцов ПТФЭ в направлении поперечных срезающих напряжений. Испытаниям были подвергнуты образцы, прошедшие число циклов деформирования (проходов)  $N$ , равное 0, 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8. Максимальное увеличение прочности наблюдается для образцов, подвергнутых четырём циклам деформирования.

Для оценки релаксационных свойств образцов ПТФЭ, прошедших РКМУТФЭ, проводили дилатометрические исследования. На рисунке 3 представлены кривые усадки образцов до и после прохождения РКМУТФЭ в зависимости от числа циклов деформирования [1].

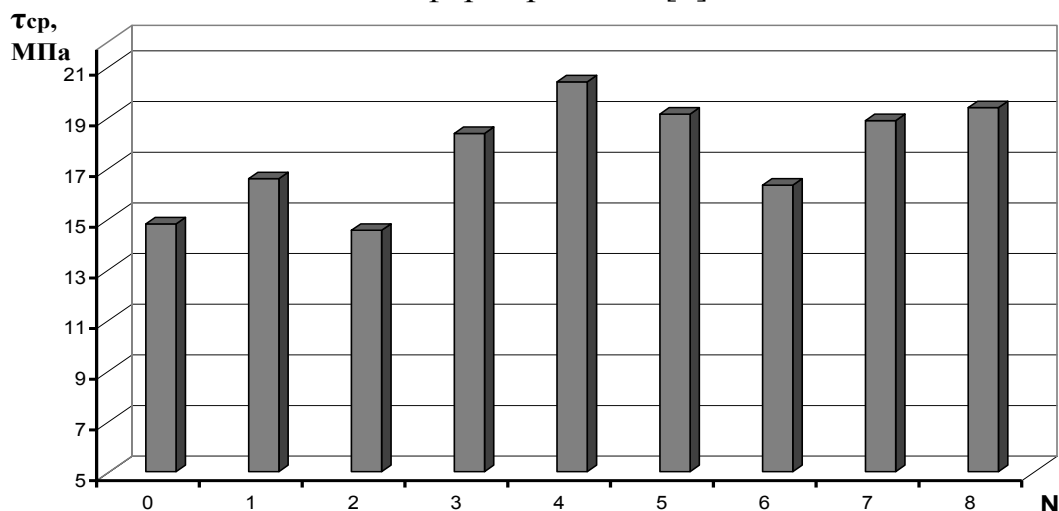


Рисунок 2. Диаграмма изменения прочности в условиях срезающих напряжений  $\tau_{ср}$  образцов ПТФЭ, полученных равноканальной многоугловой экструзией (РКМУЭ), от числа циклов деформирования ( $N$ ),  $T_{экс}=295$  К.

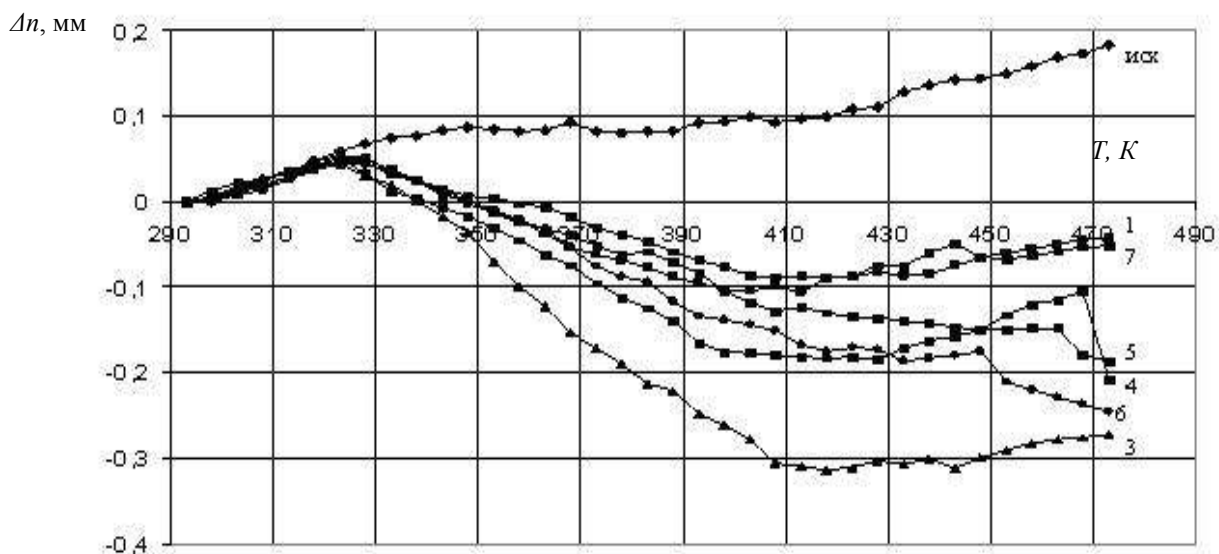


Рисунок 3. Дилатометрические кривые усадки ПТФЭ без обработки и после РКМУТФЭ. Обозначения: 0 – исходный образец (без обработки); 1 – 1 проход; 3 – 3 прохода; 4 – 4 прохода; 5 – 5 проходов; 6 – 6 проходов; 7 – 7 проходов.

В данной работе показано, что использование РКМУТФЭ для обработки полимеров существенно влияет на их структурные и физико-механические свойства.

В настоящее время пока еще отсутствуют необходимые научные данные, позволяющие судить о механизме деформации на микроуровне в режиме РКМУТФЭ, а также о характере эволюции структуры под действием рассмотренного способа твердофазной обработки материала. Тем не менее, приведенные результаты свидетельствуют о том, что РКМУТФЭ является эффективным методом обработки полимерных материалов приводящим к формированию структурного состояния, имеющего высокую анизотропию свойств, в частности, деформационно-прочностных характеристик, термического расширения, теплоемкости, водопоглощение и т.д. Эта анизотропия тесно связана с ориентацией цепей и перестройкой структуры в кристаллической и аморфной областях.

#### Список литературы

1. Переработка полимеров и композитов в твердой фазе: Учебное пособие/ Г.С. Баронин [и др.].-Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2009.-140 с.
2. Белошенко, В.А. Деформирующий блок для реализации сдвиговой пластической деформации / В.А. Белошенко, Э.А.Медведская, Н.И.Матросов и др. // Физика и техн. высок. давлений. – 2003. – 13, №1. – С. 121 – 126.

*\*Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. ГК №П702 от 20 мая 2010 г.*

## **ПРОПИТКА УГЛЕГРАФИТА СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ СВИНЦА**

*Доменти Е.А.*

*Волгоградский Государственный Технический Университет  
Научный руководитель: Гулевский В.А.*

Композиты занимают весьма перспективную нишу на рынке конструкционных материалов. Современная авиация, электроника, автомобилестроение и судостроение, ветряная энергетика и другие области промышленности остро нуждаются в деталях, которые были бы легче металла, но при этом прочнее пластмасс. Поэтому композиционные материалы в настоящее время весьма востребованы. Сочетание в одном материале важнейших физико-механических свойств, входящих в него веществ, даёт возможность получить невероятные показатели свойств, такие как износостойкость, жаростойкость, прочность и прочие свойства, которых не было ни в одном из компонентов в отдельности.

Композиционные материалы системы «углеграфитовый каркас - сплавы свинца» отличаются широкими возможностями использования. Они могут применяться в качестве вкладышей радиальных и упорных подшипников, пластин, управляющих втулок, поршневых колец, поршневых и радиальных уплотнений в различных приборах и механизмах.

Пористость графитового каркаса в зависимости от смеси заданного материала попадает в интервал от 8 до 25 %. Пористость делает материал проницаемым для жидкостей, а тем более для газов, что не позволяет его применять в виде уплотнения.

Среди существующего разнообразия методов устранения или уменьшения пористости в углеродных материалах, можно выделить пропитку металлами (сплавами свинца).

Преимущество пропитки сплавами свинца: наилучшая возможность повысить прочность, твёрдость, улучшить износостойкость материала.

Недостаток: ухудшения по химстойкости, пониженная теплостойкость материала, особенно для сплавов свинца.

С целью повышения плотности, прочности, износостойкости и улучшения теплофизических характеристик применяют пропитку металлами – баббитом, сплавом СО5. Используют марки **АО-1500-СО5; АО-600-СО5; АОП-1500-СО5, АГ-1500 Б-83, АГ-1500 СО5** и др.

- **СО5** (95% свинца, 5% олова). Используется для изготовления деталей узлов трения: на двигателях спецтехники, торцовых уплотнениях судовых насосов и т.д.

- **Баббиты.** Многокомпонентные сплавы, основу которых составляет свинец (80%), сурьма (15%) и олово (5%). Баббит является антифрикционным сплавом, который используется при производстве подшипников. Сплав на основе свинца, олова и сурьмы обеспечивает более высокую вязкость и рабочую температуру, низкий коэффициент трения, а также увеличивает прочность и грузоподъемность, что позволяет изготавливать подшипники для дизельных двигателей и железнодорожного транспорта.

В соответствии с вышеизложенным, разработаны сплавы на основе свинца под пропитку ими каркаса из углеграфита. Например, сплав на основе свинца легировали медью до 2%, для улучшения адгезии по отношению к углеграфитовому каркасу. Так как растворимость меди в свинце ограничена, сплав получили в процессе пропитки в устройстве под давлением до 15 МПа. Кроме того, медь выделяется до 70% в межфазном слое каркас-металл, увеличивает механическую прочность, рабочую температуру сплава, влияет на равномерное и полное заполнение сплавом пор каркаса.

В результате, полученные КМ имеют более высокие, чем исходные углеграфитовые каркасы до пропитки, показатели прочности и теплопроводности, меньшее удельное электросопротивление, а также исключают возможность инфильтрации агрессивной среды.

# ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОСЛЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ УЛЬТРАЗВУКА\*

*Кобзев Д.Е. аспирант, Баронин Г.С., Червяков В.М.  
Тамбовский государственный технический университет  
НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии» Тамбов, [prof-noct@mail.tstu.ru](mailto:prof-noct@mail.tstu.ru)*

Теплостойкость является важнейшим критерием, определяющим работоспособность полимерных изделий. Твердофазная экструзия полимеров в сочетании с дополнительным ультразвуковым воздействием формирует структуру полимера с высокими прочностными показателями, с повышенной деформационной теплостойкостью и низким уровнем остаточных напряжений. При этом температура теплостойкости экструдированных наномодифицированных полимерных материалов на основе ПЭВП при наложении дополнительного ультразвукового воздействия повышается приблизительно на 15 градусов, а уровень остаточных напряжений снижается на 30% (рис. 1). Комплексное воздействие внесенного наномодификатора и ультразвукового воздействия позволяет значительно снизить (в 2-3 раза) уровень остаточных напряжений в материале.

После анализа диаграмм изометрического нагрева образцов композитов были построены итоговые диаграммы изменения температур теплостойкости и уровня остаточных напряжений от концентрации модифицирующей добавки УНМ (рис. 2-3). В ходе анализа результатов итоговых диаграмм на примере ПЭВП и АБС-композитов отмечено, что дополнительное ультразвуковое воздействие всегда увеличивает температуру теплостойкости примерно на 15 К, и снижает уровень внутренних остаточных напряжений от 20 до 60%.

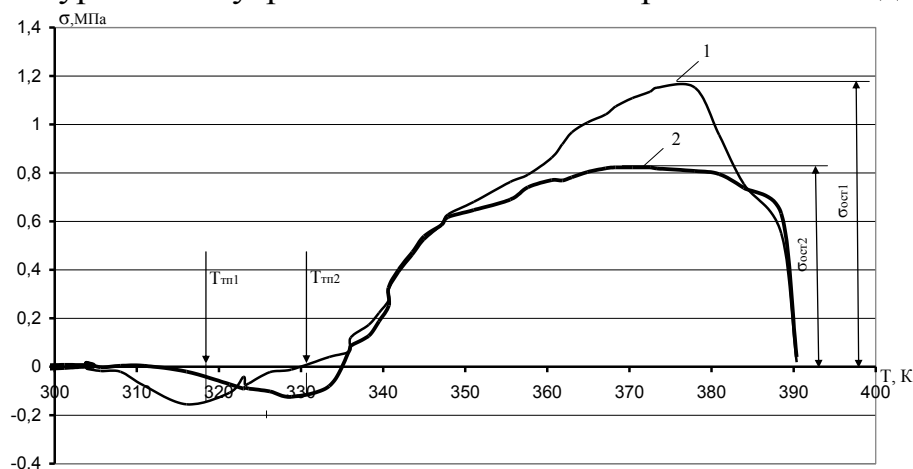


Рисунок 1. Диаграмма изометрического нагрева композита ПЭВП+1 масс. част. УНМ, экструдированного при  $T_{\text{экс}}=298$  К,  $\lambda_{\text{экс}}=2,07$ : 1 – без ультразвукового воздействия, 2 – с наложением ультразвукового воздействия. Скорость поднятия температуры 1,7 град/мин.

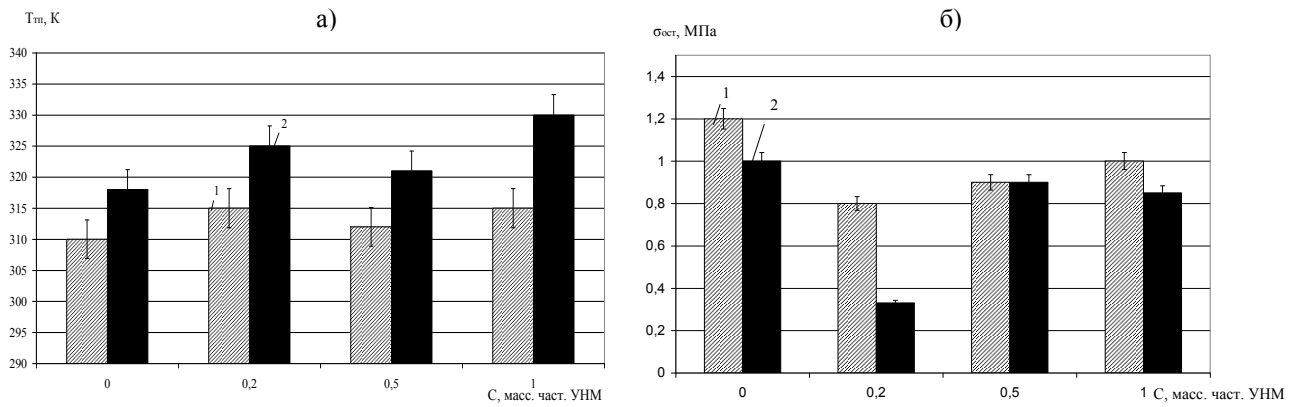


Рисунок 2. Итоговые диаграммы зависимости температуры теплостойкости  $T_{тп}$  (а) и уровня остаточных напряжений  $\sigma_{ост}$  (б) композитов ПЭВП+УНМ прошедших твердофазное формование при  $\lambda_{экс}=2,07$ ,  $T_{экс}=298$  К от концентрации УНМ: 1 – без ультразвукового воздействия, 2 – с наложением ультразвукового воздействия. Скорость поднятия температуры 1,7 град/мин

У АБС-композитов наблюдаются те же тенденции изменения эксплуатационных свойств. Наибольший эффект влияния ультразвукового воздействия на температуру теплостойкости наблюдается у исходного АБС и композита АБС+1 м.ч. УНМ. А уровень остаточных напряжений на всем концентрационном ряду УНМ, прошедших ТФЭ, имеет примерно одно значение. Дополнительное ультразвуковое воздействие с ростом концентрации УНМ до 0,5 м.ч. снижает уровень остаточных напряжений в 2,5 раза в сравнении с исходным материалом, где и имеет наименьшее значение.

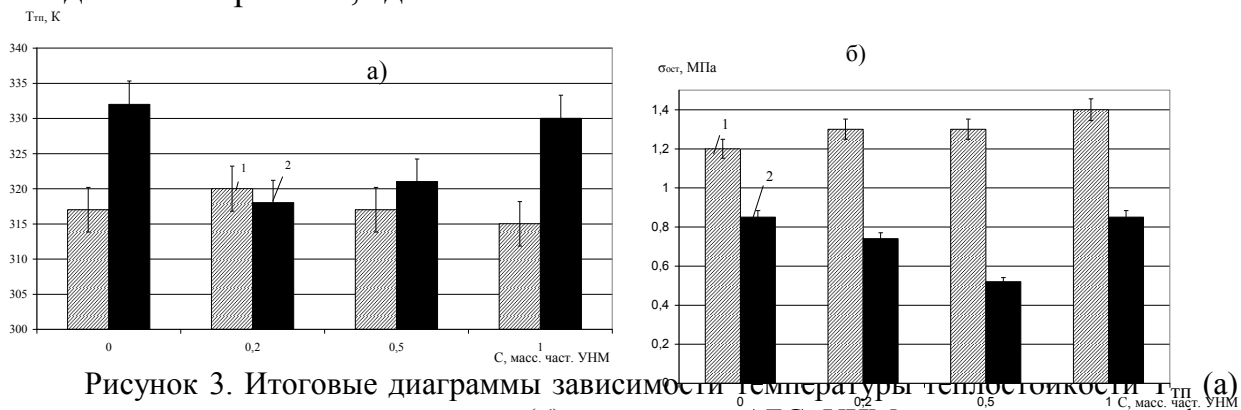


Рисунок 3. Итоговые диаграммы зависимости температуры теплостойкости  $T_{тп}$  (а) и уровня остаточных напряжений  $\sigma_{ост}$  (б) композитов АБС+УНМ, прошедших твердофазное формование при  $\lambda_{экс}=2,07$ ,  $T_{экс}=298$  К, от концентрации УНМ: 1 – без ультразвукового воздействия, 2 – с наложением ультразвукового воздействия. Скорость поднятия температуры 1,7 град/мин

Полученные экспериментальные данные изучения диффузионных свойств ПЭВП и АБС-нанокompозитов (рис. 4) свидетельствуют об уменьшении максимального влагопоглощения полимерным композитом ПЭВП + УНМ, прошедшего обработку давлением в твердой фазе с наложением ультразвуковых полей, с увеличением концентрации модифицирующей добавки. Отсутствие ультразвукового воздействия дает иную картину. Дополнительная энергия ультразвуковых колебаний уменьшает количество пор полимерного композита, материал становится более монолитным в результате затяги-

вания и спайки дефектных областей материала. Это приводит к увеличению монолитности и соответствующему снижению влагопоглощения исходного полимерного материала примерно на 35% по сравнению с материалом, экструдированным без ультразвукового воздействия, а у композита с 1 масс. част. УНМ соответствующая разница составляет 86%.

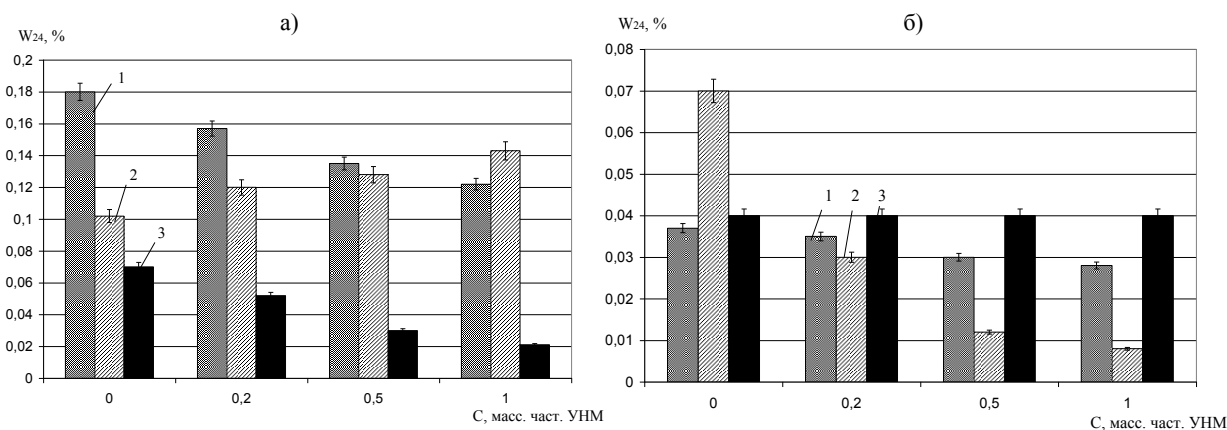


Рисунок 4. Зависимость максимального водопоглощения полимерных композитов на основе ПЭВП (а) и АБС (б) при температуре 363 К от массовой доли УНМ: 1 – материал, переработанный ЖФ-технологией; 2 – материал, переработанный ТФ-технологией; 3 – переработанный ТФ-технологией с применением ультразвука. Параметры твердофазной экструзии  $\lambda_{\text{экс}}=2,07$  и температура 295 К

Исследование диффузионных свойств композитов на основе АБС показало, что введение даже незначительных количеств добавок УНМ существенно влияет на сорбционные свойства полимерных композиционных материалов, в том числе на максимальное водопоглощение. Полученные данные (рис. 4б) свидетельствуют о снижении максимального водопоглощения жидкофазными полимерными композитами с увеличением концентрации модифицирующей добавки, что возможно объяснить сильно выраженными гидрофобными свойствами углеродного наноматериала. Можно предположить, что обработка давлением в твердой фазе инициирует появление образований, близких к кристаллитам, форма которых приводит к повышению водопоглощения АБС на 45%. Дальнейшее снижение водопоглощения композитами протекает вследствие доминирующего фактора гидрофобности добавки. Наблюдаемое снижение водопоглощения композитами, прошедшими обработку давлением в твердой фазе с ультразвуком объясняется сложными физико-химическими процессами при пластическом течении, сопровождаемое упорядочиванием структуры композита. Отмечено формирование стабильной структуры вне зависимости от количеств вносимых модифицирующих добавок.

*\*Работа выполнена в рамках АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы», код проекта 2.2.1.1/9937.*

# ПОЛУЧЕНИЕ ДЛИННОМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ ИЗ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Ti-Al-C\*

*Бажин П.М., Столин А.М.*

*Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка,*

[olimp@ism.ac.ru](mailto:olimp@ism.ac.ru)

Соединения системы Ti-Al-C относятся к так называемым материалам на основе МАХ-фазы и занимают промежуточное положение между металлами и керамикой. Среди множества МАХ-фаз, синтезированных к настоящему времени, наибольший интерес, с позиций уровня их свойств, представляют МАХ-фазы на основе титана:  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_2AlN$ ,  $Ti_3AlC_2$ , особенно  $Ti_3SiC_2$ . Эти материалы обладают весьма специфическими свойствами, комбинирующими достоинства металлов и керамики [1-3]. Как металлы, они показывают высокую тепловую и электрическую проводимость, а так же являются достаточно стойкими к тепловым ударам. Как керамика, они обладают низким удельным весом, высоким модулем упругости, низким тепловым коэффициентом расширения, высокой теплостойкостью и превосходной жаростойкостью. Все эти свойства делают соединения на основе системы Ti-Al-C многообещающими материалами для их применения в высокотемпературных средах.

В настоящей работе впервые показана возможность получения длинномерных изделий методом СВС-экструзии [2] из материалов системы Ti-Al-C. В связи с этим изучается важный вопрос формуемости и структурообразования этого материала в условиях процессов горения и сдвигового деформирования горячих продуктов синтеза.

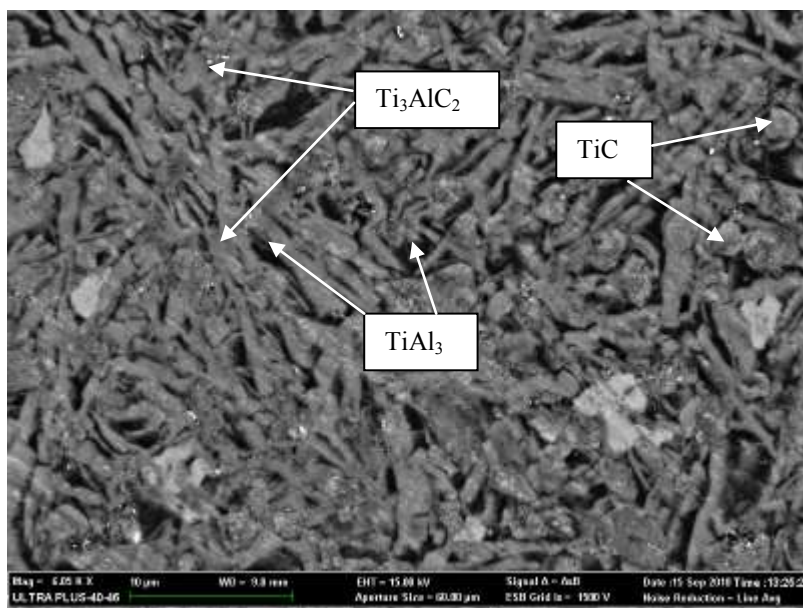


Рисунок 1. Характерный вид микроструктуры полученного изделия системы Ti-Al-C.

На рис.1 показана характерная микроструктура полученных изделий системы Ti-Al-C. В материале заметно преобладание пластинчатых зерен  $Ti_3AlC_2$  и  $TiAl_3$ , встречаются зерна TiC (не более 5-10%). В отличие от типичных округлых гладких карбидных зерен, после СВС-экструзии и структурных превращений зерна TiC имеют рыхлый вид сложной формы.

Список литературы:

1. Tzenov N.V., Barsoum M.W.. Synthesis and characterization of  $Ti_3AlC_2$ . J. Am. Ceram. Soc., 83, (2000), pp.825-832.

2. Podlesov, V.V., Stolin, A.M., and Merzhanov, A.G., SHS Extrusion of Electrode Materials and their Application in Electric-Spark Alloying of Steel Surfaces.// J. Eng. Phys., 1993, no. 5, pp. 1156–1165.

*\*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013годы, ГК №02.740.11.0618.*

## СРАВНЕНИЕ ВАКУУМНОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ ПРИ РАЗНОЙ ГЛУБИНЕ ЦЕМЕНТАЦИИ ФРЕЗЕРОВАННОЙ ШАРОШКИ ИЗ СТАЛИ 15НЗМА

*Батыршина О.В. бакалавр.*

*Самарский Государственный Технический Университет, г. Самара, baturshinaolya@mail.ru;*

Цель данной работы сравнить вакуумную цементацию на разной глубине.

При исследовании фрезерованных шарошек на разной глубине цементации изменяется время цементации.

На рисунке 1 показан реальный процесс ХТО фрезерованной шарошки R409 из стали 15НЗМА, цементации производилась на глубину 2.3-2.65 мм [1]. Время проведения 14 часов 20 минуты.

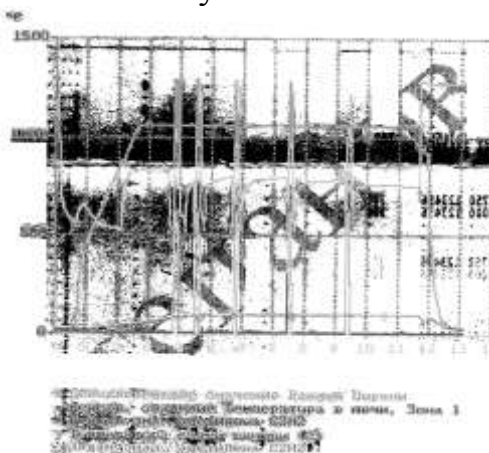


Рисунок 1. Процесс вакуумной цементации



На рисунке 2 показан реальный процесс ХТО фрезерованной шарошки R193 из стали 15НЗМА, цементации производилась на глубину 1.3-1.6 мм [1]. Время проведения 7 часов 33 минуты.

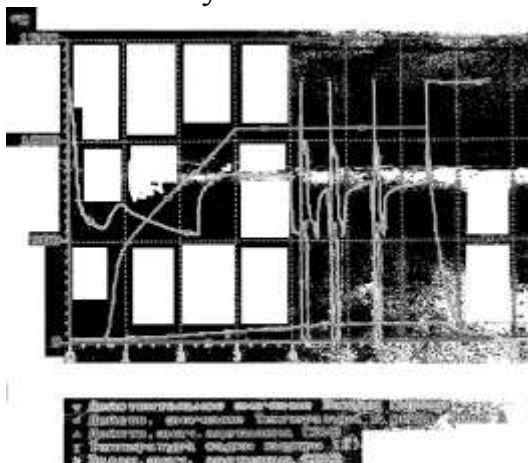


Рисунок 2. Процесс вакуумной цементации

В таблице 1 приведен режим цементации на глубину 2,3-2.65 мм шарошек [2].

Таблица 1.

Цементация на глубину 2,3-2,65 мм шарошек долот

№ сег-мента	Давление в печи, мбар	Расход ацетилена, нл/ч	Длительность сегмента, мин	Температура, °С	Примечания
1	0,250	0	1,0	20	Вакуумирование
2	0,120	0	8,3	850	Вакуумирование
3	0,120	0	5,0	850	Вакуумирование
4	2,0	0	2,0	1050	Парц. давлен. азота
5	2,0	0	60	1050	Парц. давлен. азота
6	0,250	0	1,0	1050	Вакуумирование
7	4,5	3500	4,5	1050	Впрыск ацетилена
8	4,5	3000	2,5	1050	Впрыск ацетилена
9	0,250	0	2,0	1050	Вакуумирование
10	2,0	0	20	1050	Парц. давлен. азота
11	0,250	0	1,0	1050	Вакуумирование
12	4,5	3500	4,5	1050	Впрыск ацетилена
13	4,5	3000	2,5	1050	Впрыск ацетилена
14	0,250	0	2,0	1050	Вакуумирование
15	2,0	0	35	1050	Парц. давл. азота
16	0,250	0	1,0	1050	Вакуумирование
17	4,5	3500	3,5	1050	Впрыск ацетилена
18	4,5	3000	1,5	1050	Впрыск ацетилена
19	0,250	0	2,0	1050	Вакуумирование
20	2,0	0	50	1050	Парц. давл. азота
21	3000	0	10	50	Впрыск азота
22	3000	0	10	50	Впрыск азота

В таблице 2 приведен режим цементации на глубину 1,3-1.6 мм шарошек [2].

Таблица 2

## Цементация на глубину 1,3-1,6 мм шарошек долот

№ сегмента	Давление в печи, мбар	Расход ацетилена, л/ч	Длительность сегмента, мин	Температура, °С	Примечания
1	0,250	0	1	20	Вакуумирование
2	0,120	0	8,3	850	Вакуумирование
3	0,120	0	5,0	850	Вакуумирование
4	2,0	0	2,0	1050	Парц. давле. азота
5	2,0	0	60	1050	Парц. давле. азота
6	-	0	1,0	1050	Вакуумирование
7	4,5	3750	5,0	1050	Впрыск ацетилена
8	4,5	3000	3,5	1050	Впрыск ацетилена
9	-	0	2,0	1050	Вакуумирование
10	2,0	0	26	1050	Парц. давле. азота
11	-	0	2,0	1050	Вакуумирование
12	4,5	3750	5,0	1050	Впрыск ацетилена
13	4,5	3000	3,5	1050	Впрыск ацетилена
14	-	0	2,0	1050	Вакуумирование
15	2,0	0	60	1050	Парц. давле. азота
16	-	0	2,0	1050	Вакуумирование
17	4,5	3750	5,5	1050	Впрыск ацетилена
18	4,5	3000	2,5	1050	Впрыск ацетилена
19	-	0	2,0	1050	Вакуумирование
20	2,0	0	90	1050	Парц. давл. азота
21	-	0	2,0	1050	Вакуумирование
22	4,5	3750	4,5	1050	Впрыск ацетилена
23	4,5	3000	3,0	1050	Впрыск ацетилена
24	-	0	2,0	1050	Вакуумирование
25	2,0	0	100	1050	Парц. давл. азота
26	-	0	2,0	1050	Вакуумирование
27	4.5	3750	4,0	1050	Впрыск ацетилена
28	4.5	3000	3,0	1050	Впрыск ацетилена
29	-		2,0	1050	Вакуумирование
30	2.0		130	1050	Парц. давл. азота
31	3000		10	50	Впрыск азота
32	3000		25	50	Впрыск азота

Таким образом, из рассмотренных графиков, можно сделать выводы, что при разной глубине цементации время проведения химико - термической обработки соответственно меняется. Происходит меньшее количество впрысков ацетилена, при меньшей глубине цементации, также видно, что при меньшей глубине цементации сам процесс вакуумной цементации длится значительно меньшее время.

## Список литературы

1. Комплект документов на типовой технологический процесс химико-термической обработки фрезерованных шарошек, ОАО «Волгабурмаш», 2004.-29 с.
2. СТП 05749180-517-08, ОАО «Волгабурмаш», 2008.-27 с.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ВЕЛИЧИНУ ЗЕРНА ЛИСТОВ ИЗ СПЛАВОВ В95ПЧ(ОЧ)

*Басова Е.М. магистр, Пугачева Т.М. доцент*

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Самарский государственный технический университет (СамГТУ),  
[rouge@mail.ru](mailto:rouge@mail.ru)*

На современном этапе развития дозвуковой и сверхзвуковой авиации алюминиевые сплавы являются основными конструкционными материалами в самолетостроении. В авиации США широко применяются сплавы серии 2xxx, 3xxx, 5xxx, 6xxx и 7xxx. В России при изготовлении авиационной техники успешно используются упрочняемые термической обработкой высокопрочные алюминиевые сплавы Al-Zn-Mg-Cu, в частности, такие сплавы как В95пч(оч).

Сплав В95 - один из наиболее прочных сплавов и поэтому весьма широко применяется при изготовлении профилей, удельная прочность которых является решающим фактором.

Этим сплавам присущи следующие недостатки:

1. пониженная пластичность;
2. повышенная чувствительность к коррозии под напряжением;
3. большая чувствительность к повторным нагрузкам и действию острых надразов, чем у сплава типа дуралюмин;
4. склонность к резкому снижению прочностных характеристик с повышением температуры выше 140°С.

В ходе эксплуатации детали из сплавов В95пч(оч) должны иметь высокие прочностные характеристики, поэтому очень важно контролировать технологию процесса изготовления листов: корректировать химический анализ, проводить гомогенизацию слитков, отслеживать размер зерна и оптимизировать режимы термообработки.

Перед прокаткой полуфабрикаты из сплава В95 подвергают диффузионному (гомогенизационному) отжигу, который включает нагрев до 460<sup>±5°</sup> с выдержкой 14 ч ( по металлу) и 20 ч (по воздуху).

В ходе исследований были проанализированы влияния химического состава и параметров гомогенизационного отжига на размер зерна и механические свойства (твердость, предел прочности, предел текучести, относительное удлинение, относительное сужение, ударную вязкость) после горячей прокатки.

Слитки экспериментального состава получали путем литья сплава в изложницу, механические свойства определяли по соответствующим ГОСТам.

При оценке химического состава (таблица) целесообразным было увеличить среднее содержание Zn, Mn и несколько снизить содержание Cr (во

избежание появления первичных интерметаллидов), а также ограничить содержание примесей, прежде всего кремния, для уменьшения избыточных грубых нерастворимых фаз. В процессе термообработки варьировали схему (одноступенчатый – двухступенчатый), температуру и длительность гомогенизационного отжига.

Таблица 1.

Химический состав сплава В95

Степень чистоты	Содержание компонентов, % масс									
	Fe	Si	Mn	Cr	Ti	Al	Cu	Mg	Zn	Примесей
пч	0,05-0,25	до 0,1	0,2-0,6	0,1-0,25	до 0,05	87,45-91,45	1,4-2	1,8-2,8	5-6,5	прочие, каждая 0,05, всего 0,1
оч	до 0,15	до 0,1	0,2-0,6	0,1-0,25	до 0,05	87,55-91,5	1,4-2	1,8-2,8	5-6,5	прочие, каждая 0,05, всего 0,1

Было установлено, что корректировка состава в указанном выше направлении привела к уменьшению более чем в два раза размера рекристаллизованного зерна и стабилизации механических свойств.

Эффективность влияния рассмотренных элементов в отношении торможения роста зерна и степени рекристаллизации повышается при увеличении длительности выдержки при гомогенизации и использовании двухступенчатого режима отжига с высокотемпературной второй ступенью. Это приводит к существенному ограничению чрезмерного роста частиц избыточных интерметаллидов и регламентированному выделению марганцовистых, хромистых, циркониевых дисперсоидов, замедляющих процессы рекристаллизации и препятствующие росту зерен.

Список литературы

1. Алюминий. Свойства и физическое металловедение. Пер. с англ. Ред. И. Н. Фридляндера, М.: Металлургия, 1989 г.
2. Захаров А. М. Промышленные сплавы цветных металлов. М.: Металлургия, 1980, 256 с.
3. Новиков И. И. Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия, 1984

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПЕРЕНОСА В МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ИЗДЕЛИЯХ

*Антонов А.О., аспирант*

**ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»,  
Тамбов, [teplotehnika@nnn.tstu.ru](mailto:teplotehnika@nnn.tstu.ru)**

Быстрый рост разнообразия композиционных материалов, обусловленный необходимостью в новых материалах с широким спектром свойств, предъявляет соответствующие требования к методам и средствам их контроля. Особое место среди них занимают методы неразрушающего контроля (НК), в частности тепловые, позволяющие в реальном времени определять теплофизические свойства (ТФС) многослойных материалов, а также конструктивные размеры и дефекты готовых изделий.

Определенный интерес представляют методы НК с использованием круглого плоского источника тепла, расположенного на поверхности полуограниченного в тепловом отношении объекта. Исследования в этой области на сегодняшний день остаются актуальными. Это определяется, прежде всего,

тем, что ТФС материалов находят на основании косвенных экспериментов и рассчитывают по определенным математическим моделям. В результате точность и надежность определения ТФС во многом обуславливается тем, насколько адекватно математическая модель описывает тепловые процессы в объекте исследования, происходящие при измерении.

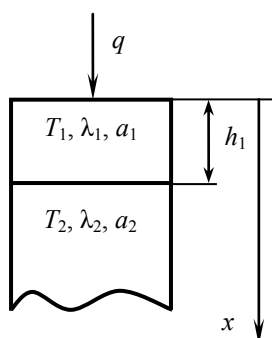


Рисунок 1. Схема двухслойной системы

Многослойные объекты можно рассматривать как систему, состоящую из ограниченного и полуограниченного тел (рис. 1). Ограниченное тело (неограниченная пластина) толщиной  $h_1$  приведено в соприкосновение

с полуограниченным телом, имеющим другие значения ТФС. Боковые поверхности тел имеют тепловую изоляцию. В начальный момент времени на свободном конце ограниченного тела (пластины) начинает действовать источник тепла постоянной мощности  $q$ , который действует на протяжении всего процесса нагрева.

Для нахождения распределения температуры по высоте тел в любой момент времени была сформулирована краевая задача теплопроводности применительно к двухслойной системе [1], решение которой получено в безразмерном (1), (2) и размерном (3) виде:

$$I_1(0, Fo) = \sqrt{Fo} \left\{ \frac{1}{\sqrt{p}} + \sum_{n=1}^{\infty} \left( (h^*)^n \operatorname{ierfc} \left( \frac{n}{\sqrt{Fo}} \right) \right) \right\} \quad (1)$$

$$I'_1(0, Fo) = \frac{2}{\sqrt{p}} \left( -\frac{2h^*}{h^* - 1} \right) \sqrt{Fo} - \frac{4h^*}{h^* - 1}, \quad (2)$$

$$T_1(x, \phi) = \frac{2q}{\sqrt{p}} \cdot \frac{\sqrt{\phi}}{e_2} + \left( -\frac{\gamma_1^2}{e_2^2} \right) \frac{\gamma h_1}{L_1}, \quad (3)$$

где  $I_1, I'_1$  – значения безразмерной температуры;  $Fo$  – безразмерное время;  $h^* = \frac{a_1 - a_2}{a_1} \frac{c_1 + c_2}{c_1} - \frac{a_2}{a_1}$  – коэффициент;  $\lambda_i, a_i, c_i, \varepsilon_i$  – ТФС ограниченного и полуограниченного тел, соответственно теплопроводность, температуропроводность, теплоемкость и тепловая активность;  $x$  – координата;  $\tau$  – время;  $T_1$  – значение температуры ограниченного тела.

Условием адекватности полученной математической модели (3) является отсутствие нарушения полуограниченности нижнего тела, которое выполняется при превышении его толщины некоторой минимальной величины. Для определения минимальной толщины полуограниченного тела проведено численное моделирование температурных полей методом конечных элементов с помощью пакета программ COMSOL/FEMLAB для металлизированных полимерных материалов на основе фторопласта-4 ( $\lambda_2 = 0,25$  Вт/(м·К),  $c_2 = 1040$  Дж/(кг·К),  $\rho_2 = 2180$  кг/м<sup>3</sup>) с покрытиями из алюминия ( $\lambda_1 = 235,9$  Вт/(м·К),  $c_1 = 903,7$  Дж/(кг·К),  $\rho_1 = 2697$  кг/м<sup>3</sup>) и меди ( $\lambda_1 = 401,9$  Вт/(м·К),  $c_1 = 385$  Дж/(кг·К),  $\rho_1 = 8933$  кг/м<sup>3</sup>). Толщина покрытия – 0,1...1 мм.

Предварительно были определены минимальное и максимальное время нагрева, исходя из безразмерного решения (2). Для чего с помощью системы аналитических вычислений Maple 11 было найдено значение  $Fo_{min}$

$$\text{из условия, что } \Delta = \frac{I_1 - I'_1}{I_1} \cdot 100\% \leq \text{ \%}.$$

Минимальное время нагрева:

$$\phi_{min} = \frac{Fo_{min} \cdot h_1^2}{a_1}. \quad (4)$$

Для определения максимального времени нагрева пользовались условием:  $\phi_{min} = 1,6\phi_{max}$ . При известном  $\phi_{max}$  по формуле (4) было найдено значение  $Fo_{max}$ : для алюминия –  $Fo_{min} = 19982$ ,  $Fo_{max} = 33310$ ; для меди –  $Fo_{min} = 48068$ ,  $Fo_{max} = 80129$ . Плотность теплового потока  $q$  (таблица 1):

$$q = \frac{T \cdot L_1}{I_1 \cdot h_1}, \quad (5)$$

где  $T$  – температура перегрева ( $T = 10$  К);  $I_1 = I_1(0, Fo_{max})$ .

Таблица 1

$h_1$ , мм	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Металл	$q$ , Вт/м <sup>2</sup>									
Al	4179,6	2089,8	1393,2	1044,9	835,9	696,6	597,1	522,5	464,4	418,0
Cu	2961,2	1480,6	987,1	740,3	592,2	493,5	423,0	370,2	329,0	296,1

Термограммы, полученные численным моделированием теплопереноса в металлизированных полимерных материалах на основе фторопласта-4 при известных значениях  $q$ ,  $h_1$  и ТФС слоев, приведены на рис. 2.

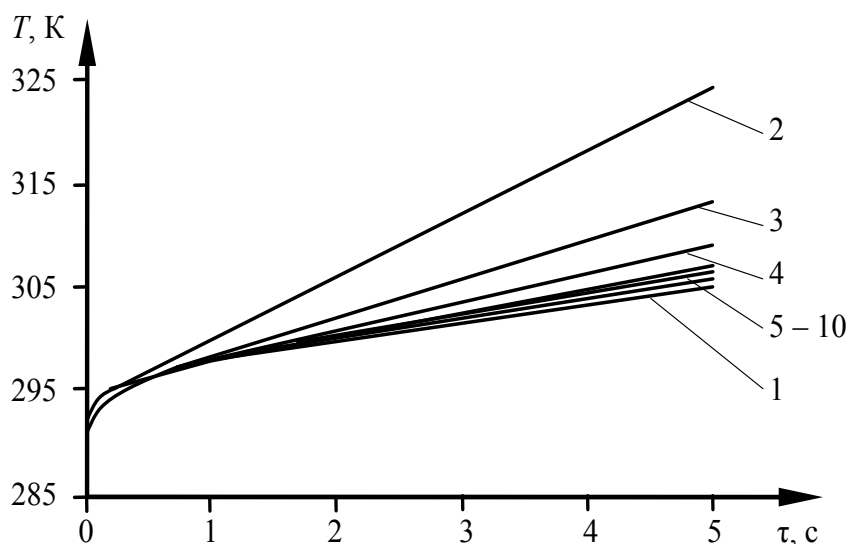


Рисунок 2. Термограммы, построенные для двухслойного материала на основе фторопласта-4 с толщиной алюминиевого покрытия  $h_1 = 0,1$  мм: 1 – кривая получена по выражению (3); 2 – 10 – кривые получены численно при толщине полимерного слоя  $h_2$ : 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 мм

Результаты определения минимальной толщины полуограниченного тела сведены в таблицу 2.

Таблица 2

$h_1$ , мм	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Металл	$h_2$ , мм									
Al	1,0	1,8	2,7	3,5	4,5	5,4	6,4	7,2	8,2	9,1
Cu	1,3	2,5	3,8	5,1	6,5	7,7	9,0	10,2	11,5	12,9

### Список литературы

1. Майникова Н.Ф. Метод и измерительная система неразрушающего контроля теплофизических свойств многослойных изделий / Н.Ф. Майникова, А.О. Антонов, А.С. Селянина // сборник научно-исследовательских работ финалистов конкурса аспирантов и молодых ученых в области энергосбережения в промышленности «Эврика 2010». – Новочеркасск: Лик, 2010. – С. 98 – 102.

# ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЭВП\*

*Иванов С.А., Белова Ю.В., Таров. В.П., Баронин Г.С.  
Тамбовский государственный технический университет,  
НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии», Тамбов  
[profnoct@mail.tstu.ru](mailto:profnoct@mail.tstu.ru)*

Наиболее распространенные методы переработки полимеров включают, как правило, достаточно длительные технологические операции, связанные с переводом материала в расплавленное, а затем твердое состояние [1]. По сравнению с ними формование в твердой фазе (объемная и листовая штамповка, волочение, прокатка и др.) имеет определенное преимущество за счет сокращения стадий нагрева и охлаждения. Кроме того, указанные процессы позволяют осуществлять регулирование комплекса свойств в заданном направлении и получать изделия с физико-механическими характеристиками, недостижимыми для традиционных технологий. Это удастся реализовать путем создания ориентированной структуры, обеспечивающей значительное улучшение целого ряда физико-механических характеристик.

Одним из перспективных методов формирования ориентационного порядка является твердофазная экструзия. Она заключается в продавливании материала через соответствующую матрицу, конфигурация канала которой определяет форму и напряженно-деформированное состояние материала. Среди достоинств твердофазной экструзии следует отметить возможность переработки полимерных материалов, имеющих различное химическое строение и морфологию; получение объемных изделий с различной формой и размерами поперечного сечения; изменение параметров технологического процесса; возможность автоматизации.

Равноканальная многоугольная твердофазная экструзия (РКМУТФЭ) в ряде случаев может быть альтернативой для других методов твердофазной структурной модификации полимеров. Рассматриваемый процесс наиболее эффективен при изготовлении прутков большого поперечного сечения, обладающих контролируемой молекулярной ориентацией. Ею можно управлять путем многократного экструдирования одного и того же образца в деформирующем инструменте.

На рисунке 1 представлены экспериментальная ячейка высокого давления (1а) и угловая схема каналов (1б) для реализации РКМУТФЭ.

Главной особенностью данной экструзии является наличие в одном устройстве нескольких очагов сдвиговой деформации, что обеспечивает реализацию дробного режима деформирования при проходе заготовки через каналы.



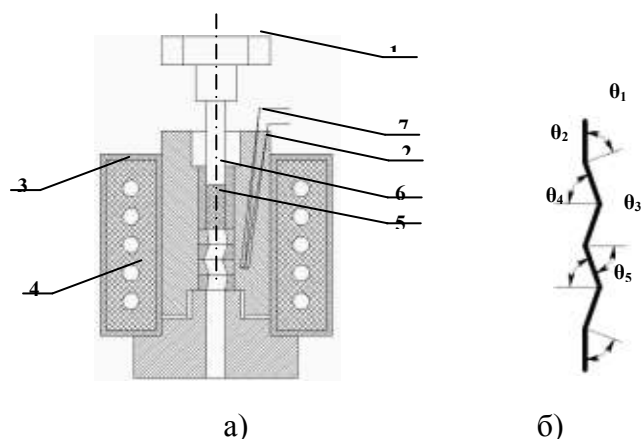


Рисунок 1. Схема экспериментальной ячейки (а) и угловых каналов (б) для реализации равноканальной многоугловой твердофазной экструзии: 1 - пуансон; 2 - ячейка; 3 - нагревательный элемент; 4 - основание; 5 - деформирующий блок; 6 - образец; 7-термопара.

В ранее проведенных работах [4] впервые исследованы возможности РКМУТФЭ для структурной модификации аморфно-кристаллических полимеров.

В настоящее время в НОЦ «Твердофазные технологии», проводятся исследования влияния РКМУТФЭ на физико-механические и структурные изменения исходных полимерных нанокомпозитов [5].

На рисунке 2 представлена диаграмма изменения прочности в условиях срезающих напряжений для полимерной системы ПЭВП + УНМ, для экструдированных образцов с одним циклом деформирования.

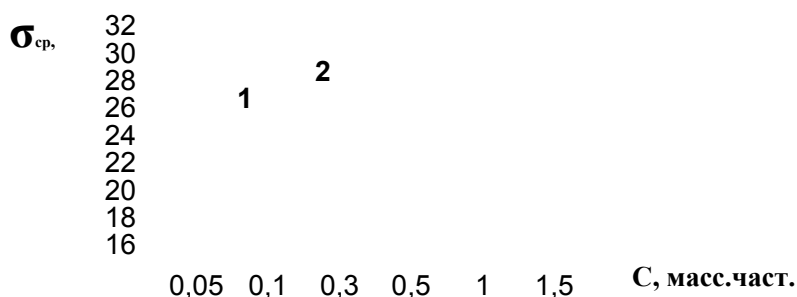


Рисунок 2. Диаграмма изменения прочности в условиях срезающих напряжений  $\sigma_{cp}$  образцов ПЭВП + УНМ: 1 – жидкофазные образцы; 2 – образцы обработанные в ячейке РКМУТФЭ при одном цикле деформирования.  $T_{экс}=295$  К.

Наибольшим сопротивлением влиянию срезающих напряжений обладают твердофазные образцы с малым количеством модифицирующей добавки в пределах 0,05 масс. част.

Исследование диффузионных свойств полимерных нанокомпозитов на основе ПЭВП показало, что введение даже незначительных количеств добавок УНМ существенно влияет на сорбционные свойства полимерных композиционных материалов, в том числе и на максимальное водопоглощение.

Теплофизические исследования по определению скорости поглощения энергии в условиях нагрева в лабораторной установке DSC-2 образцов исходного ПЭВП и полимерных систем на его основе отмечено несущественное влияние РКМУТФЭ на скорость поглощения энергии.

Исследования усадочных процессов полимерных композитов, прошедших обработку в режиме РКМУТФЭ, проводили в оптическом dilatометре с микроскопическим замером усадки образца. Отмечено, что на усадочные процессы происходящие в образцах после ТФЭ, влияет не только массовая доля модификатора, но и вид углеродного материала.

Следует отметить нелинейность изменения прочностных и других эксплуатационных характеристик материала. При изменении одних прочностных показателей в положительную сторону, характеристики других могут изменяться в иную сторону. Данный факт, можно целенаправленно использовать при производстве изделий с заданным градиентом физико-механических свойств.

Полученные экспериментальные результаты, позволяют говорить о положительном влиянии РКМУТФЭ не только на исходные полимеры, но и на полимерные композиты.

#### Список литературы

1. Шварц О., Эбелинг Ф.-В., Фурт Б. Переработка пластмасс. – С.-П.: Профессия, 2005. – 320 с.
2. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. –М.: Логос,2000. 272с.
3. Бейгельзимер Я.Е., Варюхин В.Н., Орлов Д.В., Решетов А.В. Винтовая экструзия // Кузнечно-штамп. произв. – 2004. - №6. С. 15 – 22.
4. Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Возняк Ю.В. Модификация кристаллизующихся полимеров с использованием равноканальной многоугловой экструзии // Физика и техн. высоких давлений. – 2005. – 15, №1. – С. 107-111.
5. Иванов С.А., Разинин А.К., Козлукова Ю.О., Баронин Г.С. Изменение свойств ПЭВП-нанокompозитов, подвергнутых обработке в режиме РКМУТФЭ// Труды Тамбовского государственного технического университета: сборник научных статей/ Тамб.гос. техн. ун-т. – Тамбов, 2010.-Вып. 23.- С. 204-207.

*\*Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. ГК №П702 от 20 мая 2010 г.*

# СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

*Полуэкттов В.Л. аспирант, Баронин Г.С.*

*Тамбовский государственный технический университет,  
НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии», Тамбов  
profnoctt@mail.tstu.ru*

Конструкционные материалы на основе синтетических полимеров, уровень их свойств и масштабы производства стали одним из факторов, определяющих мировой техникой прогресс. Во всех областях индустрии проявляется тенденция к замене изделий из металла на детали, конструкции и покрытия из полимеров. Это обусловлено, прежде всего, прогрессом в химии и технологии полимеров, приведшему к созданию синтетических материалов, не уступающих металлическим по прочности, но обладающих значительно меньшей плотностью и более высокой коррозионной стойкостью, высокими тепло- и электроизоляционными характеристиками, простотой переработки в изделия.

Одним из наиболее перспективных полимерных конструкционных материалов является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), который относится к новому поколению полимеров. Он обладает уникальным комплексом физико-механических свойств, востребован в разнообразных областях применения, благодаря высокой износостойкости, устойчивости в агрессивных средах, низкому коэффициенту трения, высокой ударной вязкости, рекордно низкой температурой хрупкости (до  $-200$  °С), что позволяет создавать изделия из него для работы в экстремальных условиях. Кроме того, СВМПЭ относится к наиболее доступным и дешевым полимерным материалам. К сверхвысокомолекулярным относят полиэтилены с молекулярной массой свыше 1 000 000 г/моль.

На рис. 1 приведена относительная истираемость различных материалов [1]. Как видно, истираемость СВМПЭ более чем в 5 раз ниже фторопласта.

Способность поглощать энергию удара является одним из замечательных свойств СВМПЭ, и этим обусловлено его использование в системах индивидуальной и коллективной защиты, защиты орбитальных станций от метеоритов и космического мусора. Благодаря этому, наряду с высокой стойкостью к истиранию и низким коэффициентом трения, он получил широкое применение в качестве основы при производстве пластиковых лыж, сноуборда.

На рис. 2 приведена сравнительная ударостойкость различных материалов. Как видно, СВМПЭ приблизительно в 7 раз превосходит фторопласт по стойкости к ударным воздействиям при нормальных температурах.

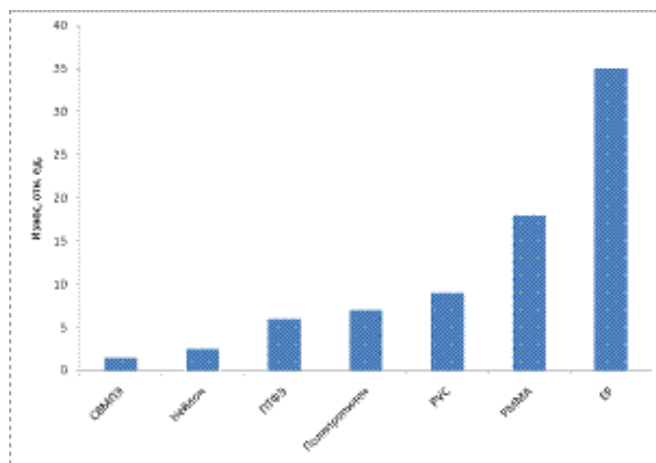


Рисунок 1. Относительная истираемость (%) различных материалов: СВМПЭ; нейлон; ПТФЭ- фторопласт; полипропилен; ПВХ-поливинилхлорид; РММА-полиметил-метакрилат; ЭР-эпоксидная смола .

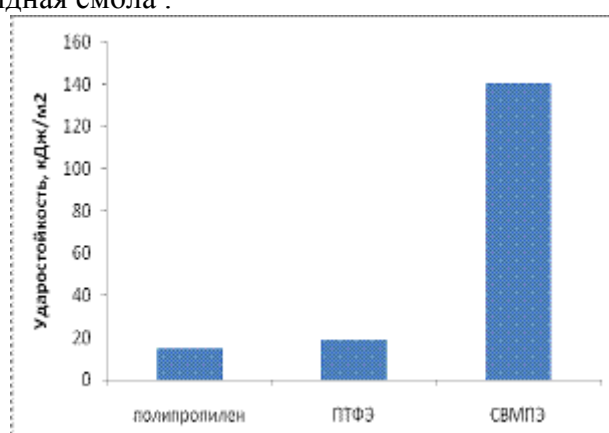


Рисунок 2. Сравнительная ударная стойкость различных материалов.

С понижением температуры ниже  $0^{\circ}\text{C}$  стойкость к ударным воздействиям ослабевает, но эта способность СВМПЭ не исчезает даже при температурах близких к абсолютному нулю. Таким образом, изделия из СВМПЭ с успехом могут применяться в криогенной технике, насосах жидкого водорода при  $-253^{\circ}\text{C}$ .

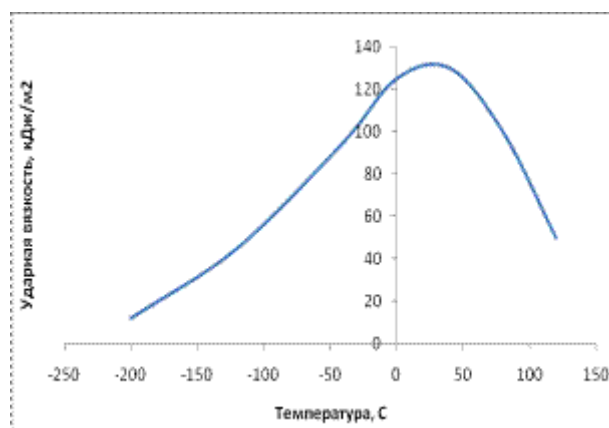


Рисунок 3. Ударная вязкость СВМПЭ как функция температуры.

На рис. 3 приведено изменение ударной вязкости СВМПЭ (по методике с надрезом) в зависимости от температуры[3]. Видно, что наилучшей ударной вязкостью СВМПЭ обладает при нормальных условиях. Выше  $100^{\circ}\text{C}$

СВМПЭ утрачивает свои замечательные свойства, и эксплуатация его при высоких температурах нежелательна.

Композиционные материалы на основе СВМПЭ, в том числе нанокompозиты обладают лучшими эксплуатационными свойствами по сравнению с чистым СВМПЭ, что подтверждается экспериментальными исследованиями НОЦ «Твердофазные технологии»[4].

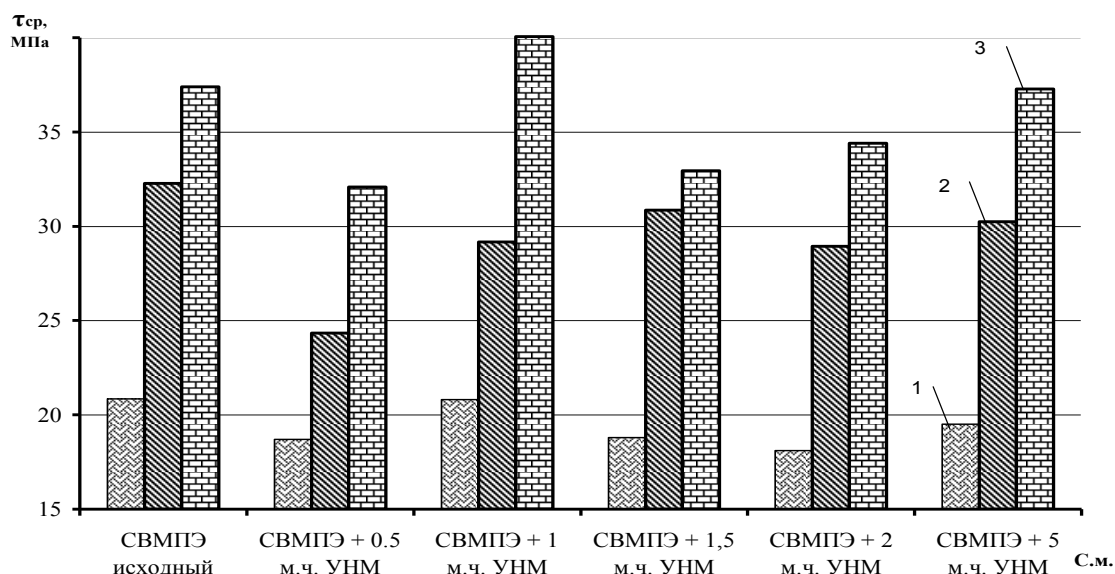


Рисунок 4. Диаграмма изменения прочности в условиях среза  $\tau_{ср}$  СВМПЭ+УНМ - композиций, полученных горячим прессованием (1) и ТФЭ при  $\lambda_{экс}=2,52$ ,  $T_{экс}=295^{\circ}\text{K}$  (2) и  $T_{экс}=363^{\circ}\text{K}$  (3).

Оценивая физико-механические показатели в условиях напряжений среза полимерных композитов, прошедших ТФЭ в сравнении с ЖФ полимером, следует отметить существенное повышение прочностных характеристик материала в направлении, перпендикулярном ориентации (рисунок 4). Наибольшее повышение прочности в условиях среза наблюдается после обработки композита СВМПЭ + 1 м.ч. УНМ при температуре ТФЭ, равной  $363^{\circ}\text{K}$ , по сравнению с материалом, переработанным жидкофазной экструзией (в 2 раза).

#### Список литературы:

1. Майер Э.А., Дудченко В.К., Поддубняк А.Н., Аркатов О.Л. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен: Новая реальность отечественной промышленности полиолефинов.// Пластические массы. 2003. №8.- с.3-4.
2. Андреева И.Н., Веселовская Е.В., Наливайко Е.Н. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. Л., «Химия». 1982. - 80 с.
3. Распопов Л.Н., Белов Г.П. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Синтез и свойства.// Пластические массы. 2008. №5. с. 13-19.
4. Баронин Г.С., Столин А.М., Кербер М.Л. Переработка полимеров и композитов в твердой фазе : уч. пособие\ Тамб.гос.тех.ун-т.-Тамбов, 2009.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОРОШКОВ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА\*

*Агеев Е.В.<sup>1</sup>, доцент, Агеева Е.В.<sup>1</sup>, доцент,  
Латыпова Г.Р.<sup>2</sup>, старший преподаватель*

*1-Юго-Западный государственный университет, Курск  
2-Московский государственный вечерний металлургический универси-  
тет, Москва  
[ageeva-ev@yandex.ru](mailto:ageeva-ev@yandex.ru)*

Порошковая технология – это широкая область получения дисперсных тел, применяемых в разнообразных отраслях производства – порошковой металлургии, керамической промышленности, получении пищевых и лекарственных продуктов, удобрений, топлива, строительных материалов и др. Вследствие некоторого внешнего сходства технологии порошковой металлургии с технологией керамического производства, изделия, изготавливаемые методами порошковой металлургии, широко известны также под названием металлокерамических.

Наряду с преимуществами порошковой металлургии следует отметить и недостатки, затрудняющие и ограничивающие широкое ее распространение. К основным недостаткам следует отнести высокую стоимость порошков металлов и отсутствие освоенных методов получения порошков сплавов – сталей, бронз, латуней и пр. [1].

Одним из перспективных методов получения порошков из любых токопроводящих материалов, лишенных выше перечисленных недостатков является электроэрозионное диспергирование (ЭЭД). Однако, свойства порошков, полученных данным методом, полностью не изучены [2].

Целью настоящей работы являлось исследование фазового состава порошков карбида вольфрама, получаемых ЭЭД отходов вольфрамсодержащих твердых сплавов.

В качестве материала исследования выбран порошок карбида вольфрама, полученный методом электроэрозионного диспергирования из ВК8 (образец № 1) и Т15К6 (образец № 2).

Исследование фазового состава образцов порошка WC проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV.

Рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV. Область применения: фазовый анализ проб, количественный фазовый анализ проб, определение областей когерентного рассеяния и микронапряжений, текстурный анализ.

Новая модель высокоскоростного рентгеновского детектора D/teX Ultra, позволяет проводить во 100 раз более высокоскоростные измерения по сравнению с предыдущими детекторами этой фирмы. Это детектор высокой скорости счета, высокого энергетического уровня разрешения и низкого уровня шума. Многофункциональная приставка для анализа текстур и оста-

точных напряжений с поворотными столиками. Автосменщик образцов(10 кювет).

Программное обеспечение: качественный и количественный фазовый анализ, база данных дифрактограмм ICDD PDF-2, анализ кристалличности, анализ остаточных напряжений, построение прямых и обратных полюсных фигур, функция распределения ориентировок.

Пробоподготовка: порошок исследуемого образца насыпают в кювету диаметром 20 мм и глубиной 0,5 мм и спрессовывают так, чтобы поверхность образца была параллельна краям кюветы. Кювету ставят в держатель, в результате чего на отъюстированном гониометре поверхность образца совмещается с плоскостью фокусировки.

Результаты исследования фазового состава образцов порошка карбида вольфрама представлены на рисунках 1 и 2.

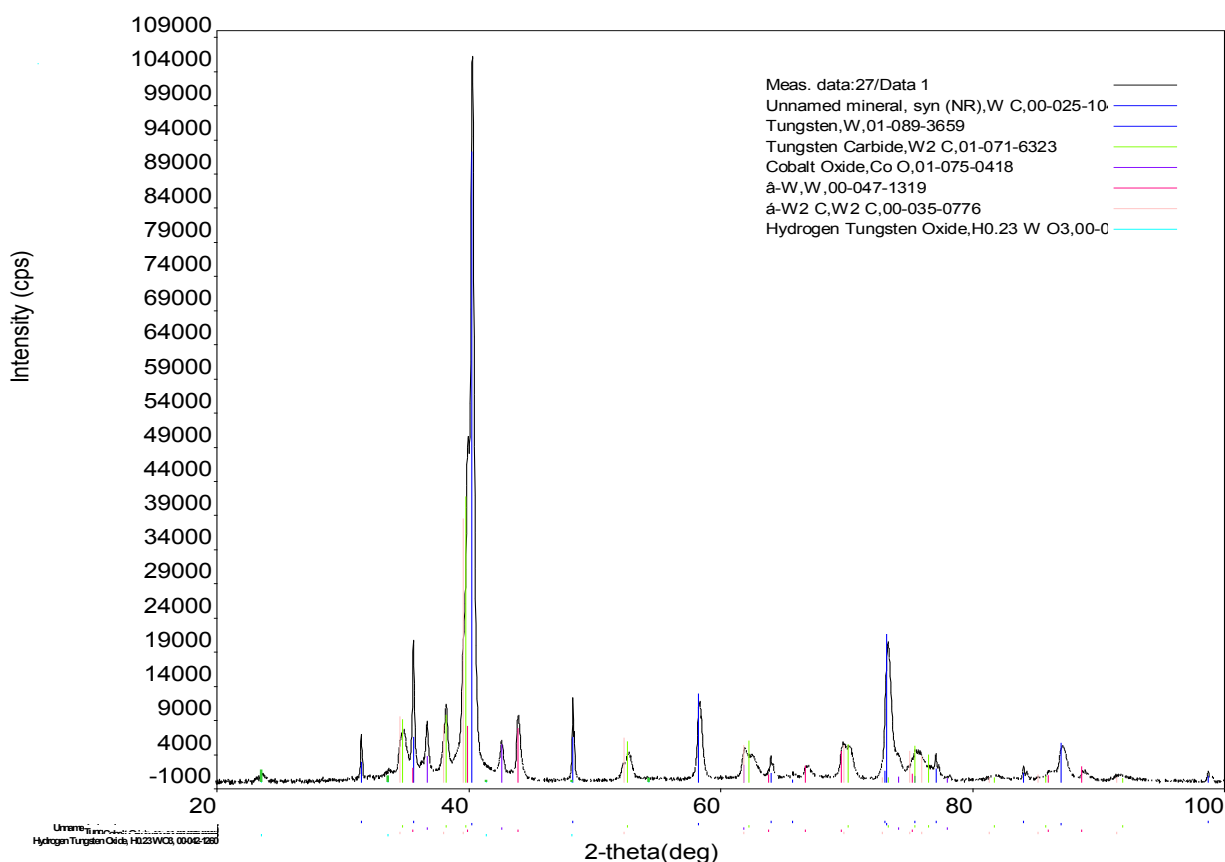


Рисунок 1. Дифрактограмма порошка №1

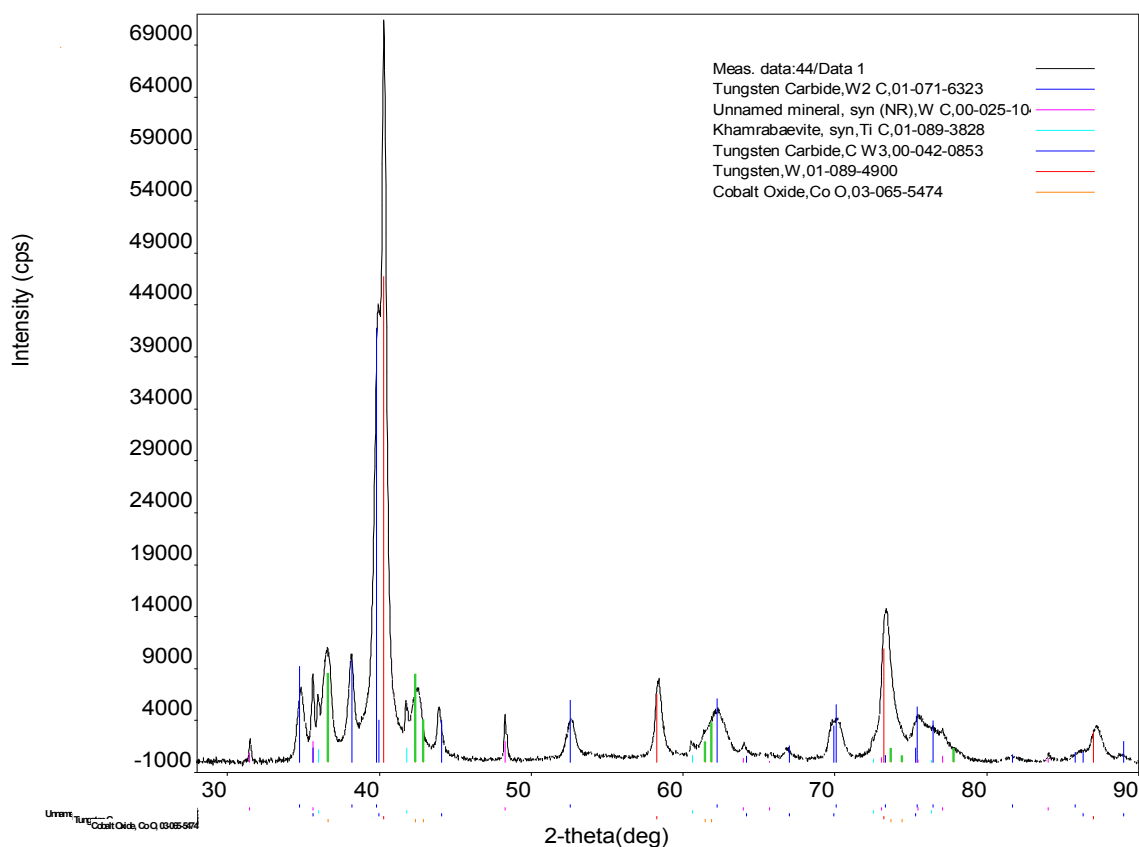


Рисунок 2. Дифрактограмма порошка №2

В результате исследования фазового состава порошков карбида вольфрама, получаемых ЭЭД отходов вольфрамсодержащих твердых сплавов установлено, что основным материалом является вольфрам.

#### Список литературы

1. Федорченко, И.М. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения [Текст]: справочник / И.М. Федорченко и [др.]. – К.: Наук. Думка, 1985. – 624 с.
2. Немилев, Е.Ф. Электроэрозионная обработка материалов [Текст] / Е.Ф. Немилев. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1983. – 160 с.

*\*Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.*



# КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

*Полуэктв В.Л. аспирант, Баронин Г.С.*

*Тамбовский государственный технический университет,  
НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии», Тамбов  
profnoctt@mail.tstu.ru*

Композиционные материалы на основе СВМПЭ могут обладать значительно лучшими эксплуатационными свойствами по сравнению с чистым СВМПЭ, резинами и пластмассами, особенно при отрицательных температурах. Одним из резервов повышения качества полимерных материалов является применение нанотехнологических подходов – модификация исходных полимеров нанодисперсными добавками, позволяющими управлять структурой и свойствами материалов в широких пределах за счет зародыше образующих и ориентационных эффектов, изменения конформации макромолекул, их химического связывания с поверхностью наноразмерных частиц и «залечивания» дефектов структуры. Введение добавок высокодисперсных наноразмерных неорганических частиц – аэросила, талька, оксидов алюминия сопровождается улучшением физико-механических свойств полимера. При этом повышаются стойкость к истиранию, стойкость к растрескиванию, изменяется ряд других свойств.

При использовании СВМПЭ в качестве материала подшипника скольжения при скорости 1м/сек экспериментально установлено, что для чистого СВМПЭ предельная нагрузка при сухом трении составляет 0.2-0.3 МПа, в водной среде достигает 1 МПа. Наполнение СВМПЭ графитом до 40 мас. % приводит к увеличению рv-фактора ( $p$  - давление,  $v$  - скорость) до 3-4 МПа·м/с и уменьшению на порядок скорости изнашивания полимерного композита. Не в меньшей степени на скорость изнашивания влияет характер контактирующей поверхности. Аналогичные закономерности в изменении свойств и технических характеристик были получены при наполнении фторопластов частицами различной природы и размерности. Изделия из СВМПЭ могут с успехом заменить фторопластовые во многих отраслях[3].

В ИХХТ СО РАН разработана технология получения композиционных материалов на основе СВМПЭ с добавками порошков неорганических материалов различной дисперсности методом горячего прессования .

С этой целью был проведен цикл работ по модифицированию порошка СВМПЭ. При этом использовали различные методы модифицирования: механохимическую активацию, обработку в плазме, введение металлоорганических соединений с температурой разложения, близкой к температуре горячего прессования, введение частиц неорганических материалов различной природы и размерности. Общим выводом проведенных исследований является повышение износостойкости полученных материалов. Прочностные показа-

тели зависят от метода модифицирования, типа вводимых частиц, их размеров и концентрации.

Было показано, что размеры вводимых частиц должны быть значительно меньше частиц СВМПЭ. При малых размерах вводимых частиц и концентрациях до 1 % наблюдается увеличение показателей прочности на разрыв. Дальнейшее увеличение вводимых частиц сопровождается уменьшением усилия на разрыв и ударной прочности. Объяснить полученные результаты можно с использованием модели упрочнения термопластов, содержащих ультрадисперсные неорганические наполнители, которая предложена в работе (рис. 1).

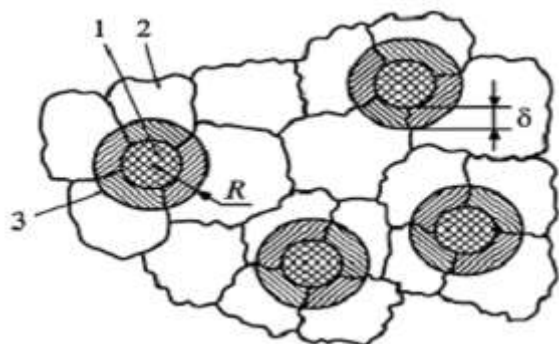


Рисунок 1. Схема формирования структуры полимера при его наполнении модифицирующими керамическими частицами: 1- частица модификатора; 2 – частица полимера; 3 – поверхностный слой полимера на границе с модифицирующей частицей; R – радиус действия поля поляризационного заряда частицы;  $\delta$  – толщина поверхностного слоя[1].

В этой работе методом термостимулированной деполяризации показано наличие в наполненных термопластах спонтанного поляризационного заряда. Показано, что поляризационное поле частиц наполнителя вызывает наведение дипольных моментов в полимере, что обеспечивает увеличение прочности за счет появления дополнительных электростатических взаимодействий. Зарегистрированы увеличение прочности, изменения кристалличности и температуры плавления термопласта в этом слое.

В НОЦ «Твердофазные технологии» проведено исследование влияния модифицирующих добавок на изменение эксплуатационных характеристик материала. Объектами исследования служили композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ ТУ 6-05-1896-80). В качестве модифицирующих добавок использовали: карбид титана ( $TiC$ ) с размером частиц около 20 мкм., диборид титана ( $TiB_2$ ) с размером частиц около 60 мкм.

Одной из прочностных характеристик полимерного материала является его микротвердость. Испытание на микротвердость широко применяется не только как средство контроля материалов, но и как средство исследования фазовых и структурных превращений. Такие исследования с наибольшим успехом могут выполняться путем измерения твердости отдельных структурных составляющих, т.е. измерения микротвердости. Под микротвердостью, таким образом, следует понимать твердость материала в его микроскопических областях.

При изучении качественной зависимости микротвердости от содержания добавок  $TiB_2$  было выявлено, что при добавлении модифицирующей добавки  $TiB_2$  в количестве 1 м.ч. наблюдается экстремальное увеличение величины микротвердости с дальнейшим уменьшением Нм при увеличении со-

держания модифицирующей добавки. Этот факт говорит о значительном влиянии малых количеств модифицирующих добавок (0,5-1,5 м. ч.) на микротвердость полимерного материала. При использовании модифицирующих добавок TiC наблюдается аналогичная зависимость, а при использовании УНМ наблюдается иная закономерность (рисунок 2)[4].

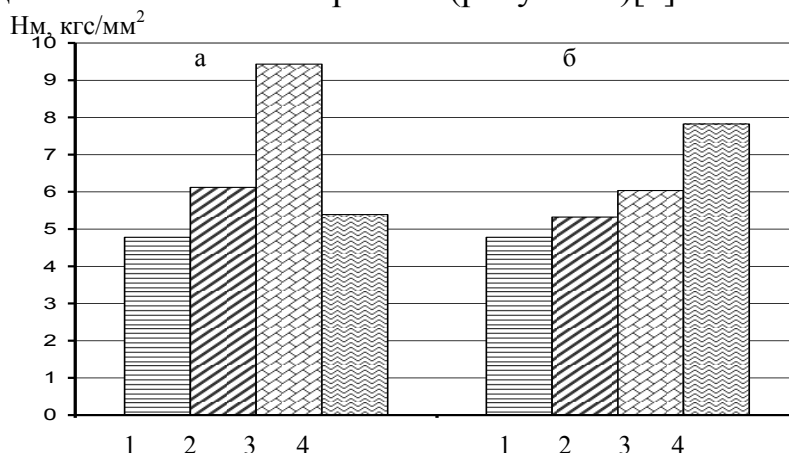


Рисунок 2. Зависимости микротвердости СВМПЭ + TiB<sub>2</sub>(2), СВМПЭ+ TiC (3) и СВМПЭ+УНМ(4) в сравнении с чистым СВМПЭ (1) (а-1м.ч., б - 5м.ч.).

Влияние модифицирующих добавок оказывает значительное влияние на эксплуатационные свойства полимерных материалов в частности на температуру теплостойкости, уровень остаточных напряжений, а также прочности материала на срез.

По результатам работы отмечено существенное влияние малых модифицирующих добавок TiC и TiB<sub>2</sub> (0,5-1,5 м.ч.) на повышение микротвердости (при использовании TiB<sub>2</sub> на 49%), а также выявлено комплексное влияние модифицирующей добавки и температуры твердофазной экструзии на свойства получаемых экструдатов.

#### Список литературы:

1. Охлопкова А.А., Андрианова О.А., Попов С.Н. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. Якутск:Изд-во СО РАН. 2003.
2. Охлопкова А.Л., Гоголева О.В., Шиц Е.Ю. Полимерные композиционные материалы на основе СВМПЭ и ультрадисперсных соединений//Трение и износ. 2004. (25). №2.- С.202-206.
3. Попова О.Е., Воскресенская Е.Н., Полубояров В.А., Ворошилов В.А., Турушев А.В. Композиционные износостойкие материалы на основе СВМПЭ // Пластические массы. 2005.
4. Баронин Г.С., Столин А.М., Пугачев Д.О., Завражин Д.О., Кобзев Д.Е. Молекулярно-релаксационные и структурно-механические характеристики композитов на основе СВМПЭ // «Физика и техника высоких давлений» 2008. №4.-С.146-154.

## НОВЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

*Егорова О.В., аспирант, Кадыкова Ю.А., Артеменко С.Е., Лурье Е.А.  
Энгельсский технологический институт (филиал)  
ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет»  
г. Энгельс, Саратовской обл., Россия, e-mail: lesy1005@rambler.ru*

Базальт – наиболее распространённая излившаяся вулканическая порода на поверхности нашей планеты. Из всех минеральных плит, именно базальтовые встречаются в восьмидесяти процентах случаев. В минералогическом и химическом отношении базальты представляют собой эффузивные аналоги габбро. Это плотные породы (плотность 2,75-3,1), реже с пористой структурой. Базальты добывают в карьерах открытым способом. Цвет в основном тёмно-серый и чёрный. Спектр его применения в строительстве очень широк. Базальт используется в виде блоков-плит для мощения, облицовки, в качестве строительного камня, в виде щебня, брусчатки, в качестве наполнителя бетона. Базальты часто используют как сырьё для каменного литья. Из него производят базальтовое волокно, из которого получается прекрасный тепло- и звукоизоляционный материал (каменная или базальтовая вата). На кафедре химической технологии СГТУ изучается возможность использования базальта в качестве наполнителя полимеров. В настоящей работе в качестве связующего применялся ПЭВД марки 11503-070 и ПЭНД марки 277-73.

Подготовка базальта заключалась в его измельчении и фракционировании. Исследуемый наполнитель обладает значительным разбросом частиц по размерам, что подтверждается данными по оптической микроскопии (рис. 1). Исследование базальта на универсальном металлографическом микроскопе "Альтами МЕТ 5С" (Россия) показало, что для базальта характерна агломерация частиц, что связано с высокой активностью их поверхности.

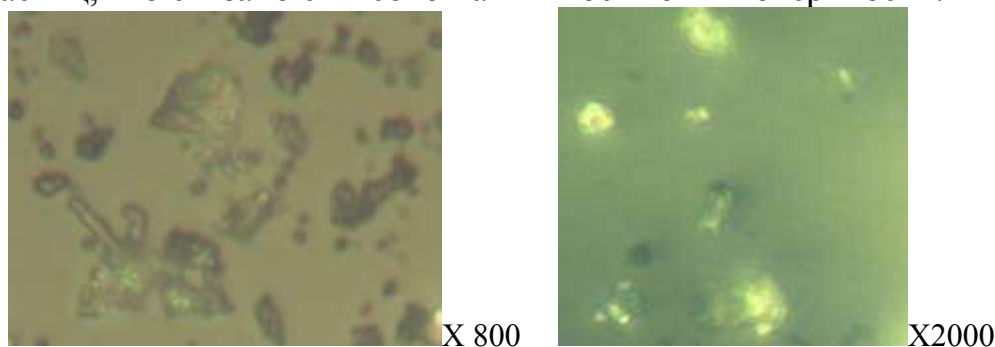


Рисунок 1. Оптическая микроскопия базальта (увеличение 800; 200)

Для определения параметров переработки полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе полиэтилена и базальта, перерабатывающего оборудования и режимов переработки оценивалась текучесть композиции по показателю текучести расплава (ПТР). Для получения композиционного материала ПЭНД и ПЭВД наполняли разным количеством базальта с размером частиц  $\leq 140$  мкм. Как видно из табл.1, с повышением содержания

базальта в ПКМ, текучесть композиции уменьшается. По данным ПТР, композиции наполненные базальтом можно перерабатывать методом литья под давлением.

Таблица 1

Изменение показателя текучести расплава композиции при 200<sup>0</sup>С  
в зависимости от ее состава

Состав композиции, масс.ч.	ПТР, г/10мин, при 5 кг
100 ПЭВД	6,86
ПЭВД+30базальта	4,22
ПЭВД+40базальта	4,87
ПЭВД+50базальта	3,78
100 ПЭНД	18,6
ПЭНД+30базальта	18,0
ПЭНД+40базальта	16,5
ПЭНД+50базальта	14,4

Как показали исследования (табл. 2), наиболее лучшие показатели физико-химических и механических свойств наблюдаются при введении 40 масс.ч. базальта как ПЭВД, так и ПЭНД, т.е. введение больше количества наполнителя не целесообразно.

Таблица 2

Сравнительные характеристики ПКМ на основе ПЭ и базальта  
(размер частиц ≤ 140мкм)

Состав композиции, масс.ч., на 100 масс.ч. ПЭ	Изгибающее напряжение, МПа	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное разрывное удлинение, %	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Твердость по Бринеллю, МПа
ПЭВД	15	22	195	22*	32
ПЭВД+30масс.ч. базальта	17	14	5	11	41
ПЭВД+40масс.ч. базальта	24	14	5	39	48
ПЭВД+50масс.ч. базальта	23	14	5	21	50
ПЭНД	25	28	167	34*	38
ПЭНД+30масс.ч. базальта	17	12	23	60	40
ПЭНД+40масс.ч. базальта	19	14	21	80	42
ПЭНД+50масс.ч. базальта	17	11	21	60	45

\*- образцы без надреза не ломаются

Изучение водопоглощения показало, что при наполнении полиэтилена базальтом (40 масс.ч.) вязкость снижается, что свидетельствует, о формировании более плотной структуры ПКМ (рис.2).

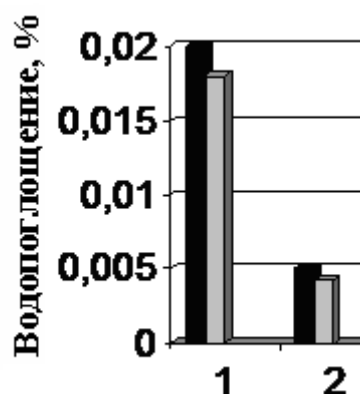


Рис.2. Зависимость водопоглощения наполненного (■) и не наполненного (■) ПЭ: 1 – ПЭВД; 2 – ПЭНД

Так как полиэтилен является горючим материалом, то разработанные материалы исследовались на огнестойкость методом кислородного индекса. Как показали исследования (табл. 3) при введении в ПЭНД и ПЭВД 40 масс.ч. базальта, кислородный индекс возрастает до 35 и 30 % соответственно. Это свидетельствует о том, что ПЭ с базальтом в качестве наполнителя является более устойчивым к горению. Содержание базальта снижает время самостоятельного горения более чем в два раза по сравнению с не наполненным ПЭ (табл.3), при этом наблюдается значительное снижение потерь массы при поджигании на воздухе.

Таблица 3

Физико-химические свойства ПКМ на основе полиэтилена

Состав, масс.ч	$\tau$ , с	$\Delta m$ , %	КИ, %об.	КО при 700°C, %	$T_B$ , °C
ПЭВД	255	62	19	12	136
ПЭВД+40масс.ч.базальта	120	30	24	30	145
ПЭНД	240	58	19	18	108
ПЭНД+40масс.ч.базальта	115	27	25	35	119

Таким образом, в работе доказано, что измельченный базальт является перспективным наполнителем полиэтилена. В результате проведенной работы:

- определено, что ПКМ, наполненные базальтом, можно перерабатывать методом литья под давлением;
- изучено влияние базальта на физико-механические свойства ПКМ на основе ПЭ и дисперсного минерального наполнителя – базальта, который вводится в различном массовом соотношении в ПЭ. Наиболее высокие значения прочностных показателей наблюдаются при введении в ПЭ 40 масс.ч. базальта с размеров частиц  $\leq 140$  мкм;
- композиционные материалы на основе ПЭ наполненного измельченным базальтом является более устойчивым к горению.

# ВЫСОКОКОНСТРУКЦИОННЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРОБИ ГИДРИДА ТИТАНА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ НЕЙТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

*Карнаухов А.В. аспирант*

*Белгородский государственный технологический университет  
им. В.Г. Шухова, г. Белгород, [yrndo@mail.ru](mailto:yrndo@mail.ru)*

Для защиты от нейтронного излучения широкое применение нашли материалы на основе полимеров и, в первую очередь, полиэтилена и полипропилена. Благодаря высокому содержанию водорода они эффективно ослабляют нейтронное излучение.

Так материал «Нейтростоп» на основе полиэтилена с примесью бора 3,5-4,5%, выпускаемый в настоящее время ЗАО «Эра-АЭС» (г. Москва), эффективно ослабляет быстрые нейтроны. Однако при этом имеет относительно низкую температуру эксплуатации и уже свыше 100 °С подвержен температурному старению.

Полипропилен обладает более высокой теплостойкостью и прочностью по сравнению с полиэтиленом. Полипропилен более стоек в воде, его водопоглощение и паропроницаемость ниже, чем у полиэтилена. В отличие от последнего он может длительное время эксплуатироваться при температурах 130 – 140 °С. Известны композиции полипропилена, наполненные порошкообразным графитом [патент РФ №2103286, №2160290], композиции полипропилена и сополимера пропилен с этиленом, наполненные нитридом бора БНС-17-1, БНС-17-2, БНС-18-1, БНС-18-2 [ТУ 2243-032-05796653-97]. Однако температура эксплуатации данных композитов ограничивается 230 °С, что не удовлетворяет условиям эксплуатации транспортных ЯЭУ, где рабочая температура защиты реактора составляет 300 - 350 °С. Кроме того, полипропилен достаточно сложен в переработке.

Компанией Quadrant Engineering Plastic Products (г. Тилт, Tielt, Бельгия) разработан полиэтилен низкого давления (ПЭНД), содержащий 5% элементарного бора. Этот материал обеспечивает защиту от проникающей радиации. Материал может использоваться при оборудовании радиологических кабинетов, в центрах по исследованию ядерной энергии. Однако, по оценкам специалистов, материал подвержен значительному температурному старению в области 250 - 300 °С.

Компания GE Plastics (Нидерланды) начала производство новой серии компаундов с высоким удельным весом (HSG), которые могут использоваться вместо свинца в тех отраслях промышленности, где необходима защита от проникающей радиации. В основе компаундов LNP Thermocomp HSG лежит нейлон-6, армированный вольфрамом, который гораздо менее токсичен, чем свинец. Помимо поглощающих свойств, компаунды LNP Thermocomp HSG обладают высокими показателями жесткости и ударопрочности. Однако дан-

ные компаунды не удовлетворяют условиям эксплуатации транспортных ЯЭУ (наличия газовыделения и дефектов структуры при длительном облучении) и могут быть использованы в рентгеновских установках для медицинских целей.

Гидрид титана является наиболее перспективным материалом биологической защиты корабельных ядерно-энергетических установок (ЯЭУ) нового поколения благодаря высоким защитным характеристикам по отношению к нейтронному излучению. В сравнении с наполненными полимерами гидрид титана имеет более высокие температуры эксплуатации и допустимый флюенс нейтронов. На основе гидрида титана в настоящее время разработаны и внедрены в промышленность четыре материала: брикетированный гидрид титана, порошок гидрида титана, крошка гидрида титана и компактный гидрид титана. Брикетированный гидрид титана, получаемый путем прессования порошка, и сам порошок (смесь гидрида титана с карбидом бора) имеют сравнительно низкую температуру эксплуатации (до 200 °С), что ограничивает их использование в защите ЯЭУ атомных подводных лодок (АПЛ) нового поколения. Компактный гидрид титана, получаемый методом сквозного насыщения титановых заготовок водородом, имеет существенно более высокую термическую и радиационную стойкость. Однако он не поддается механической обработке, в результате чего при формировании блоков защиты возникает необходимость в заполнении образующихся зазоров и полостей равноценным материалом. Используемая для этих целей крошка гидрида титана содержит до 5 % мелкой пылевидной фракции (менее 0,2 мм), которая является пожаро- и взрывоопасной, а также основным источником выделения водорода при высоких рабочих температурах эксплуатации.

В связи с этим необходима разработка высококонструкционного материала на основе гидрида титана, позволяющего упростить технологию монтажа защиты ЯЭУ АПЛ, улучшить ее качество и снизить стоимость.

Для решения поставленной задачи наиболее перспективно использование гидрида титана в виде сферических гранул оптимального фракционного состава – дроби. Гидрид титана в виде дроби более прочен, не имеет микротрещин, не растрескивается в процессе работы, не образует мелкой взрывоопасной фракции и имеет более высокую температуру эксплуатации. Термостойкость дроби позволит использовать материалы на ее основе в защите, в условиях температурного режима, непосредственно после корпуса реактора. Модифицирование дроби гидрида титана борсодержащими материалами, имеющими большое сечение поглощения нейтронов в тепловой и надтепловой областях спектра, является одним из способов улучшения ее защитных характеристик и термической устойчивости. Полученные на основе дроби композиционные материалы на цементном вяжущем не имеют перечисленных недостатков полимерных материалов и сохраняют свои высокие эксплуатационные характеристики в интервале температур 350 – 400 °С, что определяет их эффективное использование для биологической защиты транспортных ядерных энергетических установок.



Проведены эксперименты по модифицированию поверхности дробы гидрида титана боросодержащими материалами, исследованы процессы разложения дробы гидрида титана при высокотемпературном отжиге, отработаны технологические параметры и методики получения композиционного материала защиты с заданными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

Модифицированная дробь гидрида титана содержит 1,1% оксида бора, имеет истинную плотность  $3,856 \text{ г/см}^3$  и насыпную плотность  $2,640 \text{ г/см}^3$ . Полученный на ее основе композиционный материал нейтронной защиты обладает следующими характеристиками: плотность материала после 28 сут. твердения при температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  –  $3,35 \text{ г/см}^3$ ; плотность высушенного при  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  материала –  $3,32 \text{ г/см}^3$ ; плотность высушенного при  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  материала –  $3,3 \text{ г/см}^3$ ; предел прочности при сжатии после 28 сут. твердения при температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  – 54 МПа; прочность при сжатии после сушки при  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  – 58 МПа; прочность при сжатии после термообработки при  $300^\circ\text{C}$  – 51 МПа; рабочая температура эксплуатации –  $400\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Таким образом, в результате исследования впервые получена модифицированная дробь гидрида титана, содержащая боросиликатную оболочку с целью увеличения ее термической устойчивости и защитных характеристик от нейтронного излучения в тепловой и надтепловой областях. Путем регулирования технологических параметров установлена возможность получения высокоплотного конструкционного композиционного материала защиты от нейтронного излучения на основе модифицированной дробы гидрида титана.

Разработка подобных высококонструкционных материалов нейтронной защиты на основе дробы гидрида титана позволит полностью заменить компактный гидрид титана, использование которого приводит к значительным дефектам конструкции защиты транспортных ЯЭУ нового поколения.

# УПРОЧНЕНИЕ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ ФРЕЗ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ (TiAlSi)N, СИНТЕЗИРОВАННЫМИ ИЗ СВС-ПРЕССОВАННЫХ КАТОДОВ

*Карнов Н.А.*

*Самарский Государственный Технический Университет, Самара, [delokolian@yandex.ru](mailto:delokolian@yandex.ru)*

Современная машиностроительная промышленность уделяет особое внимание повышению надежности и производительности металлорежущего инструмента. В связи с этим разработка новых износостойких покрытий, обладающих высокими твердостью, трещиностойкостью и адгезионной прочностью является актуальной задачей. В последнее время в мире ведутся интенсивные исследования по получению сверхтвердых нанокompозитных покрытий. Среди существующих методов наибольшее распространение получил метод нанесения покрытий из потоков металлической плазмы вакуумной дуги [1]. Получение нанокompозитных покрытий вакуумно-дуговым методом требует осаждения на подложку многокомпонентных потоков плазмы. Эти потоки могут быть получены одновременным испарением отдельных однокомпонентных катодов или одного многокомпонентного катода, содержащего компоненты наносимого покрытия. При использовании отдельных катодов необходимый элементный состав потока достигается сложным и трудоемким подбором технологических режимов распыления каждого из катодов, состава и давления реакционного газа. В этой связи интерес представляют исследования, в которых не композитные покрытия получают на промышленных установках при испарении одного многокомпонентного катода.

Упрочнение фрез из твердого сплава BK8 (рисунок 1) выполняли на модернизированной установке плазменного напыления «Юнион». Для получения ионно-плазменного покрытия (TiAlSi)N использовали специально разработанные в СамГТУ катоды  $TiC_{0,5} - 25\%Al - 3\%Si$ , полученные методом СВС прессования.



Рисунок 1. Фрезы из твердого сплава BK8 с покрытием (TiAlSi)N

Технология упрочнения фрез ионно-плазменными покрытиями сложного состава включала 3 этапа:

1. Низкотемпературная газовая очистка поверхности упрочняемого инструмента с использованием специализированного модуля «Плагус» по следующим режимам: Напряжение разряда  $U_p=400$  (В); ток разряда,  $I_p=1,4$  (А); ток накала эмиттера  $I_{т.н.}=23$  (А); давление газа (аргон)  $P_{Ar}=2 \cdot 10^{-4}$  мм.рт.ст.; время очистки  $\tau=10$  мин.

2. Ионная очистка (ионами распыляемого материала): Ток дуги испарителя  $I_d=130$ (А); остаточное давление  $P_{ост}=1 \cdot 10^{-4}$  мм.рт.ст.; температура изделия  $T_{изд}=600$  °С; время очистки  $\tau=10$  мин.

3. Конденсация покрытия (TiAlSi)N: опорное напряжение  $U_{оп}=100$  (В); давление газа (азот)  $P_{N_2}=5 \cdot 10^{-3}$  мм.рт.ст.; время конденсации  $\tau=30$  мин.

В данной работе проведена оценка качества покрытия (TiAlSi)N методами микрорентгеноспектрального анализа, нанотвердости и трибологических испытаний.

1. Толщина покрытий определялась методом поперечного шлифа на растровом электронном микроскопе Jeol JSM 6390A. Оценка толщины полученного покрытия выполнялась на изломе покрытия. Характер излома покрытия имеет гладкую поверхность, которая характерна для хрупких материалов. Толщина полученного покрытия составила 1,25 мкм.

2. Исследование нанотвердости покрытия проводилось пирамидой Берковича на нанотвердомере Agilent Technologies G200 Nano Indenter (США). Значение твердости и модуля упругости получали из кривых «нагрузка-разгрузка» по методике Оливера-Фарра.

На рисунке 2 представлены зависимости величины нанотвердости  $H$  и модуля упругости  $E$  от глубины индентирования.

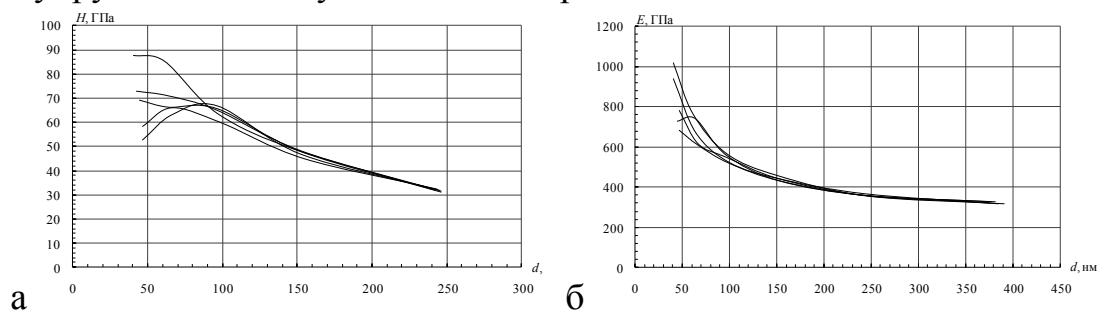


Рисунок 2. Зависимости величины нанотвердости  $H$  (а) и модуля упругости  $E$  (б) от глубины индентирования  $d$

Результаты исследования показали: Твердость  $H=64 \div 67$  (ГПа); модуль упругости  $E=520 \div 550$  (ГПа);  $H/E=0,121 \div 0,123$ ;  $H^3/E^2=0,969 \div 0,994$ ; Упругое восстановление  $W_e = 64$  %.

3. Изучение характеристик трения и износа осуществляли на машине трения, изготовленной на базе вертикально-сверлильного станка ГС 2112 по схеме "шарик-диск" при нагрузке 15 Н.

На рисунке 3 представлены зависимости силы трения и нормальной нагрузки на контртело от времени для рассматриваемого покрытия, полученные при обработке экспериментальных данных программы «Power Graph 3.0». Образование первых очагов износа характеризуется резким увеличени-

ем силы трения и для этого момента фиксировалось предельное время работы покрытия  $t_{рп}$ .

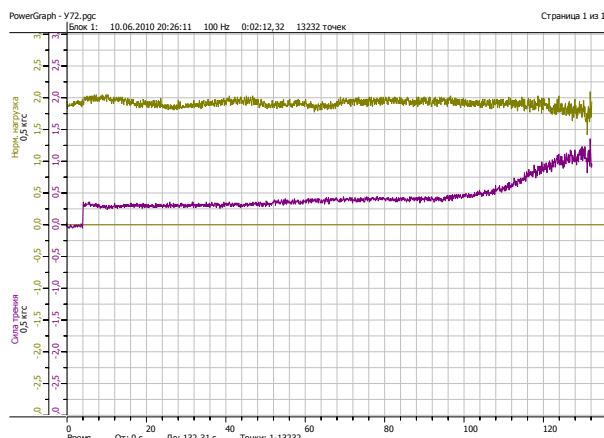


Рисунок 3. Зависимости силы трения и нормальной нагрузки на контртело от времени для покрытия (TiAlSi)N

Результаты обработки экспериментальных данных показали:  $f_{тр}=0,16-0,4$ ;  $K_u=0,45$ ;  $t_{рп}=1,8$  мин.;  $\gamma=5,1$  мкм/час.

Опытно-промышленные испытания фрез проводились на станке типа MCV-500 при обработке заготовок электродов из сплава ВМ-15. Износ фрезы наблюдали относительно съема медновольфрамовой стружки с заготовки. Оценка износостойкости велась относительно машинного времени работы фрезы в минутах.

Данные по сравнению стойкости фрезы с покрытием и без него:

Машинное время фрезы:

1. Без покрытия 100 мин.;
2. с покрытием напыленном на Волгабурмаш 250-350 мин.;
3. с покрытием СамГТУ 1000, 550, 600 мин. Средняя износостойкость фрез составила 717 мин.

Результаты исследования показали, что покрытие (TiAlSi)N можно отнести к аморфно-нанокристаллическому материалу с отношением  $H/E > 0,10$ . Покрытие обладает высокой твердостью, которая соответствует порогу твердости для нанокристаллического состояния.

Испытуемое покрытие позволяет значительно повысить ресурс работы фрез, используемых для обработки медно-вольфрамовых электродов без переналадок и заточек отработанных фрез.

### Список литературы

1. Барвинок В.А., Богданович В.И. Физические основы и математическое моделирование процессов вакуумного ионно-плазменного напыления. М.: Машиностроение, 1999, 309 с.

## ГРАНУЛЯТ ДЛЯ МИМ-ТЕХНОЛОГИЙ ИЗ ОТЕЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ

*Кобзева Н.В. студент, Антипова А.А. студент,  
Пархоменко А.В. аспирант  
Самарский государственный технический университет,  
[n-v-kobzeva@mail.ru](mailto:n-v-kobzeva@mail.ru)*

Технология инъекционного прессования или литья под давлением порошковых материалов (МИМ-технология) – это результат объединения метода литья полимерных материалов под давлением с технологиями порошковой металлургии [1].

Процесс изготовления деталей по МИМ-технологии можно разделить на три этапа:

1. Инжекционное прессование (термопласт-автомат).
2. Удаление связки (каталитическое, термическое, растворение).
3. Спекание (высокотемпературная печь с регулируемой атмосферой: температура до 1650 °С, атмосфера - H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, воздух, вакуум).

Такая технология успешно применяется на западе для серийного производства малогабаритных деталей средней или сложной формы взамен традиционной трудоемкой технологии изготовления таких деталей путем механической обработки монолитных металлических заготовок.

Этот способ производства металлических и керамических деталей сложного и очень сложного профиля с достаточно высокими требованиями по точности (9-й и 10-й квалитет) практически без отходов материала и последующей механической обработки считается сегодня самым низко затратным.

Детали, изготавливаемые по МИМ-технологии, как правило, не очень большие. 80% выпускаемых в мире деталей не превышают 40 грамм, когда цена детали определяется в основном трудозатратами, а не стоимостью материала.

К технологическим преимуществам МИМ-технологии относятся:

- 1) Оптимизация конструкции детали.

МИМ-процесс снимает практически все ограничения по сложности формы изготавливаемой детали. Все, что было принципиально невозможно реализовать из-за ограничений механической обработки, теперь доступно.

- 2) Увеличение прочности детали.

При прочих равных условиях, если до этого применялась литьевая заготовка, МИМ-процесс позволит получать более прочные детали за счет модификации характеристик материалов.

- 3) Возможность получения практически любой поверхности.

МИМ-процесс позволяет придавать поверхностям формируемых деталей практически любые свойства - от очень гладких до текстурированных.

- 4) Точность допусков и размеров.

В настоящее время МИМ-технология позволяет получать детали с минимальной толщиной сечения от 0,4 до 30 мм с допусками в пределах 0,1 мм на каждые 25 мм линейных размеров детали. Однако, подбирая особые режимы техпроцесса и применяя специальные методы контроля, можно значительно улучшить эти показатели, гарантируя при этом их повторяемость.

Сырьем для изготовления деталей методом РИМ - технологии являются мелкодисперсные металлические порошки железа и легирующих элементов фракцией от 1 до 20 мкм, смешанные с термопластичным связующим (пластификатором) и специальными смазками. Такая композиция называется гранулятом или фидстоком.

Возможности отечественных предприятий в освоении МИМ-технологии ограничены отсутствием в России сырьевой базы для реализации высокоэффективного процесса инжекционного прессования деталей.

Немногочисленные частные компании, изготавливающие в России детали по данной технологии, работают на дорогостоящем импортном грануляте (фидстоке). При этом точный состав и технология изготовления гранулята сохраняется в секрете.

Поэтому первоочередная задача для развития МИМ-технологии в России – это развитие отечественной сырьевой базы и разработка отечественного гранулята для производства продукции методом инжекционного прессования.

Технологический процесс изготовления гранулята состоит из следующих операций [1]:

1. Подготовка и дозирование исходных компонентов (мелкодисперсного металлического порошка и термопластичного связующего с пластификаторами).
2. Смешивание исходных компонентов и получение пластической массы.
3. Экструзия шнуровых элементов и нарезка гранул.

Для приготовления гранулята на участке опытного производства Инженерного центра «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез» Самарского государственного технического университета на учебно-опытной базе «Петра-Дубрава» была собрана установка, состоящая из двух основных частей:

- установки смешивания исходных компонентов с ультратермостатом;
- установки переработки пластичной массы в гранулят методом экструзии.

Была изготовлена партия гранулята (1 кг) со связующим полиоксиметаленом (Технасет А-110) следующего состава:

- Карбонильное железо – 91,7%
- Полиоксиметилен – 4,6 %
- Парафин – 3,7 %
- Стеариновая кислота – 0,5 % св. 100.

В качестве металлической составляющей использовался порошок карбонильного железа марки НМ (ТУ 2436-045-05807977-98) производства ООО

«Синтез-ПКЖ», г. Дзержинск, который представляет собой мелкодисперсные частицы чистого металлического железа размером от 0,5 до 25 мкм. Форма частиц сферическая, сложного слоистого строения.

В качестве связующего был выбран полиоксиметилена (ПОМ) с температурой плавления 180°C. ПОМ характеризуется высокой стабильностью, сохраняет жесткость и механическую прочность до 120 °С, стоек к истиранию, ударным нагрузкам, к органическим растворителям и маслам, хорошо поддается обработке.

Смешивание исходных компонентов производилось в лопастном смесителе в течение 60 мин с нагревом до 200 °С. При такой температуре полиоксиметилена становится пластичным.

Для придания смеси ПОМ и порошка железа текучести, было решено пластифицировать ее парафином марки П-2 с температурой плавления 59 °С. Для обеспечения однородности распределения компонентов в смеси и улучшения адгезии металлической и полимерной частей вводилась стеариновая кислота марки Т-32 в количестве 0,5% сверх 100 %.

Экструзия шнура производилась на установке переработки пластичной массы при удельном давлении прессования 1,5-3,0 МПа. Выходящий из фильеры шнур диаметром 4,5-5 мм нарезался на отрезки длиной 3-6 мм.

В итоге был получен гранулят, внешний вид которого представлен на рисунке 1.

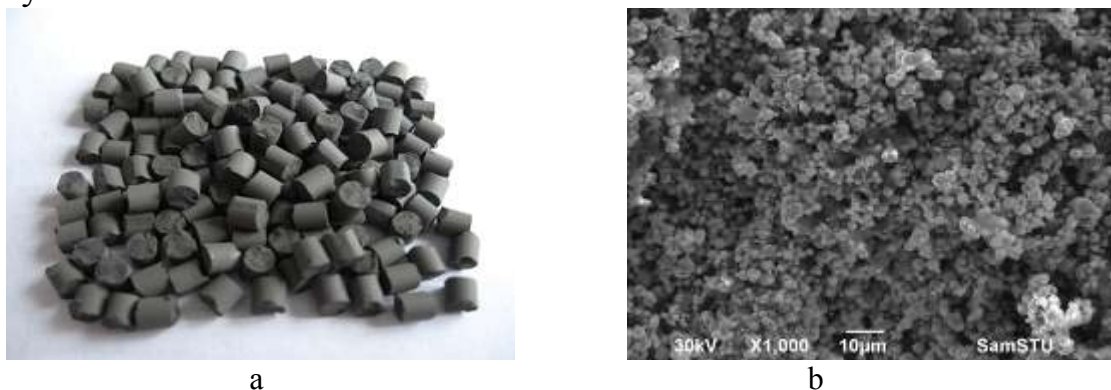


Рисунок 1. Гранулят на полиоксиметилена: а – внешний вид; б – увеличение x1000

Для гранулята на полиоксиметилена рекомендуется удаление связующего осуществлять в газовой кислотной среде (концентрированная азотная или щавелевая кислота) при температуре около 120 °С, что находится ниже границы размягчения ПОМ. Кислота вызывает каталитическую реакцию, при которой происходит распад полимерной связки. Такой процесс позволяет получать детали с взаимосвязанными порами менее чем за 3 часа.

#### Список литературы:

1. German, Randal M. Injection molding of metals and ceramics / by Randal M. German and Animesh Bose. – Princeton, New Jersey. – 1997, p. 414.

# ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ\*

*Мамонтов А.И. аспирант*

*ГОУ ВПО «Сыктывкарский государственный университет»,  
[snowchek@mail.ru](mailto:snowchek@mail.ru)*

Много лет рентгеновское рассеяние широко применяется как довольно простой неразрушающий метод исследования различных материалов. А за последние два десятилетия, методы высокоразрешающей дифрактометрии стали широко применяться для исследования реальной структуры кристаллов, тонких приповерхностных слоёв, наличия микро- и нанонеоднородностей и т.п.

Настоящая работа посвящена высокоразрешающим рентгеновским методам исследования нанопористых материалов.

В качестве примера возьмём пористую систему PbTe/CaF<sub>2</sub>/Si(111). Образец PbTe, выращенный на поверхности монокристаллического кремния Si(111) молекулярной лучевой эпитаксией. Поры образованы путём анодирования 10 мин при плотности тока 6 мА/см<sup>2</sup>. В качестве электролита применен раствор Норра. Пористый теллурид свинца – перспективный материал для разработки оптоэлектронных приборов ИК-диапазона.

Основные свойства нанопористых материалов определяются строением пористых слоёв, поэтому их изучение является важной практической задачей.

Рассмотрим трёхкристальную схему съёмки.

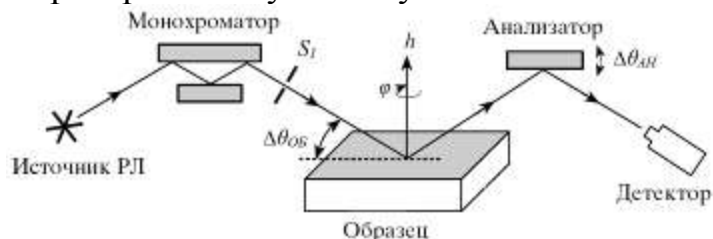


Рисунок 1. Расположение кристаллов и ход лучей в трёхкристальной схеме дифракции.

Все три кристалла (монохроматор, образец, анализатор) расположены под углом Брэга в условиях симметричного отражения. Построив зависимости интенсивности, воспринимаемой детектором, от углов поворота образца и анализатора, можно получить данные об исследуемых образцах и их поверхности.

Обработка спектров трёхкристальной рентгеновской дифрактометрии включает в себя некоторые общие стандартные этапы, такие как выбор модели строения пористого слоя, расчет спектров в соответствии с выбранной моделью, извлечение из измеряемых кривых максимального объема информации о параметрах пор, их особенностях, связанных с методикой приготовления образцов.



Рассмотрим кривую, полученную путём вращения кристалла-образца ( $\Delta\theta_{OB}$ -сканирование) при фиксированном угловом положении  $\Delta\theta_{AH}$  кристалла-анализатора, рис.2,а. Размер пор вдоль поверхности образца обратно пропорционален ширине диффузного максимума при точном угле Брэгга:

$$l_x \approx \lambda / 2\Delta \theta \cdot \sin \theta$$

Среднее расстояние между центрами соседних пор вдоль поверхности:

$$L = \lambda / q_x$$

$$q_x = 2\pi(2\Delta \theta_{\beta} - \Delta \theta_{\alpha}) \cdot \sin \theta$$

$$k_0 = 2\pi / \lambda$$

Получаем среднее расстояние между порами поверхности  $L \approx 130$  нм, а размер поры  $l_x \approx 70$  нм.

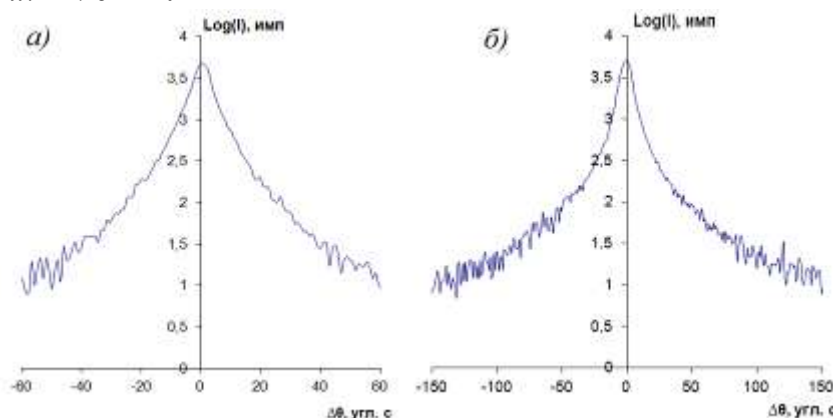


Рисунок 2. Кривые ТРД: а)  $\Delta\theta_{OB}$ -сканирование, б)  $\Delta\theta_{OB} / 2\Delta\theta_{AH}$ -сканирование.

Средний размер  $l_z$  пор по глубине слоя можно получить из анализа сечения в режиме одновременного сканирования  $\Delta\theta_{OB} / 2\Delta\theta_{AH}$  кристаллов образца и анализатора, рис.2,б. В рамках рассматриваемой модели можно использовать выражение:

$$l_z \approx \lambda / 2\Delta \theta \cdot \cos \theta$$

Получаем для продольного размера поры величину  $l_z \approx 200$  нм.

Естественно предположить, что на самом деле поры не представляют собой вертикальные пустоты в виде параллелепипедов, простирающихся от поверхности образца до подложки, а имеют изломы, что приводит к уменьшению их средних размеров по глубине.

Рентгеновская рефлектометрия представляет собой метод исследования приповерхностных слоев, основанный на измерении отражательной способности рентгеновского излучения в угловой области полного внешнего отражения (ПВО).

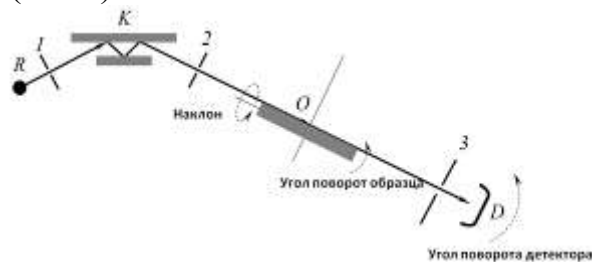


Рисунок 3. Схема рефлектометра высокого разрешения.  $R$  – рентгеновская трубка,  $I$  – щель ограничивающие пучок,  $2$  и  $3$  – вертикальные щели шириной  $0.1$  мм.  $K$  – монокристалл  $Si$  с щелевым каналом,  $O$  – образец,  $D$  – детектор,  $\Rightarrow$  – ход рентгеновских лучей.

Через критический угол на графиках высокоразрешающей рефлектометрии определяется степень пористости, т.е. отношение объема пор к объему образца в процентах.

$$P = 1 - (\theta_{ca} / \theta_{cna})^2$$

где  $\theta_{ca}$ ,  $\theta_{cna}$  – угол на полувысоте до анодирования и после, соответственно.

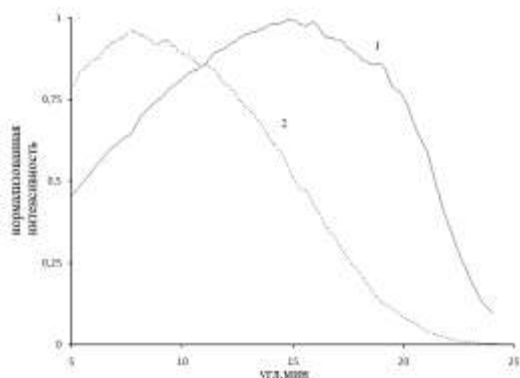


Рисунок 4. Типичные интегральные кривые рентгеновской рефлектометрии образцов  $PbTe/CaF_2/Si(111)$  до (кривая 1) и после (кривая 2) анодирования.

Критический угол, определенный по угловому положению точки с интенсивностью равной половине высоты в области уменьшения интенсивности для неанодированного и анодированного образцов составляет  $\theta_{cna} = 21.26$  и  $\theta_{ca} = 14.98$  угл.мин, соответственно.

Степень пористости (отношение общего объема пор к полному объему пленки) оцененная по формуле, составляет 50 %. Погрешность метода – 1%.

Приведенные кривые нормированы путем принятия максимальной интенсивности в области ПВО за 1, рис.4. Значительное уменьшение  $\theta_c$  после анодирования объясняется уменьшением рентгеновской плотности в результате появления пор.

Таким образом, на основании этого исследования показано, что высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия позволяет исследовать пористые структуры и определять параметры пор в пористых слоях.

*\*Работа выполнена в рамках Программы «Развитие научного потенциала Высшей школы на 2009-2011 годы (проект № 2.1.1/5848).*

# МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ПОРИСТОСТИ МАТЕРИАЛОВ (КЛАССИФИКАЦИЯ)

*Медведева А.В., аспирант, Мордасов Д.М.*

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тамбовский государственный технический университет»*

В последнее время неуклонно растет интерес к пористым полимерным материалам. Несмотря на то, что данные объекты исследуются давно, научные и заводские лаборатории вплотную занимаются проблемой пористости, а именно, изучением структуры пористых полимерных материалов, вопросами получения, формирования и разложения пористых структур, поиском новых сфер применения.

Создание новых материалов неразрывно связано с всесторонним исследованием их свойств – механических, физико-химических, электрофизических, химических и др. В большинстве случаев эта задача может быть решена с помощью традиционных методов и средств измерения, контроля и диагностики. Однако, очень часто исследователи сталкиваются с проблемой невозможности обеспечения контроля вызванной несоответствием разрешающей способности средств измерения, характером воздействия на контролируемый материал, а также природой этого воздействия.

Проблема выбора метода контроля в значительной степени может быть решена путем использования классификаций существующих методов и методик, а в некоторых случаях и за счет разработки новых методов, удовлетворяющих поставленным требованиям.

В настоящей работе предпринята попытка обобщения и классификации существующих методов контроля пористости материалов.

Анализ разработанных на сегодняшний день методов и средств контроля пористости позволил выделить основные признаки, положенные в основу их научной классификации:

- по характеру воздействия на контролируемый материал;
- по природе возмущающего воздействия;
- по разрешающей способности;
- по контролируемому параметру.

По характеру воздействия на материал все методы контроля пористости классифицируются на разрушающие, приводящие к утрате эксплуатационных, технологических, механических и других свойств образца и неразрушающие.

На рис. 1 представлена классификация разрушающих методов контроля пористости, на рис. 2 – неразрушающих.



Рисунок 1. Классификация разрушающих методов контроля пористости

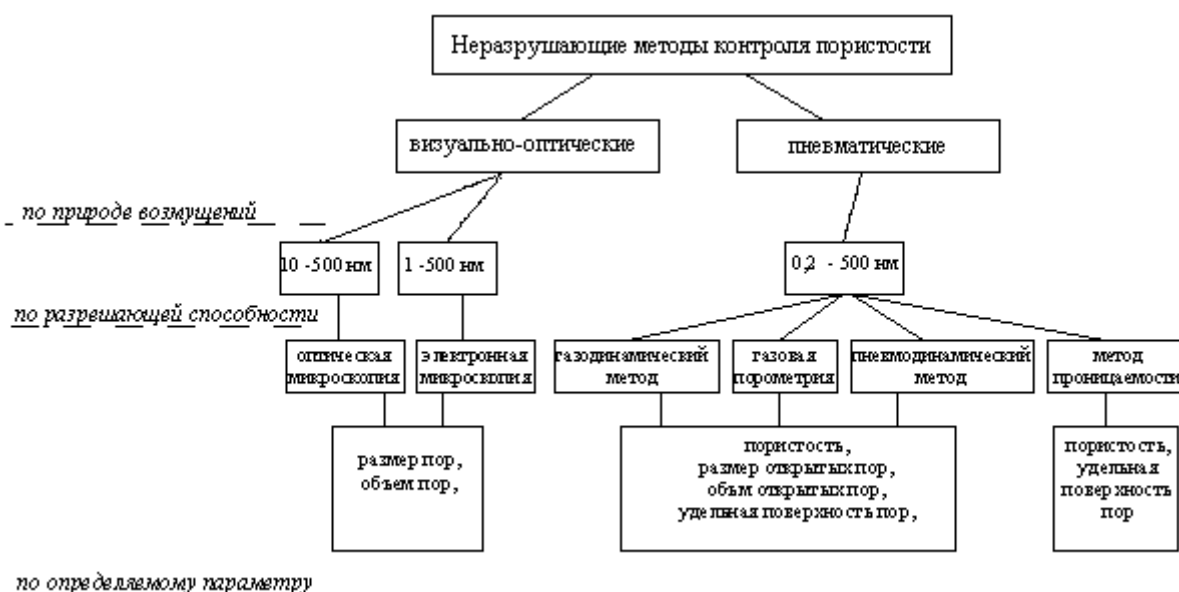


Рисунок 2. Классификация неразрушающих методов контроля пористости

В основу гидравлических методов [1, 2] положены явления капиллярности и диффузии, благодаря которым возможно выявление открытых пор размером больше 0,1 мкм путем заполнения их хорошо смачивающей индикаторной жидкостью - пенетрантом.

Достоинством сорбционных методов [3 - 5] является возможность надежного определения такого важного параметра пористой структуры, как удельная поверхность.

Наиболее чувствительными к параметрам пористости являются электромагнитные методы, позволяющие регистрировать поры размером 0,1 нм, а методом ядерно-магнитного резонанса до 0,01 нм.

Ионизирующие методы наряду с информацией об основных параметрах пористой структуры дают возможность подробного анализа закрытой пористости.

При измерении параметров пористости (общая пористость, закрытая пористость и др.) необходим тщательный выбор соответствующего метода с

учетом его достоинств и недостатков. Возможно объединение нескольких методов определения пористости, например, сорбционного и гидравлического. Такое объединение ведёт к взаимному устранению их недостатков и повышению эффективности определения сразу нескольких параметров пористости.

Анализ современного состояния контроля пористости на основе созданной классификации позволил выявить методы, перспективные как с точки зрения их применения в качестве измерительных, так и с позиций их развития и создания новых методов. К таким методам относятся пневматические [6, 7], основанные на использовании газового воздействия на контролируемый материал. Газ легко проникает в поры размером до 0,2 нм, а выбор его природы и соответствующая подготовка не оказывают какого-либо негативного воздействия на образец. Кроме того, устройства, реализующие эти методы, обладают относительной дешевизной по сравнению с другими устройствами, имеют строгое математическое описание принципа действия и могут быть легко автоматизированы.

#### Список литературы

1. Коузов П.А. Методы определения физико-химических свойств промышленных пылей / П.А. Коузов, Л.Я. Скрыбина. Л.: Химия, 1983. 143 с.
2. Израилевич И.С. Прибор для измерения истинной плотности дисперсных и пористых тел/ И.С. Израилевич, С.Н. Новиков// Заводская лаборатория. 1964. №10. Том 30. С 1278-1280.
3. Репникова Е.А. Пористость материалов и методы ее определения: учеб. пособие / Е. А. Репникова, В. В. Петрова. - Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2007 (Петрозаводск). - 97 с.
4. Карнаухова А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов: монография/ А.П.Карнаухова. - Новосибирск: Наука, 1999.- 469 с.
5. Дубинин М.М. Адсорбция и адсорбенты/ М.М. Дубинин// М.: Наука. 1987. - 350 с.
6. Мордасов, Д.М. Пневмодинамический частотный метод измерения плотности сыпучих материалов / Д.М. Мордасов, А.В. Рогудеева // Теплофизические исследования и измерения при контроле, управлении и улучшении качества продукции, процессов и услуг: материалы Седьмой Междунар. теплофизической школы / Тамб. гос. техн. ун-т. – Тамбов, 2010. – С. 143-145.
7. Мордасов, Д.М. Физические основы пневмодинамического измерения пористости веществ / Д.М. Мордасов, Н.А. Булгаков, М.М. Мордасов // Вестник ТГТУ. – 2009. – Т. 15, № 3. – С. 661-666.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОКАЛИВАЕМОСТИ СТАЛИ 14ХНЗМА ПРОИЗВОДСТВА ОАО «ОЭМК» И ОАО МЗ «ИЖСТАЛЬ»

*Михеев Д.А., Пугачёва Т.М.*

*Самарский государственный технический университет*

Химический состав во многом предопределяет физико-механические, технологические и эксплуатационные свойства стали. Одной из важнейших характеристик конструкционных сталей является их прокаливаемость - глубина проникновения закалённого слоя. Прокаливаемость стали тем выше, чем меньше критическая скорость охлаждения. Сильно повышает прокаливаемость легирование, особенно при совместном введении таких элементов как углерод, хром, никель, кремний. При этом наблюдается двойственный характер влияния карбидообразующих элементов и элементов, образующих неметаллические включения. Находясь в твердом растворе, они повышают устойчивость аустенита, в то время как в виде обособленных частиц, наоборот, ускоряют распад аустенита и понижают прокаливаемость.

Оценивают прокаливаемость методом стандартной торцевой закалки. Данный метод достаточно затратный, продолжительный, требует наличия специальных установок.

Целью данной работы является исследование прокаливаемости стали 14ХНЗМА производства ОАО «Оскольского электро-металлургического комбината» (ОЭМК) и ОАО МЗ «Ижсталь» (Ижсталь) и создание универсальных регрессионных уравнений для определения прокаливаемости стали на заданных глубинах без проведения торцевой закалки.

Для исследования использованы данные входного контроля ЦЗЛ ОАО «Волгабурмаш» по прокаливаемости за период времени с 2000 по 2010 г. Было проанализировано по 50 плавок проката диаметром 60-120 мм каждого производителя. Прокаливаемость оценивали согласно ГОСТу 5657-69 по твердости на глубине 6,5, 20 и 30 мм от поверхности стандартного образца. В соответствии с данным методом, заготовки для образцов – бруски с размером сторон поперечного сечения 30-40 мм – получают из штанги исходного проката диаметром 65 - 120 мм ковкой. Заготовки подвергают нормализации при  $900 \pm 10$  °С, затем из них изготавливают образцы длиной 100 мм и диаметром 25 мм и проводят стандартную и торцевую закалку на специальной установке. Затем, по всей длине закаленного образца сошлифовывают две диаметрально противоположные площадки на глубину  $0,5^{+0,10}$  мм. На площадках измеряется твёрдость. Первые 16 замеров производятся с интервалом 1,5 мм, последующие, с интервалом 3 мм. На основе полученных данных строится полоса прокаливаемости. Для оценки прокаливаемости стали 14ХНЗМА измеряют твёрдость только на глубине 6,5, 20 и 30мм.

Для анализа был использован пакет “Анализ данных” программы MS Excel.

Для оценки функциональной зависимости химического состава и прокаливаемости рассчитали парные коэффициенты корреляции "марочный состав – твердость". Результаты корреляционного анализа для стали производства Ижсталь и ОЭМК представлены в таблице 1 и 2 соответственно. Статистически значимые коэффициенты выделены жирным шрифтом.

Таблица 1

Коэффициенты множественной корреляции "марочный состав – твердость" по 50 плавкам производства Ижсталь

Глубина	Марочный состав								
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	S	P
6,5	<b>0,67</b>	<b>0,36</b>	0,24	<b>0,44</b>	0,04	0,01	0,01	0,02	-0,10
20	<b>0,65</b>	<b>0,30</b>	<b>0,59</b>	<b>0,45</b>	<b>0,30</b>	0,08	0,00	0,05	0,04
30	<b>0,60</b>	<b>0,24</b>	<b>0,61</b>	<b>0,47</b>	<b>0,27</b>	0,06	-0,02	0,06	0,04

Таблица 2

Коэффициенты множественной корреляции "марочный состав – твердость" по 50 плавкам производства ОЭМК

глубина	Марочный состав								
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	S	P
6,5	<b>0,62</b>	-0,07	0,22	<b>0,44</b>	-0,12	0,12	<b>0,29</b>	0,13	0,01
20	<b>0,59</b>	0,14	<b>0,37</b>	<b>0,64</b>	0,09	0,08	<b>0,31</b>	0,14	0,12
30	<b>0,54</b>	0,20	<b>0,39</b>	<b>0,63</b>	0,19	0,08	<b>0,35</b>	0,12	0,07

Критический коэффициент  $\alpha_{кр}=0,27$

Расчет парных коэффициентов корреляции "количество элемента – твердость" в стали производства Ижсталь показал, что в пределах реального изменения марочного состава наиболее сильная функциональная зависимость наблюдается между твердостью на всех глубинах и содержанием углерода, кремния и хрома, в ряде случаев марганца и никеля. В стали производства ОЭМК - между твердостью на всех глубинах и содержанием углерода, марганца и хрома, в ряде случаев меди. Полученные результаты согласуются с общепринятыми представлениями.

Для определения коэффициента множественной корреляции и уравнений взаимосвязи проводили регрессионный анализ и вычисляли соответствующие коэффициенты регрессии. Значимость коэффициентов регрессии устанавливали в соответствии с критериями Стьюдента и Фишера. По результатам расчёта было установлено, что наибольшую значимость, для плавки обоих предприятий, имеют коэффициенты углерода, никеля, кремния, хрома и молибдена.

По результатам работы были рассчитаны уравнения регрессии, позволяющие определять твердость после закалки на глубине 6,5. 20 и 30 мм. В уравнения включены только статистически значимые коэффициенты.

Уравнения регрессии для стали производства Ижсталь

Для 6,5мм:  $HRC_{6,5} = 32,1 + 46,1C + 6,4Si + 0,4Ni - 8Mo + 2,5Cu$

Для 20мм:  $HRC_{20} = 3 + 80C + 10Si + 10,4Mn + 3,4Cr + 2,8Ni + 3,5Cu + 51S + 67P$

Для 30мм:  $HRC_{30} = -9,1 + 96C - 12Si + 17Mn + 5,4Cr + 2,9Ni - 6,3Mo + 2,7Cu + 61P$

Уравнения регрессии для стали производства ОЭМК

Для 6,5мм:  $HRC_{6,5} = 35,1 + 39,6C - 5,7Si - 3,1Mn + 4,5Cr - 0,7Ni - 3,1Mo + 8,7Cu$

Для 20мм:  $HRC_{20} = 2,7 + 79,2C + 5,7Si + 12,6Cr + 0,7Ni - 5,3Mo + 32,6Cu + 40,7P$

Для 30мм:  $HRC_{30} = -11,7 + 82,4C + 3,7Mn + 11,1Cr + 2,8Ni - 4,9Mo + 47,3Cu$

Для оценки точности полученных уравнений был проведён дисперсионный анализ отклонений от предсказанных уравнениями результатов. Данные анализа представлены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты дисперсионного анализа точности уравнений регрессии

Завод-производитель	Дисперсия на глубине от торца образца, мм		
	6,5	20	30
Ижсталь	0,34	1,35	3,1
ОЭМК	0,44	2,35	2,7

Посредством дисперсионного анализа было установлено, что более точно твердость предсказывают уравнения регрессии, составленные для стали производства ОАО «Ижсталь».

К недостаткам дисперсионного анализа можно отнести то, что он не выявляет экстремумов значений, а иллюстрирует усреднённые данные.

В целях получения более полной картины по точности уравнений в таблице 4 приведена описательная статистика по отклонениям от предсказанных значений твёрдости на глубинах 6,5, 20 и 30 мм для стали производства ОЭМК и Ижсталь.

Таблица 4

Описательная статистика по отклонениям от предсказанных уравнениями значений

	Контроль прокаливаемости, мм					
	6,5		20		30	
	Ижсталь	ОЭМК	Ижсталь	ОЭМК	Ижсталь	ОЭМК
Минимум	-1,3	-1,6	-2,3	-2,9	-2,9	-2,8
Максимум	1,7	1,6	2,1	2,7	2,4	2,1

При анализе данных таблицы основным критерием оценки является минимальные и максимальные значения по отклонениям.

Таким образом, с учетом размаха значений можно с уверенностью утверждать, что уравнения, описывающие твёрдость стали производства Ижсталь точнее чем уравнения описывающие твёрдость стали производства ОЭМК.

В ходе работы выявлена функциональная связь между содержанием отдельных элементов марочного состава и прокаливаемостью. По результатам были рассчитаны уравнения регрессии и оценена возможность их использования для расчёта твёрдости на разных глубинах. Полученные в ходе исследования уравнения обладают достаточной точностью и могут быть рекомендованы для прогнозирования твердости по химическому составу стали 14ХНЗМА производства Ижсталь и ОЭМК, что повысит эффективность входного контроля качества проката.



# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИФОСФАТА АММОНИЯ

*Мостовой А.С., аспирант, Яковлев Е.А., студент,  
Плакунова Е.В., Панова Л.Г.*

*Энгельсский технологический институт (филиал) СГТУ, Энгельс  
[xt@techn.sstu.ru](mailto:xt@techn.sstu.ru)*

Одной из быстро развивающихся отраслей химической промышленности является производство полимерных материалов, которые находят самое широкое применение в качестве связующих при производстве полимерных композитов, лаков, клеев, пропиточных и заливочных компаундов и т. п.

Достаточно широко для этих целей используются термореактивные полимеры, в частности, эпоксидные смолы. К преимуществам эпоксидных смол относятся: малая начальная вязкость, хорошая смачиваемость и адгезия к материалам, достаточно быстрое отверждение, даже при комнатной температуре, малая усадка и высокие механические свойства в сочетании с хорошими показателями по водо- и хемостойкости - все это обеспечивает их успешное использование в качестве герметизирующих и клеевых составов холодного отверждения в различных отраслях производства [1-2].

Применение отверждающихся эпоксидных композиций, как правило, связано с использованием модификаторов, регулирующих свойства композиций в исходном и конечном состояниях, то есть на стадиях отверждения и переработки. Отверждение таких многокомпонентных систем является сложным многостадийным процессом, включающим как образование пространственно сшитой полимерной матрицы, так и формирование ее структуры. Поскольку эти процессы в отверждающихся композициях протекают одновременно, они взаимно влияют на механизм и кинетику каждого.

Образование пространственной структуры в процессе отверждения приводит к изменению физических свойств связующего, что предопределяет возможность использования различных физических методов для контроля процесса отверждения. Это положение лежит в основе ряда методик косвенного контроля полноты отверждения связующих, основанных на измерении их диэлектрических свойств в процессе отверждения [3].

Сравнительный анализ электропроводимости, определенной электрофизическим методом исследования, осуществляемый без нагрева образцов, и температур отверждения, измеренных с помощью термометра, рис.1, показал возможность судить о характере процессов, протекающих при отверждении, по данным полученным при измерении температур. Отмечено совпадение, определенных обоими методами, времени соответствующего и процессу гелеобразования (32 мин), и процессу отверждения (130 мин).

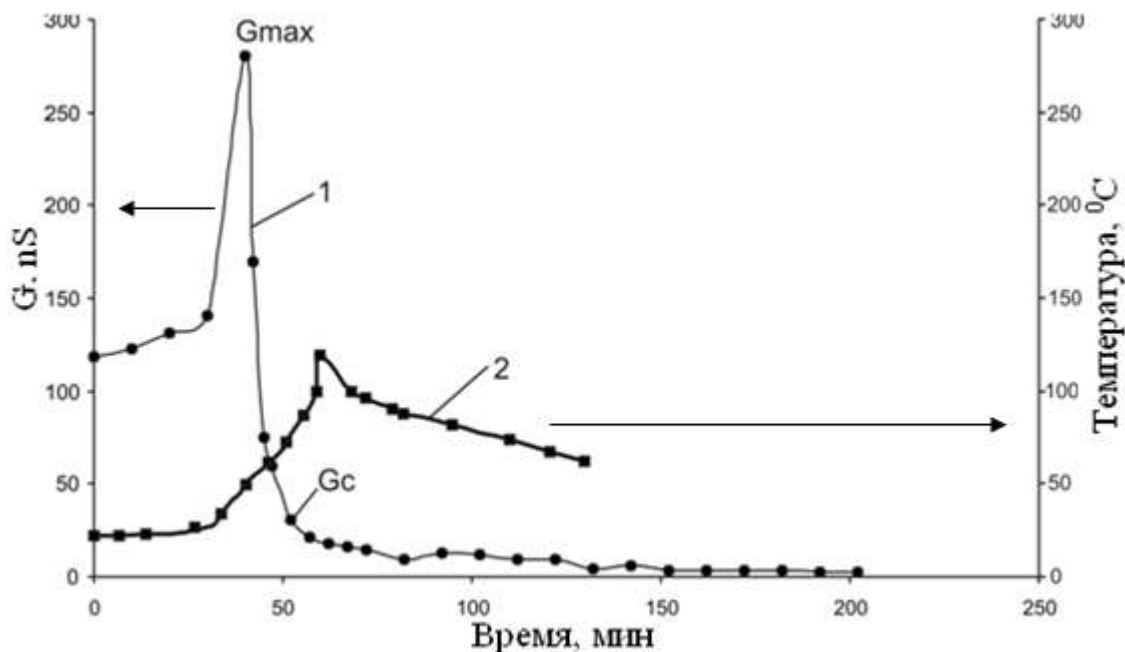


Рисунок 1. Параметры отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 ПЭПА: 1 – методом определения электропроводимости; 2 – методом определения температур в процессе отверждения.

В связи с этим, исследование влияния соотношения компонентов на процесс отверждения проводили по кинетическим кривым, рис.2, снятым при одинаковой начальной температуре (температура окружающей среды  $25\pm 1^\circ\text{C}$ ).

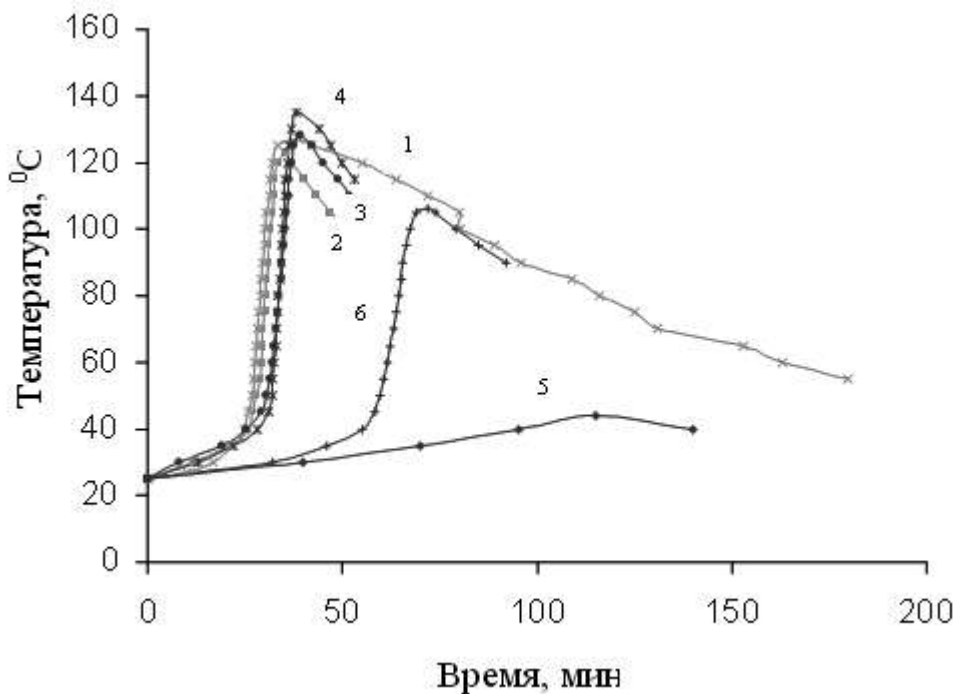


Рисунок 2. Кинетические кривые отверждения составов 15 масс.ч. ПЭПА, масс.ч.:  
 – 100ЭД-20; 2 – 100ЭД-20+10АРР-2; 3 – 100ЭД-20+20АРР-2; 4 – 100ЭД-20+5АРР-2;  
 5 – 70ЭД-20+30ТКФ; 6 – 70ЭД-20+30ТКФ+10АРР-2.

Изучение кинетики отверждения показало, что для исходного олигомера формирование разветвленных макромолекул при отверждении протекает в течение 24 мин. С ростом завершенности реакции отмечен резкий подъем температуры до 125<sup>0</sup>С, рис.2, кр.1.

Введение в состав олигомерной композиции АРР-2 не оказывает значительного влияния на кинетику процесса отверждения связующего, рис.2, кр. 2,3,4

Наличие в составе композиции ТКФ существенно влияет на кинетику процесса отверждения композиции: снижается максимальная температура отверждения со 125<sup>0</sup>С до 44<sup>0</sup>С, увеличивается время гелеобразования и жизнеспособность состава, рис.2, кр.5.

Введение в эту композицию АРР-2 повышает максимальную температуру отверждения до 108<sup>0</sup>С и уменьшает жизнеспособность состава, рис.2, кр. 6.

В результате проведенной работы изучена кинетика процесса отверждения эпоксидного олигомера. Установлено индивидуальное и совместное влияние пластификатора ТКФ и полифосфата аммония на кинетику процесса отверждения эпоксидного олигомера. Введение ТКФ в эпоксидный олигомер увеличивает жизнеспособность состава и снижает тепловые выделения при отверждении, а введение полифосфата аммония повышает температуру отверждения и время гелеобразования. В пластифицированном ТКФ эпоксидном олигомере полифосфат аммония повышает максимальную температуру отверждения с 44 до 108<sup>0</sup>С и уменьшает время отверждения.

#### Список литературы

1. Плакунова Е.В. Модифицированные эпоксидные композиции / Е.В. Плакунова, Е.А. Татаринцева, Л.Г. Панова // Пластические массы.2003. №2. С.39-40.

2. Мостовой А.С. Модифицированные эпоксидные смолы как перспективные связующие полимерных композиционных материалов /Мостовой А.С., Плакунова Е.В., Панова Л.Г. //Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. - 2011. - №2. - с. 34 – 37

3. Берлин А.А. Формирование и свойства сетчатых полимеров на основе полиреакционноспособных олигомеров. / Высокомолекулярные соединения. Том (А) XX, - №3. - 1978. - с. 495–496.

# ИССЛЕДОВАНИЕ АККОМОДАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТРОЙНЫХ СТЫКАХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛЗУЧЕСТИ, МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

*Р.Т.Мурзаев*

*Учреждение Российской Академии Наук*

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия,  
mur611@mail.ru*

Одним из основных механизмов деформации мелкозернистых поликристаллов при высоких температурах является зернограничное проскальзывание (ЗГП). При деформации поликристаллов получают в основном усредненные характеристики ЗГП. Экспериментальные исследования особенностей и механизмов ЗГП проводят на модельных бикристаллах. Однако, деформационное поведение поликристаллов зависит не только от собственно проскальзывания по границам зерен, но и от степени аккомодации ЗГП в тройных стыках (ТС) зерен. Поэтому, для изучения роли ТС в развитии деформационных процессов используют модельные трикристаллы [1-3]. Для выявления общих закономерностей влияния тройных стыков при деформации нанокристаллических структур неопределимую роль играет компьютерное моделирование. Метод молекулярной динамики позволяет моделировать поликристаллические структуры металлов на атомном уровне, также можно качественно оценить процессы, которые происходят при пластической деформации, как для двумерной [4], так и в квазидвумерной постановках задачи [5].

В настоящей работе методом молекулярной динамики была исследована самоорганизация наноструктуры при деформации и проведен ее сравнительный анализ с развитием характерных аккомодационных процессов при высокотемпературной ползучести модельных трикристаллов.

## **Описание модели и методики компьютерного эксперимента**

Для компьютерного моделирования в качестве исходной структуры рассматривался двумерный гексагональный кристалл, которая представляет собой решетку в плоскости  $\{111\}$  ГЦК металла. Расчетная ячейка состояла из четырех зерен правильной шестиугольной формы с размером  $243a$  ( $a$  – параметр решетки), имеющих одинаковые размеры, но с различными кристаллографическими ориентациями. На расчетную ячейку были наложены периодические граничные условия. Деформация микроструктуры системы тройных стыков ГЗ осуществлялась в режиме ползучести при разных постоянных сдвиговых напряжениях, и при постоянной температуре  $T=0,75T_{пл}$  ( $T_{пл}$  – температура плавления).

## **Обсуждение результатов**

На рис. 1а показана микроструктура системы тройных стыков ГЗ, полученная моделированием при постоянной нагрузке. Видно, что на одном из

тройных стыков зерен и на «смежной» с ним границе в локальной области появились первые признаки аккомодации в виде «петли» неустойчивости положений атомов, которые представляют собой разворот небольшого участка зерна. Данные «смежные» области, расположены вдоль направления действия максимальных сдвиговых напряжений. Сдвиговые уступы в тройных стыках зерен и ступеньки микроскопического масштаба на несовершенствах границы, являются эффективными концентраторами напряжений. На рис.1б,в крупным планом показаны области зарождения субзерен на границе «GB» и в тройном стыке «TJ». Образование новых зерен, способствуют релаксации локальных внутренних напряжения на отдельных участках границ зерен и тройных стыков.

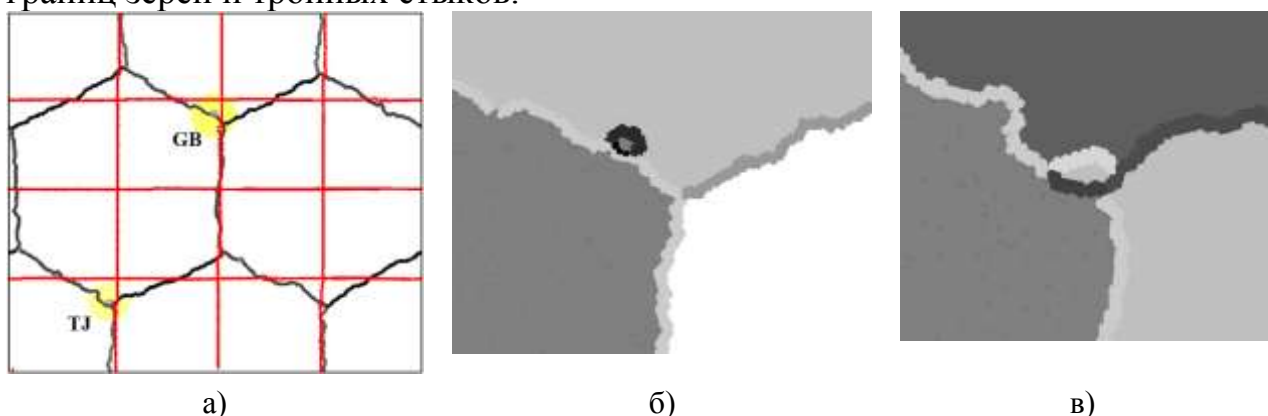
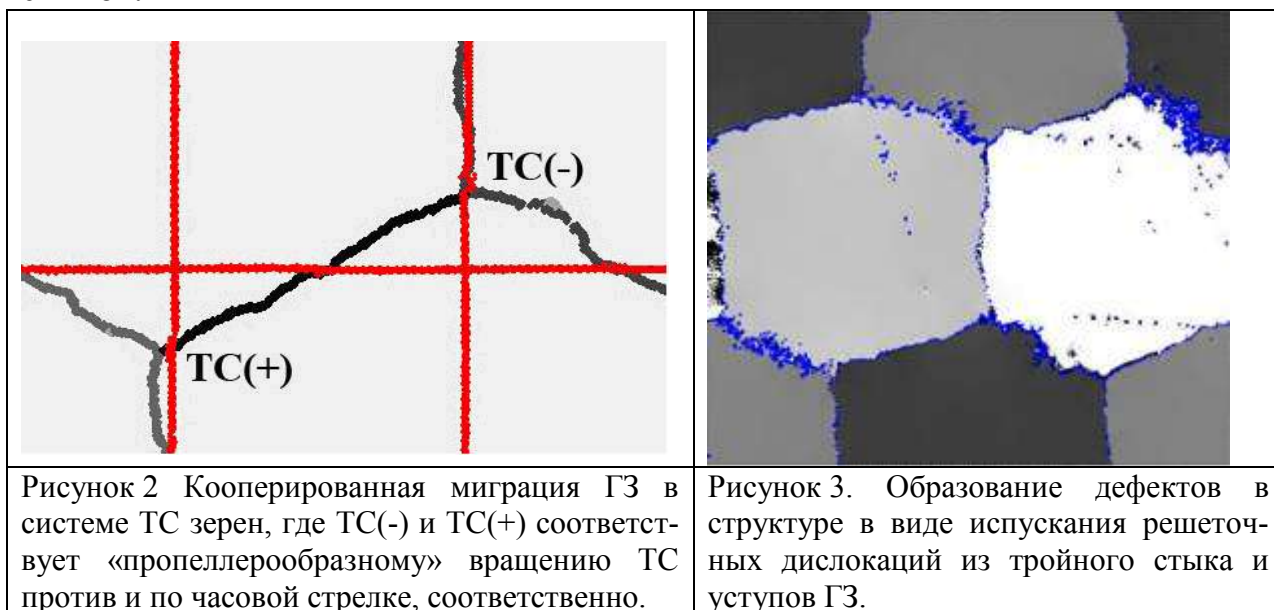


Рисунок 1. Микроструктура (а) системы тройных стыков ГЗ. Схема зарождения субзерен в «смежных» областях: а) на границе зерна «GB», б) в тройном стыке «TJ».

На рис.2 показана микроструктура системы тройных стыков ГЗ, полученная моделированием при постоянной нагрузке. Тройные стыки, в которых проявляется согласованный механизм миграции ГЗ, имеют общую границу и являются смежными по отношению друг к другу. В данной структуре наблюдается «закручивание» тройного стыка, которое проявляется в виде направленной (кооперированной) миграции всех границ, образующих тройной стык. На рис.2 обозначены типы «пропеллерообразной» миграции ГЗ относительно линии тройного стыка как ТС(-) и ТС(+). Это соответствует вращению против и по часовой стрелке, соответственно. Таким образом, наблюдается согласованная кооперативная миграция ГЗ в системе тройных стыков зерен по типу дипольного взаимодействия.

Увеличение степени деформации привело к испусканию решеточных дислокаций из тройного стыка и уступов ГЗ в аккомодационные зерна (см. рис.3). Данный процесс связан с тем, что в процессе пластической деформации происходит накопление внутренних напряжений в области ГЗ, вследствие захвата решеточных дислокаций ГЗ и образованию на тройных стыках дисклинаций. Испускание дислокаций из тройных стыков дает возможность релаксации далекодействующих внутренних напряжений. Для уступов как концентраторов напряжений при данных условиях происходит дополнительная релаксация внутренних напряжений. В обоих случаях, релаксация внутренних напряжений представляется в виде появления дислокационной стенки. Увеличение деформационной степени деформации приводит к расширению об-

ласти неустойчивости положений атомов в зернах вблизи ГЗ, «пропеллерообразной» миграции ГЗ и испусканию решеточных дислокаций у тройных стыков.



### Выводы

Полученные данные в данной работе показывают, хорошее качественное совпадение с аккомодационными эффектами, наблюдаемыми в прямых экспериментах на трикристаллах алюминия. Данное исследование позволило выявить на атомном уровне особенности начальной стадии зарождения аккомодационных процессов при деформации нанозерен. Установлено, что ЗГП и аккомодационные моды деформации развиваются одновременно в поле напряжений. Испускание решеточных дислокаций из тройного стыка и уступов ГЗ в аккомодационные зерна происходит не только при аккомодации накопленной пластической несовместности из-за сдвигов на границах, но при релаксации внутренних напряжений. Также выявлена кооперативная «пропеллерообразная» миграция ГЗ в системе тройных стыков зерен.

### Список литературы

1. Герцман В.Ю., Сисанбаев А.В., Валиев Р.З. Физика металлов и металловедение 1989; 68: 3: 590.
2. *Sisanbaev A.V., Valiev R.Z. Acta Metall Mater* 1992; 40: 3349.
3. Astanin V.V., Sisanbaev A.V., Pshenichnyuk A.I., Kaibyshev O.A. *Scripta Metall Mater* 1997; 36: 1: 117.
4. Баимова Ю.А., Дмитриев С.В. Динамика мезоуровневых структур в двумерном поликристалле при активной пластической деформации // Физическая мезомеханика. V.13, №16, с.47-51, 2010.
5. Shimokawa T., Kinari T., Shintaku S. and Nakatani A. // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* V. 14 2006 P. S63-S72.

# ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА РАСТВОРНОГО СВС

*Новиков В.А., студент, Ермошкин А.А.  
Самарский государственный технический университет,  
г. Самара, [vladislav\\_novyi@mail.ru](mailto:vladislav_novyi@mail.ru)*

За последние годы среди различных методов получения наноматериалов все большую популярность приобретает метод растворного синтеза сжиганием (метод растворного СВС). Данный метод является пригодным для синтеза гидроксиапатита, который приобретает большую популярность в медицине. Благодаря высокой биосовместимости с тканями организма синтетический ГАП широко используется в данной области в виде биоматериалов. Можно выделить следующие виды материалов на основе ГАП:

- пористая керамика;
- беспористая керамика;
- порошки;
- керамические покрытия.

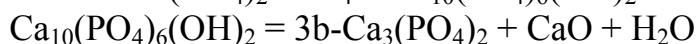
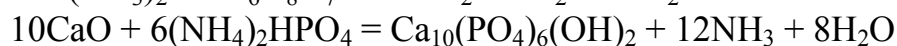
Пористая ГАП керамика используется только в качестве ненагруженных пористых костных трансплантатов. Плотная ГАП-керамика, по сравнению с пористой, обладает более высокими механическими свойствами. Однако ее использование в условиях нагрузки, например, в качестве искусственных суставов, ограничивается низкими ударной вязкостью и прочностью на изгиб. Кроме того, с точки зрения прорастания костной ткани плотная керамика хуже пористой. Согласно современной литературе, поры размером менее 10 мкм замедляют прорастание клеток, поры с размером 15 – 50 мкм способствуют образованию сосудисто-волокнистой ткани, поры размером 50 – 150 мкм определяют развитие остеоидной ткани, а поры свыше 150 мкм способствуют образованию внутренних минерализованных тканей. Размер пор и пористость оказывают большое влияние на механические свойства ГАП-керамики, поэтому управление этими качествами очень важно как с точки зрения механических свойств, так и с точки зрения качества соединения имплантата с костной тканью.

Можно улучшить механические свойства ГАП-керамики, управляя такими важными свойствами порошковых прекурсоров, как размер и форма частиц, распределение частиц и их агломерация. Нанокристаллический ГАП имеет большую площадь поверхности. Это может улучшить спекаемость и уплотнение, снизить температуру спекания, что, возможно, приведет к повышению трещиностойкости ГАП-керамики. Кроме того наноразмерный ГАП обладает лучшей биоактивностью по сравнению с крупнокристаллическим; нанофазная керамика представляется уникальным и многообещающим материалом для изготовления ортопедических и зубных имплантатов с улучшенными остеоинтегративными свойствами. Таким образом, для получения нанофазной керамики с улучшенными механическими и остеоинтегративными свойствами необходим нанокристаллический порошок гидроксиапатита.

Преимущество метода растворного СВС в получении гидроксиапатита заключается в том, что продукты полученные данным методом имеют большую

удельную поверхность, за счет высокой пористости; малый размер частиц; высокую химическую чистоту и однородность продукта реакции. К преимуществам данного метода можно также отнести малый промежуток времени в течении которого происходит реакция сжигания.

Для синтеза нанокристаллического порошка гидроксиапатита из нитрата кальция, гидрофосфата аммония и лимонной кислоты в качестве горючего, использовался метод растворного СВС. В проведенных опытах гидроксиапатит получали по следующей химической реакции:



В проведенных нами экспериментах масса нитрата кальция оставалась постоянной, изменялась масса окислителя- лимонной кислоты, вид окислителя, и pH раствора.

В зависимости от условий проведения реакции были получены следующие результаты:

- 1) продукт реакции  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  при использовании окислителя- лимонной кислоты
- 2) продукт реакции  $\text{CaHPO}_4$  при использовании окислителя- мочевины
- 3) продукт реакции  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaHPO}_4$  при использовании окислителя- лимонной кислоты, с добавлением азотной кислоты для поддержания pH баланса (pH=2-3).

Полученные результаты связаны с тем, что гидроксиапатит неустойчив при высоких температурах, и дальнейшие исследования в этой области связаны с подбором массовых отношений окислителя и восстановителя, и подбором pH среды реакции.

Перспектива данного исследования заключается в попытке нанесения гидроксиапатита, полученного методом растворного СВС, в качестве покрытия на металлические пористые материалы, что дало бы возможность приблизиться искусственным протезам по свойствам к человеческим костям.

#### Список литературы

1. Kingsley, J.J., Suresh, K., and Patil, K.C., Combustion Synthesis of Fine-Particle Metal Aluminates, *J. Mater. Sci.*, 1990, vol. 25, no. 2B, p. 1305.
2. Chick, L.A., Liu, J., Stevenson, J.W., Armstrong, T.R., et al., Phase Transitions and Transient Liquid-Phase Sintering in Calcium-Substituted Lanthanum Chromite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, vol. 80, p. 2190.
3. Patil, K., Aruna, S., and Ekambaram, S., Combustion Synthesis, *Curr. Opin. Sol. State Mater. Sci.*, 1997, vol. 2, p. 158.
4. Mukasyan, A.S., Costello, C., Sherlock, K., Lafagra, D., and Varma, a., Perovskite Membranes by Aqueous Combustion Synthesis: Synthesis and Pstringrties, *1 Separ. Purif. Tech.*, 2001, vol. 25, p. 117.



# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДОВ ФИЛЬТРАЦИИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА СЕПАРАТОРОМ ТОРА И АВТОСЕПАРАЦИЕЙ ЗА СЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ГЕОМЕТРИИ КАТОДА

*Орлов И.И. магистрант.*

*Самарский государственный технический университет, г. Самара, [torgan-63@yandex.ru](mailto:torgan-63@yandex.ru).*

Наличие капельной фазы является основным недостатком при конденсации покрытий в условиях ионной бомбардировки. Это связано с тем, что микрокапли являются источниками локальных напряжений в покрытиях и наиболее вероятными местами, с которых начнется их разрушение в процессе эксплуатации инструмента [1]. Кроме того микрокапли ограничивают применение данного метода в ряде областей, таких как оптика, микроэлектроника, точная механика, медицина, так как такие характеристики, как адгезия, пористость, шероховатость поверхности покрытия оказываются неудовлетворительными для решения целого спектра технологических задач [2]. С целью уменьшения капельной фракции применяют бесфильтровые и фильтровые методы очистки плазменного потока. В данной работе проведено исследование и сравнительный анализ эффективности методов фильтрации капельной фазы ионно-плазменного потока сепаратором ТОРа и автосепарацией за счет изменения геометрии катода.

Экспериментальные исследования производили на установке Юнион и ННВ-6.6-И1. Для снижения капельной фазы, содержащейся в продуктах эрозии катода вакуумной дуги, на установке ННВ-6.6-И1 использовали стандартный катод и сепаратор ТОРа, на установке Юнион использовали катод с измененной геометрией (рис. 1). В качестве катодных материалов использовался титан марки ВТ1-00.

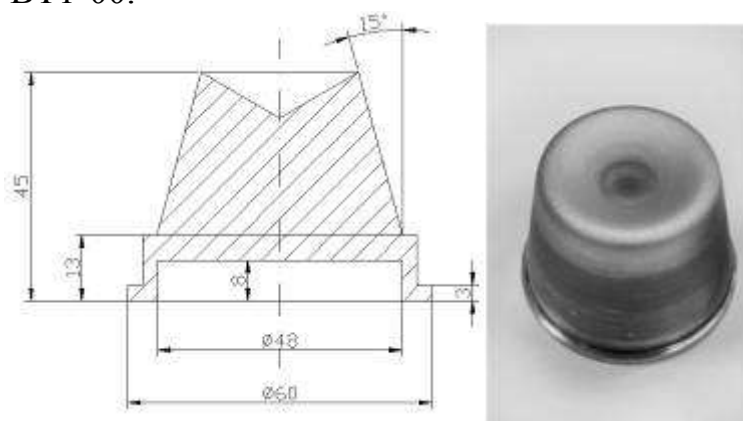


Рисунок 1. Катод с измененной геометрией

Покрытия TiN осаждались на образцы, изготовленные из сталей Р6М5 в форме круглых пластин с размером  $15 \times 6$  мм<sup>3</sup>, которые перед загрузкой в вакуумную камеру предварительно подвергались механической обработке,

шлифовке, полировке и очистке. В каждом эксперименте использовалось 7 образцов, которые располагались в один ряд, шаг между ними составлял 30 мм. Образцы находились в плоскости параллельной поверхности катода на расстоянии 300 мм от его центра. Покрyтия TiN напылялись согласно технологическим режимам. Остаточное давление до нанесения покрyтия в вакуумной камере составляло  $2 \cdot 10^{-3}$  Па. После загрузки данные образцы вначале подвергались очистке низкотемпературной газовой плазмой, затем ионной очистке и нагреву поверхности ионами титана. Потенциал смещения составлял 1000 В, при этом происходил нагрев подложки до температуры 400-450 °С. Далее, в вакуумную камеру подавался азот с чистотой не менее 99.9% и происходил процесс нанесения пленок. Параметры оставались постоянными: ток дуги – 70 А, потенциал смещения 100 В, давление реакционного газа  $1 \cdot 10^{-6}$  кПа. Для изучения структуры поверхности использовался растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6390A. Количественную оценку капельной фазы осуществляли программой «PolyRes», разработанной совместно с кафедрой «Физики» Самарского государственного технического университета.

Согласно экспериментальным данным, содержание капельной фазы в покрyтии, полученном стандартным катодом, по его оси самое высокое и составляет 98 частиц (рис. 2а). Распределение капельной фазы в покрyтии, полученном стандартным катодом с сепаратором ТОРа, по оси минимально и составляет 54 частицы, к периферии размер капельной фазы и ее количество возрастает (рис. 2б). При автосепарации за счет изменения геометрии катода, экспериментальные данные близки к данным полученным стандартным катодом с сепаратором ТОРа, количество частиц в покрyтии 82, распределение капельной фазы аналогично распределению с сепаратором ТОРа (рис 3).

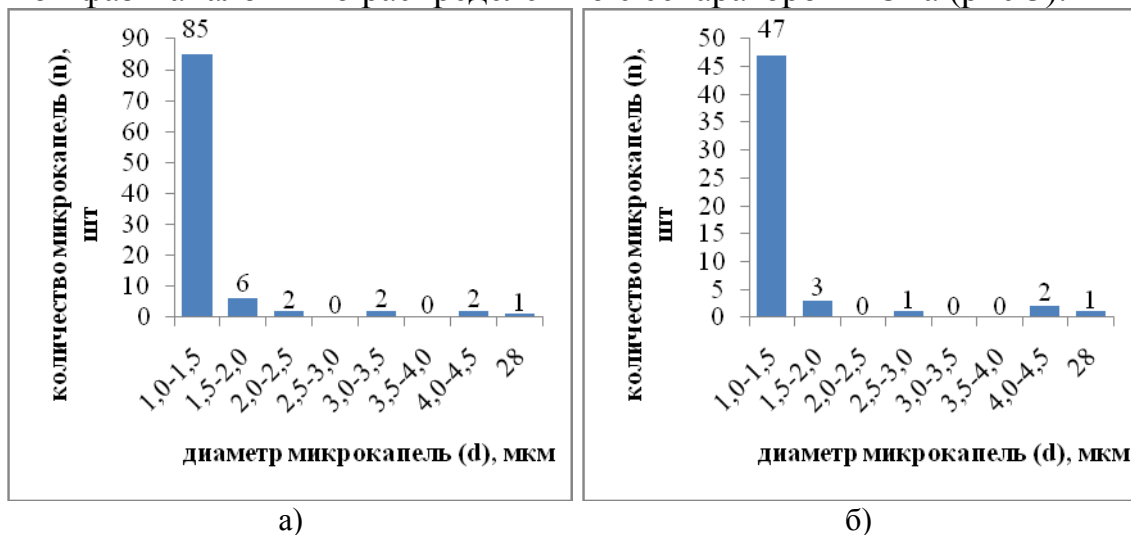


Рисунок 2. Количество и размер капельной фазы в покрyтии TiN, полученном стандартным катодом (а), количество и размер капельной фазы в покрyтии TiN, полученном с сепаратором ТОРа (б).

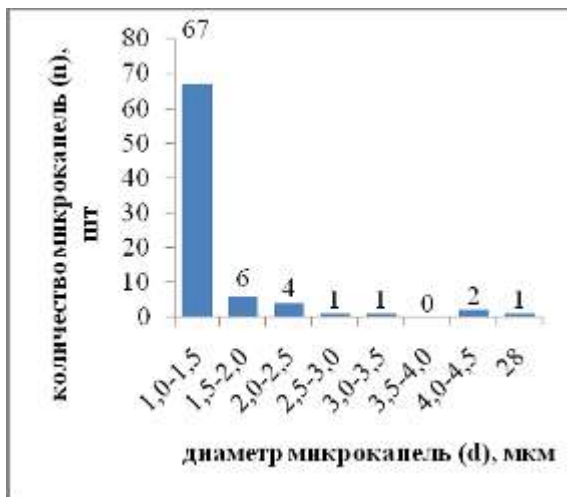


Рисунок 3. Количество и размер капельной фазы в покрытии TiN, полученном методом автосепарации за счет изменения геометрии катода

детали и механизмы машин, так как они обладают более высокими физико-механическими свойствами.

На основании проведенных исследований оптимальным методом снижения капельной фазы в ионно-плазменном потоке является автосепарация за счет изменения геометрии катода, который позволяет снизить капельную фазу в покрытиях на 70%. Метод фильтрации плазменного потока сепаратором ГОРа позволяет производить высокую степень очистки ионно-плазменного потока, но является дорогостоящим и сложным. Данные методы могут быть использованы при нанесении покрытий на режущий инструмент, штамповый инструмент,

так как они обладают более высокими физико-

#### Список литературы

1. Григорьев С.Н., Волосова М.А. Нанесение покрытий и поверхностная модификация инструмента. М.: МГТУ «Станкин», 2007. 322с.
2. Бизюков А.А., Ромащенко Е.В., Серeda К.Н., Чибисов А.Д., Кашаба А.Е. Динамика капельной фазы в плазме дугового разряда низкого давления //Вестник Харьковского университета. - 2004. - № 642. – с. 42-46.

## АНАЛИЗ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОПИТЫВАЮЩИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СУРЬМЫ ДЛЯ ПРОПИТКИ УГЛЕГРАФИТА

*Полёткина Ю.В., Гулевский В.А.*

*Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ)*

В современном мире наука материаловедения достигла большого прогресса. Требуются новейшие композиционные материалы, которые будут отвечать высоким требованиям новейшей техники. Для их получения разработано множество методов, один из которых – *метод пропитки*. Суть данного метода заключается в заполнении пор межволоконных промежутков. В результате чего материал приобретает высокую прочность, жаропрочность и другие важнейшие свойства. В моей работе рассматривается пропитка углеграфита сплавами на основе сурьмы.

*Углерод* известен человечеству с древнейших времен. Как индивидуальный химический элемент углерод был признан Лавуазье в конце XVIII в. Ни один элемент Периодической системы Менделеева не обладает тем разнообразием свойств, которое присуще углероду. Столь уникальные свойства

- причина того, что и чистый углерод, и содержащие его материалы служат объектами фундаментальных исследований и применяются в бесчисленных технических процессах. Семейство углеродных материалов чрезвычайно богато.

*Графит* является одной самой известной из трех естественных форм углерода. Широкое применение обусловлено низкой стоимостью, легкой механической обработкой, достаточно высокими механическими свойствами, а так же высокой химической устойчивостью. Наибольшее распространение получили углеграфитовые материалы, которые работают как при высоких, так и при низких температурах, в агрессивных средах и при большой скорости. *Углеграфит* – металл, в котором хорошо сочетаются свойства углеграфита со свойствами металла.

Для повышения прочности графита применяются различные покрытия или пропитка, в основном жидкими материалами. Одним из множества таких материалов является *сурьма*. Она имеет серебристо-белый цвет, хрупкая, кристаллическая решетка – ромбоэдрическая. В атмосфере, при 20<sup>0</sup>С устойчива, а при нагревании окисляется. При температуре, превышающей температуру плавления, имеет высокую степень испарения. Сурьма весьма пластична при высоких температурах и хрупка при низких.

*Пропитка* бывает нескольких видов: самопроизвольная, непрерывная, под давлением, вакуумная, ультразвуковая, магнитодинамическая. В данном случае целесообразно проводить пропитку *под давлением*. Она осуществляется под воздействием перепадов давления, превышающих атмосферное давление, с использованием сжатых газов или механического воздействия. Благодаря этому, можно получать материалы сложной конструкции с толщиной стенок 1–3 мм.

В результате пропитки углеграфита сплавами на основе сурьмы, установлено повышение электрических и механических характеристик материала, а также повышение прочностных характеристик. Пропитанные сурьмой углеродные и графитированные материалы применяются в качестве материалов для торцевых уплотнений, вкладышей подшипников скольжения насосов, компрессоров, центрифуг, редукторов, стартеров. Они хорошо работают в речной и морской воде, в кислороде, азоте, аргоне, керосине, бензине, углеводородах, масле, аммиаке, на воздухе.

# ВЛИЯНИЕ СХЕМЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОЛОТНЫХ СТАЛЕЙ 14ХНЗМА И 15НЗМА

***Пивкина А.А. студент, Логинова Е.О. студент, Пугачева Т.М. доцент  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования Самарский государственный  
технический университет (СамГТУ)  
[annapivkina@mail.ru](mailto:annapivkina@mail.ru)***

На отечественных долотных заводах при входном контроле механических свойств проката долотных сталей, из которых изготавливают шарошки, заложена двойная закалка. Шарошки подвергают вакуумной или газовой цементации. Соответственно, целью данной работы является сопоставительный анализ механических свойств проката долотных сталей 14ХНЗМА и 15НЗМА завода-изготовителя ОАО МЗ «Ижсталь» и сердцевины шарошек после упрочняющей термообработки.

Двойная закалка в соответствии с ТУ 3-102-80 для стали 14ХНЗМА состояла из закалки от  $890^{\pm 10}$  °С с охлаждением в масле и 2-ой закалки от  $810^{\pm 10}$  °С с охлаждением в масле. Для стали 15НЗМА 1-я закалка – от  $890^{\pm 10}$  °С с охлаждением в масле; 2-я закалка от  $830^{\pm 10}$  °С с охлаждением в масле. Окончательный отпуск для обеих сталей проводили с нагревом до  $185^{\pm 15}$  °С выдержкой 1,5 ч с последующим охлаждением на воздухе.

Упрочняющая термообработка шарошек состояла из цементации, высокого отпуска, закалки и низкого отпуска,

Механические свойства определяли при испытаниях на растяжение и ударный изгиб при комнатной температуре. Испытание на растяжение производили на разрывной машине Р 100 по ГОСТ 1497-84 на круглых образцах пятикратной длины диаметром 10 мм. Испытание на ударный изгиб для определения ударной вязкости КСU производили на маятниковом копре «Satec» по ГОСТ 9454-78.

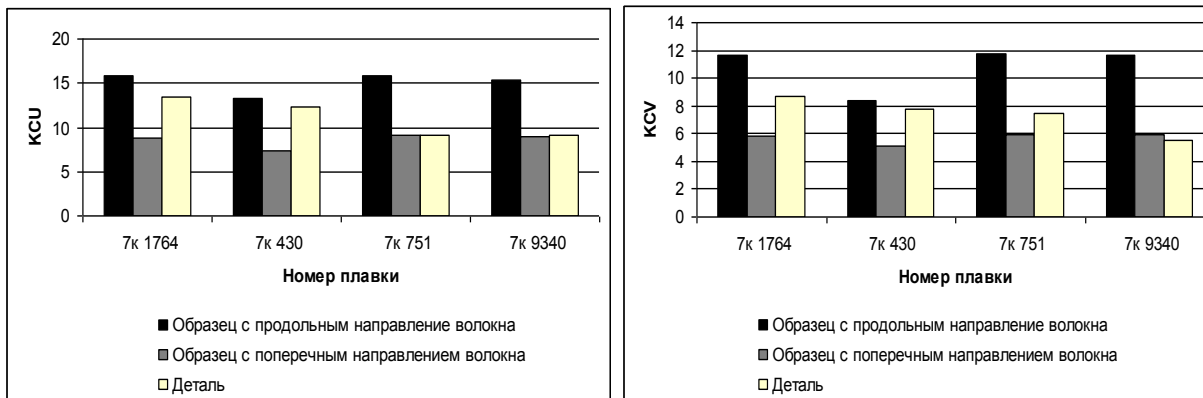
Результаты анализа приведены в таблице и на рисунке 1.

Таблица

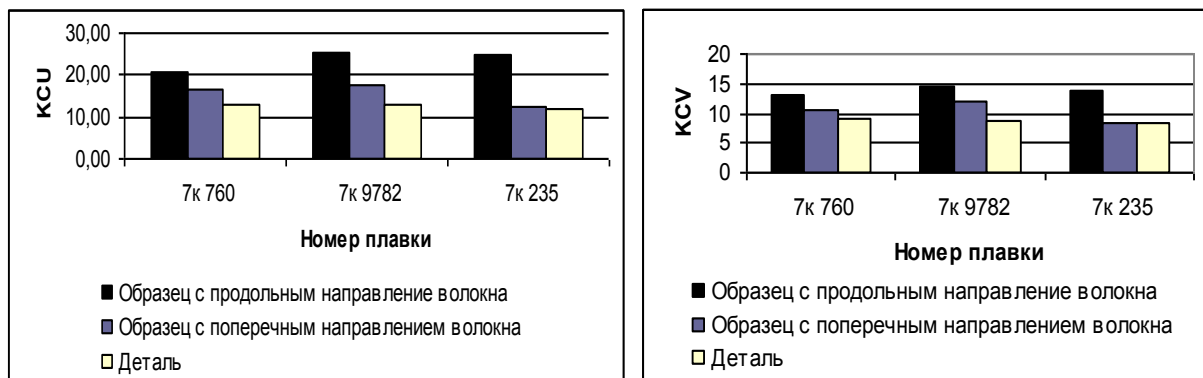
Отличие значений ударной вязкости (%) шарошек от образцов с продольным и поперечным направлением волокна

Направление волокна в образцах	Марка стали			
	14ХНЗМА		15НЗМА	
	Вид ударной вязкости			
	КСU	КСV	КСU	КСV
продольное	-(7-42)	-(7-61)	-(36-52)	-(32-41)
поперечное	+ 41	+(7-33)	-(4-26)	-26

\* «+» – увеличение, «-» – уменьшение



а) - сталь 14XN3MA



б) - сталь 15N3MA

Рисунок 1. Ударная вязкость образцов и сердцевины шарошек

Сравнительный анализ механических свойств 4 плавки сталей 14XN3MA и 3 плавки 15N3MA после входного контроля и на готовой детали по влиянию на наиболее структурно-чувствительную характеристику - ударную вязкость с продольным и поперечным волокном с U - и V – образным надрезом показал следующее. Во всех случаях значения ударной вязкости в готовой детали меньше чем в образцах при входном контроле. Причем значения ударной вязкости с продольным волокном выше, чем значения ударной вязкости с поперечным волокном.

Для стали 14XN3MA значения ударной вязкости в детали выше, чем при поперечном волокне, и ниже чем при продольном.

Для стали 15N3MA значения ударной вязкости в детали ниже, чем при поперечном и продольном волокне, но с поперечным волокном разница значений меньше.

Таким образом, для оценки свойств детали целесообразно при входном контроле определять ударную вязкость на образцах с V- образным надрезом и поперечным направлением волокна.

# ОПТИМИЗАЦИЯ ТОЛЩИНЫ СТЕНКИ ПРЕСС-ФОРМЫ СВС-ПРЕССОВАНИЯ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Поляков<sup>1</sup> Б.Б. аспирант, Стельмах<sup>2</sup> Л.С., Столин<sup>2</sup> А.М., Дворецкий<sup>1</sup> Д.С.*  
*<sup>1</sup>- ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», Тамбов;*

*<sup>2</sup>- УчРАН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения, Черноголовка, [boris\\_poly@mail.ru](mailto:boris_poly@mail.ru).*

Для прочностного расчёта пресс-формы была использована математическая модель, включающая нелинейные уравнения теплопроводности и движения фронта горения с краевыми условиями [1]. Входными переменными модели являются время задержки прессования  $t_3$  (время от конца горения материала до начала нагружения внутренним давлением), давление прессования  $P$ . В модели при расчёте температурных полей учитываются скорость  $U_T$  и температура  $T_T$  горения образца материала. Математическая модель позволяет рассчитывать выходные переменные: температуру на внутренней стенке  $T_1^c$ , толщину пограничного слоя  $\delta_1$  стенки и эквивалентное напряжение  $\sigma_{эkv}$ , возникающее в стенке от температурных и механических воздействий. Величина  $\delta_1$  задается допустимым температурным перепадом в стенке, при котором изменения в материале пресс-формы являются обратимыми и не приводят к потере механических свойств материала стенки.

В качестве неопределённых параметров  $\xi$  рассматривались скорость  $U_T$  и температура  $T_T$  горения прессуемого материала при синтезе продукта. Неопределённость информации относительно  $U_T$  и  $T_T$  обусловлена различными факторами, зависящими от свойств подготовленной исходной шихты (насыпная плотность, влагосодержание и т.п.). Задача оптимизации пресс-формы СВС-прессования твердосплавных материалов формулируется следующим образом. Требуется определить время задержки  $t_3$  и давление  $P$  в пресс-форме, при которых достигаются минимальная толщина стенки пресс-формы  $\delta$ , т.е.

$$\min_{\delta, t_3, P} \delta \quad (26)$$

при связях в форме уравнений математической модели теплопроводности [1] и ограничениях: по температуре на внутренней стенке пресс-формы

$$g_1(\delta, t_3, P, \xi) = \max_{\xi \in \Xi} \min_{t_3, P} (T_1^c(\delta, t_3, P, \xi) - T^{kp}) \leq \delta, \quad (27)$$

по толщине пограничного слоя стенки пресс-формы

$$g_2(\delta, t_3, P, \xi) = \max_{\xi \in T} \min_{t_3, P} (10 \cdot \delta_1(\delta, t_3, P, \xi) - \delta) \leq \delta, \quad (28)$$

по эквивалентному напряжению в стенке

$$g_3(t_3, P, \xi) = \max_{\xi \in T} \min_{t_3, P} (\sigma_{эkv}(t_3, P, \xi) - \sigma) \leq \delta. \quad (29)$$

В качестве примера была решена задача оптимизации толщины стенки пресс-формы при экспериментально установленных интервалах изменения скорости горения –  $U_T \in [5...25]$  мм/с и температуры горения  $T_T \in$

[1950...2050] °C шихты. Для решения сформулированной выше задачи было затрачено 3 итерации. В результате решения задачи оптимизации определены оптимальные значения толщины стенки пресс-формы  $\delta^* = 48,3$  мм, времени задержки  $t_3^* = 1,3$  с, давления прессования  $P^* = 0,0019$  МПа; значение функции габкости  $\chi_-(\delta^*) = 0,00019$ . Ранее в наших работах был выполнен расчет толщины пресс-формы для номинальных значений  $U_r=15$  мм/с и  $T_r=2000$  °C:  $\delta^* = 42$  мм,  $t_3^* = 1,7$  с,  $P^* = 0,0019$  МПа.

Сравнительный анализ показывает, что при эксплуатации пресс-формы толщиной 48,3 мм независимо от случайного изменения неопределенных параметров  $\xi$  в заданных интервалах будет сохраняться работоспособность пресс-формы. При этом научно обоснованный коэффициент запаса по толщине пресс-формы получен с учетом реального профиля температуры в ее стенке и составляет 15 %.

#### Список литературы

1. Л.С. Стельмах, А.М. Столин, Дворецкий Д.С. Неизотермический метод расчета пресс-оснастки установки компактирования горячих продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // ТОХТ. –2010. – Т.44. №2. –С. 191-201.

## ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ\*

***Попов О.Н.*** аспирант, ***Бардадымова О.Н.***, ***Ерохин И.В.***, ***Рогов И.В.***  
***ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»***,  
***[teplotehnika@nnn.tstu.ru](mailto:teplotehnika@nnn.tstu.ru)***

В настоящее время одной из наиболее актуальных тем является поиск энергосберегающих мероприятий и инженерных решений по созданию ограждающих конструкций зданий и сооружений с минимальными тепловыми потерями [1]. Большую роль в этом играют создание новых строительных, теплоизоляционных, облицовочных материалов и изделий, а также разработка новых эффективных методов и средств неразрушающего определения теплофизических свойств (ТФС) материалов и изделий [1, 2].



Таким образом, разработка нового метода и измерительной системы неразрушающего контроля (НК), щих повысить точность результатов ления ТФС материалов как на стадии логического контроля в процессе их водства, так и в процессе эксплуатации лий из них, является **актуальной**.

Структурная схема ИС, реализующей НК ТФС материалов, представлена на рис. 1. В состав ИС входят: персональный компьютер (ПК), измерительно-управляющая плата PCI-1202H, сменные измерительные зонды (ИЗ), регулируемый блок питания (БП). Зонд обеспечивает создание теплового воздействия на исследуемое изделие, фиксирование температуры в заданных точках контроля термоэлектрическими преобразователями (ТП). При измерениях ИЗ устанавливают контактной стороной на поверхность исследуемого изделия. Тепловое воздействие осуществляется с помощью нагревателя (Н). Мощность и длительность теплового воздействия БП задаются программно через интерфейс (И), контроллер К1, цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП). Сигналы с ТП поступают через мультиплексор (П), усилитель (У), аналого-цифровой преобразователь (АЦП), буфер обмена (Б) и интерфейс в ПК. Контроллер К2 обеспечивает необходимый порядок опроса каналов и различные диапазоны измерения на каждом из них. Сбор информации производится при нагреве и остывании исследуемого тела. В качестве ПК в ИС используется IBM-совместимый компьютер. Программное обеспечение ИС включает системное (СПО), прикладное (ППО), вспомогательное (ВПО).

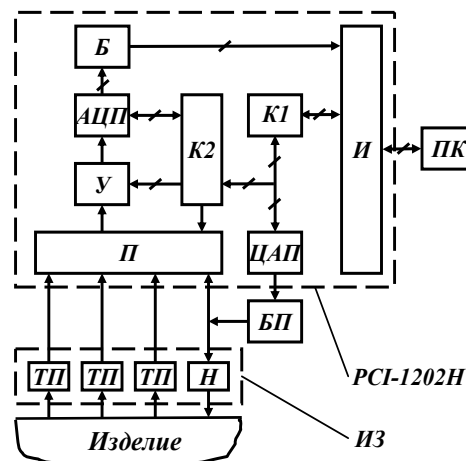


Рисунок 1. Структурная схема измерительной системы.

Используется ИЗ с линейным нагревателем (рис. 2). Зонд состоит из двух основных узлов: измерительной ячейки 1 и корпуса 2. Измерительная ячейка состоит из основания 3 и разъема 4. С контактной стороны измерительной ячейки на поверхности теплоизолятора 5 размещены микротермопары, сваренные встык. Две измерительные термопары 6 соединены между собой последовательно-согласно. Линейный нагреватель 8 изготовлен в виде узкой полосы. Измерительные термопары расположены относительно линейного нагревателя на расстояниях 0,5 мм и 1,0 мм. Выводы термопар и нагревателя проходят через специальные отверстия и распаяны на коммутационную плату 9. На крышке 10 измерительной ячейки расположен разъем 4, предназначенный для коммутации ИЗ с платой.

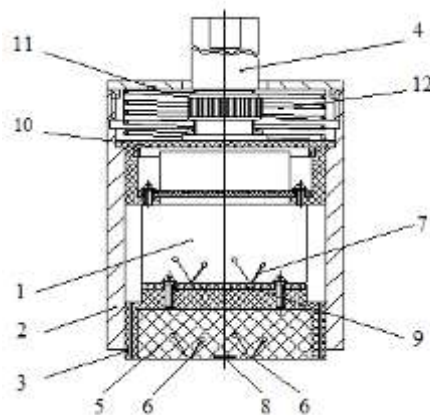


Рисунок 2. Схема измерительного зонда

Между измерительной ячейкой и крышкой 11 корпуса расположена пружина 12.

Одинаковое усилие прижима измерительной ячейки к поверхности исследуемого объекта обеспечивается благодаря наличию пружины 12, что обуславливает равенство контактных тепловых сопротивлений при каждом измерении.

После выравнивания температуры исследуемого объекта и подложки зонда, через линейный нагреватель в течение заданного времени протекает ток, что обеспечивает нагрев материала исследуемого объекта.

Разностные ЭДС, полученные на зажимах микротермопар 6 и 7, усиливаются и регистрируются микропроцессорным управляющим устройством.

Таблица.

Материал	$\lambda$ , Вт/м·К	$a \cdot 10^7$ , м <sup>2</sup> /с	$\lambda_{ИТ-3}$ , Вт/м·К	$\lambda_{спр}$ , Вт/м·К	$a_{спр} \cdot 10^7$ , м <sup>2</sup> /с
Полиметилметакрилат (ПММА)	0,185	1,1	–	0,195	1,02
Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	0,27	0,424	0,26	0,23 – 0,30	–
Капролон-В	0,34	0,729	0,38	0,31 – 0,42	–

ИС с линейным нагревателем использовалась при экспериментах на материалах: полиметилметакрилат (ПММА), политетрафторэтилен (ПТФЭ), Капролон-В. Градуировку ИС проводили на ПММА. Результаты определения теплопроводности ( $\lambda$ ) и температуропроводности ( $a$ ) указанных материалов представлены в табл. Для сравнения в табл. представлены значения теплопроводности ( $\lambda_{ИТ-3}$ ), полученные стационарным методом на приборе ИТ-3, и справочные данные ( $\lambda_{спр}$ ,  $a_{спр}$ ).

ИС реализует метод неразрушающего контроля ТФС изделий из твердых неметаллических материалов [3] и обеспечивает повышение точности, достоверности результатов и оперативность измерений за счет использования рабочих участков экспериментальных термограмм и самоконтроля ИС при каждой реализации эксперимента.

#### Список литературы:

1. Теплоэнергетика и теплотехника: Общие вопросы: Справочник/ Под общ. ред. чл.-корр. РАН А.В. Клименко и проф. В.М. Зорина. – 3-е изд., перераб. Кн. 1 – М.: Изд-во МЭИ, 1999 – 528 с.
2. Фокин, В.М. Основы энергосбережения и энергоаудита. М.: «Издательство Машиностроение-1», 2006 – 256 с.
3. Патент 2161301 РФ, G 01 N 25/18. Способ неразрушающего определения теплофизических свойств материалов/ Жуков Н.П., Муромцев Ю.Л., Майникова Н.Ф., Рогов И.В., Балашов А.А. № 99104568, заявл. 03.03.1999; опубл. 27.12.2000, Бюл № 36.

*\*Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по Программе «У.М.Н.И.К.», проект № 13962.*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ММР ПОЛИМЕРОВ

*Кузьмин А.П., Щербаков С.А., Кобзев Д.Е., Баронин Г.С.  
Тамбовский государственный технический университет,  
НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии», Тамбов  
fluhim@yandex.ru*

Для разработки твердофазной технологии полимеров и композитов на их основе необходимы экспериментальные исследования по оценке различных физических и технологических факторов переработки на молекулярно-массовое распределение (ММР) макромолекул полимеров и композитов.

Различные методы определения молекулярной массы в случае полимеров имеют особенности. Например, определение молекулярной массы по плотности пара, невозможно вследствие практической нелетучести полимеров. Применение методов измерения по повышению температуры кипения или понижению температуры замерзания затруднено малостью эффектов при молекулярной массе выше 20000. Требуется очень чувствительная и точная аппаратура [1].

Более эффективным методом измерения является определение осмотического давления. Для него требуется относительно простая аппаратура, а результаты измерения для разбавленных растворов имеют небольшую погрешность [1].

Поскольку осмотическое давление пропорционально числу присутствующих макромолекул, применение осмотического метода для определения молекулярных масс полимеров даёт средневзвешенную молекулярную массу  $\bar{M}_n$ . Осмотическое равновесие обычно достигается сравнительно медленно, и это обстоятельство служит серьёзным затруднением при проведении серийных анализов. Обычно осмометрический метод используют для калибровки или проверки других методов определения молекулярных масс, например вискозиметрического.

Вязкость жидкости обратно пропорциональна скорости её протекания через капиллярную трубку при данном давлении. Если в жидкости растворяют полимер, то вязкость возрастает; увеличение на единицу массы полимера обычно пропорционально  $\bar{M}_n^a$ , где  $a$  - константа, изменяющаяся в пределах 0,5 -1,0 в зависимости от природы полимера. Соотношение, существующее между вязкостью раствора и молекулярной массой растворённого полимера, может быть определено эмпирически на образцах полимеров, молекулярные массы которых известны. Вязкость измеряется просто и быстро, этот метод широко используется при проведении серийных анализов по определению молекулярной массы.

Рассеяние света. Интенсивность рассеянного света пропорциональна квадрату молекулярной поляризуемости. Если полимер растворяют в растворителе, показатель преломления которого отличается от показателя преломления растворённых в нём макромолекул, то раствор будет рассеивать свет в

большой степени, чем чистый растворитель, и при определённой массе полимера степень рассеяния будет пропорциональна среднемассовой молекулярной массе  $\overline{M}_w$  [1]. Сравнение средневесовой молекулярной массы  $\overline{M}_w$  полимера, определённой методом светорассеяния, со среднечисловой молекулярной массой  $\overline{M}_n$ , полученной осмометрическим методом, позволяет получить сведения о распределении молекул полимера по молекулярным массам. Для однородных по составу полимеров значения  $\overline{M}_w$  и  $\overline{M}_n$  равны, но у полимеров с широким распределением по молекулярным массам  $\overline{M}_n$  оказывается меньше  $\overline{M}_w$ . Это различие обусловлено разными методами определения молекулярных масс; так, осмометрическим методом оценивается число присутствующих в растворе макромолекул, и этот метод в одинаковой степени чувствителен и к малым, и к большим молекулам. С другой стороны, при рассеянии света большие по размеру макромолекулы оказывают большее влияние.

**Седиментация.** При воздействии на раствор полимера большой центробежной силы, что достигается в ультрацентрифуге, где создаются гравитационные поля до 250 000 *g*, полимерные молекулы начинают осаждаться. При равновесии устанавливается градиент; молекулы более высокой молекулярной массы располагаются ниже, а более низкой — выше.

Измерения процесса седиментации проводят, определяя изменения показателя преломления раствора в направлении диффузии. Методом седиментации находят значения средневесовых молекулярных масс  $\overline{M}_w$  [1]. Скорости седиментации и характер равновесия могут служить источником информации как о молекулярных массах, так и о форме макромолекул.

**ВЭЖХ.** После 60-х годов 20 века хорошо развито определение ММР методом жидкостной хроматографии. В НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии» ведутся работы по модернизации жидкостного хроматографа «Дюпон 8800» с использованием базового прибора, АЦП Е-270 и ПЭВМ.

Известны различные варианты жидкостной хроматографии: адсорбционная, осадительная, гель-проникающая. Хроматографическое определение ММР обычно проводится методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ), иначе называемой эксклюзионной хроматографией [3]. В основе метода лежит разделение (исключение) молекул по их размерам, что достигается путём применения адсорбента с подходящим размером пор.

Эффективным размером макромолекулы при эксклюзионной хроматографии является ее гидродинамический радиус  $R$ , который вместе с молекулярной массой полимера  $M$  определяет характеристическую вязкость полимера  $[\eta]$ . Универсальную калибровочную зависимость  $V_R$  от произведения  $M[\eta]$  (уравнение 1) впервые получил экспериментально Г. Бенуа, она имеет вид [2,3,4]:

$$V_R = A - B \lg(M[\eta]), \quad (1)$$

где  $A$  и  $B$  - константы. Уравнение (1) одинаково справедливо для линейных и разветвленных полимеров, блок- и привитых сополимеров, олигомеров. Используя уравнение Марка-Куна-Хувинка:

$$[\eta] = K_{\eta}M^a, \quad (2)$$

где  $K_{\eta}$  и  $a$  - табулированные константы, учитывающие взаимодействие полимера с растворителем и степень жёсткости макромолекулы, можно перейти от универсальной зависимости (1) к рабочей зависимости (3) для исследуемого образца:

$$V_R = C_1 - C_2 \lg M, \quad (3)$$

$$\text{где } C_1 = A - \lg K_{\eta}, \quad C_2 = B(a + 1).$$

Получив экспериментально зависимость (1) с использованием полимерных стандартов (не менее 3 образцов), для которых известны  $M$ ,  $K_{\eta}$  и  $a$ , а также зависимость (3) для полимера с неизвестными константами, можно найти для него  $K_{\eta}$ ,  $a$  и константы  $C_1$  и  $C_2$ . Можно определять зависимость (3) и непосредственно путем калибровки узкодисперсными (с известными  $M$ ) и широкодисперсными (с известным ММР) стандартами. Располагая эксклюзионной хроматограммой и калибровочной зависимостью определяют ММР исследуемого полимера.

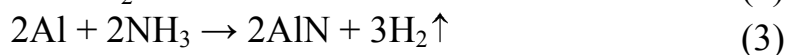
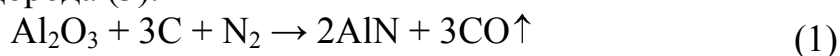
#### Список литературы

1. Будтов В.П., Введение в физико-химию растворов полимеров, М., 1978. – 378 с.
2. Mori S., Barth H. G. Size Exclusion Chromatography, Berlin Springer, 1999, ch 8.
3. Беленький Б. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. – М.: Химия, 1978. – 344 с.
4. Беленький Б.Г., Нердов П.П. Калибровка гелевого хроматографа и определение констант Марка-Куна для полидисперсных полимеров. - Высокомолек. соед., 1972, т. А 14, № 7, - 205 -с. 1658 - 1659.

# СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ\*

*Попова А. В. студент, Титова Ю. В., Шиганова Л. А.  
Самарский государственный технический университет,  
[a.popova91@gmail.com](mailto:a.popova91@gmail.com)*

Нитрид алюминия был впервые синтезирован в 1877 году и благодаря его уникальным свойствам области его практического применения увеличиваются с каждым годом. Традиционно нитрид алюминия получали восстановлением оксида алюминия углем в атмосфере азота по уравнению (1), азотированием алюминиевой пудры (2) и пропусканием аммиака через алюминий с образованием водорода (3).



Существует множество методов синтеза нитрида алюминия, некоторые из которых дают возможность получения наноструктурированного нитрида алюминия. Нитрид алюминия синтезируют ионно-лучевым испарением и электрической дугой постоянного тока. В этих методиках алюминий испаряется из исходного вещества в экстремальных условиях и затем вступает в реакцию с аммиаком или азотом.

Другой метод синтеза нитрида алюминия – это сепарация углерода из углеводорода, после чего он вступает в реакцию с оксидом алюминия в атмосфере аммония или азота при высокой температуре ( $> 1600\text{ }^\circ\text{C}$ ) в течение нескольких часов. Под высоким давлением ( $> 1000\text{ атм}$ ) и при высокой температуре ( $> 1900\text{ }^\circ\text{C}$ ) нитрид алюминия успешно синтезируется в результате взаимодействия порошка алюминия с атомарным азотом или азидом натрия.

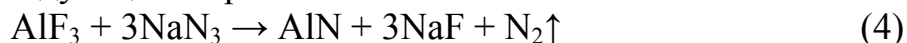
Микроленты нитрида алюминия синтезируются в реакторе из нержавеющей стали. Безводный хлорид алюминия и азид натрия помещают в реактор с атмосферой сухого, чистого азота, а затем реактор помещают в печь, чтобы нагреть. Температуру реакции задают  $450\text{ }^\circ\text{C}$  и поддерживают в течение 24 часов, затем реактор вынимают из печи и естественным образом охлаждают до комнатной температуры. Побочный продукт, хлорид натрия, и другие примеси удаляются водой, и затем продукт сушится.

Плазмохимический метод синтеза позволяет получать порошки нитрида алюминия, имеющие наноразмеры, но эти порошки имеют невысокую степень чистоты из-за очень высокого содержания кислорода, и сильно дефектную структуру из-за резкого охлаждения продуктов синтеза, что сказывается на свойствах получаемых порошков. Поэтому полученные порошки требуют особых условий хранения и применения, т.к. на воздухе они превращаются в оксиды. Оборудование, используемое в вышеупомянутых методах, дорогое и условия эксперимента довольно сложны и трудновыполнимы в большинстве лабораторий.

В 1967 году российскими учеными академиком Мержановым А.Г., профессорами Боровинской И.П. и Шкиро В.М. в академгородке Черноголовка под Москвой при изучении безгазового горения смесей порошков металлов и неметаллов был разработан новый способ синтеза соединений, в том числе нитридов. Он получил название самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

В 1970 году профессор Куйбышевского политехнического института Косолапов В. С. предложил использовать не газообразный азот в качестве азотирующего реагента в процессах СВС, а порошки твердых неорганических азидов, применение которых повышает концентрацию реагирующих веществ в зоне синтеза и устраняет фильтрационные затруднения. С этого времени берет свое начало азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз). С точки зрения термодинамики, удобства и безопасности работы из числа неорганических азидов наибольший интерес представляет азид натрия ( $\text{NaN}_3$ ).

Нами были синтезированы нановолокна нитрид алюминия по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз) в реакторе постоянного давления в отсутствие каких-либо катализаторов. Безводный фторид алюминия и азид натрия помещали в реактор, с атмосферой сухого чистого азота, и затем инициировали реакцию в форме горения с помощью вольфрамовой спирали, на которую подавался кратковременный электрический импульс. Уравнение для получения нановолокон нитрида алюминия выглядит следующим образом:



Эта реакция идет, предположительно, в газовой фазе. В свою очередь галоген, образующийся при распаде галоидной соли, вступает в реакцию с натрием с образованием фторида натрия и выделением тепла, необходимого для поддержания процесса горения. Большие количества образующихся газов не дают соединиться первичным нитридам в крупные агломераты. Такая последовательность превращения исходных реагентов в нитрид означает, что промежуточные продукты, непосредственно принимающие участие в образовании нитрида, находятся на субатомном уровне, причем для этого не требуются измельчения исходных реагентов до наноразмеров. Этот факт является принципиальным преимуществом предлагаемого метода синтеза перед другими технологиями получения нитрида алюминия, так как из исходных макропорошков образуется целевой наноструктурированный порошок нитрида алюминия.

*\*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта НОЦ 14.740.11.08.09 "Проведение научных исследований коллективами научно-образовательных центров в области естественных и технических наук" при использовании оборудования Центра коллективного пользования Самарского государственного технического университета.*



# АНАЛИЗ ПРОПИТКИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПРОПИТКИ КАРКАСА ИЗ УГЛЕГРАФИТА

*Терзиман О.В., Гулевский В.А.*

*Волгоградский Государственный Технический Университет*

Одной из главных задач цветной металлургии - внедрение прогрессивных технологических процессов. Решение этой задачи связано с созданием новых материалов, способных удовлетворять запросы современной техники. Сочетание в одном материале веществ с различными физико-химическими свойствами позволяет получать композиции, обладающие прочностью, термостойкостью, износостойкостью и др. Большие возможности для создания новых композиционных материалов открывает метод пропитки.

Алюминиевые сплавы, армированные углеродными волокнами, могут обеспечить наиболее высокие показатели удельной прочности и жесткости из всех существующих армированных композиций на алюминиевой основе, так как углеродистые волокна - самые легкие из используемых для армирования металлических матриц волокон. Технологические трудности не позволяют в полной мере использовать возможности, заложенные в этих композиционных материалах. Твердофазная технология не обеспечивает проникновение матричного металла в капилляры между моноволоконками. Пропитка дает возможность преодолеть эти трудности и получить монолитный материал. Поэтому большинство известных способов получения углеалюминия сводятся к пропитке, либо включает ее в качестве одной из основных операций.

Одним из наиболее перспективных способов получения подобных композитов является пропитка углеграфитового каркаса жидким металлом. Технология получения композиционных материалов Al-C пропиткой под давлением чаще всего включает следующие операции: укладку углеродистых волокон в литейную пресс-форму и ее нагрев и вакуумирование, погружение пресс-формы под зеркало матричного расплава, собственно пропитку, извлечение и охлаждение формы с изделием. Кроме пропитки под давлением еще используют непрерывную пропитку протягивание углеродного жгута через расплавленную матрицу с последующей переработкой пропитанных жгутов в изделия. Нагрев углеродных волокон до температуры выше 900 К приводит к их разупрочнению, поэтому для пропитки жгутов стараются использовать не чистый алюминий, а его сплавы, например силумин эвтектического состава (12% Si), имеющий температуру плавления на 80К ниже, чем чистый алюминий.

В последнее время получили широкое распространение композиционные материалы типа «углеграфит – металл», в которых хорошо сочетаются свойства углеграфита (хорошие антифрикционные свойства, устойчивость при высоких температурах, химическая стойкость и т.д.) со свойствами металла (хорошая механическая прочность, высокая электро- и теплопроводность).

В наше время очень мало проводилось исследований по вопросу пропитки сплавов на основе алюминия. Это нам дает возможность узнать больше информации о возможности использования металлографитовых материалов при проведении новых опытов и изучении публикаций зарубежных и наших ученых. Все это может привести к использованию этих материалов в разных сферах промышленности.

## НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

*Пудовкина Е.В., Антонов А.О., аспиранты;  
Петров Д.И., студент; Майникова Н.Ф., д.т.н., профессор  
ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»,  
teplotehnika@nnn.tstu.ru*

Неразрушающий контроль характеристик качества многослойных материалов (и изделий из них) актуален. Новые методы и средства контроля соотношений толщин слоев, сплошности соединений, наличия различных включений востребованы. Определение теплофизических свойств (ТФС) отдельных слоев и конструкции в целом активными методами теплового контроля перспективно.

Среди тепловых методов, предназначенных для решения указанных проблем, определенный интерес представляют неразрушающие методы теплового контроля с использованием плоского источника тепла постоянной мощности, встроенного в подложку измерительного зонда и расположенного на поверхности полуограниченного в тепловом отношении объекта. Достоинства данных методов: сравнительная простота реализации; малое время, необходимое для проведения эксперимента. Исследования в этой области на сегодняшний день являются актуальными. Это определяется тем, что ТФС материалов находят на основании косвенных экспериментов и рассчитывают по определенным математическим моделям. В результате точность контроля во многом обуславливаются тем, насколько верно математическая модель описывает тепловые процессы, проходящие при измерении [1].

Структурная схема измеритель-

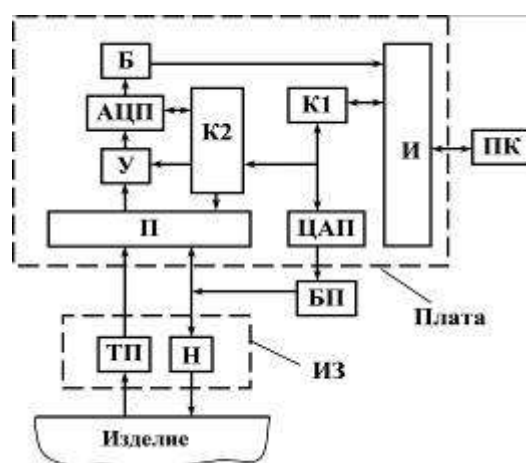


Рисунок 1. Структурная схема измерительной системы

ной системы (ИС), разработанной в Тамбовском государственном техническом университете и предназначенной для неразрушающего контроля качества покрытий, представлена на рис. 1.

ИС состоит из персонального компьютера (ПК), измерительно-управляющей платы, измерительного зонда (ИЗ), регулируемого блока питания (БП). Зонд обеспечивает создание теплового воздействия на исследуемое изделие с помощью нагревателя (Н), температура в заданной точке контроля фиксируется термоэлектрическим преобразователем (ТП). В качестве ТП используется дифференциальная термопара, горячий спай которой устанавливается в плоскости контакта ИЗ с исследуемым объектом, холодный спай устанавливается на подложке ИЗ. Мощность и длительность теплового воздействия нагревателя Н задаются программно через интерфейс (И), контроллер К1, цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП) и БП.

Сигналы с ТП и БП поступают через мультиплексор (П), усилитель (У), аналого-цифровой преобразователь (АЦП), буфер обмена (Б) и интерфейс (И) в ПК. Сбор информации производится при нагреве исследуемого тела. ИС реализует алгоритмы управления режимами эксперимента, определения толщины защитных покрытий, определения ТФС покрытий, сплошности соединений и др.

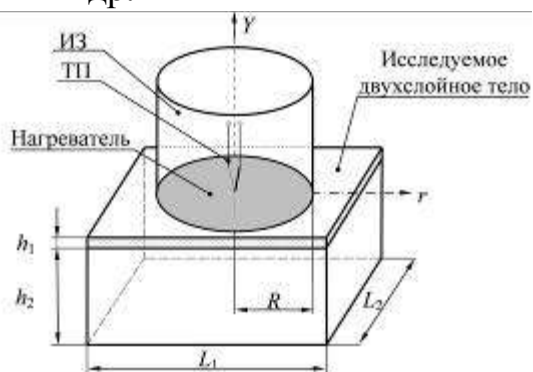


Рисунок 2. Измерительная схема

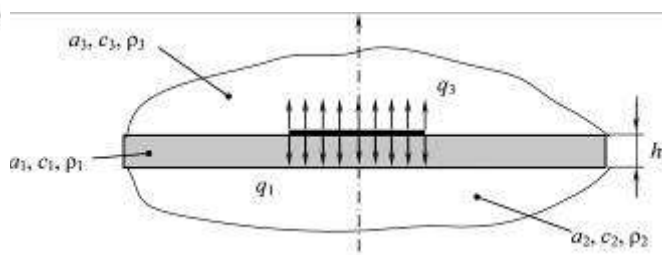


Рисунок 3. Тепловая схема

Определение толщины покрытий реализовано методом, измерительная схема которого представлена на рис. 2. Тепловое воздействие на исследуемое тело с равномерным начальным температурным распределением осуществляется с помощью нагревателя постоянной мощности, выполненного в виде тонкого диска радиусом  $R$  и встроенного в подложку ИЗ. Подложка изготовлена из теплоизолятора с ТФС: температуропроводностью  $a_3$ , теплопроводностью  $\lambda_3$ , теплоемкостью  $c_3$ , плотностью  $\rho_3$ . Исследуемое тело представляет собой конструкцию, состоящую из двух слоев: первый – низкотеплопроводный с ТФС: температуропроводностью  $a_1$ , теплопроводностью  $\lambda_1$ , теплоемкостью  $c_1$ , плотностью  $\rho_1$ ; второй – высокотеплопроводный (например, металлический) с теплофизическими свойствами: температуропроводностью  $a_2$ , теплопроводностью  $\lambda_2$ , теплоемкостью  $c_2$ , плотностью  $\rho_2$ . Размеры по длине и ширине исследуемого тела:  $L_1$  и  $L_2$ . Толщина первого слоя –  $h_1$ , второго –  $h_2$ . Температура измеряется с помощью ТП.

Математическая модель теплопереноса от плоского круглого источника тепла постоянной мощности для данной двухслойной системы получена в результате решения краевой задачи теплопроводности [2] и имеет вид:

$$T_1(0, \Phi) = \frac{2q}{\sqrt{p}} \cdot \frac{\sqrt{\Phi}}{\epsilon_2} + \left( -\frac{\gamma_1^2}{\epsilon_2^2} \right) \frac{\gamma h_1}{\lambda_1}, \quad (1)$$

где выражение (1) представляет собой линейную зависимость вида:

$$T_1(0, \Phi) = b_1 \sqrt{\Phi} + b_0, \quad (2)$$

где  $b_1 = \frac{2q}{\sqrt{p\epsilon_2}}$ ,  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  – значения тепловой активности материалов покрытия

и металлической подложки, соответственно.

Так как объект исследования – двухслойное тело, первый слой которого низкотеплопроводный, а второй – высокотеплопроводный, т.е.  $\lambda_1 \ll \lambda_2$ , тогда  $\epsilon_1 \ll \epsilon_2$ .

Следовательно,

$$b_0 = \left( -\frac{\gamma_1^2}{\epsilon_2^2} \right) \frac{q \cdot h_1}{\lambda_1} \approx \frac{\gamma \cdot h_1}{\lambda_1}. \quad (3)$$

Из выражения (3) следует, что  $h_1 = \frac{\lambda_1 \cdot b_0}{\gamma}$ . (4)

Из выражения (4) можно определить толщину первого слоя  $h_1$ . Если известна толщина покрытия  $h_1$ , то можно определить ТФС. Возможно выявление наличия дефекта покрытия по температурному отклику.

#### Список литературы

1. Жуков Н.П. Многомодельные методы и средства неразрушающего контроля теплофизических свойств твердых материалов и изделий / Н.П. Жуков, Н.Ф. Майникова // Монография. – М.: Машиностроение – 1, 2004. – 288с.
2. Теоретическое обоснование теплового метода неразрушающего контроля двухслойных изделий / И.В. Рогов, Н.П. Жуков, Н.Ф. Майникова, Н.В. Лунева // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2009. – №9 (23) – С. 93 – 99.

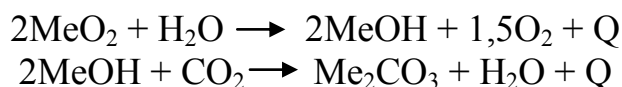
## РЕГЕНЕРАТИВНЫЕ ПРОДУКТЫ С КАТАЛИЗАТОРОМ

*Рылов<sup>1,2</sup> Ю.Б. аспирант, Антонов<sup>1</sup> Р.О., Веселов<sup>1</sup> Д.Г.*

*<sup>1-</sup> ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов;*

*<sup>2-</sup> ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов*

Использование продуктов для регенерации воздуха в патронах изолирующих дыхательных аппаратов (ИДА) основано на выделении ими кислорода при взаимодействии с водой и диоксидом углерода выдыхаемого человеком воздуха. Данный процесс можно схематически описать уравнениями следующих реакций:



При этом возникающие в процессе реакций условия (образование новых химических соединений, частичное плавление исходных компонентов и продуктов реакции вследствие экзотермического характера протекающих процессов и др.) часто приводят к изменению структуры транспортных пор продукта для регенерации воздуха, что в дальнейшем затрудняет диффузию паров воды и диоксида углерода в объем гранул продукта для регенерации воздуха. Это снижает степень отработки продукта для регенерации воздуха в патроне индивидуального дыхательного аппарата до 50-70% и приводит к увеличению аэродинамического сопротивления дыханию человека.

Перечисленные выше недостатки приводят к неоправданному росту массогабаритных характеристик изделий и ограничивают круг потенциальных пользователей (ИДА, работающими на таких регенеративных продуктах, могут ограниченно пользоваться дети, люди, страдающие заболеваниями дыхательных путей и др.).

Повышение эффективности работы продукта для регенерации воздуха и улучшение его эксплуатационных характеристик осуществляется как изменением конструкции регенеративного патрона, так и изменением химического состава продукта для регенерации воздуха и формы его насадки. Часто это выполняют параллельно.

Традиционно продукт для изолирующих дыхательных аппаратов изготавливают путем механического смешения необходимых компонентов и последующего формования полученной шихты в насадки различной формы (гранулы, таблетки, блоки и др.). Такие насадки размещают в патроне дыхательного аппарата, через который циркулирует регенерируемый воздух.

Для улучшения условий диффузии паров воды и диоксида углерода к центру гранул продукта для регенерации воздуха в процессе его работы (что приводит к повышению степени отработки продукта для ИДА) в состав продукта вводят различные структурообразующие добавки и катализаторы.

В качестве таких добавок предлагается использовать модифицированный хризотилловый асбест или феррат (VI) щелочного металла, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

При синтезе ферратного катализатора в качестве исходных компонентов СВС используются оксид железа (III), горючее и перекисное соединение щелочного металла [1,2]. После смешения компонентов в смесителе, полученную шихту прессуют в блоки, брикеты. Инициирование процесса СВС осуществляется при помощи разогретой спирали или электровоспламенителя. Синтезированный таким образом ферратный катализатор имеет высокое содержание основного вещества при низком энергопотреблении на его производство.

Установлено, что при осуществлении процесса регенерации воздуха в присутствии синтезированного методом СВС феррата (VI) протекает реакция автокаталитического типа, в результате которой происходит взаимодействие феррата (VI) калия с влагой с образованием гидроксид железа (III) ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), являющегося катализатором разложения надпероксида калия. По результатам испытаний регенеративного продукта с ферратом (VI) калия (РП-КФ) установлено, время работы регенеративного продукта РП-КФ в динамической трубке по кислороду и диоксиду углерода превышает время работы серийного продукта ОКЧ-3М примерно на 40-50 %, что позволяет предположить о возможности увеличения времени защитного действия ИДА.

Для подтверждения высказанного предположения были проведены испытания регенеративного продукта РП-КФ в составе изделий СПИ-20, ШСС-Т и условном патроне ИДА-59. Применение РП-КФ в изделии СПИ-20 увеличивает показатель ВЗД в 1,5 раза. При этом температура на входе, сопротивление дыханию соответствуют требованиям ТУ. Аппарат ШСС-Т с продуктом РП-КФ соответствует действующей документации по показателям: ВЗД, температура на входе.

Применение хризотилового асбеста позволяет улучшить структуру регенеративного продукта, позволяя проникать влаге в поры продукта приводя к более полной его отработке.

Таким образом, исследования регенеративных продуктов с ферратным катализатором, полученным с применением технологии СВС, и с добавкой в виде модифицированного асбеста позволяют утверждать о перспективах эффективного их использования в составе средств защиты органов дыхания.

#### Список литературы

1. Пат. 2356842 Российская Федерация, МПК  $\text{CO1G49/00}$ ,  $\text{CO1D13/00}$ . Способ получения феррата (VI) натрия / Андреев В.П., Рылов Ю.Б., Ульянова М.А., Ферапонтов Ю.А.; заявитель и патентообладатель ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – №2007130581/15; заявл.09.08.2007; опубл.27.05.2009. – 7с.
2. Пат. 2371392 Российская Федерация, МПК  $\text{CO1G 49/00}$ . Способ получения феррата (VI) калия / Ульянова М.А., Андреев В.П., Ферапонтов Ю.А., Рылов Ю.Б.; заявитель и патентообладатель ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – № 2008105376/15- заявл. 12.02.08., опубл. 27.10.09. – 4 с.

# СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО КАРБИДА ТИТАНА В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДА КАЛИЯ

*Самборук А.А. аспирант, Криволицкий К.С., магистрант.  
Самарский государственный технический университет, [samborukaa@mail.ru](mailto:samborukaa@mail.ru)*

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет получать порошки различных тугоплавких соединений. Для уменьшения размера кристаллитов продуктов СВС с исходными порошковыми реагентами используются следующие способы [1]:

- уменьшение размера частиц исходных реагентов;
- подавление процессов рекристаллизации и агломерации зерен продуктов горения за счет: уменьшения температуры горения, увеличения скорости охлаждения продуктов горения, разделения частиц целевого продукта газовыми или конденсированными промежуточными слоями побочного продукта или разбавителя;
- замена исходных реагентов из чистых элементов, в частности металлов, на их химические соединения, разлагающиеся в волне горения;
- превращение твердых реагентов в пар или газ в процессе горения; использование газофазных реакций в горении, процессов химической конденсации;
- растворение исходных реагентов и реализация реакций СВС в жидкой фазе;
- активация процесса СВС за счет: механических воздействий, ударных волн, гравитации, нагрева и закалки, электрических и магнитных полей;
- химическое диспергирование продукта СВС.

При получении наноразмерного порошка карбида титана с целью подавления процессов рекристаллизации и агломерации продуктов синтеза были использованы следующие способы регулирования размера частиц: сжигание гранулированной шихты, снижение температуры горения и разделение частиц целевого продукта жидкими промежуточными слоями разбавителя, в качестве которого применялся хлорид калия. Для грануляции исходной шихты в качестве связующего вещества выбран нитрат целлюлозы.

Целью исследования было проведение реакции синтеза карбида титана в диапазоне температур между температурами плавления (776 °С) и кипения (1430 °С) хлорида калия. Для этого в стехиометрическую смесь титана с углеродом добавлялся хлорид калия. В результате проведенных опытов было установлено, что при содержании в исходной шихте KCl более 35% процесс самораспространяющегося синтеза не протекает.

На электронном микроскопе JEOL была исследована морфология получаемого карбида титана. На рисунке 1 показан порошок карбида титана, полученный из гранулированной шихты с содержанием в исходной шихте 20% хлорида калия.

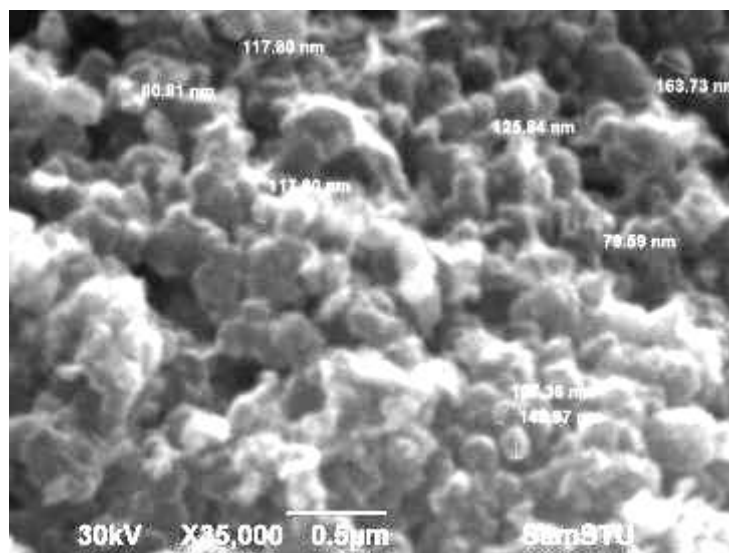


Рисунок 1. Микрофотография образца с исходным составом Ti+C+Hf+KCl (20%)

На рисунке 2 представлен результат рентгенофазового анализа.

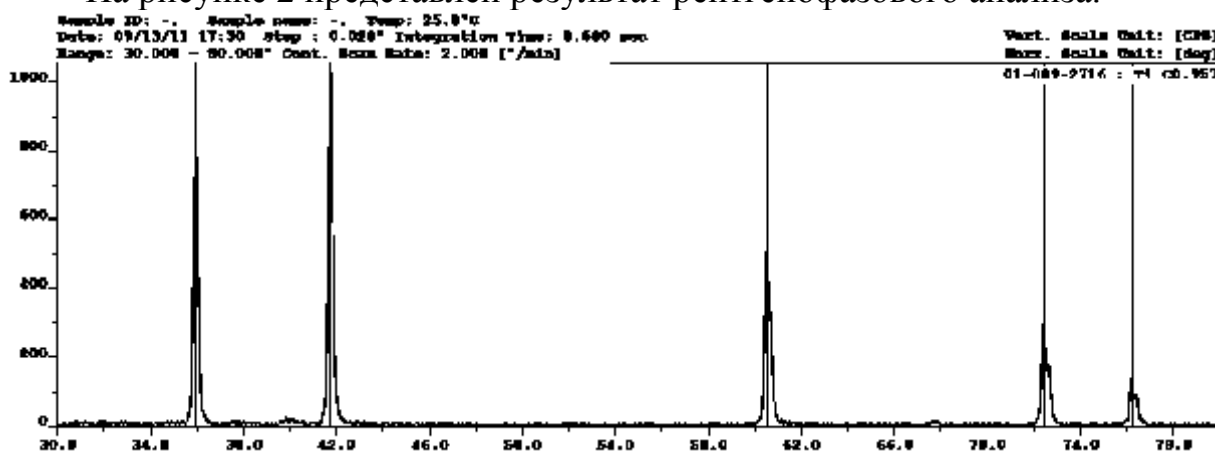


Рисунок 2. Дифрактограмма образца с исходным составом шихты Ti+C+Hf+KCl (20%)

Видно, что в полученном образце имеется только одна фаза состава  $TiC_{0,957}$ .

Таким образом, проведение реакции синтеза в расплаве хлорида калия позволяет значительно снизить размер получаемых частиц карбида титана и получить средний размер зерен близкий к 100 нм.

#### Список литературы:

1. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Сычев А.Е. Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристаллических зерен до наноразмерных частиц // Известия вузов. Цветная металлургия. 2006, №5, с. 9-22.



# ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ Ti-TiN НАНОСИМЫХ НА ДЕТАЛИ ТОПЛИВНОЙ АРМАТУРЫ

*И.С.Сидорова, В.В.Савченко, Е.С.Олейникова  
Россия, СамГТУ (г. Самара)*

Современная промышленность уделяет большое внимание вопросам повышения надежности, экономичности и ресурса выпускаемых машин. Решение проблем возникающих в процессе эксплуатации требует применения материалов, способных работать в агрессивных средах, в условиях высоких температур, больших давлений, сильных вибраций при переменных нагрузках и т. д.

Одним из способов решения вопросов повышения надежности и долговечности изделий является создание на поверхности деталей защитного износостойкого слоя, позволяющего снизить воздействие агрессивной среды.

В наше время широко используются покрытия на основе нитрида титана.

Покрытия нитрида титана (TiN) широко применяются в машиностроительной промышленности в связи с их высокой твердостью, низким коэффициентом трения, красивым цветом, превосходную химическую стойкость и износостойкость.

Работа посвящена определению оптимальных режимов нанесения многослойных ионно-плазменных покрытий на детали топливной арматуры (АН-140), при варьировании технологических параметров времени конденсации и опорного напряжения.

Все исследования проводились на образцах-имитаторах из стали марки 12Х18Н10Т.

Покрытия наносились с помощью метода КИБ.

Формирование шестислойного покрытия выполнялось при циклическом изменении давления азота, аргона. Схема представлена на рисунке 1.

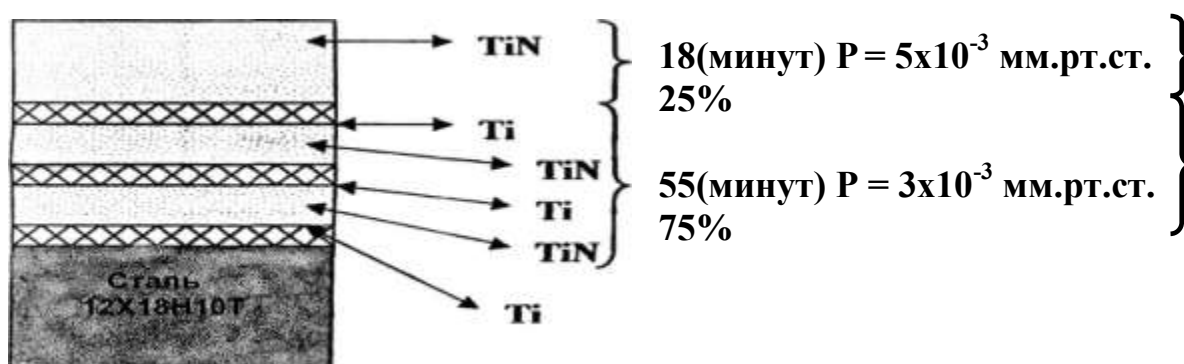


Рисунок 1. Схема формирования многослойного покрытия Ti-TiN.

Для определения зон рационального размещения деталей в вакуумной камере и заданных свойств (микротвердости, толщины покрытия, пористости), варьировались технологические параметры времени  $\tau = 30-80$  минут и опорного напряжения  $U = 100-250$  В.

На основании рентгеноструктурных исследований выявлено наличие двух фаз основной фазой является нитрид титана, а также имеется чистый титан. На рисунке 2 показана структура верхнего слоя покрытия TiN.

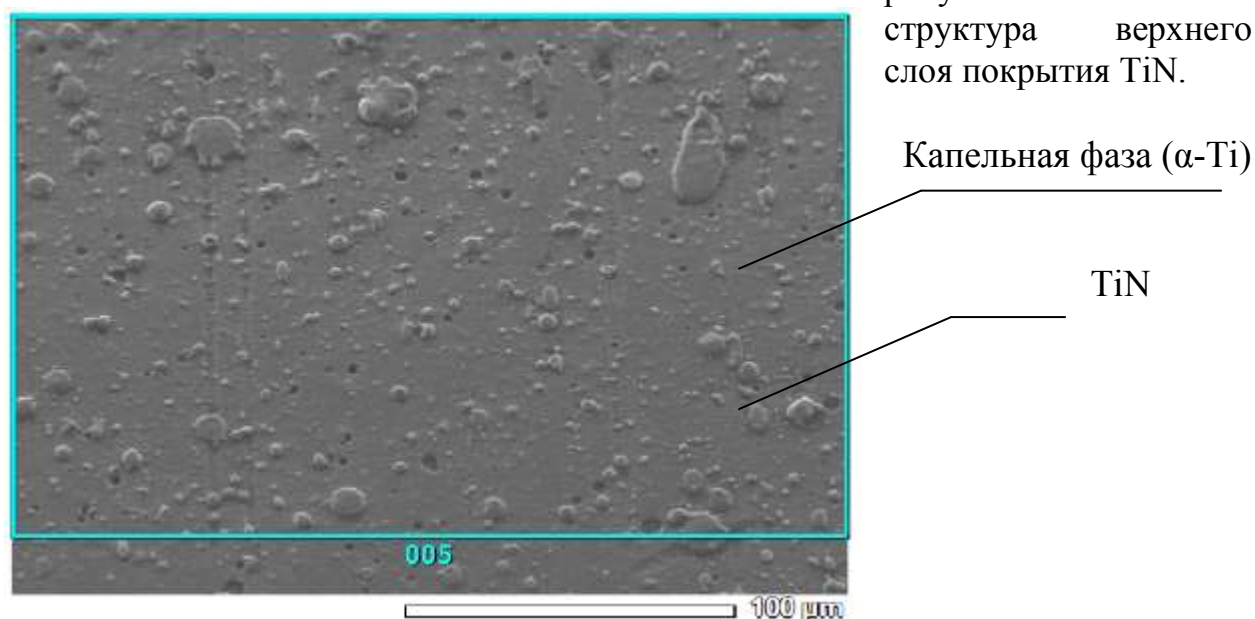


Рисунок 2. Структура покрытия TiN.

По результатам исследования элементного состава выявлено наличие в покрытии азота (N) и титана (Ti).

Так же были проведены исследования таких параметров как пористость, толщина, микротвердость, все результаты приведены в таблице.

Таблица 1

П/П	Толщина покрытия (мкм)		Равномерность (не более 1мкм)		Микротвердость (гПа)		Пористость (кол-во пор на 1мм <sup>2</sup> )	
	Норма	замерено	Норма	замерено	Норма	замерено	Норма	замерено
1	4-7	4-5	Равномерно		8,83-11,77	9,07	Не более 3	2
2	4-7	4-5	Равномерно		8,83-11,77	11,22	Не более 3	2
3	4-7	4-5	Равномерно		8,83-11,77	11,23	Не более 3	1
4	4-7	4-5	Равномерно		8,83-11,77	11,23	Не более 3	1
5	4-7	4-6	Равномерно		8,83-11,77	11,23	Не более 3	2
6	4-7	4-5	Равномерно		8,83-11,77	9,07	Не более 3	1
7	4-7	4-5	Равномерно		8,83-11,77	11,23	Не более 3	2

На основании проведенной комплексной работы по исследованию влияния технологических параметров на структуру и физико-механические свойства покрытия, были получены экспериментальные данные, по которым разработана технология нанесения многослойного покрытия на детали топливной арматуры. Определены оптимальные зоны размещения деталей в камере и количество изделий напыляемых за одну садку в плазменном потоке.

# СТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ-СВИНЕЦ

*В.Г.Шепелевич, Л.В.Жилко аспирант*

*Белорусский Государственный Университет, Республика Беларусь*

Алюминиевые сплавы находят широкое применение в электротехнике, авиа- и автостроении, транспорте, производстве бытовой техники, строительстве [1]. При эксплуатации такие сплавы подвергаются сильным термическим воздействиям, которые изменяют свойства сплавов. Введение свинца, образующего с алюминием системы монотектического типа, снижает склонность таких сплавов к коррозии. Их механические свойства и эксплуатационные характеристики определяются не только химическим составом, но и размером, морфологией и распределением фаз. Структура металла существенно зависит от условий получения [2-4]. В последние десятилетия активно развиваются методы синтеза материалов в сильно неравновесных условиях, например, высокоскоростная кристаллизация, при которой скорость охлаждения расплава достигает  $10^5$  К/с и выше [5,6]. В связи с этим исследование структуры быстрозатвердевших фольг сплавов системы алюминий-свинец является актуальным, имеет научное и практическое значение.

Используемые сплавы, содержащие 0,5...3,0 масс.% Pb, получены сплавлением компонентов в кварцевой ампуле. Чистота алюминия и свинца не хуже 99,99 %. Фольги сплавов получены при затвердевании капли расплава массой 0,2...0,3 г, выплеснутой на внутреннюю полированную поверхность вращающегося с частотой 25 об/с медного барабана диаметром 20 см. Линейная скорость поверхности барабана 15 м/с. При проведении исследований использовались фольги толщиной 40...80 мкм. Скорость охлаждения расплава, как показал расчет [6], достигла  $10^6$  К/с. При изучении структуры быстрозатвердевших фольг использовались растровая электронная микроскопия (микроскоп LEO 1455 VP), рентгеноструктурный анализ (дифрактометр ДРОН-3). Изучение текстуры фольг проводилось с помощью обратных полюсных фигур. Полюсные плотности дифракционных линий рассчитывались по методу Харриса [7].

В быстрозатвердевших фольгах исследуемых сплавов образуется преимущественная ориентировка зерен. При использовании обратных полюсных фигур для описания преимущественной ориентации зерен приводится расчет полюсных плотностей дифракционных линий. Их значения для фольг сплавов, содержащих 0,5 – 3,0 масс. % Pb, приведены в таблице 1. Наибольшим значением полюсной плотности характеризуется дифракционная линия 222, что подтверждает формирование текстуры (111) в быстрозатвердевших фольгах сплавов Al – (0,5 – 3,0) масс. % Pb. Доля объема зерен, у которых плоскости {111} параллельны поверхности A фольги, достигает 90 %. В слое фольги, прилегающей к поверхности B, текстура (111) менее четкая, чем в слое, прилегающей поверхности A. Следует отметить, что в алю-

минии и его сплавах, получаемых традиционными методами с небольшой скоростью охлаждения формируется текстура {100} [7].

Таблица 1.

Полюсные плотности дифракционных линий для быстрозатвердевших фольг сплавов системы алюминий – свинец

Концентрация свинца, масс. %	Дифракционные линии					
	200	220	311	222	331	420
0,5	0,2	0,2	0,1	5,3	0,1	0,1
1,5	0,2	0,5	0,3	4,7	0,2	0,1
3,0	0,2	0,4	0,3	4,6	0,2	0,2

Проведено исследование влияния отжига на микроструктуру фольг исследуемых сплавов. В таблице 2 представлены значения полюсных плотностей дифракционных линий  $P_{222}$  при изохронном отжиге фольг сплавов алюминия, содержащих 1,0, 1,5 и 3,0 масс. % свинца. Не наблюдаются значительные изменения  $P_{222}$ , что свидетельствует о сохранении текстуры (111).

Таблица 2.

Зависимость полюсной плотности  $P_{222}$  от температуры нагрева при изохронном отжиге фольг сплавов системы алюминий – свинец

Концентрация свинца, масс. %	Температура отжига, °С												
	20	60	90	125	165	200	250	300	350	420	470	530	600
1,0	4,8	4,7	4,8	4,7	4,7	4,8	4,7	4,8	4,8	4,8	4,7	4,9	5,1
1,5	4,7	4,8	4,7	4,6	4,6	4,7	4,7	4,7	4,6	4,7	4,4	4,7	4,6
3,0	4,6	4,5	4,6	4,6	4,7	4,5	4,5	4,6	4,5	4,7	4,7	4,6	4,6

Исследована зависимость среднего размера частиц от температуры отжига. Время выдержки при каждой температуре отжига составляло 3 ч. С увеличением температуры отжига растут средний размер выделений свинца, находящихся в объеме зерен и на их границах. При этом более интенсивно растут выделения свинца на границах зерен, чем в их объеме, что обусловлено развитием процессов диффузии и активацией переходов атомов через межфазную границу.

Таким образом, в быстрозатвердевших фольгах сплавов системы Al – Pb, содержащих до 3,0 масс. % свинца, формируется текстура (111). Отжиг до 600 °С фольг не вызывает изменение текстуры, но приводит к укрупнению выделений свинца.

#### Список литературы

1. Борисоглебский Ю.В., Галевский Г.В., Кулаги Н.М., Минцис М.Я., Сиразутдинов Г.А. Металлургия алюминия. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, – 1999, С. 438
2. Под ред. Р.У. Кана и П.Т. Хаазена. Физическое металловедение: В 3-х т. Т.2. М., – 1987. С. 624
3. Мартин Дж., Доэрти Р. Стабильность микроструктуры металлических систем. М., – 1978. С. 248
4. Калачев Б.А., Габидуллин Р.М., Пигузов Ю.В. Технология термической обработки цветных металлов и сплавов. М. – 1980. С. 280

5. Васильев В.А., Митин Б.С., Пашков И.Н. и др. Высокоскоростное затвердевание расплава (теория, технология и материалы). М. – 1998. С. 400
6. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. М.1982. С.168.
7. Вассерман Г., Гренев И. Текстуры металлических материалов. М., – 1969. 654с.

## **ИЗНОСОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ СОЧЕТАНИЕМ СВС И ЭИЛ**

**Саранцев<sup>1</sup> В.В., Бажин<sup>2</sup> П.М., Столин<sup>2</sup> А.М., Пантелеенко<sup>1</sup> Ф.И.,  
Хина<sup>1</sup> Б.Б., Реут<sup>1</sup> О.П.**

<sup>1-</sup> *Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, [BNTU\\_MTF@mail.ru](mailto:BNTU_MTF@mail.ru)*

<sup>2-</sup> *Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черногловка, [olimp@ism.ac.ru](mailto:olimp@ism.ac.ru)*

Нанесение износостойких покрытий на режущий инструмент является одной из актуальных проблем в промышленности, так как режущие части быстро затупляются вследствие больших удельных нагрузок и температур, а также образования нароста на передней поверхности и их приходится часто перетачивать. Работа же с затупленными резами связана с ухудшением качества обработки материалов и дополнительными энергозатратами. Образование нароста на передней части инструмента наблюдается зачастую при обработке вязких материалов (коррозионно-стойкая сталь, цветные материалы).

В данной работе было предложено создать износостойкое покрытие работающее по принципу пилообразования затачивающихся лезвий, согласно которым зубцы на лезвии формируются автоматически при изнашивании зернистого материала режущего слоя. При работе такого инструмента будет происходить постоянное возобновление режущей способности за счет износа металлической матрицы и выпадения тугоплавких зерен, что постоянно поддерживает на режущей кромке пилообразную схему. Это позволит снизить наростообразование, а следовательно и энергосиловые затраты при резании.

Нанесение покрытий проводили по технологии ЭИЛ по слою СВС-реагентов, состоящих из смеси порошков титана, сажи и никеля из расчета синтезируемого покрытия 90%масс. TiC + 10% масс. Ni.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) проходил в межэлектродном промежутке в виде теплового взрыва с образованием на поверхности композиционного покрытия [1]. Покрытие наносили с помощью медного электрода, который в процессе электроискровой обработки практически не плавился (медь обнаруживается в поверхностном слое в количестве не более 5% [1]). Микроструктуру полученного покрытия исследо-

вали на образцах, полученных на подложках из инструментальных сталей У8 и 9ХСА.

На рис.1 представлены снимки поперечного сечения покрытия, сформированного на стали марки 9ХСА. Из полученных результатов видно, что в данном случае формируется плотное беспористое мелкозернистое покрытие. Макроструктура покрытия по всей толщине однородна: в легированной матрице присутствуют дисперсные частицы карбида титана. Точечный микроанализ (МРСА) показал, что в точках, где наблюдалось уменьшение содержания титана, увеличивается концентрация железа и никеля. Это говорит о том, что материал подложки и никелевая добавка образуют металлическую матрицу в виде твердого раствора и не образуют соединений с карбидом титана. Присутствие железа в покрытии свидетельствует об оплавлении части материала основы.

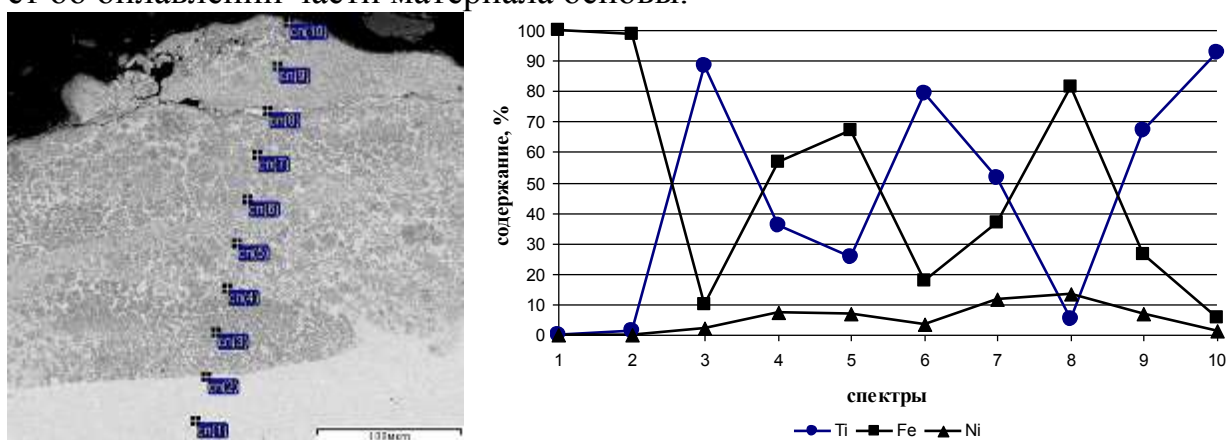


Рисунок 1. Микроструктура и концентрационные кривые распределения элементов в покрытии.

Проведенные исследования показали, что совместное использование технологии СВС и ЭИЛ позволяет сформировать покрытие представляющее собой металлическую матрицу в виде твердого раствора с достаточно равномерным распределением дисперсных карбидов титана по всему объему.

#### Список литературы:

1. Реут О.П., Хина Б.Б., Саранцев В.В., Маркова Л.В. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и электроискровой обработки для нанесения композиционных покрытий / Упрочняющие технологии и покрытия. – №12. – 2007. – С. 49-56.

# МЕТОДЫ ПРОПИТКИ КАРКАСОВ УГЛЕГРАФИТОВ МЕТАЛЛАМИ

*Мухин Ю.А., Тодорова Я.О. студент  
Волгоградский государственный технический университет*

В наше время метод пропитки пористых тел металлами довольно широко внедряется на предприятиях для получения армированных композиционных материалов (КМ), псевдосплавов и керметов. Основной целью пропитки материалов является заполнение их пор и межволоконных промежутков. Как и у всякого метода воздействия, у пропитки есть свои плюсы и минусы. В моей работе они разбираются более подробно.

Преимуществом пропитки является то, что она позволяет добиться сочетания в одном материале веществ с различными физико-химическими свойствами, тем самым, придавая желаемые характеристики металлу. Так же нужно отметить, что использование пропитки открывает очень большое поле для экспериментов с целью получения новых КМ. Недостатками является то, что данный метод очень сильно зависит от межфазного взаимодействия, что значительно ограничивает круг взаимодействующих компонентов. При этом каждый сплав должен быть испытан на структурную стабильность.

В зависимости от того, какие методы заполнения пор и межволоконных промежутков используются, в моей работе анализируются нижеприведенные виды пропитки углеграфитовых материалов.

При *самопроизвольной* пропитке давление создается без приложения внешних сил за счёт капиллярных эффектов при полном или частичном погружении в пропитывающую жидкость. Рассмотрим на примере схему установки для получения КМ методом пропитки в инертной атмосфере.

Заготовка 8 из намотанных на оправку или уложенных в определенном порядке волокон помещается в камеру 5, которая закрывается графитовой пробкой 4, на которой расположен графитовый плавильный тигель 1 с матричным сплавом. Через отверстие в запорном плунжере 2 в тигель подаётся инертный газ, включается нагрев, матричный материал расплавляется, после чего плунжер 2 поднимается и жидкий металл поступает в камеру 5, пропитывая армирующие волокна.

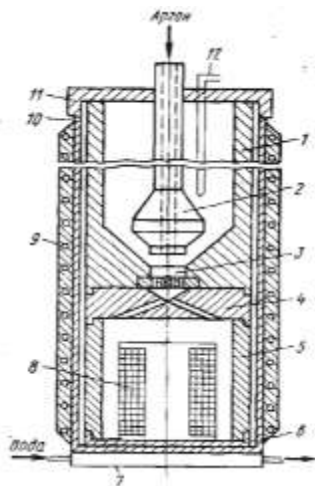


Рисунок 1. Схема установки для получения КМ пропиткой: 1 - графитовый тигель; 2 - запорный плунжер; 3 - фильтр; 4 - пробка с коллектором и питателями; 5 - заливочная камера; 6 - дно; 7 - холодильник; 8 - заготовка из армирующего материала; 9 - нагреватель; 10 - контейнер; 11 - крышка; 12 - термopара

При *вакуумной* пропитке заполнение пор жидкостью происходит за счёт разности между атмосферным давлением и давлением, создаваемом в порах при вакуумировании. Она используется для получения армированных жаропрочных конструкционных материалов.

Пропитка *под давлением* осуществляется под воздействием перепадов давления, превышающих атмосферное, например, с использованием сжатых газов или механического воздействия. Благодаря этому, можно получать материалы сложной конструкции с толщиной стенок 1–3 мм.

*Ультразвуковая* пропитка осуществляется при наложении ультразвуковых колебаний для получения изделий из порошков и волокон.

*Магнитодинамическая* пропитка осуществляется наложением магнитного поля при подаче металла к пропитываемому углеграфитовому объекту. Достоинством этого метода является возможность регулировки скорости пропитки.

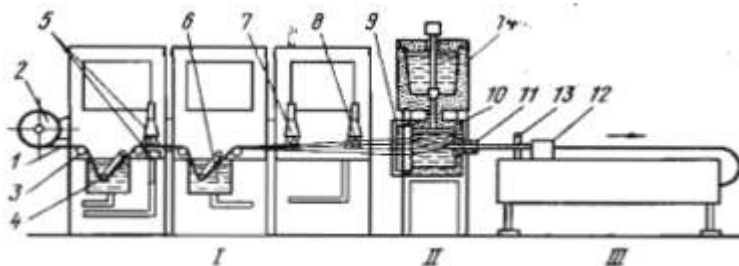


Рисунок 2. Горизонтальная установка для получения армированных КМ непрерывной пропиткой: I - Узел очистки волокон; II - Узел подготовки расплава; III - Тянувшая клетка; 1 - волокна; 2 - навойный барабан; 3 - направляющие ролики; 4 - ванна обезжиривания; 5 - ванна промывки; 6 - ванна травления; 7 - ванна холодной промывки; 8 - ванна горячей промывки; 9 - ванна флюсования; 10 - металлоприемник; 11 - кристаллизатор; 12 - тянущее устройство; 13 - отрезной круг; 14 - плавильная печь

При *непрерывной* пропитке давление на пучки волокон осуществляется путем протягивания через ванну с расплавленным металлом. Данный метод позволяет получать изделия различного сечения, практически неограниченной длины. Вот пример схемы горизонтальной установки для получения армированных КМ методом непрерывной пропитки, на котором ясно продемонстрирован данный вид пропитки.

Выше приведенные методы используются на ряде металлургических предприятий и заводов, поэтому они приведены более подробно. Далее были описываются другие известные методы пропитки.



Проведенный анализ показал, что метод пропитки дает довольно хорошую экономическую эффективность, а также поддается автоматизации. Именно благодаря методу пропитки мы получаем сырье, которое подходит для различных нужд, будь то повышенная прочность, термоустойчивость, устойчивость коррозии и т.д. Вопросы пропитки углеграфитов посвящен относительно ограниченный ряд исследований, и полный его потенциал до сих пор не раскрыт, что может привести к расширению спектра используемых металлографитовых материалов.

#### Список литературы

1. Изготовление и свойства углеродных и графитовых материалов. - Брошюра компании «Шунк», - Германия, Хойхельхайм, 2007. – 12 с.
2. Тучинский Л.И. Композиционные материалы получаемые методом пропитки. – М.: Металлургия, 1986. – 203 с.
3. Гершман И.С. Токосъемные углеродно-медные материалы. - Вестник ВНИИЖТ, выпуск № 5, 2002. - С.15-20.

### УПРОЧНЯЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ \*

*Трегубов И.М.<sup>1</sup>, Смолякова М.Ю.<sup>2</sup>, Стогней О.В.<sup>1</sup>, Каширин М.А.<sup>1</sup>*

*1 - Воронежский государственный технический университет  
Московский пр-т д. 14, г. Воронеж, 394016, e-mail: [ilia.tregybov@mail.ru](mailto:ilia.tregybov@mail.ru)  
2 - Белгородский государственный университет, НОУИЦ «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» ул. Победы д. 85, г. Белгород, 308015*

Структура и свойства поверхности определяют многие служебные свойства деталей и инструмента. Развитие и применение высоких технологий инженерии поверхности для модификации поверхностных слоев позволяет сформировать пленки и покрытия, в том числе наноразмерные, которые обладают уникальным сочетанием свойств, принципиально отличающимися от свойств материалов, обработанной традиционными методами.[1]

В настоящее время одним из методов упрочнения поверхности металлических материалов является создание нанокompозитов металл-керамика. Перспективным представляется сочетание в одном материале преимуществ, которыми обладает керамика и металлические сплавы по отдельности.

В работе проведено исследование износостойкости и микротвердости тонкопленочных нанокompозиционных покрытий  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  в широком интервале концентраций металлической фазы ( $30 \leq x \text{ ат. \%} \leq 65$ ). Установлено, что максимальная твердость (до 11 ГПа) наблюдается в композитах с концентрацией металлической фазы более 50 ат. %. Установлено, что нанесение на ситалловую подложку СТ-50 наногранулированного композита приводит к увеличению износостойкости, более чем на два порядка относи-

тельно чистого ситалла. Фактор износа для композита  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  составляет  $0,4 \cdot 10^{-6} \div 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$ .

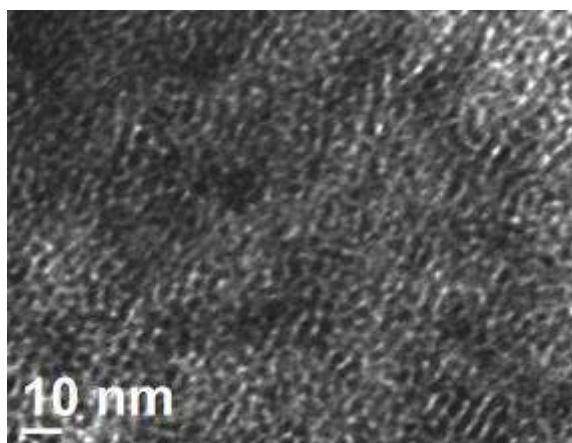


Рисунок 1. Электронная микрофотография композита  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{55}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{45}$

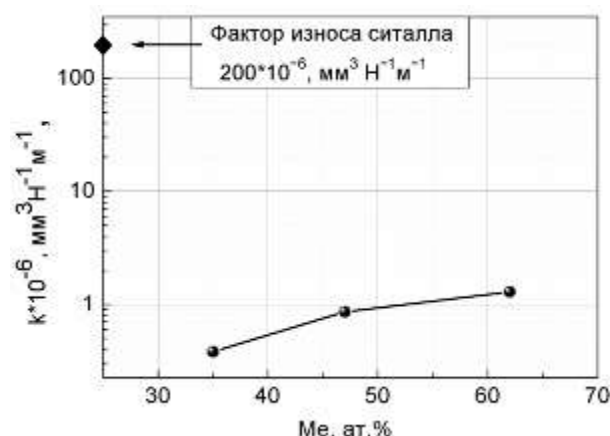


Рисунок 2. Концентрационная зависимость фактора износа, измеренного при нагрузке 2 Н нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$

Композиты были получены методом ионно-лучевого распыления составных мишеней. Осаждение компонентов материала производилось на ситалловые подложки СТ-50. Толщина покрытий составляла  $\sim 5 \div 6$  мкм. Наногранулированность структуры композитов подтверждалась электронно-микроскопическими исследованиями образцов (600 – 800 А), напыленных на монокристаллы NaCl. Химический состав образцов контролировался рентгеновским электронно-зондовым микроанализом. Исследование износостойкости композиционных покрытий проводилось с помощью автоматизированной машины трения по схеме испытания “шарик-диск”. В качестве материала контртела был выбран корундовый шарик диаметром 6мм. Трибологические характеристики исследуемых образцов оценивали в зависимости от прикладываемой нагрузки 2 и 4 Н, при скорости вращения 7 см/сек и пути трения 200м. Измерение микротвердости нанокompозитов осуществлялось по методу Виккерса с помощью прибора ПМТ-3М, при нагрузке на индентор 0,29 и 0,49 Н.

Исследование износостойкости ситалловой подложки и композиционных покрытий  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ , показало, что износостойкость композитов на два порядка выше износостойкости ситалла (рис.2). Для ситалла фактор износа составил:  $2,0 \cdot 10^{-4}$  и  $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$ , при прикладываемой нагрузке на контртело 2 и 4 Н соответственно. Стоит отметить, что значения фактора износа для ситалла практически не изменяются при увеличении нагрузки в 2 раза. Нанесение на ситалловую подложку наногранулированного композита  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  приводит к снижению фактора износа, измеряемого при 2 Н до  $0,4 \cdot 10^{-6} \div 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$ , в зависимости от содержания металлической фазы. Причем, увеличение концентрации металлической фазы приводит к ухудшению износостойкости композитов. Снижение износостойкости наблюдается в тех композитах, чей состав находится за порогом перколяции. Увеличение нагрузки до 4 Н приводит к разрушению

композиционного покрытия. По всей видимости, разрушение, пленки происходит вследствие низкой адгезии покрытия к подложке. Об этом свидетельствует внешний вид подложки, в области следа от контртела при нагрузке. Поверхность подложки слабо деформирована, в то время как покрытие с нее удалено практически полностью (рис. 3).

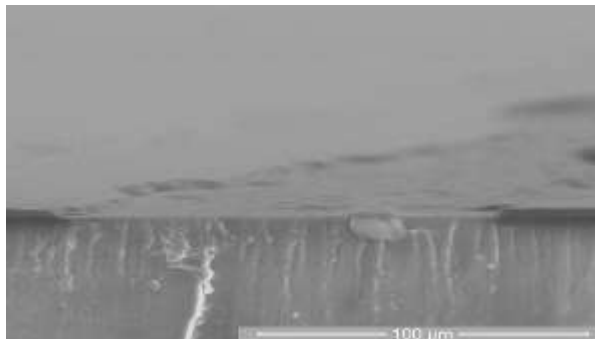


Рисунок 3. Вид ситалловой подложки с нанесенным покрытием нанокompозита  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{38}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{62}$  после испытаний при нагрузке на держатель контртела 4 Н.

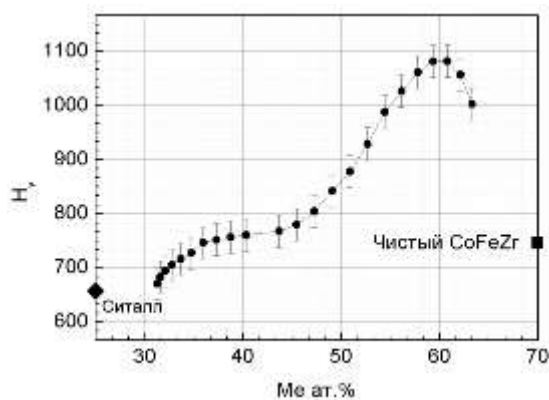


Рисунок 4. Концентрационная зависимость микротвердости нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ .

На рисунке 4 показана концентрационная зависимость микротвердости нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ . В интервале составов 30-60 ат. %  $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{Zr}_{20}$  наблюдается возрастание микротвердости, достигающей максимального значения  $\sim 11$  ГПа при концентрации металлической фазы 60 ат. %. Возможно, это связано с тем, что в интервале составов 30-55 ат. %  $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$  морфология композитов представляет собой совокупность наноразмерных металлических гранул или небольших цепочек из них, окруженных керамической прослойкой (рис.1).

Предполагается, что высокие механические свойства композитов обусловлены особенностями их морфологии, которая представляет собой сочетание двух различных наноструктурированных сред: металлической и керамической, с высокой объемной долей границ раздела фаз, препятствующих как межзеренному скольжению, так зарождению и развитию дислокаций, а также хрупкому растрескиванию.

#### Список литературы

1. Штанский Д.В. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок / Д.В. Штанский, С.А. Кулинич, Е.А. Левашов, J.J. Moore // ФТТ – 2003. - Том 4. - Вып. 6. - С.1122-1129

*\*Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» Госконтракт № № 14.740.11.0986, г/к № 14.740.11.0986 и гранта РФФИ 09-02-97536-р\_центр\_a*

# ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ МАТЕРИАЛОВ

*Юрина С.О., Петров Д.И студенты, Rogov И.В., Майникова Н.Ф.  
Тамбовский государственный технический университет,  
[teplotehnika@nnn.tstu.ru](mailto:teplotehnika@nnn.tstu.ru)*

Несмотря на развитие методов расчета, основным способом получения информации о теплофизических свойствах (ТФС) веществ является эксперимент [1]. Во многом это объясняется тем, что расчетные методы не всегда обеспечивают нужную точность и часто для проведения расчетов требуется такой объем исходных данных, получение которых оказывается сложнее прямого измерения искомой величины.

Российской промышленностью освоен серийный выпуск нескольких типов теплофизических приборов [2], среди них – унифицированный ряд приборов, предназначенных для проведения массовых теплофизических измерений в области значений температуры 150–1200 К, в том числе ИТ-400. Прибор ИТ-λ-400 обеспечивает проведение измерений теплопроводности в режиме монотонного разогрева со средней скоростью 0,1 К/с при адиабатических условиях. Существенными недостатками указанного прибора являются: сложность обработки результатов измерений, значения теплопроводности  $\lambda$  возможно фиксировать только через каждые 25°C.

Часто определение температурных зависимостей теплопроводности различных материалов следует проводить не через каждые 25°C, а через любые интервалы температуры. Это особенно важно при исследованиях различных полимерных материалов, когда в результате структурных превращений в узких температурных интервалах существуют аномальные изменения ТФС.

В данной работе представлена схема измерительной системы (ИС), предназначенной для исследования температурной зависимости теплопроводности.

Измерительная схема ИС представлена на рис. 1.

Ядром ИС является измерительная ячейка, которая состоит из адиабатной оболочки 1, основания 5, тепломера 4 и стержня 2, между которыми устанавливается испытуемый образец 3. Чувствительными элементами ИС являются термодпары, холодные спаи которых припаяны ко входам блока холодных спаев 9. Входы блока термостатированы массивным алюминиевым блоком, температура которого определяется встроенным в него датчиком с потенциальным выходом, сигнал от которого Н, а так же сигналы от термодпар А, поступают на вход АЦП/ЦАП платы 11 компьютера 10. Компенсация температуры холодных спаев производится программным обеспечением ИС.

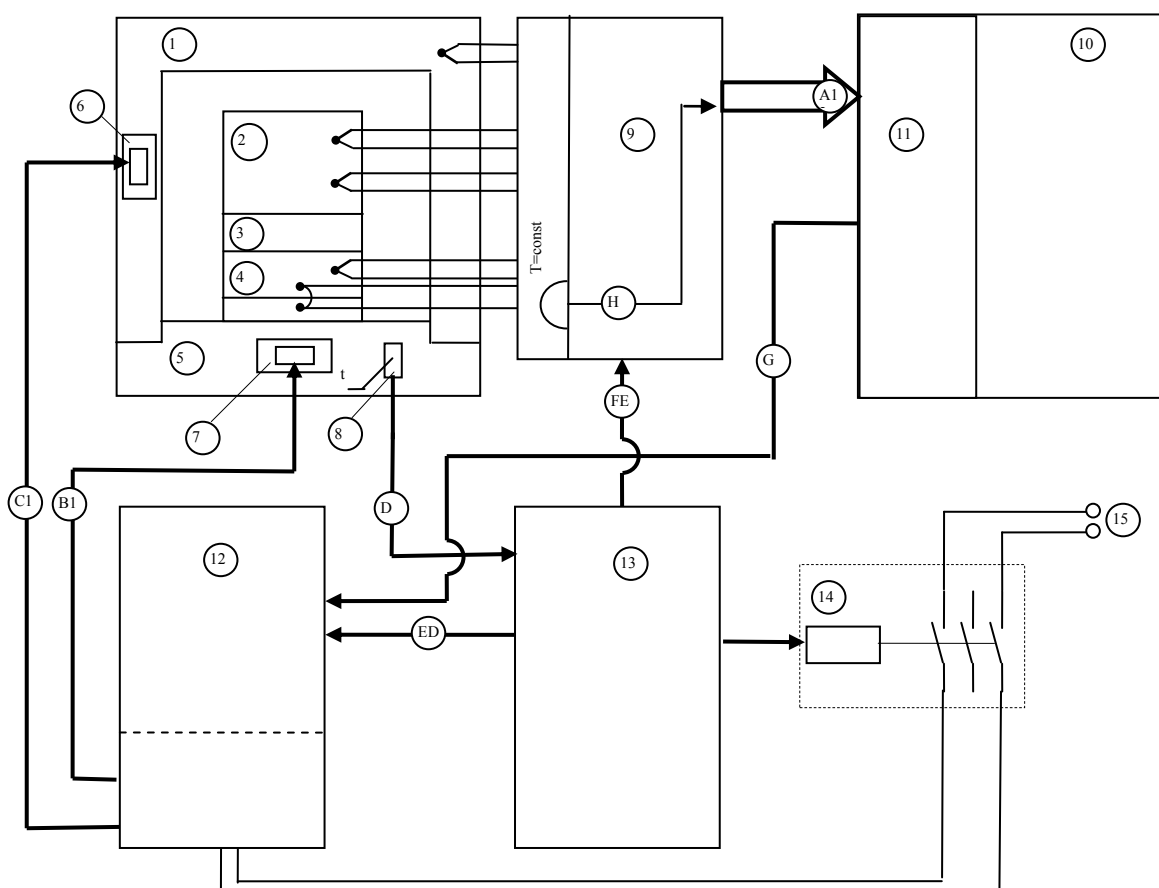


Рис. 1 – Измерительная схема:

1– адиабатная оболочка; 2 – стержень; 3 – образец; 4 – термомер; 5 – основание; 6,7 – нагреватели; 8 – датчик температуры; 9 – блок холодных спаев; 10 – ПК; 11 – PCI совместимая плата АЦП/ЦАП; 12 – блок питания и регулирования; 13 – блок аппаратной защиты и коммутации; 14 – силовое реле; 15 – сеть 220В, 50Гц; А – сигналы термопар; В, С – питание нагревателей; D – сигнал от датчика температуры; E – питание низковольтной части блока питания и регулирования; F – питание блока холодных спаев термопар; G – сигнал с ЦАП, управляющий нагревом; H – сигнал с датчика температуры холодных спаев термопар.

Управление процессом измерения осуществляется разработанным программным обеспечением компьютера, взаимодействующим с АЦП / ЦАП платой. Разработанная программа обрабатывает данные, поступающие с термопар ИС. Управление процессом измерения осуществляется программным обеспечением, посылая сигналы G через ЦАП на блок питания и регулирования 12. Управление процессом нагрева осуществляется за счет изменения мощности, выделяемой нагревателями 6 и 7. С целью защиты элементов ИЯ от перегрева в состав ИС включен блок аппаратной защиты и коммутации 13. Основной частью блока является термореле, реагирующее на сигнал D от датчика температуры 8 и защищающее ИЯ от перегрева. Блок реализует алгоритм коммутации посредством релейной части, а также управляет силовым реле 14, подключающим блок питания и регулирования к сети 15.

Программное управление позволяет изменять алгоритмы, управляющие режимом эксперимента без изменения аппаратной части ИС, что расширяет её функциональные возможности.

#### Список литературы

1. Лыков, А.В. Теория теплопроводности // М.: Высш. шк., 1967. – 599 с.
2. Теплофизические измерения и приборы / Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Курепин, Г.С. Петров; под общ. ред. Е.С. Платунова. – Л.: Машиностроение, 1986. – 256 с.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, МИКРОСТРУКТУРЫ И ТВЕРДОСТИ БРБ2 В КОВАНОМ И ПРЕССОВАННОМ СОСТОЯНИИ**

*Рассудова В.Н., аспирант*

*Самарский государственный технический университет, valentina.rassud@mail.ru*

Сплавы меди с бериллием отличаются уникальным благоприятным сочетанием в них высоких прочностных и упругих свойств, высокой электро- и теплопроводности, высокого сопротивления разрушению и коррозионной стойкости. Бериллий обладает в меди уменьшающейся с понижением температуры растворимостью, поэтому бериллиевые бронзы термически упрочняют.

После закалки с температур, соответствующих  $\alpha$ -области, структура бериллиевых бронз представлена пересыщенным  $\alpha$ -твердым раствором. В закаленном состоянии бериллиевые бронзы отличаются высокой пластичностью и технологичностью, достаточной для холодной обработки давлением [1].

Для изготовления деталей из БрБ2 используют прутки, прошедшие различные виды обработки. В зависимости от способа деформации свойства прутков могут меняться.

Целью данной работы является проведение сравнительного анализа прутков БрБ2, которые были поставлены в кованом и прессованном состоянии до и после термообработки (закалки и старения).

Исследование химического состава прутков проводилось на атомно-эмиссионном спектрометре SA2000 фирмы «Лесо». Химический состав кованого и прессованного прутков приведен в табл. 1.

Из таблицы 1 видно, что химический состав кованого и прессованного прутков существенно не отличаются и находится в пределах требований для марки бронзы БрБ2.

Таблица 1

## Химический состав кованого и прессованного прутка

	Содержание элементов, %							Марка по составу
	Cu	Be	Ni	Fe	Al	Si	Pb	
Прессованный Ø40мм	Осн	1,9	0,31	0,08	0,01	0,12	0,002	Соответствует марке бронзы БрБ2, ГОСТ 18175- 78
Кованный Ø36мм	Осн	1,8	0,33	0,07	0,01	0,13	0,002	
		1,8- 2,1	0,2- 0,5	≤0,15	≤0,15	≤0,15	≤0,005	Требования для марки бронзы БрБ2, ГОСТ 18175- 78

Увеличение содержания бериллия до 2% повышает прочность сплавов при достаточно высокой пластичности. Бериллиевые бронзы дополнительно легируют никелем, который образует мало растворимый берририд никеля NiBe и уменьшает растворимость бериллия в меди. Он замедляет фазовые превращения в бериллиевых бронзах и облегчает их термическую обработку. Никель задерживает рекристаллизационные процессы и в сплавах Cu-Be, способствует получению более мелкого рекристаллизованного зерна, повышает жаропрочность [1]. Таким образом, исходя из содержания химических элементов, можно предположить, что прессованный прутки после термообработки должны иметь большую твердость, а кованный – более мелкозернистую структуру.

Результаты исследования твердости прутков до и после термообработки сведены в табл. 2.

Таблица 2

## Значения твердости кованого и прессованного прутков

Состояние материала	Вид прутка	Твердость
До термообработки	Кованный	171 НВ
	Прессованный	165 НВ
после термообработки (закалка и старение)	Кованный	38,0 HRC
	Прессованный	39,5 HRC

Значения твердости кованого и прессованного прутков после термообработки отвечают требованиям чертежа, однако твердость прессованного прутка выше, что вероятнее всего, объясняется разницей химического состава.

Микроструктура прутков исследовалась в продольном и поперечном направлениях. До термообработки микроструктура кованого и прессованного прутков в поперечном сечении состоит из зерен  $\alpha$ -фазы и  $\beta$ -фазы. Однако распределение  $\beta$ -фазы в прессованном прутке равномерное, а в кованом прутке неравномерное: наблюдается скопление  $\beta$ -фазы в центральной части образца. Средняя величина зерна  $\alpha$ -фазы кованого и прессованного прутков

по ГОСТ 21073.1-75 8-9 балл. В продольном сечении прессованного прутка  $\beta$ -фаза имеет слабовыраженную строчечную направленность; строчечная направленность  $\beta$ -фазы кованого прутка выражена ярко.

При эвтектоидом превращении в сплаве Cu-Be идет упорядочение – образование  $\gamma$ -фазы из неупорядоченного раствора замещения  $\beta$ : атомы меди располагаются преимущественно в узлах решетки, а атомы бериллия в центре. После закалки и старения микроструктура кованого и прессованного прутка в продольном и поперечном направлениях одинакова и состоит из зерен  $\alpha$ -фазы,  $\gamma$ -фазы и эвтектики, расположенной по границам зерен  $\alpha$ -фазы. Средняя величина зерна  $\alpha$ -фазы прессованного прутка 6-7 балл, кованого – 5-7 балл.

На основе всех проведенных исследований можно сделать следующие общие выводы:

1. Химический состав кованого и прессованного прутков существенно не отличаются и находится в пределах требований для марки бронзы БрБ2. Однако более высокое содержание бериллия в прессованном прутке должно обеспечивать получение более высокой твердости после термообработки, что подтверждается проведенными исследованиями. В то же время более высокое содержание никеля в кованом прутке должно оказывать влияние на зернистость получаемой после термообработки микроструктуры материала. Однако проведенные исследования показали, что размер зерна в кованом прутке несколько больше, чем в прессованном, вероятнее всего потому, что технология проведения термообработки оказала большее влияние на изменение величины зерна, чем разница химического состава.

2. Исследование микроструктуры прутков показали, что до термообработки наблюдается скопление  $\beta$ -фазы в центральной части кованого прутка. Неравномерность структуры может оказывать отрицательное влияние на свойства материала. Распределение  $\beta$ -фазы в прессованном прутке равномерное. Однако после проведения термообработки микроструктура прутков практически не отличается и состоит из зерен  $\alpha$ -фазы,  $\gamma$ -фазы и эвтектики, расположенной по границам зерен  $\alpha$ -фазы, что соответствует микроструктуре БрБ2 после закалки и старения. Средняя величина зерна  $\alpha$ -фазы прессованного прутка 6-7 балл, кованого – 5-7 балл. Более мелкозернистая структура прессованного прутка обеспечивает лучшие свойства.

Таким образом, в результате исследования было выявлено, что материал кованого и прессованного прутка существенного отличия не имеет, однако небольшие различия в твердости и микроструктуре материала до и после термообработки дают возможность сказать, что прессованный прутки обладают лучшими свойствами.

#### Список литературы

1. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов//М.:МИСИС, 1999. 413с.



# ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО НАПОЛНЕНИЯ, НА ОСНОВЕ ПА-6 И ПАН-ПРЕКУРСОРА

*Зубова<sup>1</sup> Н.Г. аспирант, Борисова Н.В.<sup>2</sup>, Устинова<sup>2</sup> Т.П.*

*Саратовский государственный технический университет*

*<sup>1</sup>-Балаковский институт техники, технологии и управления (филиал),*

*[bnvktn@rambler.ru](mailto:bnvktn@rambler.ru)*

*<sup>2</sup>-Энгельсский технологический институт (филиал)*

*[xt@techn.sstu.ru](mailto:xt@techn.sstu.ru)*

Полимерматричные композиционные материалы (ПКМ), обладающие широким спектром эксплуатационных свойств, находят все более разнообразные области применения в современном экономическом комплексе страны [1]. Эффективным вариантом получения ПКМ является метод полимеризационного наполнения, при котором существенно облегчается процесс совмещения компонентов и повышается возможность химического взаимодействия между ними, обеспечивается равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице и появляется возможность увеличения содержания неорганической фазы в термопластичном композите путем регулирования толщины прослойки полимера между частицами наполнителя, снижается износ оборудования и энергетические затраты [2].

Метод полимеризационного наполнения перспективен для синтеза волокнонаполненного полиамида 6 (ПА-6). В работе в качестве армирующей системы предложен технический полиакрилонитрильный жгут (ПАН-ТЖ), отличающийся способностью к циклизации при температурах, близких к температуре синтеза ПА-6, а также наличием в регионе производственной базы по выпуску данного вида волокна. Учитывая, что в условиях синтеза ПА-6 возможно протекают процессы циклизации ПАН-ТЖ, соответствующие первой стадии получения УВ – окислению, представляло интерес использование для синтеза волокнонаполненного ПА-6 окисленного полиакрилонитрильного жгута (ПАН-ОК) [3].

Синтезированные в ампулах методом катионной полимеризации ПА-6 на основе ПАН-ТЖ и окисленного ПАН-ТЖ композиты анализировали по таким технологическим свойствам как молекулярная масса (ММ), константа Хаггинса ( $K_H$ ), характеризующая степень разветвленности макромолекул, содержание низкомолекулярных соединений ( $C_{HMC}$ ) и температура плавления ( $T_{пл}$ ) (табл. 1).

Из полученных данных (табл. 1) видно, что синтезированный композит на основе ПА - 6 и 10 % ПАН – ТЖ характеризуется меньшей ММ (на 45 %) и повышенным содержанием  $C_{HMC}$  (на 31,5 %) по сравнению с ненаполненным полимером, что, вероятно, связано с ингибирующим действием волокнистого

наполнителя, в связи с выделением в процессе его циклизации таких соединений, как HCN, NH<sub>3</sub>, CO.

Таблица 1

Технологические свойства полимеризационно наполненного  
ПА-6 на основе волокнистых наполнителей

Содержание волокнистого наполнителя, %	T <sub>пл.</sub> , °C	C <sub>нмс</sub> , %	ММ	K <sub>н</sub>
-	217-220	2,4	5040	0,34
10% ПАН - ТЖ	198-200	7,6	3470	0,36
20% ПАН -ТЖ	202-210	11,7	2300	0,94
10% ПАН - ОК	227-232	8,4	4300	0,37
20% ПАН -ОК	230-237	7,8	3200	0,63

При введении в полимеризующуюся систему ПАН-ОК (10%) отмечается более высокая молекулярная масса получаемого композита, по сравнению с композитом на основе ПАН-ТЖ (выше на 24 %), что говорит о проявлении меньшего ингибирующего влияния наполнителя на синтез полимера. Полученный композит характеризуется также более низким значением K<sub>н</sub>, что подтверждает формирование менее разветвленной структуры полимера, повышается температура плавления материала (~ на 30<sup>0</sup>C) по сравнению с композитом, содержащим 10% ПАН-ТЖ. При увеличении степени наполнения до 20% выявленные тенденции в изменении технологических свойств проявляются в большей степени.

Таблица 2

Физико-механические свойства полимеризационно наполненного ПА-6 на  
основе волокнистых наполнителей

Материал	ρ*, кг/м <sup>3</sup>	σ <sub>сж.</sub> , МПа	σ <sub>сдв.</sub> , МПа	H <sub>в</sub> , МПа	W* <sub>24</sub> , %
ПА-6	1128	67,3	31,2	146,4	1,8
ПА-6+10% ПАН-ТЖ	1132-1136	69,9	33,6	-	3,7
ПА-6+20% ПАН-ТЖ	1143	-	34	152	3,5
ПА-6+10% ПАН-ОК	1130-1134	70,4	37,3	153	1,8
ПА-6+20%ПАН-ОК	1140	73,1	41,6	167,2	1,6

\*ρ - плотность; W – водопоглощение

Анализ физико-механических свойств полученных композитов (табл.2) показал, что введение в полимеризующуюся систему ПАН-жгутика способствует повышению твердости (H<sub>в</sub>), прочности при межслоевом сдвиге (σ<sub>сдв.</sub>) и сжатию (σ<sub>сж.</sub>), а синтезированный композит на основе ПАН-ОК (10-20%) отличается высокими значениями прочности при сдвиге (выше на 19,5 % и 33,3 % по сравнению с ненаполненным ПА-6), сжатию (выше на 4,6 % и 8,6%),

имеет достаточно высокую твердость (выше на 4,5 % и 14,2 %) и монолитность. При этом значительно (на 62<sup>0</sup>С) повышается теплостойкость композиционного материала (рис. 1).

Увеличение физико-механических характеристик объясняется тем, что мономер – капролактам, достаточно глубоко проник в дефекты и поры волокнистого наполнителя – ПАН-ОК, распределился в аморфных участках волокна – что создало предпосылки для усиления взаимодействия в системе полимерная матрица/армирующая система, обеспечивающего формирование композиционного материала.

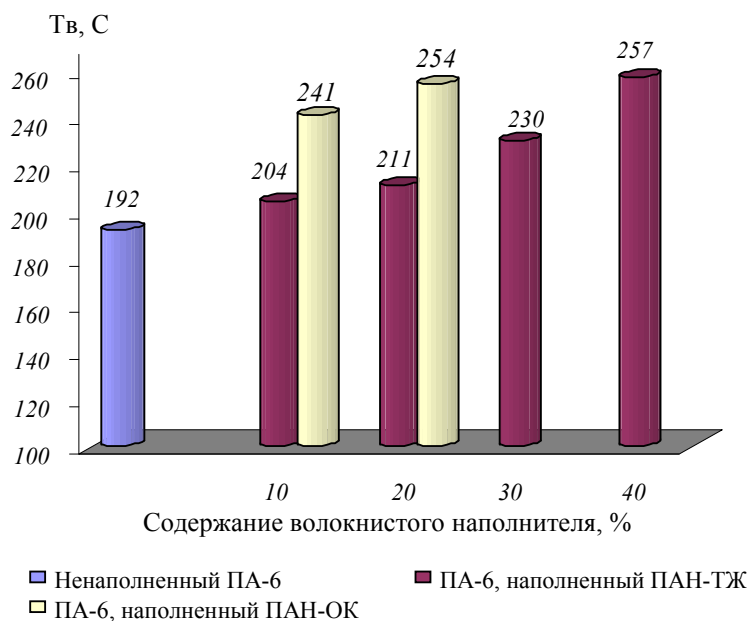


Рисунок 1. Зависимость изменения теплостойкости по Вика от содержания и вида волокнистого наполнителя.

Таким образом, сравнительный анализ технологических и физико-механических свойств композитов, полученных на основе ПА-6 и ПАН-ТЖ и ПА-6 и ПАН-ОК, показал большую эффективность применения в качестве армирующего наполнителя для ПА-6 окисленного ПАН-жгутика.

#### Список литературы

1. Влияние дисперсных и волокнистых наполнителей на свойства полимеризационно-наполненного полиамида 6/ Н.В. Сущенко, Е.В. Лисина, Н.Л.Левкина, Т.П. Устинова// Пластические массы. – 2008. - №1. – С.16-17.
2. Исследование процессов полимеризационного наполнения полиамида 6 на основе волокнисто-дисперсных систем / Т.П.Устинова, М.Ю. Морозова и др.//Химические волокна. –2008.-№3.С.80-82.
3. Исследование возможности использования окисленного ПАН жгутика при полимеризационном наполнении полиамида 6 / И.В. Жильцова, Н.Г. Зубова и др. // Химические волокна. – 2010г. – № 5. – С.27-29.

# ПРОПИТКА МЕДНЫМИ СПЛАВАМИ УГЛЕГРАФИТОВЫХ КАРКАСОВ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРОЛЛЕЙБУСНЫХ ВСТАВОК.

*О.В. Калинина, В.А. Гулевский*  
*Волгоградский государственный технический университет*  
*400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28*

Все виды углеграфитовых материалов производятся на основе углерода. Ассортимент изделий весьма многочислен, а каждый вид характеризуется оригинальными свойствами.

Углеграфит является более перспективным материалом для использования в качестве каркаса композиционного материала, чем природный синтетический графит. Он обладает рядом преимуществ по сравнению с графитом, отношением механических и трибологических свойств. Углеграфит характеризуется высокой жаростойкостью (до 3700°С при давлении до 20 ГПа), высокой прочностью при повышенных температурах, окислительной стойкостью на воздухе.

Когда металл является ингредиентом композита «углеграфитовый каркас - металлический сплав» к нему предъявляется особое требование, в котором составляющие работают совместно, проявляя в совокупности свои наилучшие свойства. В частности композиционные материалы (КМ) системы «углеграфитовый каркас - медный сплав» отличаются широкими возможностями использования этих материалов в качестве токоъемников, вставок пантографов, электротехнических щеток и т.д. Метод жидкофазной пропитки медными сплавами углеграфитового каркаса позволяет получить КМ, обладающие высокими трибологическими и прочностными свойствами, а также высокими электропроводностью и дугостойкостью. Причем свойства медных сплавов, как эксплуатационные, так и технологические, можно проверить только совместно с углеграфитовым каркасом.

На примере контактных вставок изготовленных из медно-графитовых материалов, где основа контактной вставки выполнена из углеграфита, а токопроводный каркас из медного материала, можно судить о изменении электротехнической характеристиках вставок.

Применяемость того или иного типа вставок определяется техническими характеристиками: снижение электрического сопротивления при той же износостойкости, механическая прочность, высокая электропроводность, искрение при обеспечении долговечности контактных проводов троллейбусных линий, так и их стоимость являющаяся часто определяющей для потребителя. В Волгоградском техническом университете разработаны оригинальные конструкции вставок троллейбусов, которые отвечают выше указанным техническим характеристикам.

# ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА ПРИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ОБРАБОТКЕ ДАВЛЕНИЕМ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО АБС-СОПОЛИМЕРА \*

*Кобзев Д.Е. аспирант, Баронин Г.С., Червяков В.М., Комбарова П.В.  
Тамбовский государственный технический университет  
НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии» Тамбов, [prof-noctf@mail.tstu.ru](mailto:prof-noctf@mail.tstu.ru)*

Одно из основных применений ультразвука связано с возможностью переноса в материальных средах огромных энергий, направленных на развитие и совершенствование промышленных технологий, в том числе для интенсификации технологических процессов в результате использования энергии механических колебаний ультразвуковой частоты высокой интенсивности [1, 2].

В данной работе рассматривается возможность повышения эксплуатационных характеристик полимерных материалов и снижения необходимого давления формования, с целью повышения экономической эффективности предлагаемого технологического процесса. Технологический процесс обработки материала давлением протекает при наложении дополнительных ультразвуковых колебаний, одновременно с воздействием давления формирующего инструмента на заготовку.

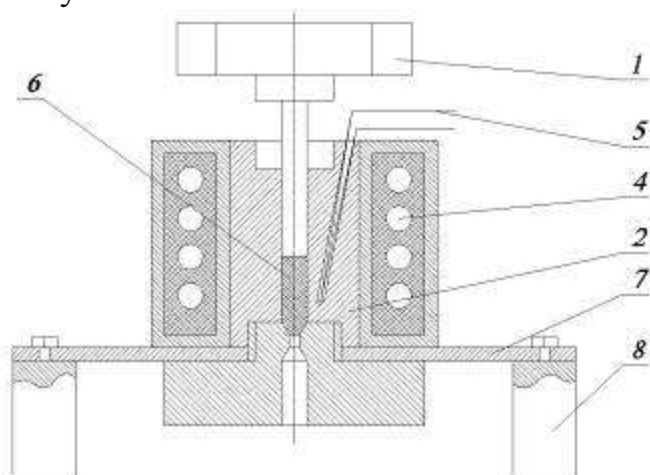


Рисунок 1. Экспериментальная ячейка для плунжерной твердофазной экструзии термопластов: 1—пуансон, 2— матрица, 3 – фильера, 4 – нагреватель, 5 – терморара, 6 – заготовка термопласта, 7—волнопроводящая пластина, 8—ультразвуковые излучатели

Ячейка высокого давления является аналогом экструзионного пластометра, или капиллярного вискозиметра, предназначенного для определения показателя текучести расплава по ГОСТ 11645 – 73. С ее помощью определяются реологические характеристики обрабатываемого полимерного материала и оптимальные технологические параметры процесса. На рисунке 1 изображена экспериментальная ячейка для прямого прессового выдавливания термопластов с применением ультразвука. При этом реализуется изотермическое сжатие полимерного образца в пресс-форме плунжерного типа с

последующим выдавливанием в ячейке высокого давления типа капиллярного вискозиметра [3].

Объектами исследования служили композиты на основе сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола марки АБС-2 (ГОСТ 12851-87) (АБС). Модифицирующей добавкой являлся углеродный наноматериал «Таунит» (УНМ), производства «НаноТехЦентр» (г. Тамбов).

В качестве образцов служили монолитные прутки термопласта цилиндрического сечения диаметром 0,005 и длиной 0,015 м.

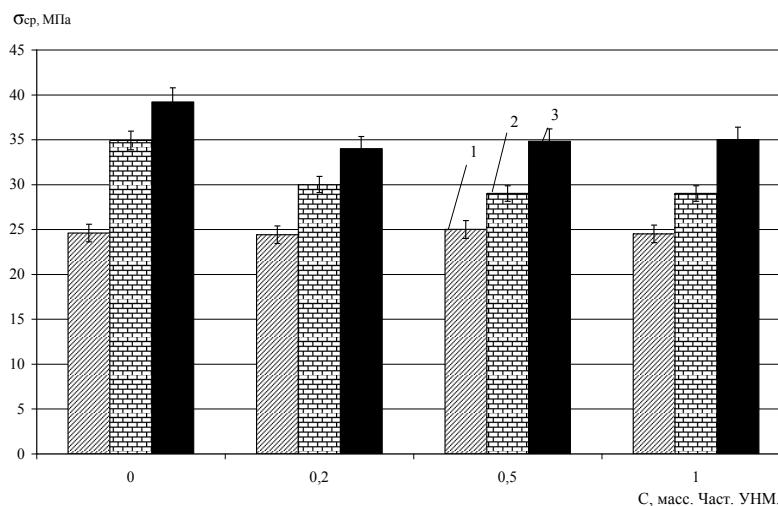


Рисунок 2. Диаграмма изменения срезающих напряжений образцов для системы АБС + УНМ, экструдированных при  $\lambda_{\text{экс}}=2,07$  и температуре 22°C с наложением ультразвука в зависимости от содержания УНМ: 1 – материал, переработанный ЖФ-технологией, 2 – материал, переработанный ТФ-технологией, 3 - переработанный ТФ-технологией с применением ультразвука

После проведения опытов по твердофазной плунжерной экструзии (ТФЭ) с наложением ультразвука отмечено снижение необходимого давления формования на 35% у исходного материала и на 25% у композитов.

Прочность в условиях срезающих напряжений исходного материала, экструдированного с ультразвуком, превышает на 15% соответствующие характеристики материала, экструдированного без ультразвука, а в сравнении с материалом, переработанным традиционной жидкофазной технологией повышение прочности составляет 70% (рис. 2).

У исходного материала твердофазная экструзия практически не меняет значение разрушающего напряжения при одноосном растяжении, однако наложение ультразвукового воздействия на технологический процесс увеличивает показатель прочности примерно на 16%. У композита с 0,2 м.ч. УНМ соответствующее значение прочности после жидкофазной переработки снижается примерно на 11% относительно исходного материала. После ТФЭ значение прочности увеличивается до значения прочности исходного материала, а при ТФЭ с ультразвуковым воздействием дополнительно увеличивается на 12%.

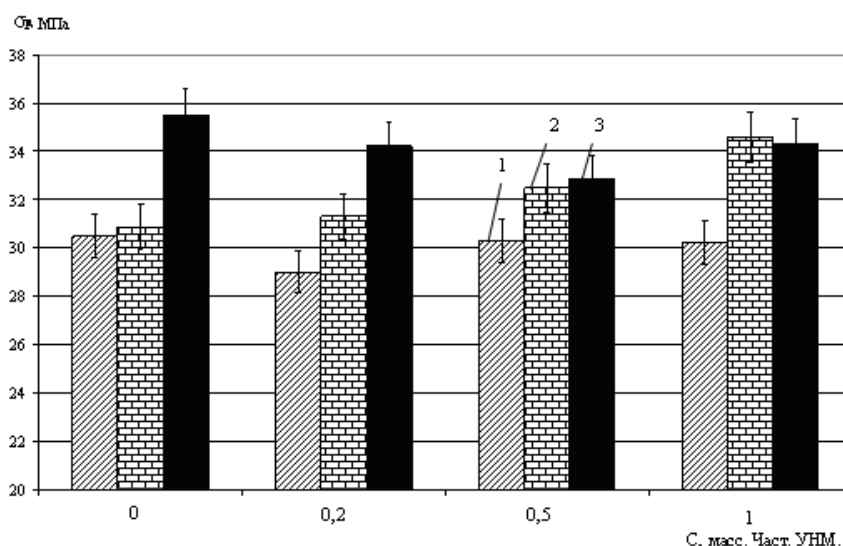


Рисунок 3. Диаграмма изменения разрушающего напряжения при одноосном растяжении образцов для системы АБС + УНМ: 1 – материал, переработанный ЖФ-технологией; 2 – материал, обработанный ТФ-технологией; 3 – обработанный ТФ-технологией с применением ультразвука. Параметры твердофазной экструзии  $\lambda_{\text{экс}}=2,07$  и температура 295 К

Установлено, что дополнительное ультразвуковое воздействие повышает значение модуля упругости при растяжении. Отмечено, что после твердофазной обработки давлением образцов как исходных полимеров, так и композитов практически всегда уменьшается значение модуля упругости на примере двух представленных систем. Однако если ТФ-обработку проводить с наложением ультразвукового воздействия, модуль упругости при растяжении можно не только вернуть на прежний уровень, но и существенно повысить.

В заключение следует отметить, что ультразвуковое воздействие оказывает положительное влияние как на технологические параметры твердофазной экструзии, так и на физико-механические характеристики обработанных полимерных композиционных материалов.

#### Список литературы:

1. Панов, А.А. Влияние ультразвука на основные параметры экструзии расплавов полимеров / А.А. Панов, Т.А. Анасова, Г.Е. Зайков, А.К. Панов // Энциклопедия инженера-химика. – 2010. - №6. – С. 11-17.
2. Шахов, С.А. Применение ультразвука для интенсификации процессов формования / С.А. Шахов // Известия вузов. Строительство. – 2007. – №5. – С. 111-118.
3. Кобзев, Д.Е. Твердофазная плунжерная экструзия полимерных нанокомпозитов с применением ультразвука / Д.Е. Кобзев, Г.С. Баронин, В.Л. Полуэктов // Перспективные материалы. Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. Специальный выпуск. – 2011. – №1. – С.449-454.

*\*Работа выполнена в рамках АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы», код проекта 2.2.1.1/9937.*

# ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЛЕЕВЫХ СЛОЁВ SIP-ПАНЕЛЕЙ

*Мишуков А.Е., аспирант, Ярцев В.П.*

*Тамбовский государственный технический университет*

Конструкционная теплоизоляционная панель (КТП, SIP — Structural Insulated Panel) представляет собой монолитный трехслойный строительный материал, состоящий из двух ориентированных стружечных плит (ОСП, OSB), между которыми под давлением приклеивается слой твердого утеплителя – пенополистирола, для чего чаще всего используется однокомпонентный полиуретановый клей. В последнее время такие панели получили широкое распространение в малоэтажном строительстве.

В процессе эксплуатации панели находятся под воздействием неблагоприятных климатических факторов. Для испытаний клеевого шва использовались комбинированные образцы, выпиленные из разных частей панелей. Они подвергались воздействиям повышенной температуры, ультрафиолетового облучения, влаги, циклического замораживания-оттаивания, после чего фиксировались изменения клеевого шва и прочности образцов.

Тепловое старение при  $t=80^{\circ}\text{C}$  снижает прочность панелей на 60% после 100 часов воздействия. Для 50% образцов уже после 50 часов теплового старения наблюдалось частичное разрушение клеевого шва. Тепловое старение приводит к короблению пенопласта и изменению цвета клеевой прослойки. После 150 часов выдержки в термокамере прочность панели увеличивается и к 200 часам достигает первоначальной.[1] Это повышение, по-видимому, связано с увеличением прочности ориентировано-стружечной плиты за счёт доотверждения связующего, а также с переходом верхних граней пенопласта в плёночное состояние.[2]

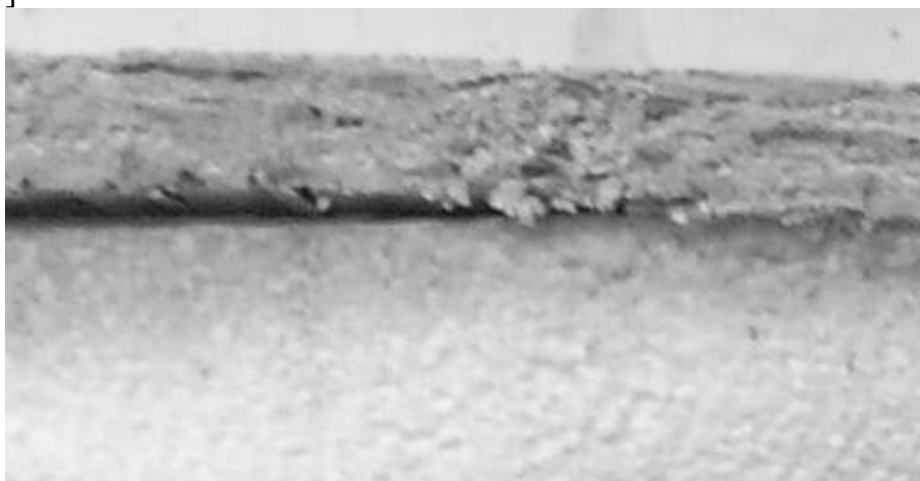


Рисунок 1. Изменение цвета и разрушение клеевого шва под действием теплового старения.

При действии УФ-облучения в течение 50 часов наблюдается рост прочности комбинированной панели за счёт увеличения прочности древесного наполнителя в ОСП. После этого наблюдается резкое падение прочности и после



100 часов она составляет 60% от первоначальной. Ультрафиолетовое старение влияет на эстетические характеристики панели: пенополистирол заметно темнеет (рисунки 2 и 3)

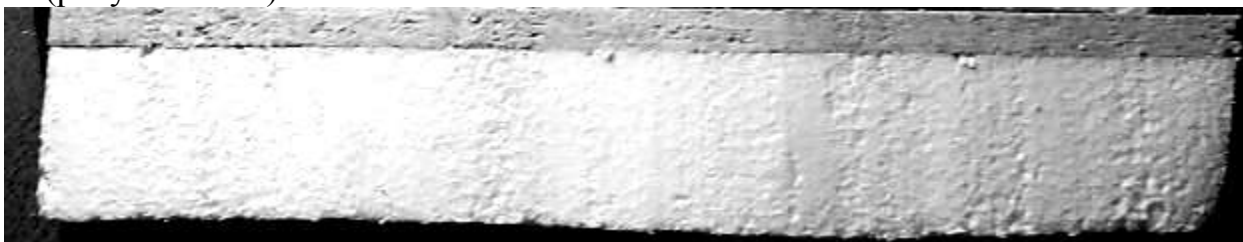


Рисунок 2. Комбинированный образец без воздействий.

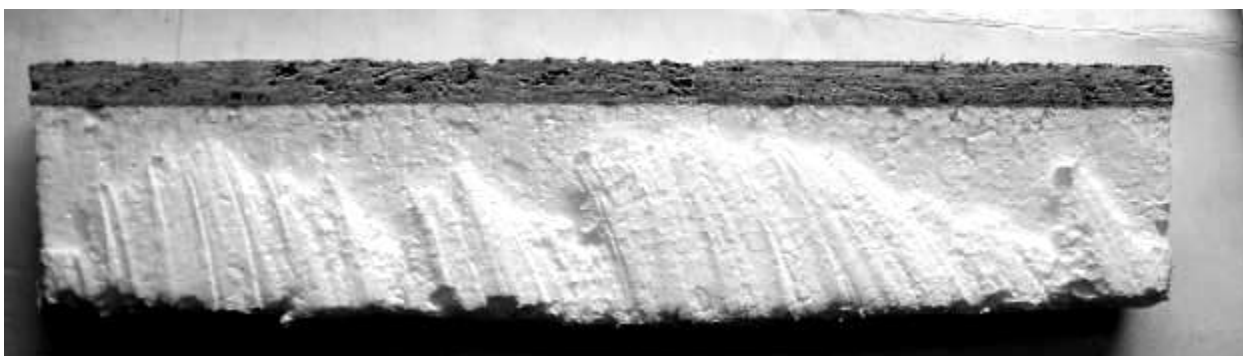


Рисунок 3. Комбинированный образец после 150 часов воздействия.

Падение механических характеристик в данном случае вызвано старением пенопласта и клеевой прослойки. Потемнение пенопласта стало заметным после 50 часов. С увеличением количества циклов происходит непрерывное изменение цвета пенопласта с белого на желтоватый. Клеевой шов также темнеет, но не разрушается.

При воздействии циклического замачивания - высушивания после 30 циклов наблюдалось частичное разрушение клеевой прослойки приблизительно у 17% образцов. При непрерывном замачивании этого не наблюдалось. Изменение цвета образцов и клеевой прослойки не происходило. При этом наблюдается ослабление клеевой прослойки между ОСП и пенополистиролом, а прочность самой панели после 80 циклов составляет 20% от первоначальной. При непрерывном действии воды в течение первых пяти часов также наблюдается резкое падение прочности, оно составляет 65% от первоначальной. Затем процесс стабилизируется и после 80 часов прочность составляет 59%. Падение прочности при действии данных факторов вызвано в большей степени действием жидкой воды на ОСП. [2]

#### Список литературы.

1. Мишуков А.Е., Прогнозирование работоспособности комбинированных стеновых панелей с обшивкой из ОСП: Диссертация на соискание ученой степени магистра техники и технологии /Тамбовский государственный технический университет, Тамбов 2010.

2. Мишуков, А.Е. Влияние воды и старения на прочность комбинированных панелей/Мишуков, А.Е., Киселева, О.А. //Эффективные строительные конструкции; теория и практика: сборник статей IX Международной научно-технической конференции – Пенза 2009 с 84 - 86.

## РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНЫМ ОТЖИГОМ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ

*Афанаскин А.Ю., Ершов А.В., Машин А.И., Нежданов А.В.,  
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, [afanaskin@phys.unn.ru](mailto:afanaskin@phys.unn.ru);*

Среди множества задач, стоящих перед исследователями, одной из важных является разработка эффективных методов синтеза нанокристаллов кремния, находящих широкое применение в приборах электроники и оптоэлектроники. Одним из таких методов является лазерный отжиг аморфного кремния. Достоинством этого метода является возможность избежать длительных термических воздействий на подложку, последствиями которых могут быть деформации и разрушение. Однако, известно, что условия синтеза аморфного кремния существенно сказываются на его физико-химических свойствах, а следовательно и на свойствах получаемых на его основе нанокристаллов. В данной работе исследуется влияние условий получения аморфного кремния на спектры комбинационного рассеяния света (КРС) нанокристаллов, синтезируемых методом лазерного отжига.

Исходные образцы представляли собой пленки аморфного кремния, толщиной ~500 нм на подложке кристаллического кремния, полученные методом электронно-лучевого испарения при различных температурах подложки  $T_s = 200, 250$  и  $300^\circ\text{C}$ . Последующий термический отжиг образцов осуществлялся в вакууме в течении 30 мин при температурах  $T_a$ , лежащих в интервале  $350-700^\circ\text{C}$ .

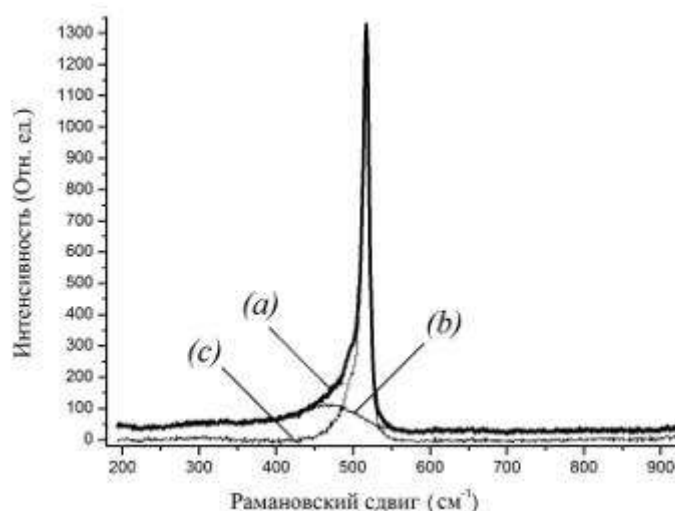


Рисунок 1. Спектр КРС области аморфного кремния, отожженной лазером (a), вклад аморфной фазы (b), вклад нанокристаллической фазы (c).

Лазерный отжиг и спектроскопические исследования проводились с использованием возможностей СЗМ комплекса рамановской спектроскопии

NTEGRA Spectra. Использовался лазер с длиной волны 473 нм и максимальной мощностью несфокусированного пучка 12 мВт, которая могла варьироваться посредством фильтра переменной оптической плотности в диапазоне 0,01-12 мВт. Фокусировка пучка осуществлялась объективом с увеличением 100x и апертурой 0,95.

В типичном спектре КРС областей, подвергнутых локальному лазерному отжигу (рис. 1) можно выделить вклад от аморфной и нанокристаллической составляющих, используя известные методики[2]. Пик от нанокристаллической составляющей приходится на линию  $\sim 517 \text{ см}^{-1}$ , появление которой обусловлено рассеянием на поперечных оптических (ТО) фонах нанокристаллов кремния. Размер нанокристаллитов, согласно [1], составляет величину  $\sim 4 \text{ нм}$ . Ассиметрия пика может свидетельствовать о разбросе по размерам.

На рис. 2 показана зависимость положения пика от температурных параметров получения исходного аморфного кремния. Восходящий характер зависимостей может свидетельствовать о росте размеров нанокристаллитов при увеличении  $T_a$  и  $T_s$ . Специфический характер зависимостей при  $T_s=250^\circ\text{C}$  возможно обусловлен преобладанием в пленке кратных связей между атомами кремния (двойных и тройных), которые могли образоваться при вакуумном отжиге[3].

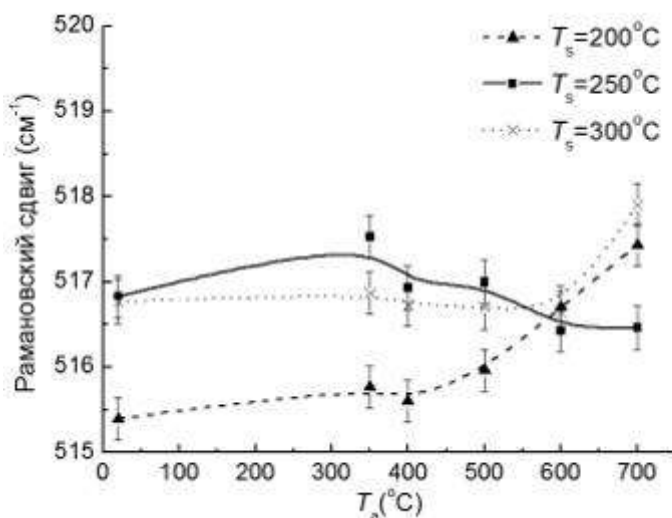


Рисунок 2. Зависимость положения пика спектра КРС нанокристаллов кремния, обусловленного рассеянием на ТО-фонах, от температурных параметров получения исходной пленки аморфного кремния.

#### Список литературы

1. Faraci, G. Modified Raman confinement model for Si nanocrystals / G. Faraci [et al.] // Phys. Rev. B. – 2006. V. 73, 033307;
2. Smit, C. Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra/C.Smit [et al.] // J.Appl.Phys. -2003. V.94. №5. P.3582-3588.
3. Машин, А.И. Аллотропия кремния / А.И. Машин, А.Ф. Хохлов. - Н. Новгород: Изд\_во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2002. - 222 с.

# ДИНАМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ РЕГЕНЕРАТИВНЫХ ПРОДУКТОВ

*Антонов<sup>1</sup> Р.О. магистрант, Веселов<sup>1</sup> Д.Г. магистрант,  
Рылов<sup>2</sup> Ю.Б., Пасько<sup>1</sup> Т.В., Шубин<sup>1</sup> И.Н.*

*<sup>1</sup>- Тамбовский государственный технический университет, Тамбов;*

*<sup>2</sup>- ОАО «Корпорация «Росхимзащита», Тамбов.*

При разработке новых регенеративных продуктов важной областью исследований является проведение испытаний в динамических условиях.

Сущность метода заключается в определении длительности работы слоя продукта (время защитного действия) при пропускании через него постоянного потока газовой смеси (ГВС) с заданными параметрами до момента появления в ГВС за слоем продукта заданных концентраций двуокиси углерода или кислорода [1, 2]. На рис. 1 представлена схема динамической установки.

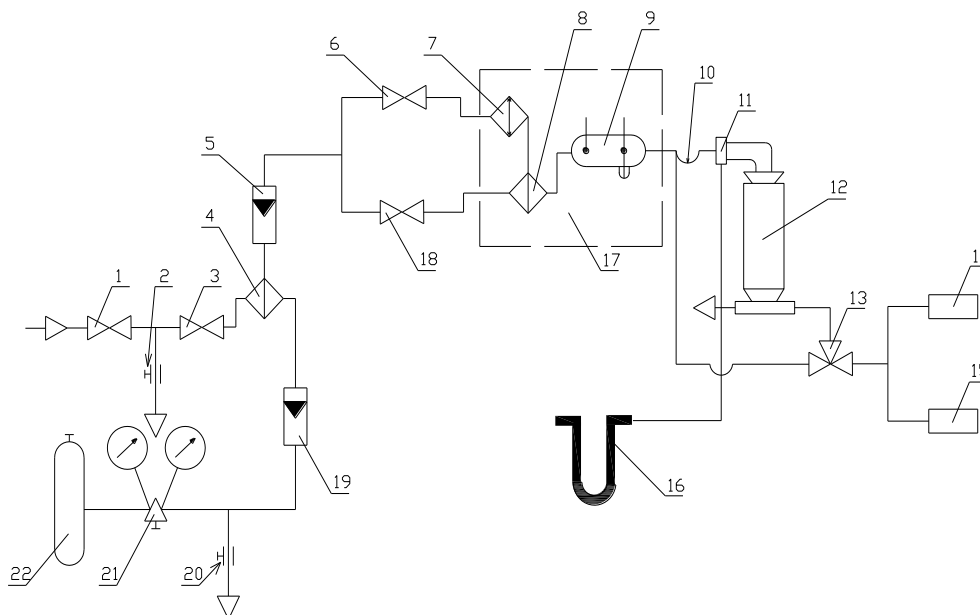


Рисунок 1. Принципиальная схема динамической установки: 1- вентиль сети; 2, 20-винтовые зажимы; 3-соединительный кран; 4,8-смесители; 5, 19-расходомеры; 6, 18- вентили (краны); 7-увлажнитель; 9-психрометр; 10-соединительная трубка; 11-ниппель; 12-динамическая трубка; 13-трехходовой кран; 14, 15-газоанализаторы; 16-мановакуумметр; 17-термостат-увлажнитель; 21-редуктор; 22-баллон

Сжатый воздух поступает из сети или от компрессора через вентиль сети 1 и расходомер 5. Расход воздуха регулируют вентилем 1 и винтовым зажимом 2 на линии сброса. Соединительный кран 3 используется при проверке установки на герметичность.

Диоксид углерода из баллона 22 через редуктор 21 и расходомер 19 поступает в смеситель 4, где смешивается с воздухом. Винтовой зажим 20 предназначен для сброса избыточного давления CO<sub>2</sub> в период создания рабочего режима.

ГВС из смесителя 4 поступает в термостат-увлажнитель 17, где приобретает заданные параметры по температуре и влажности. Температуру задают и поддерживают электроконтактным термометром 8.

В термостате 17 часть ГВС увлажняется и термостатируется («увлажненный» поток), а часть термостатируется, не меняя абсолютной влажности («сухой» поток). Смешение «увлажненного» и «сухого» потоков происходит в смесителе 8. Регулирование потоков ГВС производят вентилями (кранами) 6 и 18. Контроль влажности и температуры осуществляют психрометром 9 (температуру ГВС контролируют по «сухому» термометру психрометра).

ГВС с заданными параметрами поступает через соединительную трубку 10, смонтированную с ниппелем 11, в динамическую трубку 12. Трехходовой кран 13 переключает потоки ГВС для контроля концентрации  $\text{CO}_2$  до и после динамической трубки.

Концентрацию диоксида углерода измеряют газоанализатором 14 до динамической трубки («на входе») и после («на выходе»), регулируя подачу ее (объемный расход) в заданных пределах. Результат заносят в протокол испытания.

Анализ концентраций  $\text{O}_2$  в ГВС осуществляется газоанализатором 15. Мановакуумметр 16 служит для измерения избыточного давления в динамической установке в процессе контроля ее герметичности, а также для контроля сопротивления слоя продукта.

В зависимости от вида регенеративного продукта (на матрице, гранулированный и т.д.) при проведении испытаний задаются следующие условия: объемный расход ГВС ( $\text{дм}^3/\text{мин.}$ ), объемный расход диоксида углерода ( $\text{дм}^3/\text{мин.}$ ), концентрация диоксида углерода в ГВС (% об), температура ГВС ( $^{\circ}\text{C}$ ), относительная влажность ГВС (%). Кроме этого необходимо правильно выбрать диаметр и высоту динамической трубки, в которой будут проводиться испытания.

При подготовке к испытаниям динамическую трубку снаряжают продуктом, фиксируя его массу до и после испытаний.

За момент окончания испытания принимают достижение в ГВС за динамической трубкой установленных значений концентрации  $\text{CO}_2$  или концентрации  $\text{O}_2$ .

Испытания регенеративных продуктов в динамической трубке позволяют оценить перспективу их применения в составе изделий и средств защиты органов дыхания.

#### Список литературы

1. Гладышев, Н.Ф. Регенеративные продукты нового поколения: технология и аппаратное оформление: монография / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, С.И. Дворецкий, С.Б. Путин, М.А. Ульянова, Ю.А. Ферапонтов. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 156 с.

2. Гудков, С.В. Аппаратурно-технологическое оформление совмещенного процесса регенерации воздуха в индивидуальных средствах жизнеобеспечения

3. Ферাপонтов, Ю.А. Разработка новой технологии получения супероксида калия: диссертация...кандидата технических наук: 05.07.01. – С-Пб., 2002. – 163 с.

## АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПАТЕНТОВАНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

*Бирюков А.В. магистрант, Пасько Т.В.*  
*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов,*  
[postmaster@kma.tstu.ru](mailto:postmaster@kma.tstu.ru)

Бурное развитие научных исследований в области нанотехнологий отражается в огромном потоке публикаций (ежегодно их появляется около 800 тыс.), а также росте численности патентов на изобретения. В свою очередь, по числу публикаций в той или иной стране можно судить о развитии сектора в целом.

За 2007 год лидерами по данному показателю являются США (около 15000 статей), Европа (чуть менее 12000). Значительно увеличился в последние годы объем исследований, проведенных в области нанотехнологий, в Китае – более 10000 статей.

По общему количеству патентов в области нанотехнологий однозначно лидирует США – на долю американских компаний, университетов и частных лиц приходится около 40% всех выданных в мире патентов. По официальной статистике, количество наноизобретений здесь превышает 3 000.

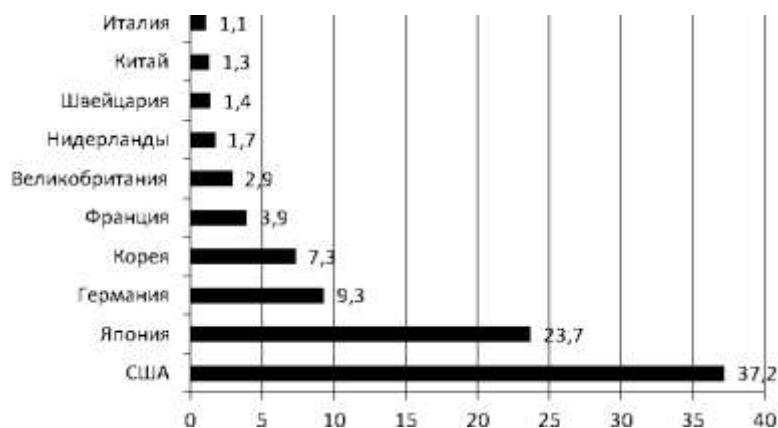


Рисунок 1. Распределение патентов в области нанотехнологий по странам в 2007 году, % (источник: отчет President Council of Advisors on Science and Technology «The nanotechnology initiative»).

Распределение полученных патентов среди технологий показано на следующем рисунке.

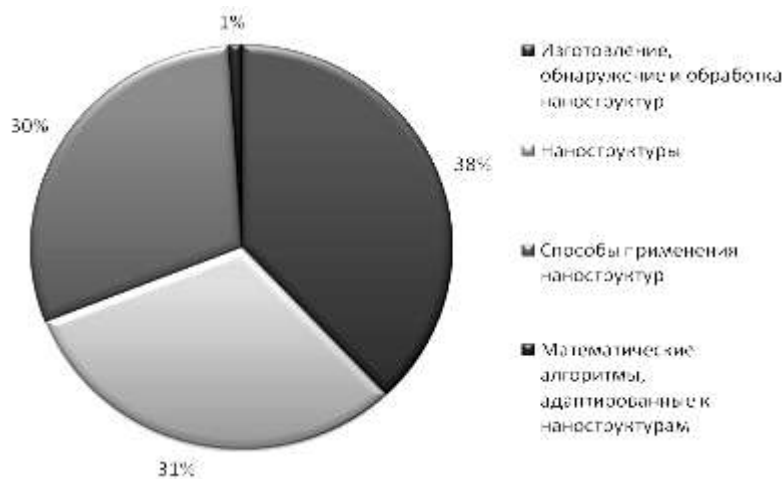


Рисунок 2. Распределение патентов США, связанных с нанотехнологиями по различным областям (источник: www.nanovip.com).

Таким образом, наибольшее число патентов, полученных к настоящему времени, соответствует открытиям в области обработки и обнаружения наноструктур, т.е. посвящены не коммерческому сектору (научные разработки).

Доля России в числе международных нанотехнологических патентов составляет менее 0,2%. Несмотря на то, что фундаментальные, поисковые исследования и разработку нанотехнологий, а также образовательную деятельность в сфере наноиндустрии в настоящее время в России осуществляют около 250 организаций и около 60 российских организаций производят и реализуют продукцию наноиндустрии, Россия все еще значительно уступает США по общему числу научных статей в области наноматериалов и нанотехнологий, числу международных патентов в области нанотехнологий и умению инкорпорировать нанотехнологические прорывы в новое производственное оборудование и готовые продукты (рис. 3, 4).

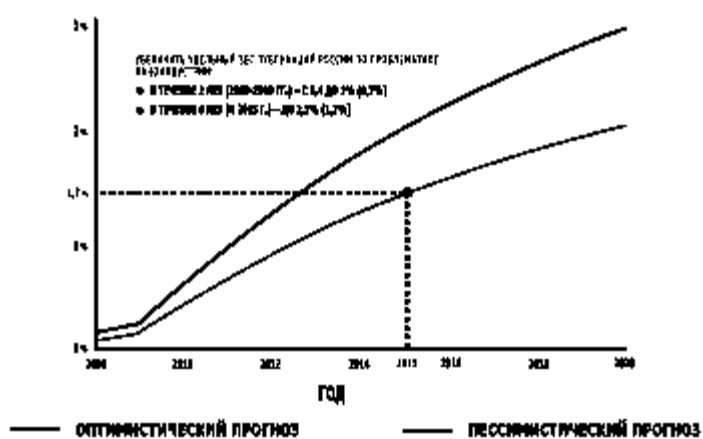


Рисунок 3. Удельный вес России в общем числе публикаций в ведущих научных журналах мира по наноиндустрии.

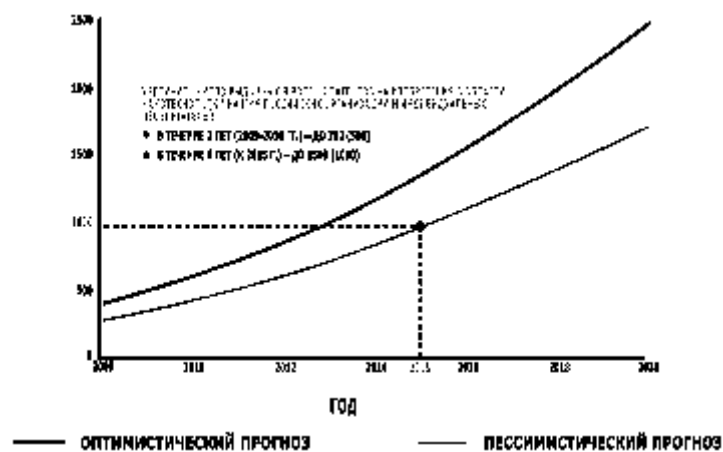


Рисунок 4. Выданные в России патенты на изобретения в области нанотехнологий.

В области нанотехнологии патентная формула часто описывает несколько объектов, например вещество, способ и установка (устройство) для его получения, а также способ управления (контроля) над работой патентуемых процессов на патентуемом оборудовании.

Последний объект является немаловажным этапом, связующим звеном в патентуемом процессе, но его трудно отнести к традиционным объектам изобретений. В РФ почти нет примеров патентования способов управления в отличие от США. При наличии уникального метода управления процессом стоит оценить целесообразность раскрытия его сути в описании к изобретению, возможно коммерчески более выгодным будет сохранение сведений о нем в качестве ноу-хау. В будущем с развитием высокотехнологичных наукоемких отраслей, в частности nanoиндустрии, неизбежно встанет вопрос о включении методов управления технологическими процессами в перечень патентоспособных объектов изобретения.

## УЛЬТРАЗВУКОВАЯ АКТИВАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

*Попова Ю.М. магистант, Буракова Е.А.*

*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, [povajm@mail.ru](mailto:povajm@mail.ru)*

Одной из важнейших задач нанотехнологии является целенаправленное создание углеродных наноструктурных материалов (УНМ) с заранее заданными свойствами, что позволит значительно расширить область их применения. Одним из возможных способов управления качественными характеристиками УНМ является синтез эффективной каталитической системы.

Развитие химических технологий заставляет вести постоянный поиск новых решений и подходов повышения эффективности каталитических систем. Улучшение количественных и качественных показателей каталитических систем может быть достигнуто не только традиционным путем подбора



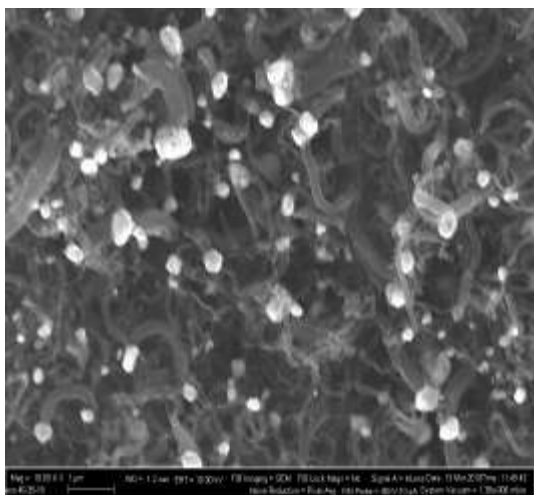
химических составов и способов получения катализаторов, но и применением принципиально новых подходов к проведению химических реакций. Наиболее распространенными способами повышения активности катализатора являются механоактивация, промотирование, энергетическое воздействие (сверхвысокочастотного, электромагнитного поля, ультразвука, излучения и др.).

В промышленном производстве УНМ «Таунит» (ООО «НаноТех-Центр», г. Тамбов) используют никелево-магниевого катализатор, полученный методом термического разложения солей. Данная статья посвящена исследованию влияния ультразвука на Ni-Mg катализатор синтеза УНМ. Известно, что ультразвуковые волны могут ускорять некоторые химические реакции за счет диспергирования твердых компонентов и их интенсивного перемешивания и катализаторы не исключение. Однако действие ультразвука на катализаторы нельзя сводить только к обычному диспергированию. При определенных условиях обнаруживается повышение активности каталитических систем, хотя природа этих эффектов пока недостаточно изучена.

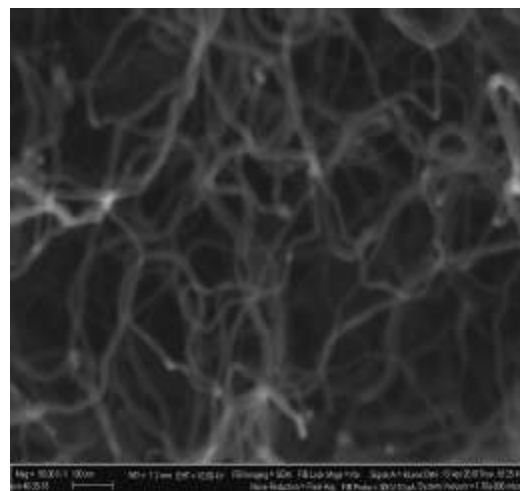
Авторы [1] предполагают, что при обработке ультразвуком раствора прекурсоров на стадии приготовления каталитической системы вследствие образования кавитационных камер формируется акустический поток, который влияет на активность катализатора. Под воздействием этого потока коренным образом меняется характер распределения активного компонента на поверхности каталитического комплекса, что приводит к увеличению удельной поверхности и пористости катализатора. Таким образом, УЗ-гомогенизация раствора прекурсоров позволяет сформировать активный каталитический комплекс уже на стадии смешения исходных компонентов.

Активацию раствора прекурсоров катализатора проводили на ультразвуковой установке рабочей частотой 22 кГц и мощностью 2 кВт. Продолжительность ультразвуковой активации катализатора составляла 10-120 с.

Эффективность активированной ультразвуковым воздействием каталитической системы оценивали по удельному выходу нанопродукта. В результате анализа полученных значений можно сделать вывод о том, что использование активированного катализатора позволяет увеличить выход УНМ на 35-40 %. Диагностика синтезируемого УНМ (SEM) свидетельствует об улучшении качества синтезируемого наноматериала, микрофотографии образцов нанопродукта представлены на рис. 1. Диаметр УНМ на рис.1а составляет 50-80 нм, на концах трубок присутствует катализатор.



а)



б)

Рисунок 1. УНМ, синтезированный на катализаторе: а) неактивированном; б) активированном ультразвуком.

В результате проведенных экспериментальных исследований выявлена эффективность активации каталитических систем синтеза УНМ ультразвуком и предложено совершенствование технологии получения Ni-Mg катализатора кораллообразной структуры (рис.2). Совершенствование технологии заключается в добавлении стадии активации ультразвуком раствора прекурсоров перед термическим разложением смеси. Совершенствованная технология получения катализатора синтеза УНМ термическим разложением представлена на рис. 2.

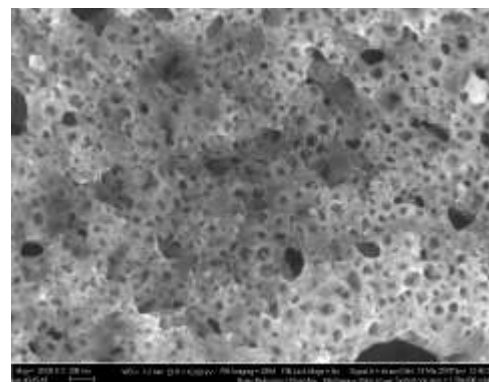
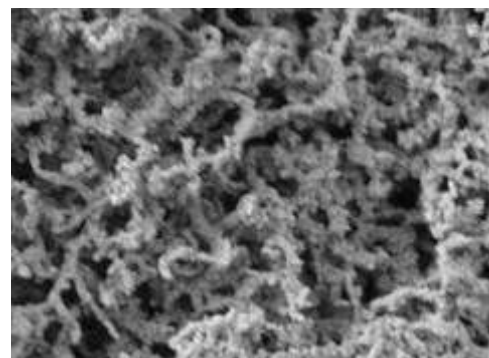
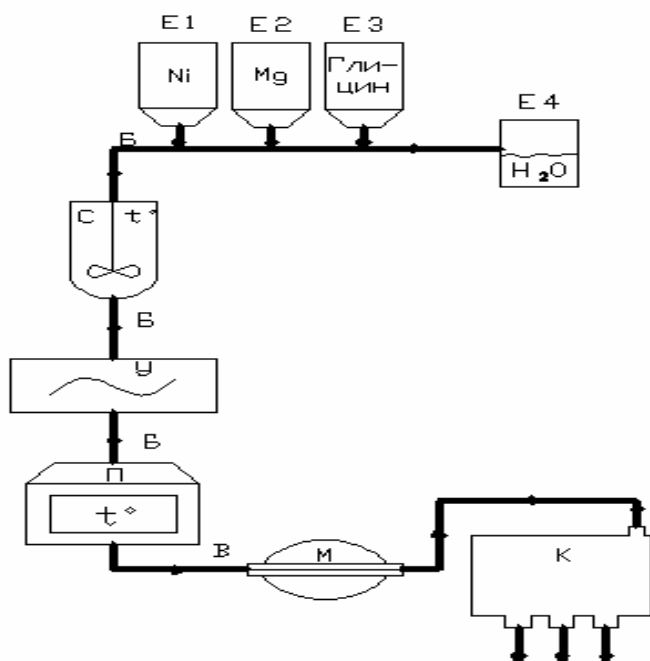


Рисунок 2. Технологическая схема получения активированного Ni-Mg катализатора кораллообразной структуры.

Основные компоненты подаются из емкостей (Е) в смеситель (С), где процесс смешения происходит при нагреве до полного растворения исходных компонентов. Полученный раствор прекурсоров подвергают ультразвуковой активации в течение 30 с. Затем активированный ультразвуком раствор подвергают термическому разложению в печи при 500-600°C, в течение 30 мин. Полученную каталитическую систему механоактивируют с помощью шаровой мельницы (М) и классифицируют с помощью ситового анализа (К). Катализатор, полученный по данной технологии, позволяет синтезировать многослойные углеродные нанотрубки диаметром 10-30 нм.

Анализируя полученные результаты можно сделать вывод об эффективности применения ультразвуковой активации на стадии приготовления катализаторов синтеза УНМ.

#### Список литературы:

1. Роменский, А.В. Механизм образования активных центров катализатора в ультразвуковом поле / А.В. Роменский, И.В. Волохов, А.Я. Лобойко // Химическая технология. – 1986. – № 6. – С. 39-42.

## **ФОСФОГИПСОПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРНЫХ МАТРИЦ**

*Д.А. Чембуткина, С.В. Арзамасцев, Н.А.Бахарева*  
*Саратовский государственный технический университет,*  
*г. Саратов, xt@techn.sstu.ru*

Одним из приоритетных научных и практических направлений является создание новых технологий по переработке и утилизации отходов. Особый интерес представляют многотоннажные отходы, к числу которых относится фосфогипс - отход производства фосфорных удобрений. Известно, что при сернокислотном разложении апатита на 1 тонну получаемой фосфорной кислоты, в зависимости от сырья и принятой технологии, образуется от 4,3 до 5,8 т фосфогипса. По данным за 2008 год, мировой годовой выход фосфогипса составлял более 150 млн. т. В России годовой выход достигает ~ 14 млн. т. На отдельных российских предприятиях образуется до 4 млн. т. в год фосфогипса. В настоящее время в большинстве зарубежных стран и в России, в силу сложившихся производственно-экономических условий, переработка фосфогипса нерентабельна и он практически весь направляется на хранение на специально спроектированные объекты размещения.

Накопление фосфогипса в отвалах наносит существенный экологический ущерб окружающей среде, а поиск путей использования фосфогипса является чрезвычайно актуальной задачей. Его использование в качестве наполнителя полимеров позволит решить экологические проблемы, расширить сырьевую базу, снизить себестоимость композиционных материалов и улуч-

шить их качество. Однако применения фосфогипса в этом качестве не происходит, что связано с недостаточной научной и технологической проработанностью этого направления его использования.

Объектами исследования служили фосфогипс-дигидрат (ФГД), фосфополугидрат (ФПГ), полиэфирная смола КАМФЭСТ 0102

Одной из проблем использования фосфогипса является его склонность к агломерированию. Агломераты фосфогипса имеют размер до 2-3 мм и состоят из кристаллов различного размера (рис. 1).

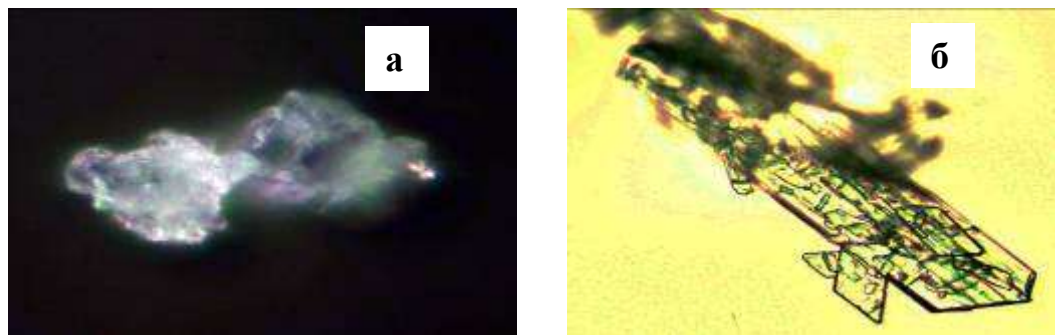


Рисунок 1. Данные оптической микроскопии: а - агломерат фосфогипса-дигидрата, x100; б - кристаллы фосфогипса-дигидрата, x2000

Фосфогипс-дигидрат состоит из частиц размером 10-320 мкм, причем преобладающий размер частиц 30-150 мкм. Фосфогипс-дигидрат, измельченный в шаровой мельнице, состоит из частиц 0,5-10 мкм с преобладающим размером частиц 3-9 мкм (рис. 2,а). Размер частиц фосфополугидрата из-за технологических условий их кристаллизации (более высокая температура 90-95<sup>0</sup>С) изначально существенно меньше и составляет 1-10 мкм. Кристаллы фосфополугидрата покрыты пассивирующей пленкой, препятствующей их агломерации, поэтому существенного различия в гранулометрическом составе неизмельченного и измельченного ФПГ не наблюдается (рис. 2,б).

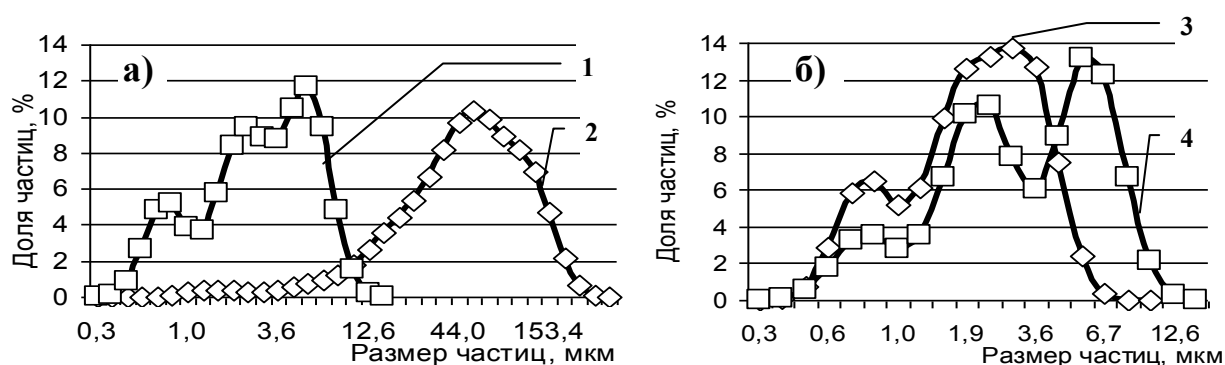


Рисунок 2. Гранулометрический состав фосфогипса-дигидрата (а) и фосфополугидрата (б): 1 – ФГД измельченный; 2 - ФГД неизмельченный; 3 – ФПГ измельченный; 4 - ФПГ неизмельченный

Для препятствия агломерированию фосфогипс обрабатывали стеаратом кальция в количестве 1-3% масс., что способствует более равномерному распределению его в объеме композита и позволяет ввести его в полимерную матрицу в значительно большем количестве.

Анализ ИК-спектров фосфогипса, полиэфирной смолы и композита на их основе свидетельствует, что характерные для сульфатов кальция сильная полоса поглощения при  $1154,8 \text{ см}^{-1}$  и значительно более слабые дублеты при  $673,5$  и  $600,5 \text{ см}^{-1}$  хорошо проявляются и в спектре композиционного материала. Один из пиков дублета смещен с  $673,5$  до  $661,0 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, в спектре композиционного материала полоса поглощения при  $3536,6 \text{ см}^{-1}$ , присутствующая в спектре фосфогипса и характерная для ОН-групп, сместилась в область  $3551,1 \text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует об участии сульфатных групп фосфогипса и протонизированных атомов водорода в полиэфире, а также и протонизированного водорода ОН-групп фосфогипса и электроотрицательного кислорода в полиэфире в образовании водородных связей, что подтверждается и смещением частоты валентных колебаний связи С-О с  $1256,2 \text{ см}^{-1}$  в исходной смоле до  $1286,4 \text{ см}^{-1}$  в композиционном материале (рис. 3).

В ИК-спектре КМ появилась новая узкая, средней интенсивности, полоса поглощения при  $964,4 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями углеводородного скелета в длинных полимерных цепях сшитого полиэфирного композита.

Одним из направлений использования разработанных высоконаполненных композиций является создание на их основе шпатлевок с высокими прочностными характеристиками, применяемых для защиты ответственных конструктивных элементов при строительстве и ремонте зданий и сооружений, металлических и иных конструкций, ремонте подвижного состава железных дорог, автомобилей и т.д.

Оценка конкурентоспособности разработанных составов проводилась путем сравнения их характеристик с аналогом, используемым для ремонта кузовов автомобилей. Разработанные составы фосфогипсонаполненного материала по разрушающему напряжению при изгибе и растяжении превышают выпускаемый промышленностью в 1,8 раза и 2 раза соответственно, модуль упругости – в 1,5 раза (табл. 1).

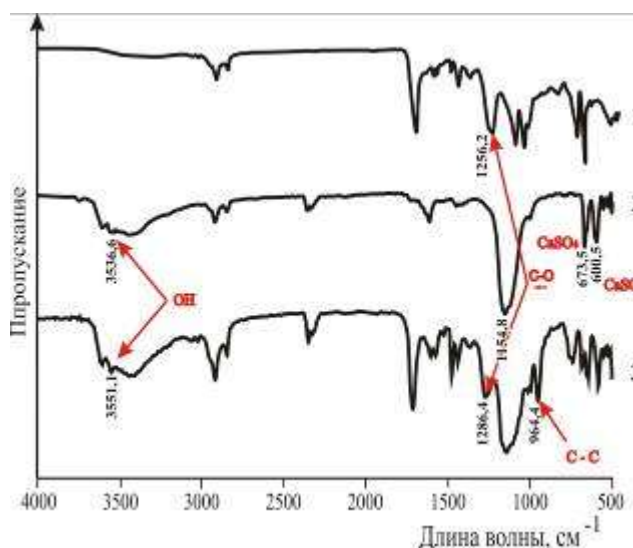


Рисунок 3. Данные ИКС: 1 – полиэфирная смола; 2 – ФГД; 3 – композиционный материал на их основе

Таблица 1

Сравнительные характеристики полиэфирных шпатлевок

Состав	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Модуль упругости, МПа

КАМФЭСТ К010М -ФГД 1:2	21,3	38,1	2,0	4400
Шпатлевка «Тинейсик-авто» ПЭ-052 ТУ 2312-021-11748532-97	10,8	20,8	2,4	2950

Проведенные расчеты экономической эффективности выпуска разработанных составов показывают, что полная себестоимость композиций составляет 65-70 руб/кг, в то время как розничные цены на аналогичную продукцию находятся на уровне 160-200 руб/кг. При сравнительно небольших затратах на создание производства при годовом объеме производства на уровне 100 тонн шпатлевки, отпускных ценах 125-130 руб/кг и рентабельности 70% прибыль составит 5 млн. рублей.

## РАЗРАБОТКА ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

***Черкашина Н.И.** аспирантка, **Едаменко О.Д.**, к.т.н., доцент  
**Белгородский государственный технологический университет  
им. В.Г. Шухова***

Данная работа посвящена разработке материалов для элементов космического аппарата, находящихся на внешней его стороне из различных полимерных композитов и нанокompозитов. Разработанные материалы должны обеспечивать требуемый уровень стойкости композитов к экстремальным факторам космического пространства при лучших габаритно-весовых характеристиках по сравнению с традиционно используемыми, обладать большим «временем жизни».

В качестве полимерной матрицы использовался ударопрочный полистирол (УП)  $[-CH_2-C(C_6H_5)H-]_n$  – термопластичный полимер, преимущественно линейного строения, является продуктом полимеризации стирола.

Композиционные материалы получали методом горячего прессования полимерной матрицы и наполнителя, с различной концентрацией последнего в композите. Содержание наполнителя в композитах варьировалось от 30 до 70 %. В качестве наполнителя использовали оксид алюминия и кремнегель.

Для получения высокодисперсного  $Al_2O_3$  был выбран золь-гель метод, как наиболее простой и управляемый. Была выбрана методика получения порошка  $Al_2O_3$ , основным отличием которой являются: применение зародышей оксида алюминия – для создания дополнительных центров кристаллизации, способствующих уменьшению размеров образующихся частиц и использование стабилизирующей золь-систему добавки полиэтиленгликоля, предотвращающей преждевременную агрегацию частиц [1]. Для синтеза высокодис-

персного порошка (кремнегеля) выбран водо-растворимый метилсиликонат натрия –  $\text{RSi}(\text{OH})_2\text{ONa}$ , где  $\text{R}=\text{CH}_3$  (ГКЖ-11 – гидрофобизирующая кремний-органическая жидкость) [2]. При исследовании полученного высокодисперсного гидрофобного наполнителя использованы рентгенографический, ИК-спектроскопический и микроскопический методы исследования.

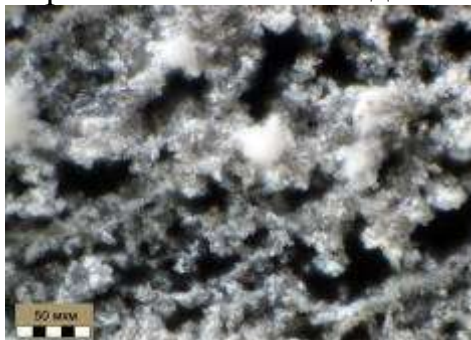


Рисунок 1. Микрофотография высокодисперсного наполнителя (кремнегеля)

Анализ микрофотографии (рис. 1) синтезированного порошка показал, что размеры глобул составляют 2–5 мкм, что говорит о высокодисперсности полученного вещества.

Характеристики полученных композитов представлены в табл. 1. и на рис. 2. Измерение скорости ультразвуковых колебаний в образцах проводили эхо-импульсным методом на дефектоскопе «Пеленг-115».

Модуль упругости композитов можно рассчитать по скорости распространения ультразвука в исследуемом материале. Скорость продольных волн в твердом теле вычисляется по формуле:

$$V_{зв} = \sqrt{\frac{E}{\rho} \cdot \frac{1 - \nu}{1 + \nu - 2\mu}}$$

где  $\rho$  – плотность,  $E$  – модуль продольной упругости (модуль Юнга),  $\nu$  – коэффициент Пуассона. Коэффициент  $\mu$  очень мал, поэтому величиной  $\frac{1 - \nu}{1 + \nu - 2\mu}$  часто пренебрегают, т.о. скорость звука находят по следующей формуле:

$$V_{зв} = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

Модуль Юнга:  $E = V_{зв}^2 \cdot \rho$

Удельное акустическое сопротивление рассчитывают по формуле:

$$Z = V_{зв} \cdot \rho.$$

Таблица 1

Характеристики полученных высоконаполненных композитов

Состав	Параметр			
	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Скорость звука, м/с	Модуль продольной упругости $E \cdot 10^{-4}$ , МПа	Удельное акустическое сопротивление $Z \cdot 10^{-2}$ , МПа·с/м
Полистирол	1,056	2197,623	0,510	2,321

Содержание $Al_2O_3$ в композите				
30	1,283	2314,009	0,687	2,969
50	1,490	2382,824	0,846	3,550
70	1,675	2615,682	1,146	4,381
Содержание кремнегеля в композите				
30	1,119	2115,942	0,501	2,368
50	1,167	2038,616	0,485	2,379
70	1,105	1433,282	0,227	1,584

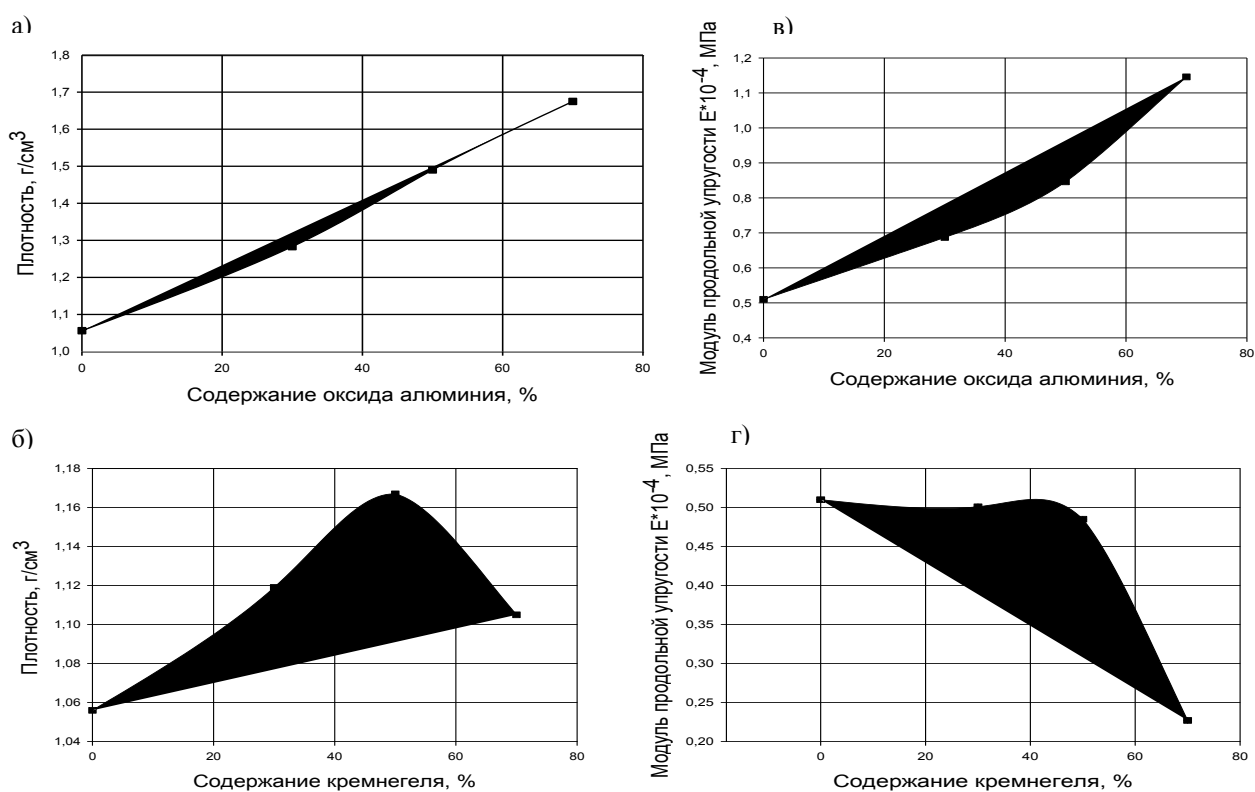


Рисунок 2. Изменения плотности (а, б) и модуля продольной упругости (в, г) разработанных композитов от содержания наполнителя

По данным акустических испытаний наилучшим является состав содержащий кремнегель – 50 % полистирола и 50 % наполнителя, так как при дальнейшем введении наполнителя ухудшаются свойства композитов. А наилучший состав композита при введении нанодисперсного оксида алюминия – 30 % полистирола и 70 % наполнителя.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение влияния наполнителя на стойкость к воздействию электромагнитного излучения Солнца в области вакуумного ультрафиолетового излучения (ВУФ) длиной волны  $\lambda$  равное 115 нм, атомарного кислорода и температуры в диапазоне от  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+160\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



### Список литературы

1. Монин, А.В. Синтез микро- и наночастиц оксида алюминия золь-гель методом / А.В. Монин, Е.Г. Земцова, Н.Б. Швейкина и др. // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 4. С. 154–157.

2. Черкашина Н.И. Создание высокодисперсных наполнителей на кремнийорганической основе для полимерных композиционных материалов авиационно-космического назначения / Н.И. Черкашина, Н.А. Четвериков // Труды 2-й Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Функциональные наноматериалы для космической техники»: сб. научн. тр./МИЭМ. – Москва, 2011. – С. 230 – 233.

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПОЛИАНИЛИНОМ

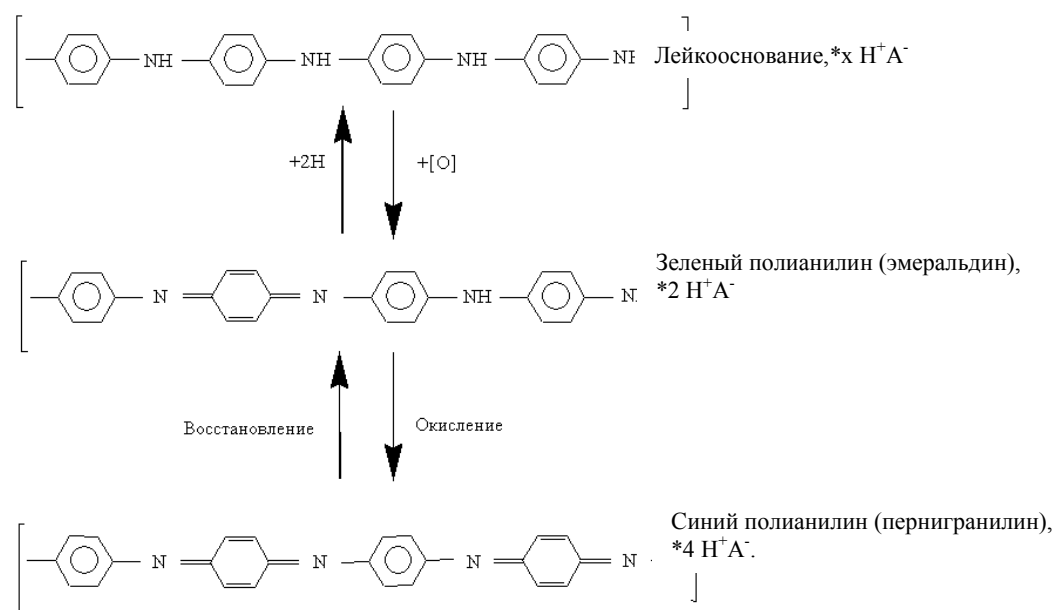
***Фетисова Ж.Г. магистрант***

***ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»  
Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»***

Целью данной работы является исследование влияния природы окислителя и условий синтеза на свойства нанокompозитов полианилин/углеродные нанотрубки.

Нанокompозиты типа полианилин/углеродные нанотрубки (ПАНИ/УНТ) широко исследовались в качестве электродных материалов химических источников тока.

Электрохимические характеристики полианилина определяются его способностью к обратимым окислительно-восстановительным превращениям. Макромолекулы полианилина существуют по крайней мере в трех редокс формах, а также, содержат молекулы кислоты, которые протонируют атомы азота (НА – молекула кислоты). В квадратных скобках изображено одно звено полимерной цепи:



Обычно НА – соляная или серная кислота.

Следует также учитывать, что вышеприведенные линейные структуры полианилина являются идеализированными. Реально полианилин может содержать также разветвленные фрагменты.

Получаемые структуры, редокс- формы полианилина и степень протонирования, а следовательно, и его электрофизические и электрохимические свойства зависят от условий синтеза, в частности, от природы окислителя, соотношения окислителя к анилину, скорости прибавления реагентов, кислотности среды, температуры. Для получения материала с заданными свойствами прежде всего необходимо определить оптимальные условия его синтеза.

В ряде работ для улучшения электрохимических характеристик полианилина и его нанокompозитов в эти материалы добавляли хорошо электропроводящий компонент - углеродные нанотрубки. Мы попытались синтезировать такие нанокompозиты, введя углеродные нанотрубки в исходную реакционную смесь при синтезе полианилина.

Введение углеродных нанотрубок приводит к значительному уменьшению удельного электрического сопротивления образцов, от 220 Ом.см для полианилина, синтезированного без УНТ в сопоставимых условиях, до 1,9-5,4 Ом.см для нанокompозитов полианилин/УНТ, что объясняется лучшей электропроводностью УНТ по сравнению с полианилином.

Традиционным окислителем для окислительной полимеризации анилина при получении ПАНИ является персульфат аммония. Недостатком этого окислителя является малая скорость окислительно-восстановительных реакций с его участием и склонность к гидролизу в водном растворе, что не позволяет точно контролировать процесс окислительной полимеризации анилина. В настоящей работе мы использовали в качестве окислителя перманганат калия. Окислитель медленно вводили в реакционную смесь, содержащую анилин и раствор серной кислоты. Процесс проводили в течение нескольких часов при 20°C. Типичные электронные изображения полианилина и его на-

нокомпозитов с УНТ, а так же исходных УНТ Таунит-М показаны на рис. 1-5.

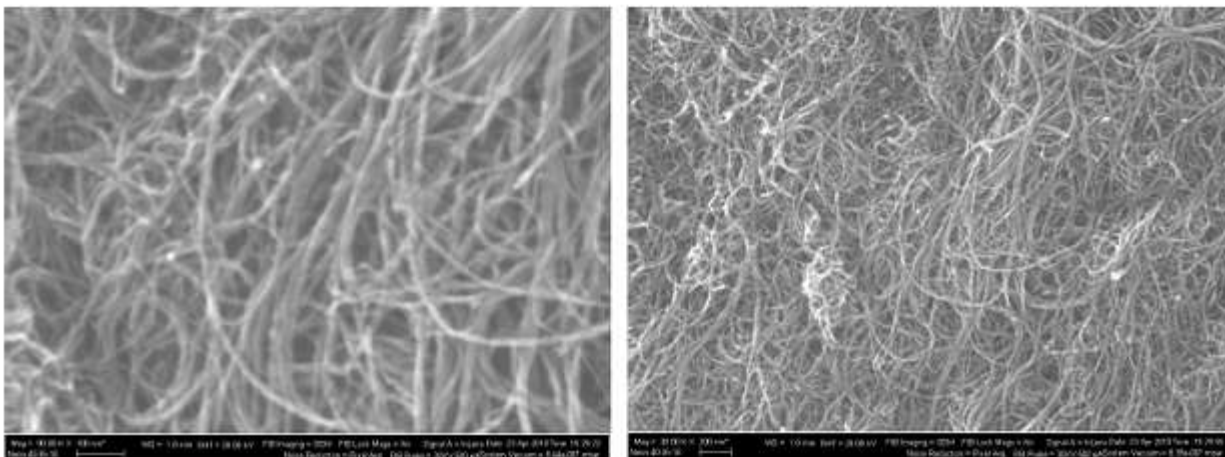


Рисунок 1. Исходные углеродные нанотрубки Таунит-М

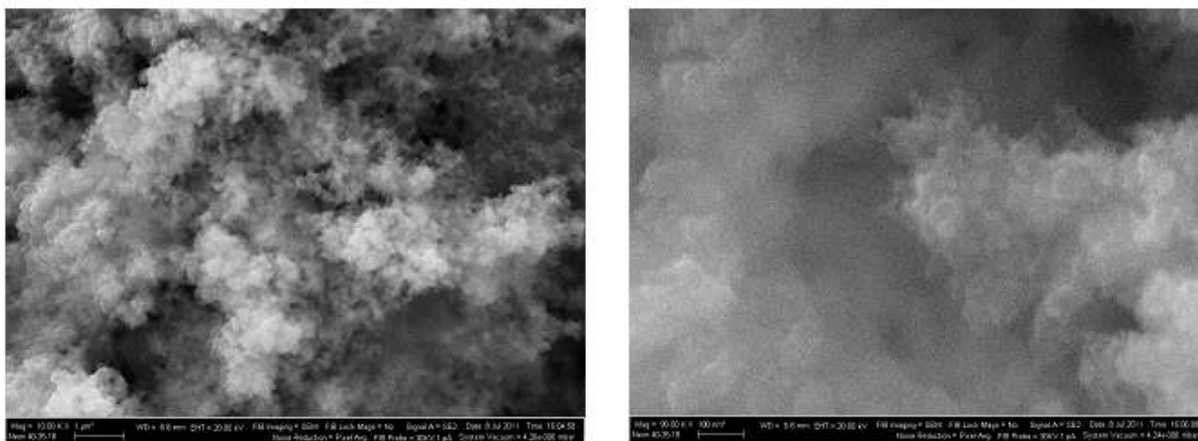


Рисунок 2. Образец ПАНИ, полученный без углеродных нанотрубок

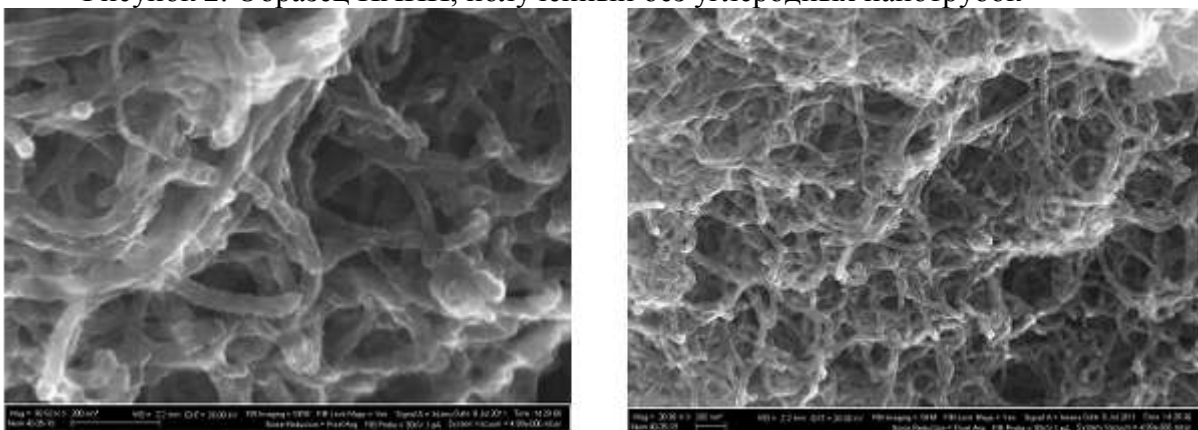


Рисунок 3. Наноккомпозит ПАНИ/УНТ

Как видно из рисунков, осаждение ПАНИ приводит к значительному увеличению наблюдаемого диаметра нанотрубок по сравнению с исходными УНТ Таунит-М. Практически весь ПАНИ находится на нанотрубках, поскольку инородных включений на снимках не наблюдается.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОФАЗНОГО КАРБОКСИЛИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

*Горский С.Ю. аспирант, Сягодзинская М.А. магистрант, Дьячкова Т.П.  
Тамбовский государственный технический университет,  
Россия, Тамбов, [nanotam@yandex.ru](mailto:nanotam@yandex.ru)*

Введение углеродных нанотрубок (УНТ) в полимерные матрицы позволяет получить композиционные материалы с высокими показателями модуля упругости, прочности, ударной вязкости, износостойкости и электропроводности. Для достижения высоких эффектов, например, 15-30%-ного увеличения модуля упругости или прочности, необходимо вводить в композит не менее 1-2% УНТ по массе, что экономически не всегда оправдано. Однако химическая функционализация поверхности углеродных нанотрубок карбоксильными и гидроксильными группами позволяет получить наилучшее средство с полярными матрицами, обеспечивает равномерное распределение и образование относительно упорядоченной пространственной сетки. В результате количество вносимых в композиты УНТ можно снизить не менее чем на порядок, и обеспечить необходимую экономическую целесообразность.

В литературе описаны различные методы карбоксилирования поверхности УНТ. Как правило, углеродные нанотрубки обрабатывают кислотами [1-6], перекисью водорода и смесями на ее основе [7-8]. Однако описанные способы, чаще всего, позволяют получить материалы с невысокой степенью функционализации, требуют продолжительной обработки, высоких расходов реагентов на единицу массы УНТ и, как правило, могут быть реализованы только в лабораторных условиях. Более перспективными с позиций опытно-промышленной реализации являются методы газофазного карбоксилирования углеродных нанотрубок под действием озона [9] и паров азотной кислоты [10].

Целью настоящей работы явилось исследование некоторых закономерностей газофазной химической функционализации углеродных наноматериалов «Таунит», «Таунит-М» и «Таунит-МД» карбоксильными группами. Изучено влияние температуры и продолжительности процесса на степень функционализации поверхности УНТ  $\text{COOH}$ -группами при различных массовых расходах окисляющего реагента. Количественную оценку карбоксильных групп на единицу массы УНТ осуществляли методом обратного кислотно-основного титрования с потенциометрическим определением точки эквивалентности. Выявлено также влияние продолжительности газофазной функционализации на степень дефектности графеновых слоев УНТ посредством спектроскопии комбинационного рассеяния (Раман-спектроскопии). Произведен дисперсный анализ суспензий и коллоидных растворов УНТ с различными степенями карбоксилирования.

На рис. 1 представлены зависимости степени карбоксилирования УНТ от продолжительности обработки в парах азотной кислоты. При равном времени обработки наибольшую степень функционализации показывают УНТ «Таунит-М». В исследованном временном интервале концентрация COOH-групп на поверхности этого материала растет (кривая 1 рис. 1), тенденций приближения к предельным значениям не наблюдается. Более высокое содержание функциональных групп по сравнению с другими материалами можно в первом приближении объяснить наибольшей удельной поверхностью, которая для «Таунита-М» составляет 300-320 м<sup>2</sup>/г, «Таунита МД» – 180-200 м<sup>2</sup>/г, «Таунита» – 120-130 м<sup>2</sup>/г.

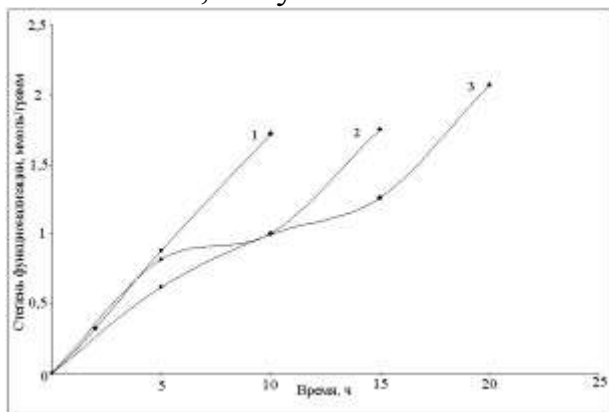


Рисунок 1. Зависимость степени карбоксилирования углеродных нанотрубок «Таунит-М» (1), «Таунит» (2) и «Таунит-МД» (3) от продолжительности обработки в парах азотной кислоты

«Таунита» и «Таунита-МД», видимо, обусловлен большей устойчивостью поверхностных слоев к разрушению. Задержка роста степени функционализации наблюдается при насыщении поверхностного слоя, а последующий резкий рост связан с его разрушением. По полученным данным поверхность материала «Таунит-МД» наиболее устойчива к разрушению под действием газообразного окислителя.

Оценить степень дефектности поверхностных слоев углеродных нанотрубок позволяют спектры комбинационного рассеяния. Как правило, в них для УНТ наблюдается две основные полосы: G (1300 см<sup>-1</sup>), которая характеризует упорядоченную составляющую углеродной фазы, и D(1600 см<sup>-1</sup>), обусловленную двойным резонансным рамановским эффектом, характеризующую дефекты в графитовых слоях. Соотношения интенсивностей линий D/G позволяет оценить степень дефектности графеновых слоев УНТ. На рис. 2 показана зависимость величины соотношения D/G, рассчитанного по рамановским спектрам исходных и функционализированных углеродных нанотрубок «Таунит-М», от продолжительности обработки материала в парах азотной кислоты.

В течение первых 5 часов окисления поверхностные слои УНТ «Таунит-М» несколько упорядочиваются. Это может быть связано с удалением остаточной аморфной фазы материала и «залечиванием» дефектов поверхности при присоединении кислородсодержащих групп.

Зависимость степени карбоксилирования «Таунита-МД» от продолжительности обработки в парах азотной кислоты (кривая 3 рис.1) имеет три участка: быстрое увеличение концентрации поверхностных групп (до 10 часов обработки), замедление процесса (10-15 часов обработки) и, наконец, резкий рост (после 15 часов). Аналогичные участки прослеживаются для «Таунита» (кривая 2 рис. 1). Такой вид временных зависимостей степени функционализации для

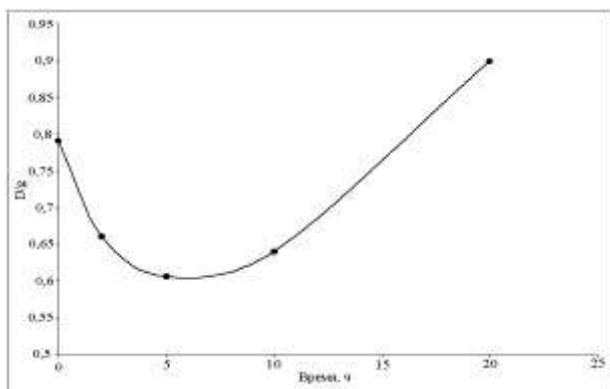


Рисунок 2. Изменение значения отношения D/G, рассчитанного по спектрам комбинационного рассеяния материала «Таунит-М», при разной продолжительности окисления в парах азотной кислоты

ния материалов.

Дисперсный анализ водных суспензий и коллоидных растворов на основе УНТ показал уменьшение размеров частиц дисперсной фазы с ростом степени функционализации. Окисленные углеродные нанотрубки проявляют выраженные гидрофильные свойства и способны образовывать устойчивые коллоидные 0,5%-ные растворы без использования стабилизирующих ПАВ. Связи с этим для них можно ожидать и равномерного распределения в других полярных растворителях и матрицах. Применение процессов ковалентной функционализации УНТ класса «Таунит» значительно расширит номенклатуру реализуемой углеродной нанопродукции, адаптированной к условиям конкретного применения в виде коллоидных растворов, паст, модификаторов и т.п.

#### Список литературы:

1. Rosca I.D., Watari F., Uo M., Akasaka T. //Carbon. 2005. P. 3124 – 3131.
2. Нгуен, Чан Хунг Химическое активирование углеродных нанотрубок и нановолокон/Чан Хунг Нгуен, И.В. Аношкин, Э.Г. Раков//Тезисы V Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». –М.:Изд-во МГУ им.М.В.Ломоносова.–С.131.
3. Saito T., Matsushige K., Tanaka K.//Physica B.2002. Vol.323. P.280–283.
4. Esumi K., Ishigami A., Nakajima A., Sawada K., Honda H. // Carbon. 1996. Vol. 34. P. 279–281.
5. Hamon M.A., Hu H, Blomvik P., Niyogi S., Zhao B, Itkis M.E., Haddon R.C. //Chem. Phys. Lett. 2001. P. 8–12.
6. Hu H., Bhowmik P., Zhao B., Hamon M.A., Itkis M.E., Haddon R.C. // Chem. Phys. Lett. 2001. P. 25–28.
7. Yudasaka M., Zhang M., Iijima S.//Chem.Phys.Lett.2003,374, P.132–136.
8. Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Kallitsis I., Galiotis C.// Carbon. 2008. Vol. 46. P. 833-840.
9. Banerjee S., Wong S.S./ J. Chem. Phys. B.2002.Vol.106. P.12144–12151.
10. Xia W., Jin C., Kundu S., Muhler M.//Carbon. 2009. Vol. 47. P.919-922.

Однако затем степень дефектности начинает возрастать – сначала медленно, а затем быстро. Можно предположить, что происходит разрушение поверхностных слоев материала при длительном окислении в парах азотной кислоты. Таким образом, углеродные нанотрубки с высокими значениями степени карбоксилирования, в то же время часто характеризуются дефектностью поверхностных слоев углеродных атомов. Поэтому важно правильно подбирать продолжительность окисления

# ВЫБОР МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ПРИ СОЗДАНИИ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ПАН

*Коноваленко<sup>1</sup> С. П., аспирант, Бедная<sup>1</sup> Т. А., Семенистая<sup>2</sup> Т. В.*

*<sup>1</sup> Таганрогский государственный педагогический институт, Таганрог, svetlana\_s12@mail.ru;*

*<sup>2</sup> Технологический институт Южного федерального университета в г. Таганроге, Таганрог.*

Нанокompозитные материалы являются основой сенсоров газа нового типа, обладающих высокой чувствительностью и селективностью, быстрым откликом и работающими при комнатной температуре [1, 2]. Нанокompозиты представляют собой равномерно диспергированные наночастицы металлов в полупроводниковом органическом полимере. Сочетание свойств органических и неорганических веществ раскрывают широкие возможности для формирования материалов с принципиально новыми свойствами. При разработке технологий получения газочувствительных элементов на основе металлоорганических материалов с целью повышения избирательности и адсорбционной активности газочувствительного слоя проводят модифицирование его состава переходными металлами. Атомы металлов, располагаясь в органической матрице, способствуют передаче электронов в структуре материала. Газочувствительные свойства полученных материалов зависят от вида модифицирующей добавки.

Газочувствительный элемент сенсора на основе ПАН представляет собой пленку полупроводникового нанокompозитного материала [3], который состоит из ПАН и модифицирующей добавки (переходные металлы Cu, Ag и Co), сформированного на диэлектрической подложке из поликора. Газочувствительный материал вышеуказанного состава формировали из пленкообразующих растворов методом некогерентного ИК-излучения при неглубоком вакууме.

Для изучения газочувствительности полученных образцов пленок ПАН и Me-содержащего ПАН измеряли сопротивление на тераомметре Е6-13А. Чувствительность пленок оценивали с помощью коэффициента газочувствительности  $S$ , который рассчитывается как  $S = (R_0 - R_g)/R_0$ , при  $R_0 > R_g$ , где  $R_0$  – значение сопротивления пленки на воздухе,  $R_g$  – значение сопротивления пленки в атмосфере детектируемого газа [4].

В результате проведенного исследования выбраны образцы модифицированных пленок ПАН с лучшими значениями коэффициента газочувствительности к диоксиду азота (таблица 1).

Как видно, наибольший коэффициент газочувствительности к детектируемому газу достигается при модифицировании пленок ПАН кобальтом. При модифицировании ПАН серебром при малых концентрациях металла (0,02 ÷ 0,07 масс. %) достигается хорошая чувствительность к NO<sub>2</sub>. Медьсо-

держателе пленки ПАН имеют наименьший коэффициент газочувствительности при достаточно больших количествах концентраций детектируемого газа (146 ppm), в то время как ПАН/Со и ПАН показывают высокую газочувствительность при концентрации в 2 раза меньшей (69 ppm). Преимущество модифицирующей добавки Со очевидно, по сравнению с Ag и Cu.

Таблица 1.

Значения коэффициента газочувствительности образцов пленок ПАН и Ме-содержащего ПАН к NO<sub>2</sub> при температуре T=20 С

№ п/п	Состав плёнки	$\omega$ (Me), масс. %	C (NO <sub>2</sub> ), ppm	S, отн. ед.
1	ПАН	0	104	0,71
2	ПАН	0	69	0,67
3	ПАН/Cu	3	146	0,37
4	ПАН/Cu	1	146	0,32
5	ПАН/Ag	0,07	69	0,52
6	ПАН/Ag	0,1	69	0,36
7	ПАН/Ag	0,02	69	0,39
8	ПАН/Ag	1,5	69	0,11
9	ПАН/Ag	0,05	69	0,21
10	ПАН/Со	0,25	104	0,87
11	ПАН/Со	0,5	69	0,91
12	ПАН/Со	0,5	104	0,83
13	ПАН/Со	0,75	69	0,96
14	ПАН/Со	0,75	104	0,96
15	ПАН/Со	1	69	0,94

Среди рассмотренных газочувствительных пленок были выбраны образцы с достаточно высоким коэффициентом газочувствительности к диоксиду азота и определены их времена отклика ( $t_{откл}$ ) и времена восстановления ( $t_{восст}$ ), которые представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Характеристики образцов чувствительных элементов к NO<sub>2</sub>

№ п/п	Состав плёнки	$\omega$ (Me), масс. %	S, отн. ед.	$t_{отклика}$ , мин.	$t_{восстан}$ , мин.	C (NO <sub>2</sub> ), ppm
1	ПАН	0	0,71	0,05	0,67	104
2	ПАН/Со	0,5	0,91	3,5	3,5	69
3	ПАН/Со	0,25	0,87	0,58	15	104
4	ПАН/Со	0,75	0,96	3	21	69
5	ПАН/Со	0,75	0,90	6	32	69
6	ПАН/Со	1	0,94	2	20	69
7	ПАН/Со	0,75	0,86	0,92	12	104
8	ПАН/Ag	0,07	0,52	5	18	69
9	ПАН/Cu	3	0,37	4	20	146



Из представленных в таблице 2 образцов наилучшими газочувствительными характеристиками обладают пленки кобальтсодержащего ПАН по сравнению с образцами на основе ПАН/Cu и ПАН/Ag: сочетание высоких из рассмотренных значений коэффициента газочувствительности ( $S = 0,86 \div 0,96$ ) и быстродействия сенсора.

Оптимальное содержание кобальта в пленке материала для изготовления чувствительного элемента сенсора NO<sub>2</sub> составляет 0,75 масс.%.

Таким образом, установлено, что модифицирование газочувствительного материала на основе ПАН кобальтом является оптимальным при создании низкотемпературного сенсора диоксида азота.

#### Список литературы

1. Трахтенберг, Л. И. Нанокластеры металлов и полупроводников в полимерных матрицах: синтез, структура и физико-химические свойства [Текст] / Л. И. Трахтенберг, Г. Н. Герасимов, Е. Н. Грирогьев // Журнал физической химии. — 1999. — Т. 73. — № 2. — С. 264—276.

2. Лу, П. Получение чувствительных элементов сенсоров газов на основе пленок полиакрилонитрила и серебросодержащего полиакрилонитрила и определение их характеристик [Текст] / П. Лу, Ю. А. Горбатенко, Т. В. Семенистая, Е. В. Воробьев, А. Н. Королев // Нано- и микросистемная техника. — 2011. — № 9. — С. 5—12.

3. Королев, А. Н. Нанокompозитные пленки медьсодержащего полиакрилонитрила: состав, структура, морфология поверхности [Текст] / А. Н. Королев, Т. В. Семенистая, И. С. Аль-Хадрами, Т. П. Логинова, М. Брунс // Перспективные материалы. — 2010. — №5. — С. 52—56.

4. Петров, В. В. К вопросу о чувствительности полупроводниковых химических сенсоров газа [Текст] // Сенсор. — 2003. — №1. — С. 48—50.

## НАНЕСЕНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИМПЛАНТАТЫ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В СТОМАТОЛОГИИ

***Крайнов А.С. магистрант, Лавро В.Н. научный руководитель  
Самарский государственный технический университет, Самара,  
[anreys@inbox.ru](mailto:anreys@inbox.ru)***

Сегодня одними из основных материалов для изготовления зубных протезов по-прежнему остаются металлы и их сплавы. Однако не редко металлические сплавы вызывают у пациентов аллергические реакции, побочные явления в полости рта, ухудшают общее состояние организма. Одним из методов, позволяющим решить эту проблему является ионно-плазменное защитное напыление на зубные протезы биосовместимых материалов.

В качестве основы для изготовления металлических элементов зубных протезов была взята полированная нержавеющая сталь марки X18H9T с шероховатостью поверхности  $R_a=0,02$  мкм. Для соединения изделий из нержавеющей стали, использовался сплав (проволока припоя серебряного ПСр МЦ-37), в состав которого входят серебро, медь, цинк, висмут, кадмий и другие элементы, не включенные в состав нержавеющей стали.

В последствии на паяный протез напылялось защитное покрытие при помощи метода ионно-плазменного напыления на установке типа «Юнион» в лаборатории Самарского государственного технического университета. В качестве материалов для напыления были использованы такие элементы как нитрид титана (TiN), нитрид циркония (ZrN) и хром (Cr). Для сравнительной оценки качества коррозионных и физико-механических свойств были предложены две схемы нанесения покрытия. В первом случае на имплантат, предварительно после газовой и ионной очистки, наносился подслои хрома с целью закрытия места паяк на зубных протезах и повышения коррозионной стойкости (Рисунок 1а). После этого наносилось монопокрытие Ti-TiN (Рисунок 1б).

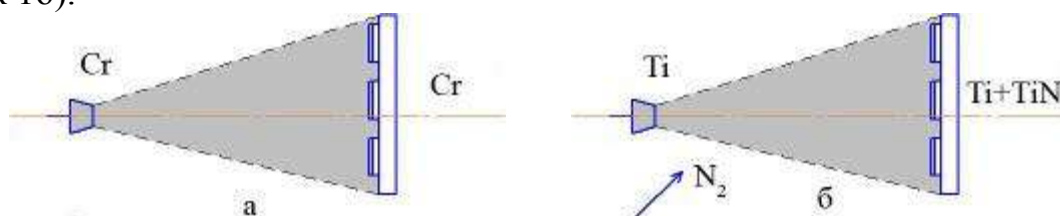


Рисунок 1. Схема нанесения покрытий в первом случае

Во втором случае на имплантат, предварительно после газовой и ионной очистки, наносился также подслои хрома с целью закрытия места паяк на зубных протезах и повышения коррозионной стойкости (Рисунок 2а). После этого наносилось монопокрытие Zr-ZrN (Рисунок 2б).

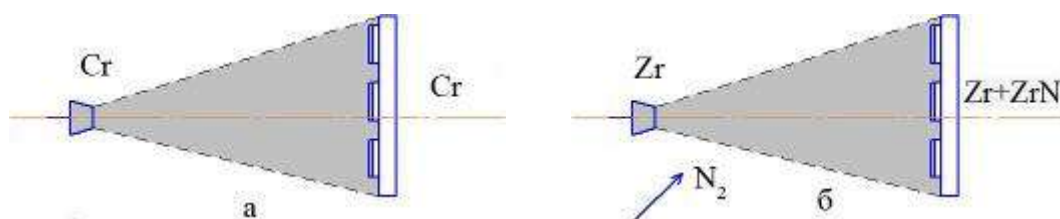


Рисунок 2. Схема нанесения покрытий во втором случае.

Оптимальные технологические режимы предварительной очистки и нанесения покрытия на образцы из нержавеющей стали на плазменной установке «Юнион». Эти режимы и параметры напыления представлены в таблице.

Исследование коррозионной стойкости данных образцов будет проводиться на установке анодно-поляризационного инициирования дефектов (ПККП). Также, благодаря прибору контроля качества покрытия будут проводиться исследования по моделированию реальных условий в которых бу-

дуг эксплуатироваться данные протезы с целью прогнозирования их надежности и долговечности.

Таблица 1

Технологические режимы нанесения покрытия на образцы из нержавеющей стали на плазменной установке «Юнион»

Газовая очистка с использованием модуля «Поток»							
Остаточное давление, Па	Давление Ar, Па	Ток Накала, А	Ток разряда, А	Напряжение разряда, В	Ток электромагнита, А	Температура, °С	Время, мин
	1*10 <sup>-2</sup>	23	1,2	400	3,0		10-15
Режимы ионной бомбардировки (ионная очистка)							
Остаточное давление, Па	Ток дуги, А	Ионный ток, А	Ток фокусирующей катушки, А	Ток стабилизирующей катушки, А	Напряжение подложки, В	Температура, °С	Время, мин
1*10 <sup>-3</sup>	90	1,5	0,4	3,0	1000	500	5
Параметры при конденсации покрытия							
Давление газа (N <sub>2</sub> ), Па	Ток дуги, А	Ионный ток, А	Ток фокусирующей катушки, А	Ток стабилизирующей катушки, А	Напряжение подложки, В	Температура, °С	Время, мин
5*10 <sup>-1</sup>	90	0,5	0,3	3,0	120	450	30

## НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФИЛЬТРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ТОНКОЙ ОЧИСТКИ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЕЙ

*Кучерова А.Е., Герасимова Ю.А., Яцишина О.Ю., Бураков А.Е.  
Тамбовский государственный технический университет, Тамбов*

Одна из важнейших задач современной ликеро-водочной отрасли – повышение качества алкогольной продукции, подразумевающее не только соблюдение обязательных технологических норм производства, но и улучшение вторичных показателей водно-спиртовых смесей (ВСС), таких как жесткость, щелочность, окисляемость, прозрачность, органолептическая оценка.

Все чаще в образцах алкогольной продукции обнаруживаются примеси этилового спирта низкой степени очистки и спиртов непищевого назначения (гидролизный и синтетический), которые считаются высокотоксичными, что в итоге приводит к ужасающим последствиям (только по России количество отравлений некачественной водкой составляет около 40 000 в год).

В регламенте стандартного технологического процесса получения ВСС высокое качество конечного продукта обеспечивают комплексные системы очистки, состоящие из угольных фильтров и песчаных колонн. В данной работе рассмотрена возможность повышения качества ВСС путем использования углеродного наноматериала (рис. 1).

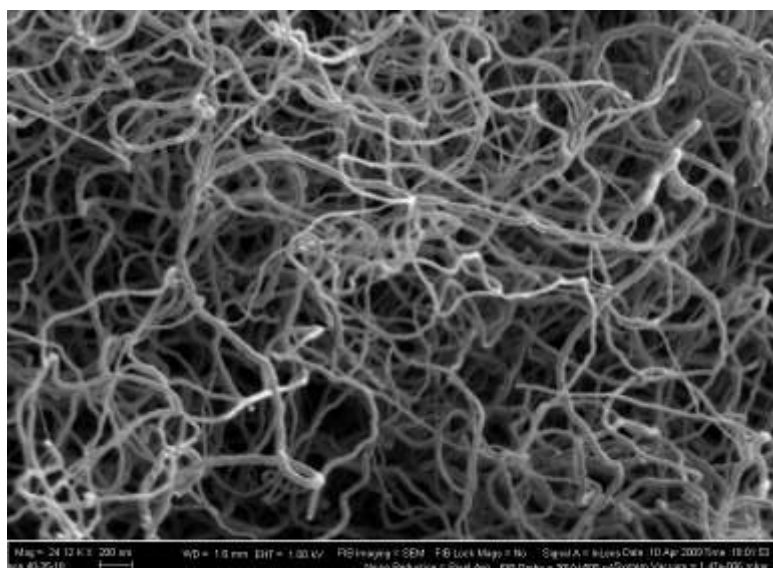


Рисунок 1. Структура УНМ

Авторами разработаны новые фильтрующие материалы, наномодифицированные углеродными нанотрубками (УНТ), на основе высокотемпературных подложек-носителей (керамические гранулы, керамическое волокно, кремнеземное волокно) (рис. 2).

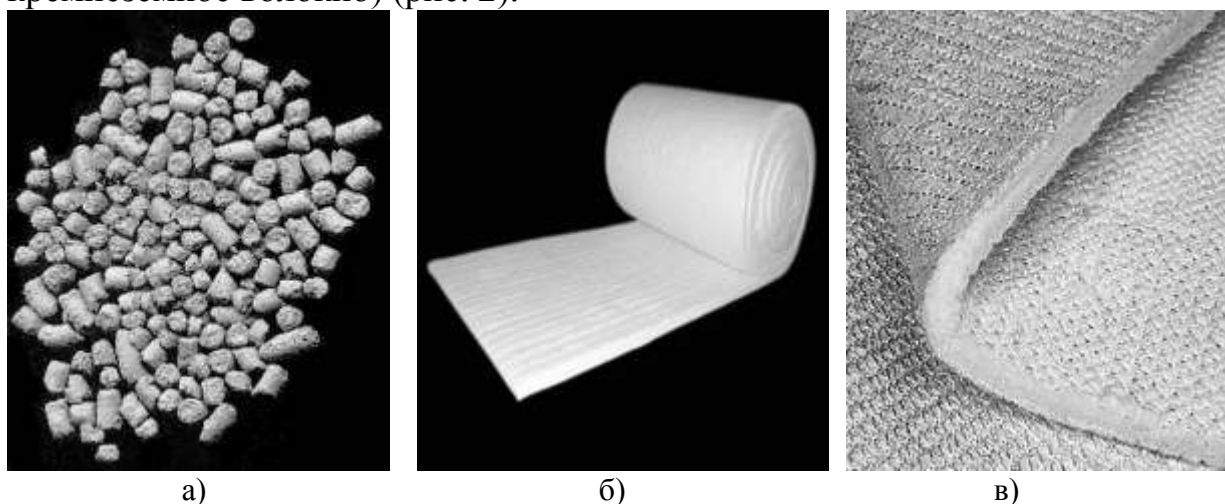


Рисунок 2. Высокотемпературные подложки-носители (а – керамические гранулы, б – керамическое волокно, в – кремнеземное волокно)

Получение подобных фильтрующих комплексов осуществлялось путем импрегнирования жидких прекурсоров катализатора синтеза УНТ в структуру материалов-носителей. Один из возможных вариантов получения каталитических систем синтеза УНТ – золь-гель-технология. Согласно ей смешиваются нитраты металлов, лимонная кислота, этиленгликоль и дистиллированная вода. Полученную смесь выдерживают при температуре 50-100 °С и этой смесью пропитывают пористую подложку-носитель. Затем импрегнированный образец отжигают при температуре 500-550 °С. Отожженный образец помещают в реактор синтеза УНТ периодического принципа действия. Температура синтеза составляет 550-680 °С, а процесс пиролиза длится в течение 1 часа.

Структура полученных образцов показана на рисунке 3.

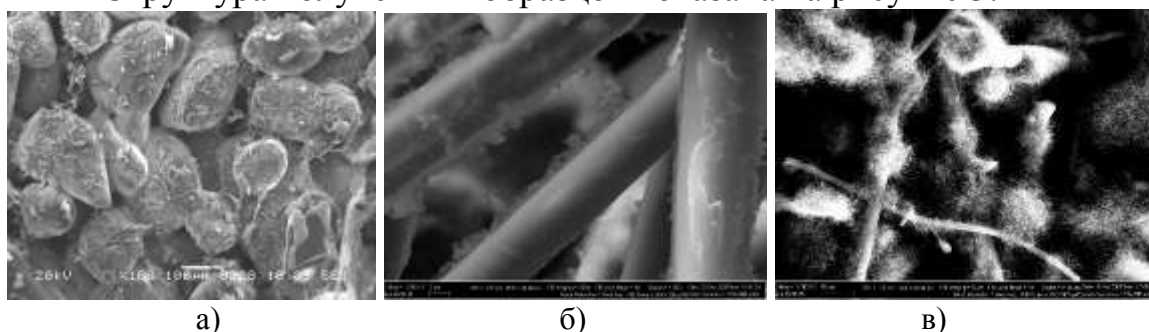


Рисунок 3. Структуры фильтровальных материалов, модифицированных УНТ (а – керамические гранулы, б – кремнеземное волокно, в – керамическое волокно)

Опытные партии образцов наномодифицированных материалов были продиагностированы в лаборатории Всероссийского научно-исследовательского института пищевой биотехнологии (ВНИИПБТ).

Водно-спиртовую жидкость перемешивали с добавкой расчетного количества исследуемого материала (0,5 и 1,0 кг/тыс. дал) в течение 1 часа, затем оставляли в контакте еще на 1 час и фильтровали через бумажные фильтры, предварительно прокипяченные в 40%-ной сортировке.

Результаты физико-химического и микроэлементного анализа водно-спиртовой жидкости после обработки адсорбирующим волокном представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты физико-химического, микроэлементного анализа водно-спиртовой жидкости после обработки адсорбирующим волокном

Определяемый показатель	Исходная сортировка	Сортировка после наномодифицированного материала
Жесткость, ° Ж	0,04	0,25-1,0
Щелочность (НСI)	0,1	0,3-0,55
Водородный показатель, рН	6,2	7,2-8,2
Прозрачность, Т	95	96-100
Окисляемость по Лангу, мин.	10,5	11,4-15,2

Так как увеличение значений показателей ВСЖ, приведенных в таблице, значительно улучшает качество конечного продукта, проведенные исследования доказывают целесообразность использования наномодифицированных фильтрующих материалов для улучшения качественных показателей водно-спиртовых смесей.

# РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ПО МЕТОДУ БРЭГГА-БРЕНТАНО МИКРО- И НАНОСТРУКТУР В ТВЕРДЫХ СЛОИСТЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ СПИРТОВ-ТЕЛОМЕРОВ И МОНТМОРИЛЛОНИТА

*Кудашев С.В., Барковская О.А.*

*Волгоградский государственный технический университет*

Модификация полимеров с целью получения материалов с новыми или улучшенными свойствами привлекает постоянный интерес исследователей, поскольку исходные материалы часто не обладают комплексом свойств и характеристик, необходимых для того или иного их практического применения. Перспективным направлением модификации полимеров является использование микро- и наномодификаторов [1].

В связи с чем, модификация полифторированными спиртами-теломерами типа  $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$  со степенью теломеризации  $n = 2\div 5$  (ПФС) высокодисперсного слоистого алюмосиликата  $\text{Na}^+$ -монтмориллонита (ММТ), способного в определенных условиях расслаиваться на отдельные пластины толщиной порядка 1 нм и диаметром 20-250 нм, с целью последующего его использования в качестве «носителя» полифторированных групп – вызывает несомненный интерес [1, 2].

Результаты рентгеновской дифрактометрии показали, что рефлекс в области углов  $2\theta = 7,61^\circ$ , характеризующий степень упорядоченности в базальном пространстве между кремнекислородными слоями в исходном образце ММТ, после его обработки ПФС сместился в область меньших углов Брэгга. Установлено, что с увеличением длины перфторалкильной цепочки интеркаляционная способность ПФС снижается в 2,5 раза, что видно из сопоставления максимальных значений межслоевых расстояний в композитах ММТ-ПФС2 и ММТ-ПФС5 соответственно, что связано со стерическими затруднениями для миграции ПФС в глубинные слои и дополнительной способностью к органофилизации ММТ за счет формирующейся сетки водородных связей между атомами фтора ПФС и атомами водорода групп  $\sim\text{Si}(\text{Al})\text{-OH}$ , которыми изобилует поверхность слоистого алюмосиликата.

Разработанные фторсодержащие наноконпозиты могут быть использованы в качестве антифрикционных материалов, приводя к стабилизации процесса трения уже при малом расходе смазки ( $10^{-2}$  % масс.).

## Список литературы

1. Gonsalves K.E., Chen X. // Inorganic nanostructured materials. Nanostructured materials, 1996, V.5, P. 3256-3262.
2. Alexandre M., Dubois Ph. // Polymer layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Mater. Sci. and Eng., 2000, V.28, P. 1-63.

# ФОРМИРОВАНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЕМ, МЕТОДОМ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ\*

*Марьева Е.А., аспирант, Светличная Л.А., Королев А.Н.*

*Технологический институт Южного федерального университета в г. Таганроге, [ekaterina\\_maryeva@mail.ru](mailto:ekaterina_maryeva@mail.ru)*

Одним из центральных направлений развития современной энергетики и электроники является создание дешевых и доступных для широкого круга потребителей альтернативных источников энергии. Разработка эффективных солнечных элементов, сенсibilизированных красителями (СЭСК), может стать простым и достаточно дешевым решением этих задач.

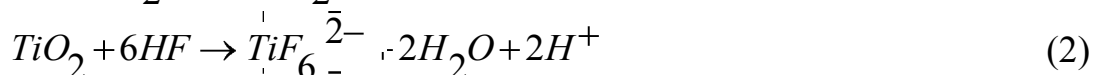
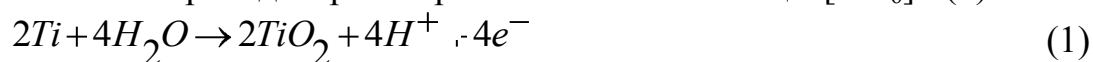
СЭСК – гибридные фотопреобразователи, содержащие наноструктурированный диоксид титана ( $TiO_2$ ), органический краситель и электролит. Такие солнечные элементы носят название ячеек Гретцеля (Gratzel).

Благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам диоксид титана привлекает широкий интерес во всем мире. Наноразмерный  $TiO_2$  используется как основа для биохимических и химических сенсоров, СЭСК, в реакциях разложения воды для генерации водорода, как катализатор для очистки воды и воздуха и защиты поверхности от загрязнений.

В качестве материала для СЭСК обычно используют наночастицы  $TiO_2$ , реже нанотрубки. Наноструктурный диоксид титана получают различными методами: золь-гель технология, гидротермальный синтез, осаждение в пористых материалах, электрохимическое окисление.

Одним из наиболее перспективных методов получения наноразмерного диоксида титана для СЭСК является метод анодного окисления титановой фольги или напыленного на ИТО-стекло или другие подложки Ti во фторидном электролите. Электрохимическое анодирование – доступный и экономичный способ выращивания высокоупорядоченных массивов нанотрубок диоксида титана, ориентированных перпендикулярно подложке. Основными преимуществами данного метода является возможность получения высокой удельной площади поверхности полупроводникового материала, а также возможность контроля и варьирования условий процесса. Возможность подбора условий окисления и электролита позволяет управлять геометрическими параметрами (диаметр пор, длина трубок, толщины стенок) нанотрубок в широком диапазоне.

Образование пористой структуры диоксида титана обусловлено протеканием двух конкурирующих процессов: электрохимическое окисление титана с образованием оксида (1) и растворение оксида в электролите за счет образования и перехода в раствор комплексной частицы  $[TiF_6]^{2-}$  (2).



Рост пористой пленки  $TiO_2$  происходит при условии более высокой скорости протекания реакции образования оксида по сравнению со скоростью реакции растворения оксида в электролите. Рост пленки диоксида титана происходит только в кислой среде, однако, наиболее целесообразно использование в качестве электролита нейтральных растворов, содержащих  $NH_4F$  вместо  $HF$ . В данном случае низкое значение pH в донной части пор обеспечивается протеканием реакции (2). Получение нанотрубок необходимой длины и, соответственно, толщины полупроводникового материала для СЭСК, регулируется путем введения в электролит полярных органических растворителей различного состава. Это позволяет значительно увеличить максимально возможную длину трубок.

На рис. 1 представлена зависимость тока от времени проведения процесса электрохимического окисления во фторидном электролите при постоянном напряжении 60В. Время проведения процесса окисления 180 мин при температуре 22 °С.

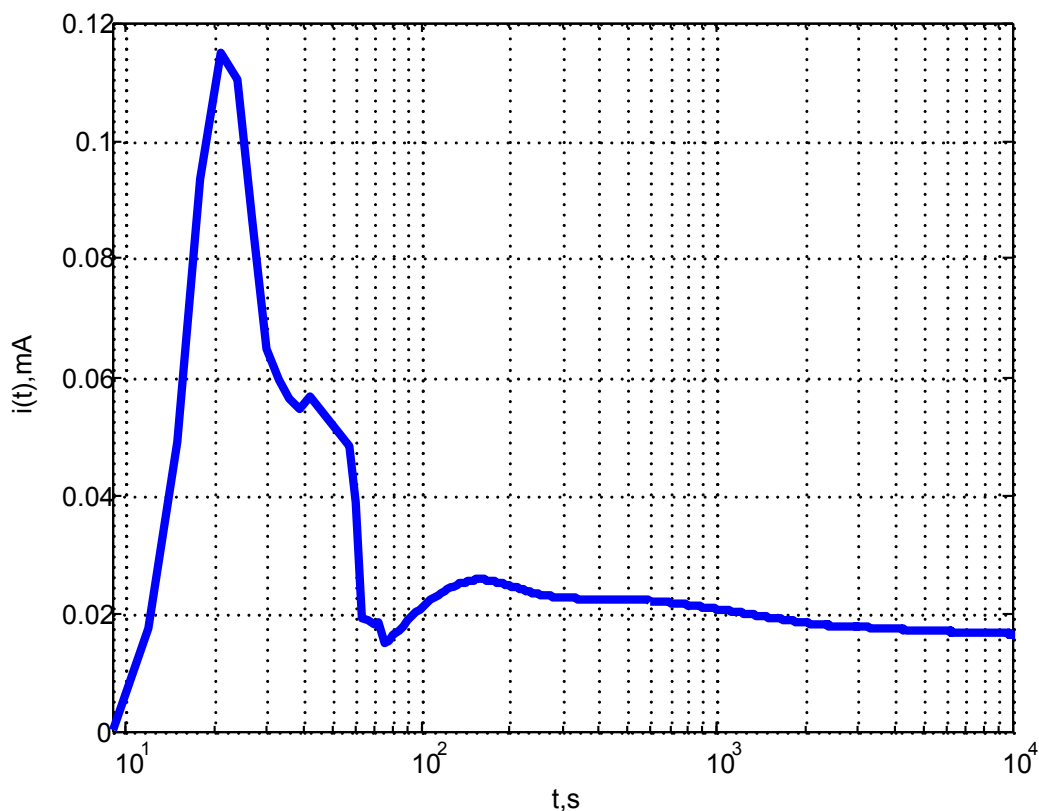


Рисунок 1. Зависимость тока, протекающего через ячейку при проведении процесса анодного окисления Ti при постоянном напряжении 60В

Для окисления использовали Ti фольгу (толщиной 0,25 мм) и напыленные пленки (толщиной до 1 мкм) и чистотой 99,97%. Электрохимическое окисление проводили в электролите, для приготовления которого взяли 98% фторид аммония ( $NH_4F$ ), 99,8% этиленгликоль и деионизованную воду. В электрохимической ячейке противоэлектродом являлся графитовый электрод, находящийся на расстоянии 2 см от титанового анода. Металл очищали



в изопропиловом спирте и этаноле, после чего ополаскивали деионизованной водой и сушили на воздухе.

Начальный рост тока (рис. 1) объясняется травлением пленки  $TiO_2$ , на поверхности  $Ti$ , образовавшейся на воздухе. Далее начинается процесс образования диоксида титана из материала металла, и с ростом толщины оксидной пленки ток падает. Через некоторое время начинается процесс порообразования за счет протекания реакции (2).

После завершения процесса окисления образцы имеют светло-серую окраску. Окисленную титановую фольгу и подложки с образовавшимся диоксидом промывали деионизованной водой и сушили на воздухе. Высушенные образцы подвергли отжигу при температуре  $500^\circ C$ .

Предполагается дальнейшее изучение физико-химических параметров полученных образцов пленок  $TiO_2$  и формирование на их основе СЭСК.

*\*Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», государственный контракт № 02.740.11.0122.*

## **ВЛИЯНИЕ ФОРМ НАНОМОДИФИКАТОРА НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

***Панина Т.И., магистрант, Толчков Ю.Н., аспирант, Михалева З.А.  
Тамбовский государственный технический университет, Тамбов  
[tanchora68@yandex.ru](mailto:tanchora68@yandex.ru)***

Сегодня в строительной промышленности актуальной задачей является разработка и применение углеродных наноструктур, обладающих высокой поверхностной энергией и мощным дисперсионным взаимодействием. Это открывает новые возможности для создания наноструктурированных строительных композитов с улучшенными функциональными характеристиками [1].

Ранее проведенные исследования показали перспективность применения в качестве модифицирующих добавок для бетонов углеродных наночастиц. Вводимые в бетонную смесь тонкодисперсные добавки за счет изменения энергии взаимодействия на межфазных границах существенно модифицируют структуру цементного камня и его контактные зоны с наполнителем [2].

Разработанные модифицирующие добавки на основе гелеобразных дисперсий углеродного наноматериала марки «Таунит» и в виде таблеток предоставляют новые возможности для создания наноструктурированных композитов с улучшенными функциональными характеристиками для до-

рожных и аэродромных покрытий, гидротехнических сооружений и в производстве строительных материалов.

Модифицирующая добавка на основе гелеобразной дисперсии углеродных наноматериалов представляет собой гель черного цвета, с равномерно распределенным в нем УНМ марки «Таунит». Добавка в виде таблетки, как и гель, вводятся в бетон с водой затворения. При растворении модификаторов в воде затворения получаем практически прозрачный, черный, устойчивый раствор без видимых агрегатов, который вводится в бетон.

Проведены исследования по влиянию форм наномодификатора на прочностные характеристики мелкозернистого бетона. Образцы бетона хранились в естественных условиях. Результаты испытаний образцов наномодифицированного бетона представлены на рис. 1-4.

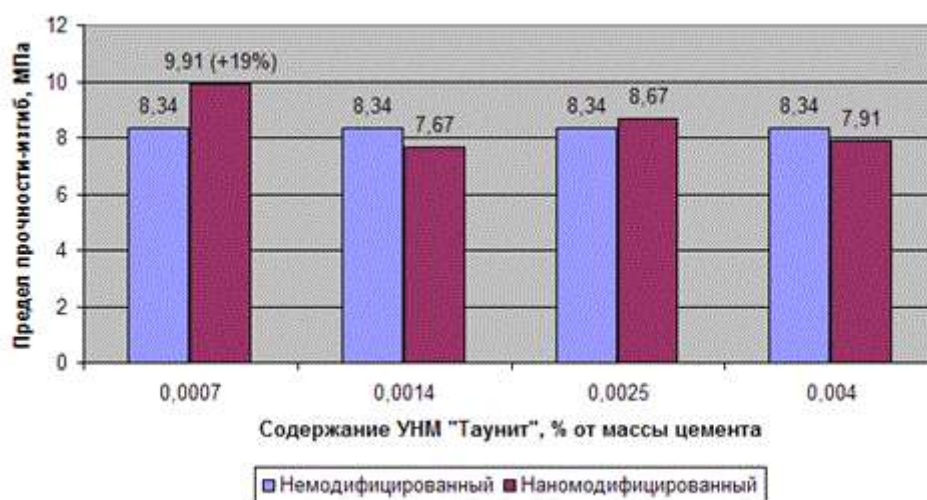


Рисунок 1. Влияние содержания наномодифицирующей добавки на основе гелеобразных дисперсий УНМ «Таунит» на прочностные характеристики мелкозернистого бетона (прочность на изгиб)

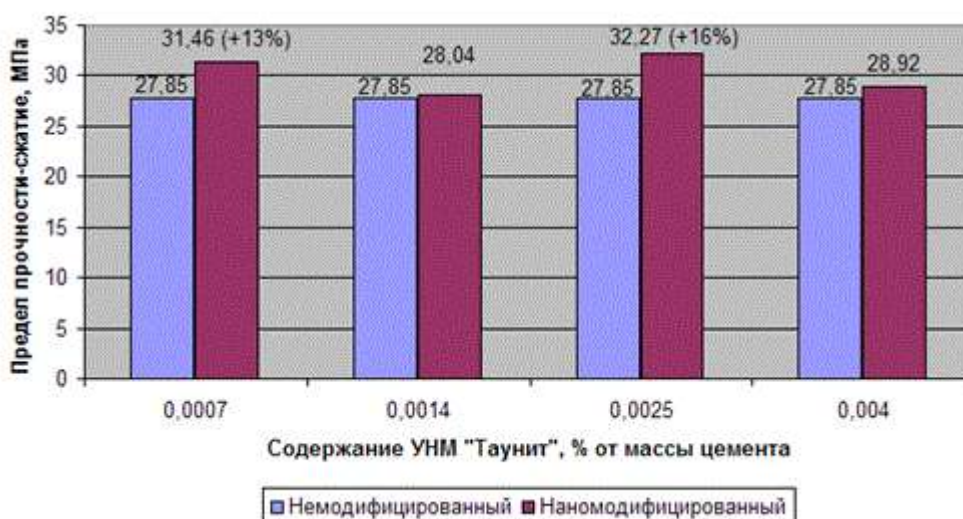


Рисунок 2. Влияние содержания наномодифицирующей добавки на основе гелеобразных дисперсий УНМ «Таунит» на прочностные характеристики мелкозернистого бетона (прочность на сжатие)

Анализ экспериментальных данных (рис. 1, 2) показывает, что наибольший прирост прочность наблюдается при содержании УНМ

«Таунит» 0,0007% от массы цемента и составляет на изгиб 20%, а на сжатие - 13%.

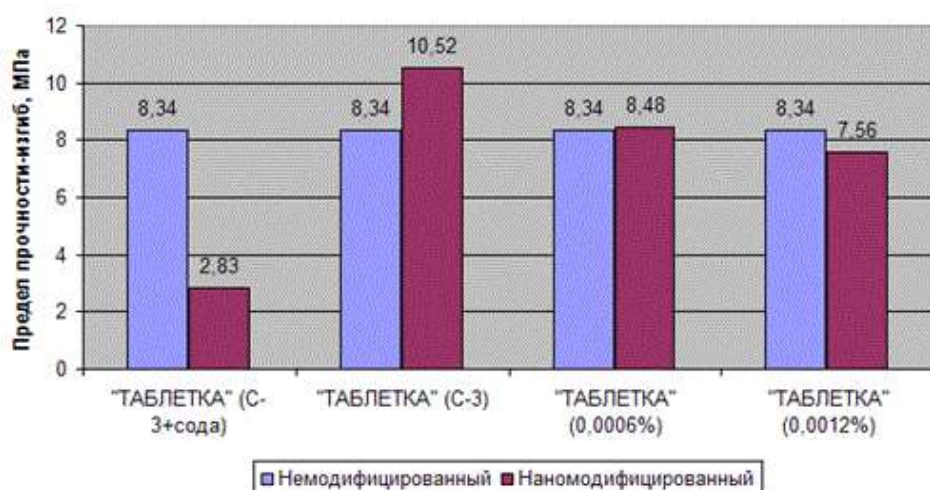


Рисунок 3. Влияние состава таблетированной формы на прочностные характеристики мелкозернистого бетона (прочность на изгиб)

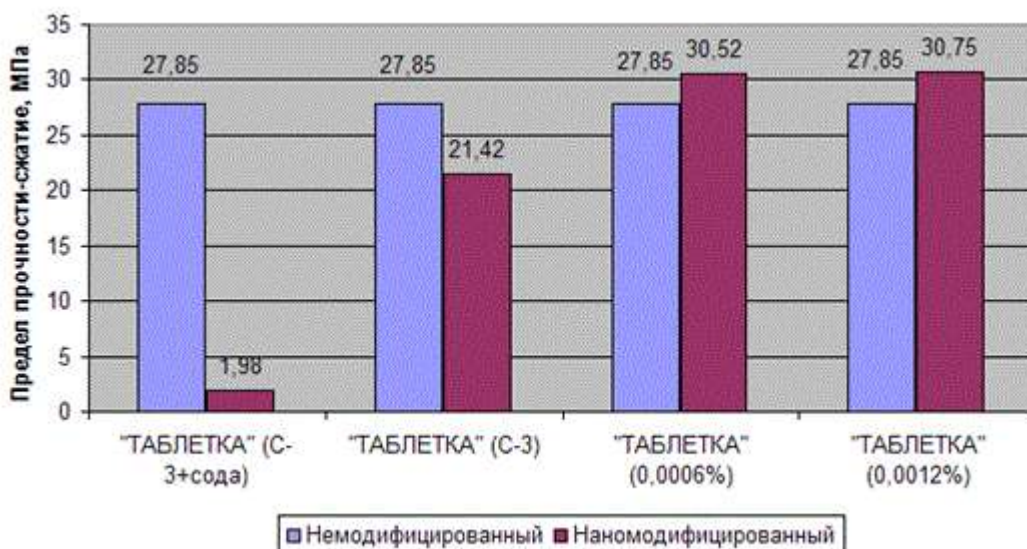


Рисунок 4. Влияние состава таблетированной формы на прочностные характеристики мелкозернистого бетона (прочность на сжатие)

Результаты экспериментальных исследований, представленные на рис.3,4 показывают, что наибольший прирост прочности дает таблетированная форма наномодификатора с концентрацией УНМ «Таунит» 0,0006%.

В результате сравнения экспериментальных данных установлено, что использование добавки в мелкозернистый бетон на основе гелеобразных дисперсий УНМ «Таунит» дает больший прирост прочности, чем на основе состава таблетированной формы наномодификатора.

Эффективность применения наномодифицированной добавки заключается не только в повышении прочности бетона, но и в существенном сокращении расхода цемента при сохранении заданных физико-механических характеристик бетона, при этом себестоимость значительно снижается.

#### Список литературы

1. Ковалева, А.Ю. Добавки для бетонов/ А.Ю. Ковалева, Ж.В. Беляева, И.У. Аубакирова, В.Д. Староверов// ВесьБетон. – 2008. – № 10. – С. 45-48.

2. Пономарев, А.Н. Нанобетон: концепция и проблемы. Синергизм наноструктурирования цементных вяжущих и армирующей фибры/ А.Н. Пономарев// Строительные материалы. – 2007. – № 6. – С. 115-121.

## ПОЛУЧЕНИЕ СМЕСИ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

*Е.Ю. Острожкова, А.В. Рухов, А.Б. Килимник*

*Тамбовский государственный технический университет, [nikif83@mail.ru](mailto:nikif83@mail.ru)*

В настоящее время большой интерес представляет разработка технологии производства ультрамикродисперсных порошков оксидов металлов триады железа. Существующие методы синтеза порошков данных оксидов характеризуются невысокой производительностью, применением различных токсичных химических реагентов и отличаются большим количеством выбросов в атмосферу поллютантов, создающих экологические проблемы при промышленной реализации [1-2]. Решение технологических и экологических проблем возможно путём замены традиционных химических технологий на электрохимическую.

Электрохимическое получение порошков оксидов никеля и железа осуществлялось в щелочном электролите при наложении переменного синусоидального тока на стальные или никелевые электроды.

Скорость образования ультрамикродисперсных порошка оксида никеля и железа зависит от многих параметров: концентрация и температура гидроксида натрия, плотность и частота переменного синусоидального тока. Варьированием вышеперечисленными параметрами установлено, что максимальная скорость получения порошка оксида никеля наблюдается в 17 М растворе гидроксида натрия, при плотности переменного синусоидально тока  $2,5 \text{ А/см}^2$ , частоте тока 20 Гц и температуре  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Этим же режимам соответствует и максимальная скорость получения порошка оксида железа.

Порошки оксида никеля полученные при частоте тока 20 Гц, представляют собой агломераты одиночных частиц с размерами приведенными к сферическому от 40 до 100 нм

По данным электронной микроскопии полученные порошки полидисперсны, частицы имеют плоскую структуру с «рваными» краями. Значения удельной поверхности и кажущийся объем микро- и мезопор порошков, полученных при максимальных по выходу продукта режимах (17 М NaOH,  $f = 20 \text{ Гц}$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ), измеренные многоточечным методом БЭТ, равны соответственно  $90 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0,053 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Рентгенофазовый анализ, порошков оксид никеля, высушенных при температуре  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  показал, что порошок оксида никеля рентгеноаморфный

(рис. 1). Результаты РФА анализа позволяют констатировать, что при 300 °С наблюдается начало кристаллизации рентгеноаморфных образцов. На рентгенограммах обнаружены рефлексы соответствующие межплоскостным расстояниям 0,242; 0,207; 0,1474; 0,1259 нм по совокупности которых прокаленные образцы можно идентифицировать как оксид никеля (II). При повышении температуры обработки до 600 °С частицы приобретают более правильные формы, происходит кристаллизация порошков. Из микроснимков хорошо прослеживается зависимость размеров частиц порошка от температуры прокаливания (рис. 2)

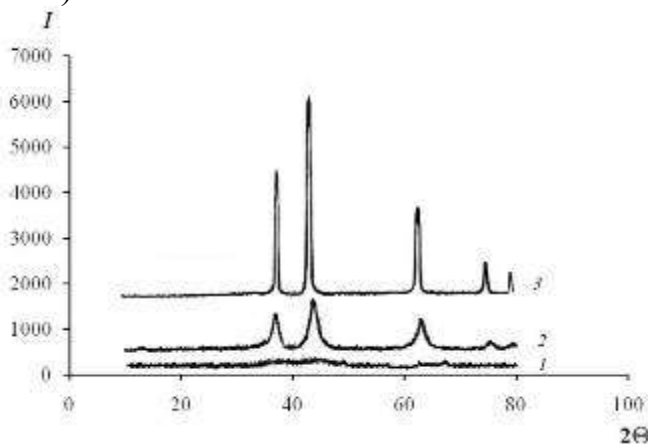


Рисунок 1. Рентгенограммы порошка оксида никеля, полученного при частоте переменного синусоидального тока 20 Гц,  $T = 70$  °С,  $i = 2,5$  А/см<sup>2</sup> и прокаленного при температуре, °С: 1 - 100, 2 - 300, 3 - 600

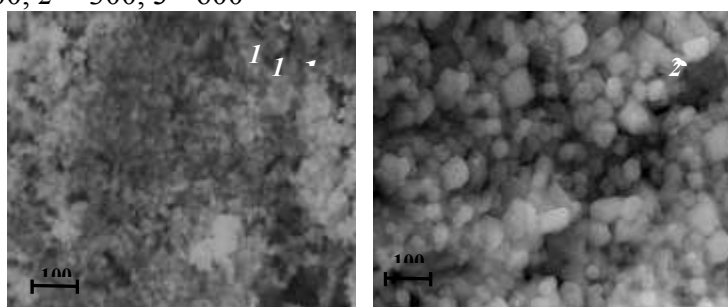


Рисунок 2. Микрофотографии порошка оксида никеля полученного при частоте переменного синусоидального тока 20 Гц,  $T = 70$  °С,  $i = 2,5$  А/см<sup>2</sup> и прокаленного при температуре, °С: 1 - 300, 2 - 600

Применение в электролизёре комбинации электродов из различных материалов приводит к резкому увеличению скорости их разрушения, особенно, стального электрода (рис. 3, 4). Кроме того, изменение режимов электролиза (соотношение площади электродов, плотность тока) позволили получать катализаторы с различным и заранее заданным содержанием оксидов никеля и железа.

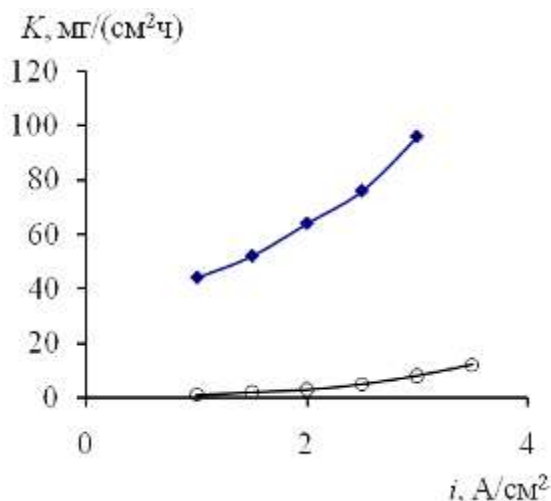


Рисунок 3. Зависимость скорости разрушения стального электрода в 17 М растворе NaOH от плотности тока при температуре 70 °С:

1 – стальные электроды;  
2 – никелевый и стальной электроды

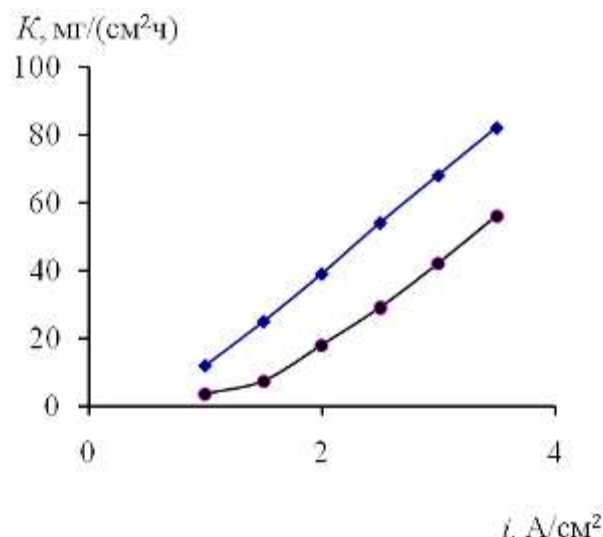


Рисунок 4. Зависимость скорости разрушения никелевого электрода в 17 М растворе NaOH от плотности тока при температуре 70 °С:

1 – никелевые электроды;  
2 – никелевый и стальной электроды

Таким образом, нами установлено, что использование электродов изготовленных из различных материалов (никеля и стали), позволяет значительно ускорить процесс синтеза смеси порошков.

#### Список литературы

1. Ermakova, M.A. Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon. Part I. Nickel catalysts / M.A. Ermakova, D.Yu. Ermakov, G.G. Kuvshinov // Applied Catalysis. –2000. – № 201. – P. 61
2. Ermakova, M.A. Ni/SiO<sub>2</sub> and Fe/SiO<sub>2</sub> catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition / M.A. Ermakova, D.Yu. Ermakov // Catal. Today. – 2002. – № 77. – P. 225.

## МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИКАРБОНАТА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕДЬ/УГЛЕРОДНОГО НАНОКОМПОЗИТА

*Першин Ю.В.<sup>1</sup> аспирант, Кодолов В.И.<sup>1,2,3</sup>,*

<sup>1.</sup> *ФГБОУ ВПО «Ижевский государственный технический университет»*

<sup>2.</sup> *ОАО «Ижевский электромеханический завод – КУПОЛ»*

<sup>3.</sup> *НОЦ химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН*

В последнее время материалы на основе поликарбоната модифицируют, чтобы улучшить их теплофизические и оптические характеристики и придать новые свойства для использования в специальных целях. Введение в материалы наноструктур способствует процессам самоорганизации в них. Протекание этих процессов зависит от поверхностной энергии наноструктур,

которая связана, в свою очередь, с энергией взаимодействия их с окружением.

В качестве модифицированного поликарбоната использовалась марка поликарбоната «Актуаль».

Тонкодисперсные суспензии медь/углеродного нанокompозита готовили при совмещении 1,0; 0,1; 0,01; 0,001% нанокompозита в растворе поликарбоната в 1,2 дихлорэтано. Суспензии подвергались ультразвуковой обработке.

В ходе исследования проводили изучение тонкодисперсной суспензии нанокompозита в растворе поликарбоната в 1,2 дихлорэтано, сравнительное изучение пленок поликарбоната, модифицированных с использованием разных концентраций нанокompозита, с помощью оптической спектроскопии, микроскопии, ИК спектроскопии и теплофизических методов исследования.

Оптическая плотность тонкодисперсной суспензии Cu/C нанокompозита (0,001%) на основе раствора поликарбоната в 1,2 дихлорэтано увеличена в области 640 – 690 нм (примерно в три раза).

Сопоставление кривых оптической плотности суспензии при содержании в ней 0,001% нанокompозита и оптической плотности образца поликарбоната, модифицированного 0,01% нанокompозита, свидетельствует о близости характера кривых. В связи с этим вполне вероятно корреляция оптических свойств суспензий нанокompозитов и пленочных материалов, модифицированных теми же нанокompозитами.

Исследование кривых оптической плотности образцов показали, что при концентрации наноструктур в количестве 1% от массы поликарбоната идет поглощение видимого спектра света почти на 4,2% больше по сравнению с контрольным образцом. При концентрации 0,1% нанокompозита поглощение снижается на 0,7%, при концентрации 0,01% поглощение уменьшается в области 540-600нм на 2,3%, а в области 640-960нм на 0,5%.

При микроскопическом исследовании образцов (увеличение 20мкм) видно, что в поликарбонате, модифицированном 0,01% Cu/C нанокompозитом, формируются объемные структуры правильной формы, окруженными мицеллами. При введении 0,1% нанокompозита отмечено образование структур линейного характера, искаженных в пространстве и окруженных мицеллами. При концентрации 1% Cu/C нанокompозита в поликарбонате не обнаружено образования крупных агрегатов.

По-видимому, снижение концентрации нанокompозита в поликарбонате может привести к образованию самоорганизующихся структур более крупного размера. В работе [3] высказана гипотеза о передаче колебаний нанокompозитов на молекулы полимерной композиции, интенсивность полос в ИК спектрах которых резко возрастает при введении даже сверх малых количеств нанокompозитов. Эта гипотеза в нашем случае проверена на модифицированных и немодифицированных образцах пленок поликарбоната.

На рис. 1 представлены ИК-спектры поликарбоната и поликарбоната, модифицированного 0,001% Cu/C нанокompозита.

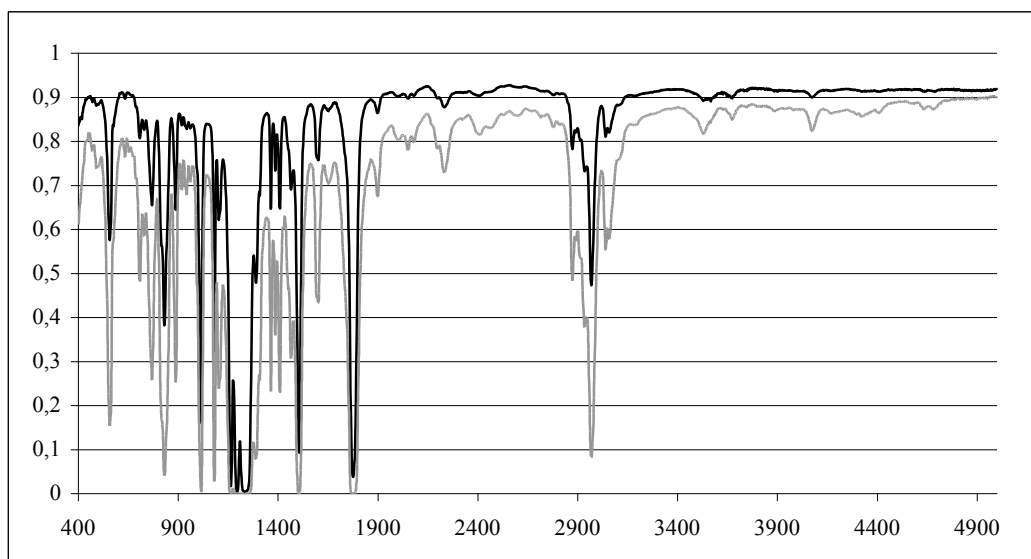


Рисунок 1. ИК-спектры контрольного образца (верхняя) и модифицируемого поликарбоната Cu/C наноконкомпозитами в концентрации 0,001% (нижняя).

Как видно по данным ИК-спектров идет увеличение интенсивности почти по все областям, что свидетельствует о влиянии колебаний Cu/C наноконкомпозита на всю систему, наиболее яркие изменения интенсивности полос наблюдаются при  $557\text{ см}^{-1}$ , в области  $760\text{-}930\text{ см}^{-1}$ , при  $1400\text{ см}^{-1}$ ,  $1600\text{ см}^{-1}$ ,  $2970\text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, самоорганизация поликарбоната под влиянием Cu/C наноконкомпозита происходит с участием определенных связей, для которых интенсивность полос поглощения возрастает. При этом возможно формирование новых фаз, что обычно приводит к росту теплоемкости. Вместе с тем возможно уменьшение теплопроводности за счет формирования дефектных областей между образовавшимися агрегатами. В таблице приведены результаты изучения теплофизических характеристик.

Таблица 1.

Теплофизические характеристики поликарбоната и его модифицированных аналогов

Параметры	Содержание наноконкомпозита в поликарбонате, %			
	0%, контр.	1%	0,1%	0,01%
$m \cdot 10^{-3}$ , кг	1,9	1,955	1,982	1,913
$h \cdot 10^{-3}$ , м	9,285	9,563	9,76	9,432
Суд, Дж/кг К	1440	1028	1400	1510
$\lambda$	0,517	0,503	0,487	0,448

Показано, что с уменьшением концентрации наноструктур в материале наблюдается рост теплоемкости, что подтверждает результаты предыдущих исследований. Понижение теплопроводности с уменьшением концентрации наноструктур, по-видимому, вызвано дефектностью материала.



При введении Cu/C нанокompозитов в модифицируемый материал, наноструктуру можно расценивать как генератор возбуждения молекул композиции, который приводит к волновому процессу в материале.

Установлено, что модификация поликарбоната металл углеродсодержащими нанокompозитами приводит к изменению структуры поликарбоната, что сказывается на его оптических и теплофизических свойствах.

#### Список литературы

1. В.И. Кодолов, Н.В. Хохряков. Химическая физика процессов формирования и превращений наноструктур и наносистем. – В двух томах. – Ижевск: Изд. ИжГСХА. – 2009. Т. 1. 360с. Т. 2. 416с.

2. В.И. Кодолов, Н.В. Хохряков, В.В. Тринеева, И.И. Благодатских. Активность наноструктур и проявление ее в нанореакторах полимерных матриц и активных средах // Химическая физика и мезоскопия, 2008. т.10. № 4. с. 448–460.

3. N.V. Khokhriakov, V.I. Kodolov. Influence of hydroxyfullerene on the structure of water.// Int.J.Quantum Chemistry, 2011. V. 111. Iss.11. pp.2620–2624.

## МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ

*Чашкин М.А.<sup>1,2</sup>, аспирант, Васильченко Ю.М.<sup>1,2,3</sup>, Кодолов В.И.<sup>1,2,3</sup>,  
Тринеева В.В.<sup>1,2,3,4</sup>, Захаров А.И.<sup>2</sup>, Ковязина О.А.<sup>2</sup>*

<sup>1.</sup> *ФГБОУ ВПО «Ижевский государственный технический университет»*

<sup>2.</sup> *ОАО «Ижевский электромеханический завод – КУПОЛ»*

<sup>3.</sup> *НОЦ химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН*

<sup>4.</sup> *Институт прикладной химии УрО РАН*

Металл/углеродные нанокompозиты, производимые на предприятии ОАО «Ижевский электромеханический завод – КУПОЛ», применяют для модификации полимерных материалов. Опыт работы по модификации полимерных материалов показал целесообразность применения металл/углеродных нанокompозитов при модификации полимерных материалов, технология которых отработана на строго контролируемом сырье при соблюдении определенных технологических режимов.

В настоящее время проводятся работы по модификации разработанными нанокompозитами широкого круга полимерных веществ и материалов: компаундов, клеевых составов, связующих для стекло-, базальто- и углепластиков на основе эпоксидных смол, фенольно-каучуковых композиций, полиимидных и полиимидоамидных композиций, материалов на основе поликарбонатов, поливинилхлорида, а также материалов специального назначения, например, таких, как токопроводящие клеи и пасты, огнезащитные

вспучивающиеся клеи и покрытия. Ниже приведены примеры результатов некоторых разработок [1]:

Введение металл/углеродных наноструктур (0,005%) в виде тонкодисперсной суспензии в полиэтиленполиамине или смеси аминов в эпоксидные композиции позволяет повысить термостабильность составов на 75 – 100 градусов и тем самым, увеличить область применения ныне существующих изделий.

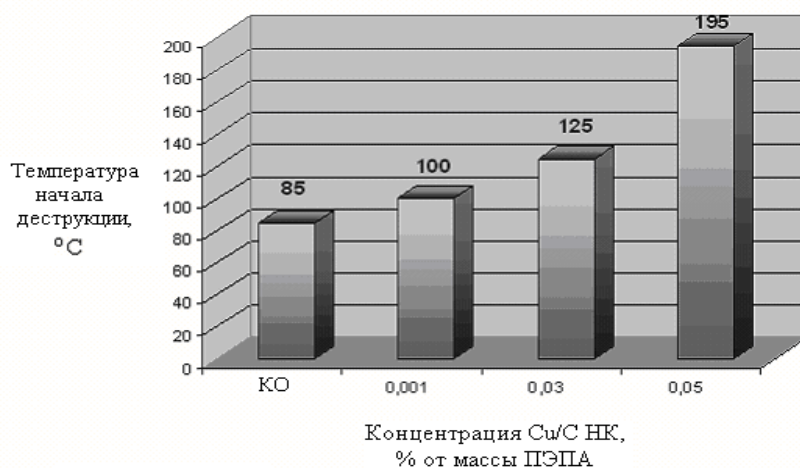


Рисунок 1. Зависимость начала температуры деструкции от содержания введенного медьсодержащего нанокompозита

Данная модификация способствует повышению адгезионных и когезионных характеристик клеев, лаков и связующих.

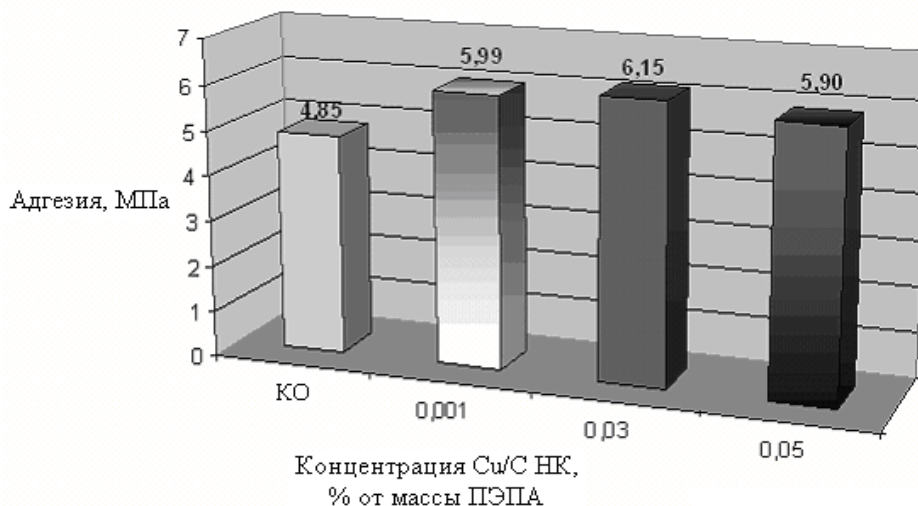


Рисунок 2. Зависимость адгезионной прочности эпоксидных композиций к металлу от содержания нанокompозита

Модификация медь/углеродными и никель/углеродными наноструктурами клея горячей вулканизации осуществлена с использованием тонкодисперсных суспензий, изготовленных на основе толуола. В результате испытаний образцов, произведенных по четырем схемам модификации, получено увеличение прочности при отрыве  $\sigma_{отр}$  до 50 % и при сдвиге  $\tau_{сдв}$  до 80 %,

концентрация введенного металл/углеродного нанокompозита составила 0,0001 – 0,0003% (рис. 3).

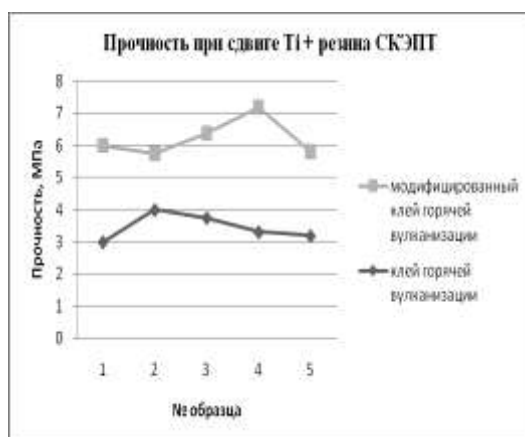


Рисунок 3. Результаты модификации клеевых соединений при введении 0,0001% медь/углеродного нанокompозита

Для модификации композиций на основе поликарбоната создана тонкодисперсная суспензия наноструктур в растворах поликарбоната в дихлорэтане. Введение 0,01% медь/углеродных наноструктур приводит к существенному снижению температуропроводности материала (в 1,5 раза). При этом выявлено формирование новых фаз, что обычно приводит к росту теплоемкости. Вместе с тем возможно уменьшение теплопроводности за счет образования дефектных областей между образовавшимися агрегатами.

Исследование кривых оптической плотности (рис.4) образцов показали, что при концентрации наноструктур в количестве 1% от массы поликарбоната идет поглощение видимого спектра света почти на 4,2% больше по сравнению с контрольным образцом. При концентрации 0,1% нанокompозита поглощение снижается на 0,7%, при концентрации 0,01% поглощение уменьшается в области 540-600нм на 2,3%, а в области 640-960нм на 0,5%.

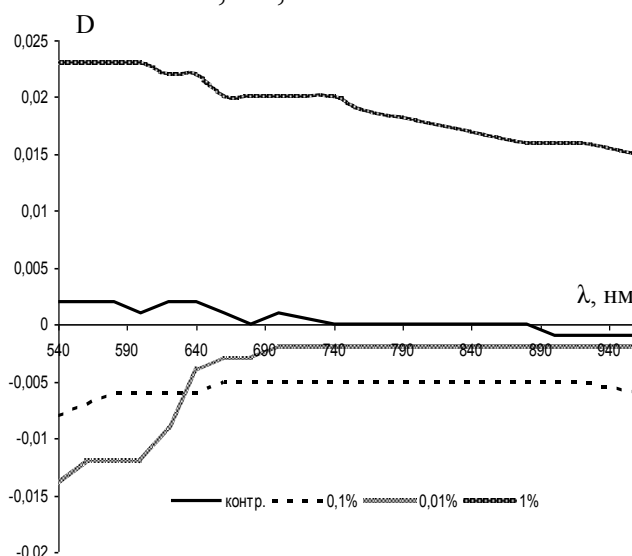


Рисунок 4. Кривые оптической плотности контрольного и модифицированных Cu/C нанокompозитами образцов.

При модификации поливинилхлоридной пленки (ПВХ) с помощью тонкодисперсной суспензии, содержащей железо/углеродный нанокompозит, отмечено увеличение кристаллической фазы в материале. Модифицированная ПВХ пленка, содержащая 0,0008% нанокompозита, на поверхности не накапливает электростатический заряд (Рис. 5).



Рисунок 5. Фотография конечного этапа получения поливинилхлоридной пленки, модифицированной Fe/C НК (0,0008%).

Полученный материал полностью соответствует требованиям, предъявляемым к ПВХ пленкам для натяжных потолков.

#### Список литературы

1. О.А. Ковязина, В.В. Тринеева, Л.Ф. Ахметшина, Ю.М. Васильченко и др. Опыт применения металл/углеродных нанокompозитов для модификации материалов.//Тез. докл. 7-я Межд. научно-практической конф. «Нанотехнологии-производству-2010». Фрязино, с. 53-54

## **КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛАТНОЙ И ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦ**

*Полётов Я.А.<sup>1</sup>, Кодолов В.И.<sup>1,2,3</sup>*

<sup>1</sup> *ФБГОУ ВПО «Ижевский государственный технический университет»*

<sup>2</sup> *ОАО «Ижевский электромеханический завод КУПОЛ»*

<sup>3</sup> *НОЦ Химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН*

Цель создания современного полимерного материала на основе акрилатной и эпоксидной матриц подразумевает решение нескольких практических задач. Первая задача состоит в стабилизации полученных нанокристаллов токопроводящих металлов с целью дальнейшего создания их суспензий в полиэтиленполиамине (ПЭПА). Измельчённые частицы металла стремятся к агрегации при испарении изобутиламина вследствие повышения температу-

ры при механохимической обработке. Нанокристаллы могут быть стабилизированы ацетилацетоном, препятствующим слипанию мелких частиц в более крупные. Вторая задача состоит в получении суспензии с высокой динамической вязкостью, которая обеспечивает удержание в объёме смеси нанокристаллов металлов достаточно длительное время. Наравне с этим, в контексте создания двухкомпонентных композиций, в которых один из компонентов является отвердителем, а другой – отверждаемым олигомером, необходимо обеспечить низкий показатель кинематической вязкости. Это позволит создавать достаточно низковязкие адгезионные составы, позволяющие сократить толщину клеевого слоя до приемлемого уровня.

Методика расчёта основывается на использовании полуэмпирического метода ZINDO/1, основанного на модифицированной версии метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (INDO). Суть методики состоит в оптимизации геометрических параметров молекулярных систем с целью достижения состояния с минимальной потенциальной энергией [1]. Таким образом, достигается наиболее стабильное состояние молекулярной системы. Кроме оптимизации геометрии, математический аппарат метода ZINDO/1 используется для расчёта молекулярной динамики, который позволяет моделировать поведение молекулярной системы при различных тепловых режимах.

В рамках квантово-химического эксперимента установлено, что в присутствии изобутиламина ослабевают металлические связи внутри кристаллов серебра. Это означает, что при внешнем механическом воздействии, например при раскалывании и истирании, кристаллы серебра будут больше подвержены измельчению до более мелких фракций.

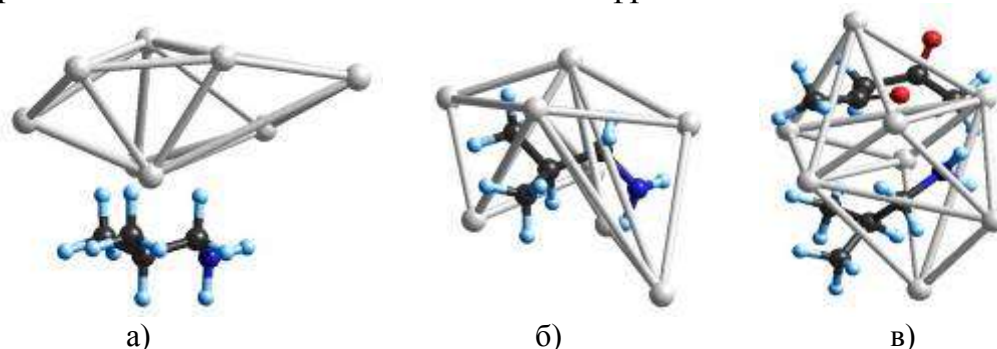


Рисунок 1. Моделирование процесса ослабления металлических связей внутри 8-атомного кластера серебра полуэмпирическим методом ZINDO/1: а) исходное состояние; б) разделение 8-атомного кластера на два 4-атомных; в) стабилизация кластера изобутиламином.

Молекулярно-динамическое моделирование полуэмпирическим методом ZINDO/1 подтвердило низкую стойкость изобутиламина при термическом воздействии, превышающем температуру кипения вещества. Следовательно, установлена целесообразность использования стабилизирующего агента – ацетилацетона – при механохимической обработке серебряной пудры.

В качестве металлического наполнителя могут быть использованы кристаллы как серебра, так и других токопроводящих металлов – меди и никеля. Как показали результаты квантово-химического расчёта, ОКМ-5 стремится образовать совместно с кристаллом металла некое подобие агломерата. Между ПЭПА и олигокарбонатом ди(мет)акрилатом (марка ОКМ-5) в ходе взаимодействия возникают водородные связи, которые сохраняются и при наличии кристалла металла. Таким образом, получено теоретическое подтверждение повышения динамической вязкости суспензии металлических частиц в ПЭПА.

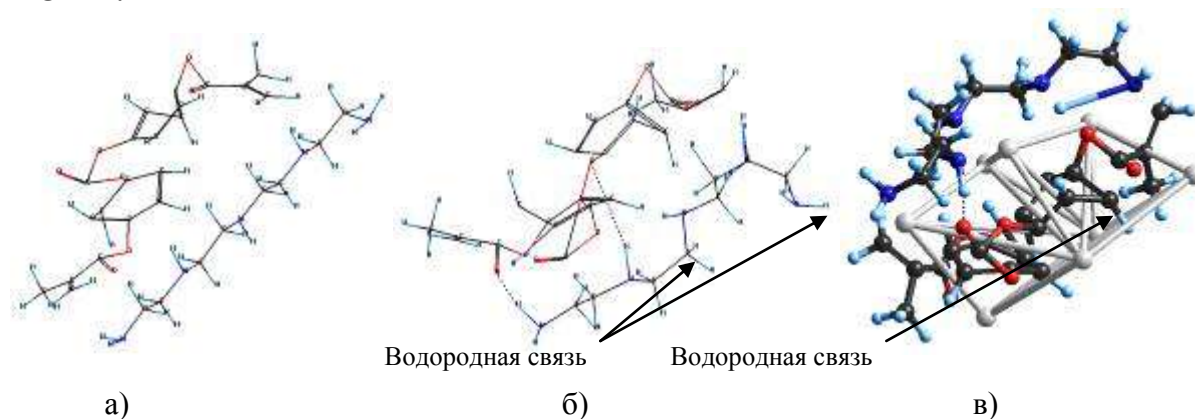


Рисунок 2. Образование водородных связей между ОКМ-5 и ПЭПА по результатам квантово-химического расчёта полуэмпирическим методом ZINDO/1: а) исходное состояние; б) результат расчёта с участием ОКМ-5 и ПЭПА; в) результат расчёта с участием 8-атомного кластера серебра.

Присутствие ОКМ-5 в суспензии металлических частиц, помимо повышения динамической вязкости, приводит к существенному снижению хрупкости при последующем смешивании суспензии на основе ПЭПА с эпоксидной смолой [2]. В настоящий момент ведутся исследования по взаимному влиянию ОКМ-5 и ЭД-20 в присутствии металлических нанокристаллов. Акрильные группы в составе ОКМ-5, способные к полимеризации, могут приводить к образованию трёхмерной решётки. Эпоксидная смола, отверждаемая алифатическим амином, также способна образовывать трёхмерную решётчатую структуру. Металлические частицы, равномерно распределённые в пространстве, между ячейками двух трёхмерных решёток могут служить как токопроводящим наполнителем, так и дополнительным армирующим элементом.

#### Список литературы

1. HyperChem 8 manual. Computational Chemistry. – 2002. – p. 16
2. Королев Г.В., Березин М.П., Грачев В.П. и др. // Патент РФ №2178424. – Способ получения модифицированных полимерных материалов с регулируемой хрупкостью на основе эпоксидных смол.

# МЕТОДИКА ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРВИЧНОГО ИЗМЕРИТЕЛЬНОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОСТРУКТУРНЫХ ОБЪЕКТОВ

*Платенкин А.В., аспирант*

*Тамбовский государственный технический университет*

Главным элементом различных методов контроля концентраций являются первичные измерительные преобразователи (ПИП), от которых зависит достоверность и точность измерения. В связи с этим разрабатывалась методика, позволяющая сформировать ПИП, осуществляющий определение концентрации исследуемых наноструктурных объектов.

Для изготовления структуры ПИП из пластины полупроводникового кремния на установке «Алмаз» вырезали заготовку размером 50 мм<sup>2</sup> (рис. 1) Этот размер был подобран экспериментально с учетом удобства дальнейших манипуляций. На поверхности заготовки методом термического окисления в реакторе атмосферного давления при температуре 800 °С в течение 30 минут формировали первый барьерный слой SiO<sub>2</sub> толщиной не более 10 нм. Время и температуру также подбирали экспериментально. Контроль толщины осуществляли на лазерном эллипсометрическом микроскопе ЛЭМ-2.

Затем на поверхность диэлектрического слоя нанесли исследуемый образец. При этом время осаждения подбирали экспериментально и выбирали таким, чтобы в результате сформировался квантово-размерный слой из исследуемой среды. На этапе отладки технологии формирования квантово-размерного слоя толщину контролировали на электронном микроскопе методом снятия реплики. В результате для формирования слоя толщиной 10 нм время осаждения составило 20с. После этого проводили сушку при температуре 300 °С в течение 10 минут. Таким образом, был сформирован слой дисперсной среды, содержащий нанобъекты.

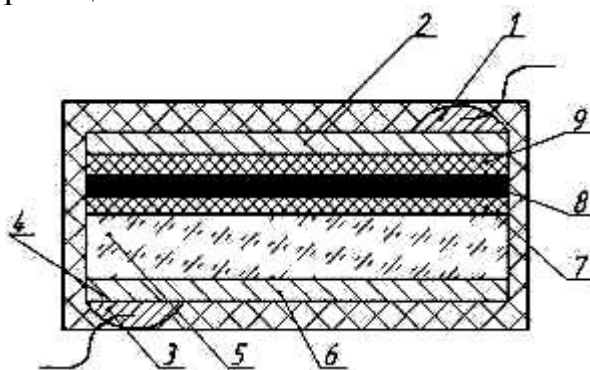


Рисунок 1. Структура измерительной ячейки: 1, 3 – омический контакт, 2, 4 – контактная площадка, 5 – кремниевая подложка n-типа, 6 – изоляционный диэлектрик, 7, 9 – слои оксида кремния. 8 – дисперсная среда с нанобъектами

На сформированный слой дисперсной среды на установке УВН-71п нанесли второй барьерный слой монооксида кремния – материала идентичного материалу диэлектрика, расположенного между полупроводником и слоем

дисперсной среды – толщиной менее 10 нм. Затем на поверхность этого диэлектрического слоя термическим напылением в вакууме нанесли металлический слой меди толщиной 2 мкм – первый контакт измерительной ячейки. Далее, с противоположной стороны пластины формировали «окно» под второй контакт. В последней операции формирования измерительной ячейки также термическим напылением в вакууме нанесли металлический слой меди на очищенную от окисла поверхность полупроводника – второй контакт измерительной ячейки. К медным контактам припаивались проводники, затем вся структура покрывалась изолирующим диэлектрическим герметиком.

Таким образом, была разработана методика, позволяющая сформировать структуру ПИП концентрации наноструктурных объектов.

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРА-МИКРОДИСПЕРСНЫХ СТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА\***

***Рухов<sup>1</sup> А.В., Шуклинов<sup>2</sup> А.В.***

***<sup>1-</sup> Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, [artem1@inbox.ru](mailto:artem1@inbox.ru);***

***<sup>2-</sup> Центр "Нанотехнологии и наноматериалы" Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина.***

В настоящее время интенсивное развитие промышленности, в том числе твердофазных технологий обработки полимерных масс, определяет необходимость создание новых или модификации существующих материалов обладающих новыми или улучшенными эксплуатационными характеристиками. Решение ряда задач модификации полимеров возможно путем создания композиционных материалов посредством внесения в полимерные массы функциональных ультра-микродисперсных материалов различного состава и строения [1,2]. Одним из таких функциональных материалов может выступать нано и микростержни (вискеры) оксида цинка [3].

Наиболее перспективным способом получения вискероов оксида цинка является VLS-процесс ("пар - жидкость - кристалл") [4], состоящий из последовательных стадий: расплавления и испарения металлического цинка или его сплавов, окисления пара, осаждения кристаллов на каталитических или не каталитических поверхностях. Однако промышленная его реализация связана с рядом технологических трудностей, использование металлического цинка высокой степени чистоты, применение дорогостоящих катализаторов сложного состава, реализация процесса под вакуумом и т.д. Соответственно разработка технологии получения вискероов оксида цинка предназначенной для промышленной реализации является весьма актуальным.

Коллективом кафедры «Техника и технология производства нанопродуктов» Тамбовского государственного технического университета рассматривается вариант разработки технологии получения вискероов оксида цинка



под атмосферным давлением и при использовании в качестве сырья отходов металлообрабатывающей промышленности (стружка латуни).

Синтез вискероов оксида цинка осуществлялся в лабораторной установке. Схема лабораторной установки представлена на рис. 1.

В трубчатой печи 1 размещалась навеска латуни 2 и в токе инертного газа (аргона), подаваемого через коллектор 3, нагревалась до температуры 750 °С. После выхода на температурный режим, инертный газ заменялся газом сложного состава (аргон, водород, водяной пар, углеводороды, кислород). Вне зоны нагрева размещалась подложка 4, изготовленная из стали 12Х18Н10Т, на которой осуществлялась кристаллизация оксида цинка 5. Время синтеза варьировалось от 5 до 90 минут. Состав газа является ноу-хау и в настоящий момент проходит процедуру патентования изобретения.

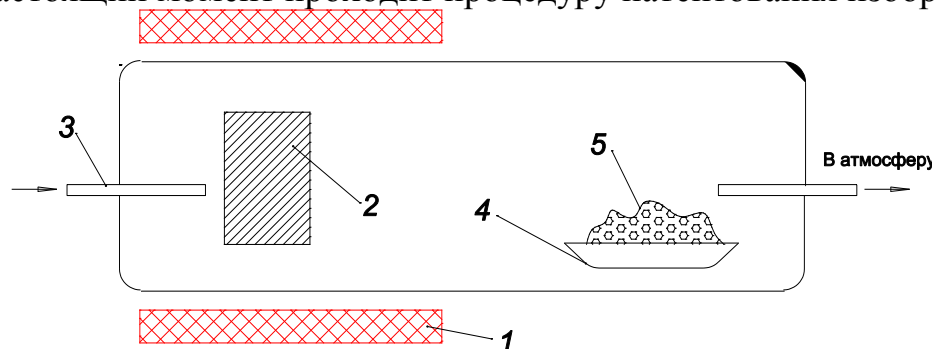


Рисунок 1. Схема лабораторной установки для исследования процесса синтеза вискероов оксида цинка.

Отработанные газы из реактора через коллектор удались в атмосферу. После окончания синтеза питание трубчатой печи отключалась, и полученный материал извлекался через шлюз. Ввиду высокой термической стабильности оксида цинка (температура плавления 1985 °С) необходимость его охлаждения перед выгрузкой отсутствовала.

Полученный материал представляет собой массу белого цвета с видимыми выступающими нитями длиной 1-3 мм. Участок, соприкасающийся с подложкой, заметнее плотнее и как показали последующие исследования, его структура значительно отличается от основной массы.

Морфология вискероов оксидов цинка исследовалось методами растровой электронной микроскопии (РЭМ). Общий вид ультра-микроструктур оксида цинк выделенных из разных участков синтезированной массы представлен на рис.2.

Анализ показал, что разрабатываемый способ позволяет получать структуры оксида цинка двух типов:

- приведенный диаметр 50 ÷ 150 нм, длина до 500 мкм (рис.1 а) – 1).
- приведенный диаметр 2 ÷ 25 мкм, длина до 5 мм (рис.1 а) – 2 ).

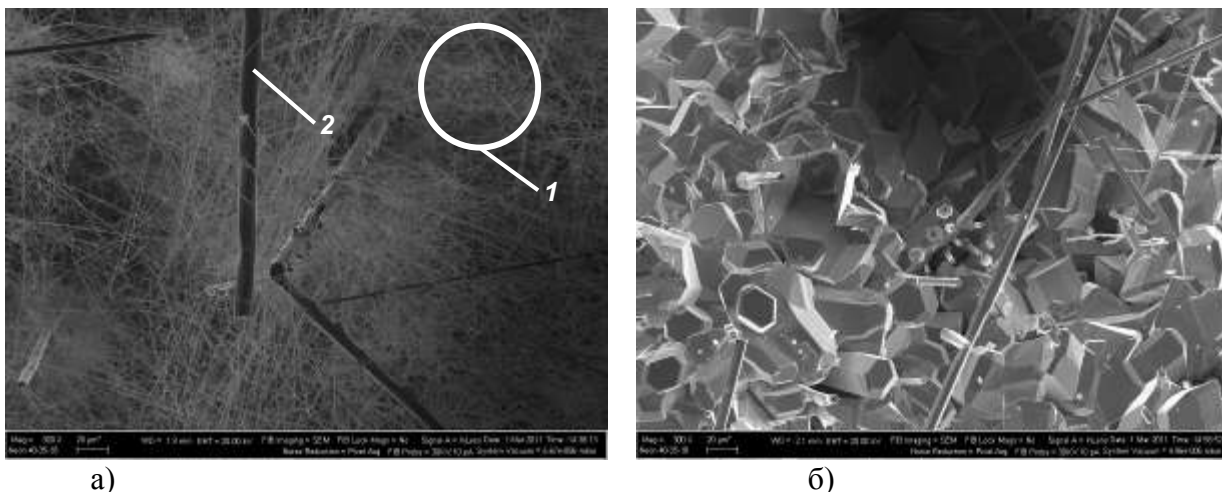


Рисунок 2. Изображения синтезированных структур оксида цинка (получены методами РЭМ). а) - основная масса материала; б) – область материала соприкасающийся с подложкой. (Масштабная сетка 20 мкм)

Уплотненный участок, соприкасающийся с подложкой, представляет собой слой, стоящий из кристаллов, не нитевидной формы размером порядка  $20 \div 40$  мкм (см. рис. 2. б)). По нашему мнению именно данный слой являлся местом образования зародышей вискероов. В свою очередь уплотненный слой, возможно, формировался ввиду определенной каталитической активности подложки.

Химический состав материала определялся методами энергодисперсионного анализа. Изображение участка вискера и полученный с его грани спектр характеристического рентгеновского излучения, представлены на рис. 3.

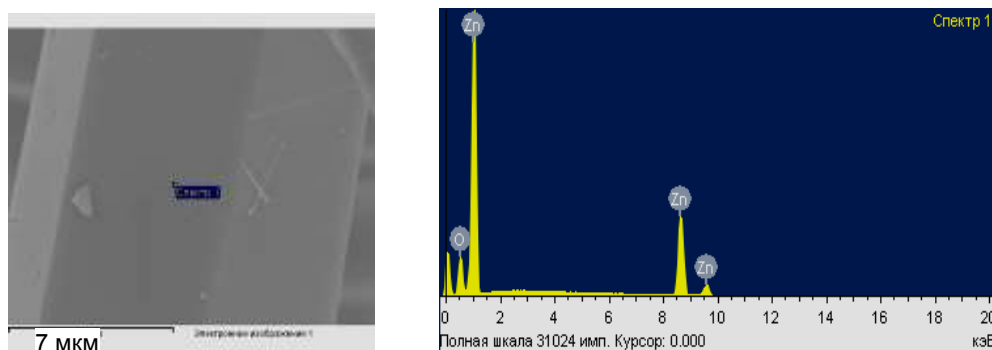


Рисунок 3. РЭМ-изображение вискера оксида цинка и рентген-спектр с поверхности грани.

Расшифровка спектров элементного состава представлена в табл. 1.

Таблица 1.

Химический состав полученного материала.

Элемент	Весовой, %	Атомный, %	Соед., %	Формула
Zn К	80.34	50.00	100.00	ZnO
O	19.66	50.00		
Итоги	100.00			

В настоящее время проводятся работы по совершенствованию разрабатываемого способа синтеза структур оксида цинка и поиск областей их применения, например в качестве газовых сенсоров [5].

Структура и химический состав полученного материала исследовались на высокоразрешающем двух лучевом электронно-ионном микроскопическом комплексе Carl Zeiss Neon 40, в центре "Нанотехнологии и наноматериалы" ТГУ им. Г.Р. Державина.

#### Список литературы

1. Biohybrid nanosystems with polymer nanofibers and nanotubes: / A. Greiner, J.H. Wendorff, A.L. Yarin, E. Zussman, : Applied microbial biotechnology, 2006 #71 P. 387-393.

2. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии. / под ред. А.А. Берлина.. СПб.: Профессия, 2009. 560 с.

3. Aligned ZnO Nanorod Arrays Grown Directly on Zinc Foils and Zinc Spheres by a Low-Temperature Oxidization Method / Zhanjun Gu, M. Parans Paranthaman, Jun Xu, Zheng Wei Pan / ACS Nano, 2009, 3 (2), P. 273–278.

4. Mazeina, Lena Controlled Growth of Parallel Oriented ZnO Nanostructural Arrays on Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowires. // Lena Mazeina, Yoosuf N. Picard, Sharka M. Prokes / Crystal Growth & Design, Vol. 9, No. 2, 2009. P. 1164–1169.

5. Liao, L. A novel gas sensor based on field ionization from ZnO nanowires: moderate working voltage and high stability / L. Liao, H.B. Lu, M. Shuai, J.C. Li, Y.L. Liu, C. Liu, Z.X. Shen, T. Yu / Nanotechnology 19, 2008. P. 17550–17555

*\*Работа выполнена в рамках ведомственной целевой программы «Развитие научной деятельности в сфере высшего образования и науки Тамбовской области на 2010-2012 года», приказ от 25.11.2010 г. № 3306, соглашение № 09-21/02 МУ-11.*

## РАЗРАБОТКА РЕАКТОРА НЕПРЕРЫВНОГО ПРИНЦИПА ДЕЙСТВИЯ И МЕТОДИКА ЕГО РАСЧЕТА

***Попов М.С. аспирант, Пасько А.А., Зеленин А.Д., Смоляк А.П.  
ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»,  
Тамбов, x-jet@list.ru.***

Анализ состояния и тенденций развития объектов nanoиндустрии в настоящее время позволяет сделать вывод о том, что одной из наиболее перспективных областей нанотехнологий является синтез углеродных наноматериалов (УНМ) [1].

В настоящее время в РФ промышленное производство УНМ ведется в емкостных реакторах полунепрерывного принципа действия. К недостатками

такого типа реактора можно отнести: неравномерность температурного поля, проблемы масштабирования, большая энергоемкость, маленькая удельная производительность. Авторами работы был разработан реактор для синтеза УНМ непрерывного принципа действия (рис. 1) [2], лишенный вышеуказанных недостатков.

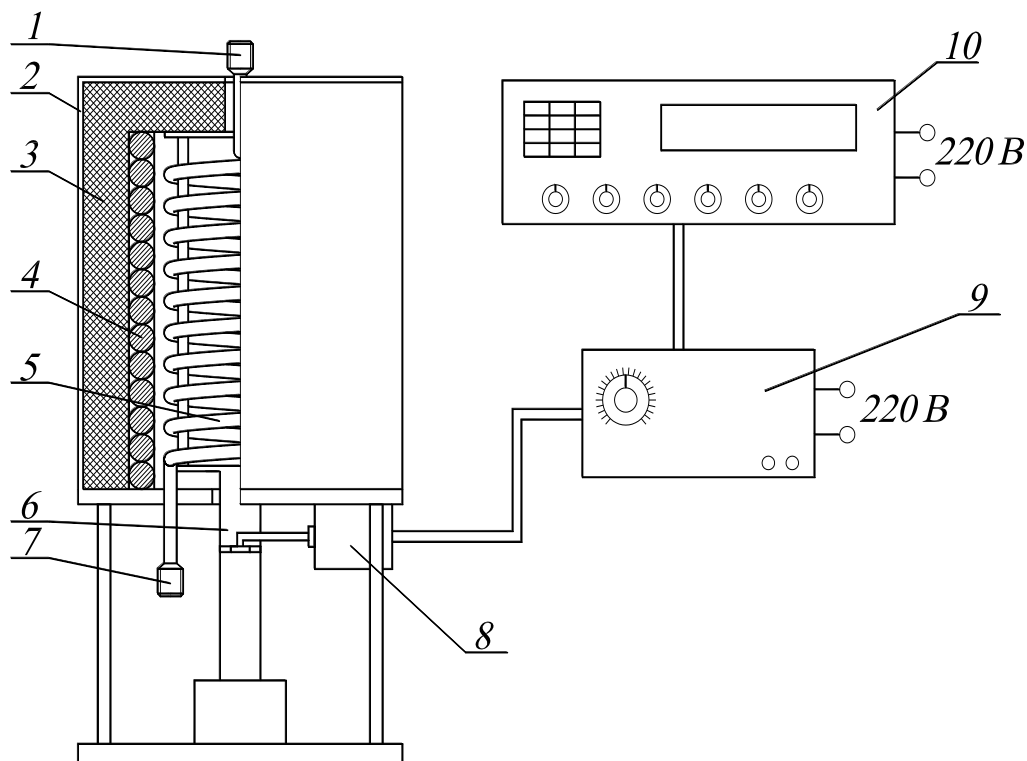


Рисунок 1. Схема реактора непрерывного принципа действия:

1 – входной штуцер; 2 – корпус; 3 – теплоизоляция; 4 – нагревательный элемент; 5 – змеевик; 6 – приводной вал; 7- выходной штуцер; 8 – электровибратор; 9 – усилитель; 10 – генератор низкочастотных сигналов.

Методика расчета реактора непрерывного принципа действия для Ni/Mg катализатора представляет собой следующий алгоритм:

1. Задаемся производительностью установки по готовому продукту  $g$ [г/час] или  $G$ [кг/с]

$$G = \frac{g}{3600000} . \quad (1)$$

2. Задаемся временем процесса пиролиза  $t$  и рассчитываем удельный выход УНМ  $K_y$ , используя экспериментально полученную формулу:

$$K_y = - 2,4375 e^{-,0804t} + 2,4375 . \quad (2)$$

3. Рассчитываем необходимое количество катализатора  $Gk$  [кг/с]

$$Gk = \frac{G}{K_y} . \quad (3)$$

4. Из стандартного ряда типоразмеров выбираем трубу для изготовления змеевика с внутренним диаметром  $d$  и рассчитываем площадь живого сечения  $S$

$$S = \frac{\tau^2}{4}. \quad (4)$$

5. Задаемся длиной  $L$  трубы змеевика, диаметром  $Dz$  его навивки и определяем число витков  $n$

$$n = \frac{L}{\pi Dz}. \quad (5)$$

6. Определяем необходимую скорость движения материала  $v$  [м/с]

$$v = \frac{r}{t}. \quad (6)$$

7. Определяем коэффициент заполнения трубы в конце змеевика  $Kz$  ( $\rho_{\text{УНМ}} = 100 \dots 500$  [кг/м<sup>3</sup>][1])

$$Kz = \frac{G}{S \cdot v \cdot \rho_{\text{УНМ}}}. \quad (7)$$

Если  $Kz > 0,1 \div 0,2$ , то следует вернуться к п. 4 и выбрать трубу с большим внутренним диаметром.

8. Рассчитываем необходимое количество пропан-бутановой смеси  $Q_1$  [м<sup>3</sup>/с] (для образования 1 кг УНМ требуется 0,654 м<sup>3</sup> газа по данным [3])

$$Q_1 = \tau \cdot 0,654. \quad (8)$$

9. Рассчитываем скорость газа  $v_1$  на входе в змеевик

$$v_1 = \frac{Q_1}{S}. \quad (9)$$

10. Рассчитываем объем газа на выходе из змеевика  $Q_2$  [м<sup>3</sup>/с] (при образовании 1 кг УНМ образуется 10 м<sup>3</sup> водорода в пересчете на 650°C по данным [3])

$$Q_2 = 10 \cdot G. \quad (10)$$

11. Рассчитываем скорость газа  $v_2$  на выходе из змеевика

$$v_2 = \frac{Q_2}{S \cdot (1 - \tau)}. \quad (11)$$

Если  $v_2 > 1 \div 2$  м/с, то следует вернуться к п. 4 и выбрать трубу с большим внутренним диаметром.

12. Подбираем параметры крутильных колебаний змеевика (частоту и амплитуду колебаний), обеспечивающие движение материала по змеевику со скоростью  $v$ , используя формулу

$$v = \frac{\int_{\text{ш}}^{\text{п}} \dot{x} dt}{2\pi/\omega}. \quad (12)$$

13. Тепловой расчет. (Расчет тепловой мощности, обеспечивающий необходимую температуру и скорость нагрева).

#### Список литературы

1. Мищенко, С.В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. – М.: Машиностроение, 2008. 320с.

2. Пат. 96126 Российская федерация, МПК D01F 9/10. Реактор синтеза углеродных нанотрубок / Ткачев А.Г., Баранов А.А., Меметов Н.Р., Пасько А.А., Пасько Т.В., Шубин И.Н., Блинов С.В., Гриднев В.В., Попов М.С.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО ТамГТУ. – №2010100599/22 заявл. 11.01.2010; опубл. 20.07.2010, Бюл. №20. – 2 с. : ил.

3. Ткачев, А.Г. Разработка технологии и оборудования для промышленного производства наноструктурных углеродных материалов: Дис. докт. техн. наук: 05.17.08, 05.02.13: защищена 16.05.08 : утв. 12.12.08 / Ткачев Алексей Григорьевич – Тамбов, 2008. – 390 с.

## **ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

*Сергиенко Д.В., магистрант*

*Таганрогский технологический институт Южного федерального университета (ТТИ ЮФУ), г. Таганрог, mother143@yandex.ru*

В последнее время большое внимание уделяется синтезу многокомпонентных неорганических оксидных материалов, имеющих нанокompозитное строение и обладающих заданными физико-химическими и электрофизическими свойствами. Материалы на основе диоксида циркония обладают рядом специфических свойств, таких, как полупроводниковая проводимость, химическая устойчивость, хорошая термическая стабильность, низкая термическая проводимость при высоких температурах, большая механическая прочность, [1,2]. Кроме этого, диоксид циркония применяется в качестве газочувствительного материала в сенсорах метана, водорода, оксида углерода, кислорода, диоксида азота и паров этанола [3,4]. Однако данные сенсоры имеют высокие рабочие температуры (более 250<sup>0</sup>С). Для улучшения указанных характеристик сенсоров необходимо применение современных технологий получения наноразмерных материалов и контроль их электрофизических и физико-химических свойств, обеспечивающих высокие газочувствительные характеристики.

В данной работе золь-гель методом получены тонкопленочные материалы на основе диоксида циркония. Исходный раствор получали путем смешения цирконийсодержащего водного раствора и спиртового раствора тетраэтоксисилана (ТЭОС) так, что соотношение Zr:Si по массе в исходных растворах составило 0,1 и 0,4. Цирконийсодержащий раствор готовили растворением ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в воде при температуре 150<sup>0</sup>С в течение 60 минут. Пленкообразующий раствор формировался золь-гель методом из спиртового раствора ТЭОСа, воды и соляной кислоты. Растворы наносились центрифугированием на окисленные кремниевые подложки с последующей термической обработкой в диапазоне температур 120–700<sup>0</sup>С.

Толщина полученных пленок исследовались с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сколе образца и составила 0,2 - 0,3 мкм в зависимости от соотношения Zr:Si в исходном растворе. Морфология поверхности пленок  $\text{SiO}_2\text{ZrO}_x$  исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе Solver P47 Pro. Среднеквадратичная шероховатость поверхности ( $S_q$ ) была оценена с помощью программы Image Analysis, из которой следует, что при повышении температуры отжига пленочного материала с  $500^\circ\text{C}$  до  $700^\circ\text{C}$  величина  $S_q$  увеличивается с 1,4 нм до 7,8 нм. Кроме того, при увеличении доли атомов циркония в исходном растворе с 0,1 до 0,4 величина  $S_q$  возрастает с 7,8 нм до 20,3 нм. Данный факт может быть связан с образованием диоксида циркония, а также с кристаллизацией оксида кремния при температуре  $700^\circ\text{C}$ , который после отжига при  $500^\circ\text{C}$  большей частью находится в аморфном состоянии.

Для определения фазового состава был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) на установке ДРОН6-7 (длина волны  $\text{Co}_{K\alpha} = 1.7903 \text{ \AA}$ ). Результаты рентгенофазового анализа показали, что образование кристаллитов диоксида циркония и кремния наблюдается при более высокой температуре отжига -  $700^\circ\text{C}$ . Фазовый состав пленок, отожженных при температуре  $500^\circ\text{C}$ , характеризуется большей неоднородностью, что связано с существованием переходных состояний соединений кремния и циркония при данных условиях. Оценка размеров кристаллитов  $\text{ZrO}_2$ , посчитанная по уравнению Шеррера, показывает их увеличение с 35 нм до 56 нм при повышении температуры отжига с  $500^\circ\text{C}$  до  $700^\circ\text{C}$  для образцов с соотношением Zr:Si = 0,1 в исходном растворе.

При исследовании электрофизических характеристик были измерены температурные зависимости поверхностного сопротивления пленок. Из графика зависимости следует, что сопротивление пленок уменьшается с повышением температуры по экспоненциальному закону  $R=R_0\exp(-\Delta E/2kT)$ . Увеличение концентрации циркония в пленкообразующем растворе приводит к более сильной зависимости сопротивления пленки от температуры. По результатам измерения температурной зависимости сопротивления был проведен расчет энергии активации проводимости ( $E_a = 0,4 \text{ эВ}$ ) и эффективной ширины запрещенной зоны пленочного материала ( $E_g = 0,8 \text{ эВ}$ ). Необходимо отметить, что рассчитанные величины ширины запрещенной зоны и энергии активации пленок материалов состава  $\text{SiO}_2\text{ZrO}_x$  значительно ниже значений этих параметров для чистого  $\text{ZrO}_2$ , указанных в литературе ( $E_g = 2,0 \text{ эВ}$ ,  $E_a = 0,8 \text{ эВ}$ ) [5]. Это может быть следствием нанокompозитного строения материалов, а также его высокой неоднородности.

Для изучения газовой чувствительности полученных образцов к диоксиду азота формировалась смесь с необходимой концентрацией измеряемого газа в воздухе, которая вводилась в измерительную камеру. Зависимость коэффициента газовой чувствительности от концентрации диоксида азота при рабочих температурах  $30^\circ\text{C}$  и  $60^\circ\text{C}$  показала, что минимальная концентрация диоксида азота, при которой наблюдалась чувствительность составляет порядка 1 ppm. Наибольшая чувствительность разработанных сенсоров по от-

ношению к диоксиду азота наблюдается при рабочей температуре 60<sup>0</sup>С. Следует отметить хорошую стабильность сопротивления сенсоров газа и коэффициента газовой чувствительности при проведении измерений, что является следствием высокой термической и химической стойкости диоксида циркония.

После проведения лабораторных исследований единичных сенсоров и установления их рабочих характеристик, осуществлялись испытания массива из нескольких сенсоров. Лабораторные образцы, изготовленные в одинаковых технологических режимах, помещались в мультисенсорную систему, разработанную в НОЦ «МСТ МСМС» ЮФУ [6]. Зависимость сопротивления сенсоров в составе мультисенсорной системы от времени представлена на рис. 1. Периодичность опроса мультисенсорного устройства измерителем составила 8 сек. Значения сопротивлений поступали в ПК и отображались в программе в виде таблиц MS Excel. В результате проведенных испытаний образцы сенсоров показали хорошую воспроизводимость и стабильность отклика.

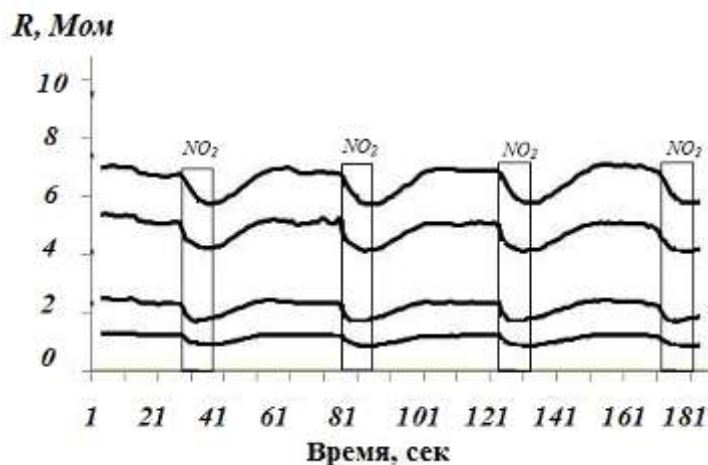


Рисунок 1. Сигнал массива из 4-х сенсоров при воздействии 100 ppm  $\text{NO}_2$

Таким образом, в результате разработана технология получения пленочных газочувствительных материалов на основе диоксида циркония. Показано, что добавление соединений циркония в исходные растворы способствует проявлению чувствительности к диоксиду азота. Данные материалы могут быть использованы в качестве сенсорных элементов при изготовлении датчиков газов экологических и технологических сред.

#### Список литературы

1. Гордиенко П.С., Ефименко А.В., Семенова Т.Л. Закономерности синтеза и физико-химические свойства оксидных структур анодных пленок диоксида циркония. Владивосток: Дальнаука. 2001. 93 с.
2. Миттова И.Я., Лаврушина С.С., Артамонова О.В. Получение и исследование композиций гидроксидов циркония, соосажденных золь – гель методом // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2004. – Т. 6, № 1. – С. 87–91.



3. Рембеза С.И., Кошелева Н.Н., Рембеза Е.С., Свистова Т.В., Шматова Ю.В., Gang Xu Электрофизические и газочувствительные свойства полупроводниковых наноструктурированных плёнок  $\text{SnO}_2 : \text{ZrO}_2$  // Физика и техника полупроводников. – 2011 г. – том 45. – вып. 5. – С. 612-616.

4. Efimenko A., Semenova T. Gas Sensors of the New Type on Basic of Anodic Films Zirconia// American Ceramic Society's 100<sup>th</sup> Annual Meeting and Exposition, Cincinnati, Ohio: Abstract Book. – Cincinnati, 1998. – P. 90-97.

5. Физико-химические свойства окислов. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. и др. Справочник. М.: Изд-во «Металлургия», 1978.-472 с.

6. Кравченко Е.И. Мультисенсорная система анализа состава воздушной среды.// Научная мысль Кавказа. 2011, №3.

## ТЕХНОЛОГИЯ ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА

*Соловьев С.А., магистрант, Звездин С.Е.*

*ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»,  
serguynchik@mail.ru*

Процесс заполнения внутренних полостей нанотрубок (интеркалирование) представляет интерес как матричный метод синтеза наноструктурных веществ и материалов. При этом расширяется набор гибридных супермолекулярных материалов для создания нанокомпозитов в различных областях техники. Заполненные нанотрубки могут стать уникальными катализаторами и сорбентами. Интеркалаты могут находиться в жидком, твердом и газообразном состоянии, причем заполнение может проводиться как непосредственно в процессе синтеза углеродного наноматериала (УНМ), так и обработкой готового материала [1].

Для проведения процесса интеркалирования был выбран второй способ, поскольку он является более гибким и управляемым. В соответствии с этим предложена технологическая схема, представленная на рисунке 1.

Принцип технологии состоит в следующем: помещаем в реактор Р углеродный наноматериал и нагреваем его в токе инертного газа до определенной температуры, затем при помощи вакуумного насоса Вн и вентиля Вр начинаем процесс вакуумирования рабочей зоны реактора; после тридцатиминутного вакуумирования и понижения температуры в реакторе до рабочей вносим соль металла из бюретки Бр; после внесения расчетного количества соли систему дозирования отключаем и медленно заполняем систему инертном; доводим давление в рабочей зоне до необходимого значения и выдерживаем 30 минут; после этого сбрасываем давление до атмосферного и в токе инертного газа поднимаем температуру до необходимой величины для разложения солей до окислов; через 30 минут в токе инерта температуру сбрасываем до комнатной и извлекаем полученный материал.

Предварительные исследования доказывают возможность проведения процесса.

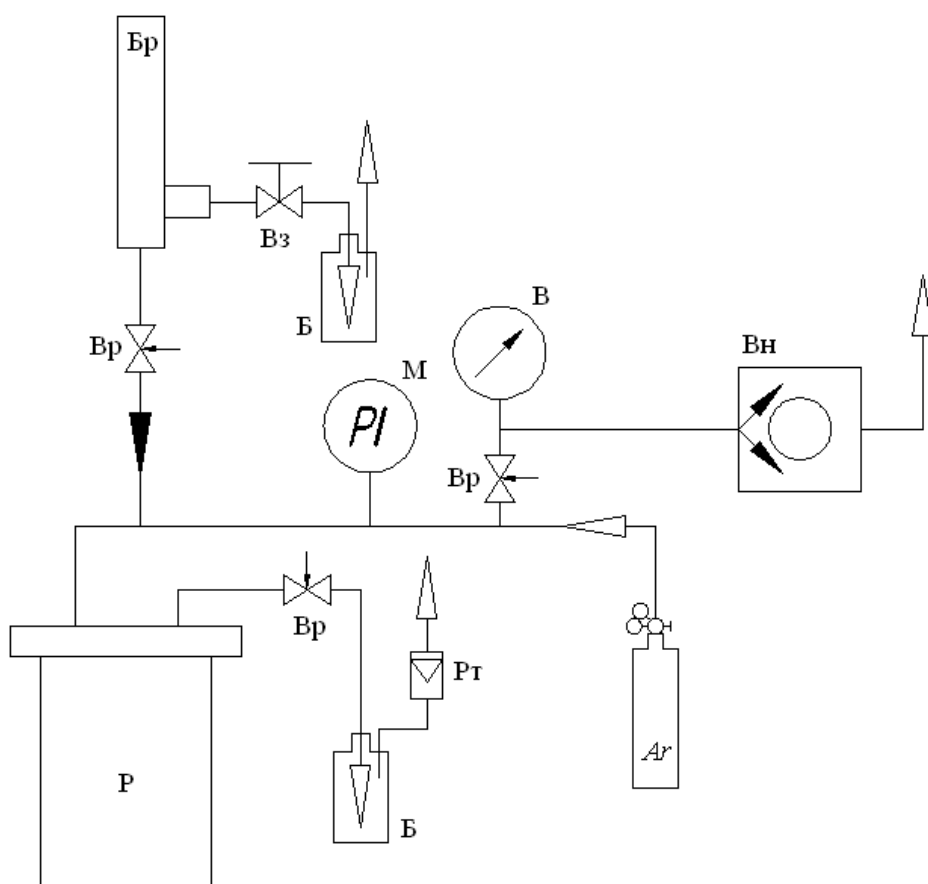


Рисунок 1. Принципиальная схема интеркалирования: Б – барботер; Бр – бюретка; В – вакуумметр; Вн – вакуумный насос; ВЗ – вентиль запорный; Вр – вентиль регулировочный; Р – реактор; Рт – ротаметр; М – манометр

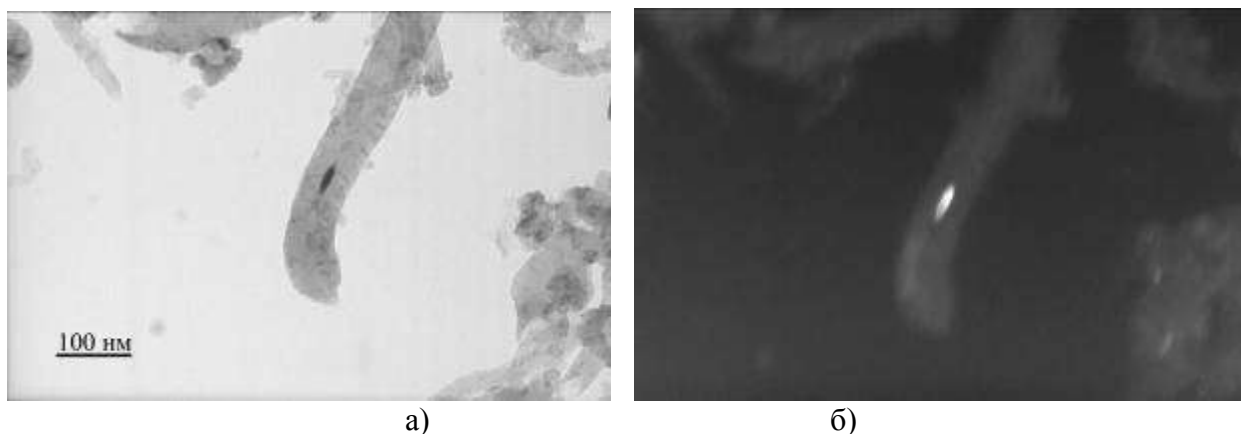


Рисунок 2. Микроструктура УНМ, легированного частицами меди. Светлопольное (а) и темнопольное (б) изображение (Совместно с Институтом физики твердого тела РАН, МИСиС и Институтом нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН)

На фотографиях видно, что подавляющее пространство канала нанотрубки свободно от каких либо включений, но присутствуют и отдельные частицы меди (электро-микроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100 CX II).

Области применения подобных материалов очень широки, помимо указанных выше можно назвать и получение пенографита, а также его модифицирование подобными соединениями.

При добавлении в терморасширенный графит (ТРГ) УНМ предел упругости повышается на порядок [2]. Ширина гистерезиса (между прямым и обратным переходами) для смеси УНМ с ТРГ находится в пределах  $0,3 \div 0,55$  г/см<sup>3</sup>, а для ТРГ –  $1,58$  г/см<sup>3</sup>. Прямой перколяционный переход для смеси ТРГ и УНМ ( $20 \div 60$  вес.%) снижается примерно в два раза по плотности (от  $0,13$  до  $0,06$  г/см<sup>3</sup>) по сравнению с чистыми образцами УНМ и ТРГ, что свидетельствует о разрыхлении структуры в смеси, при этом плотность материала, при которой происходит обратный перколяционный переход, с точностью до 10% сохраняется такой же, как и для УНМ ( $0,43$  г/см<sup>3</sup>). Это указывает на то, что упругие свойства смеси определяются исключительно нанотрубками и что плотность завершения структурной перестройки при сжатии обратно пропорциональна весовому содержанию УНМ в композите и составляет  $0,35 \div 0,55$  г/см<sup>3</sup>.

#### Список литературы

1. Мищенко, С.В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. – М.: Машиностроение, 2008. 320с.
2. Нищенко, М. М. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии // № 3, 2009. – С. 717.

## ДАТЧИК ГАЗОВ И ДРУГИХ НАНООБЪЕКТОВ НА ПОРИСТОМ КРЕМНИИ

*Шнякин А.Н., аспирант, Гумбин В.В., аспирант,  
Шелохвостов В.П., Королев А.П.*

*Тамбовский государственный технический университет*

На фоне всеобщего интереса к системам с пониженной размерностью пористый кремний (ПК) представляется наилучшим материалом для исследования в силу относительной простоты получения и особенных физико-химических свойства. Исследование электрофизических свойств пористого кремния и структур на его основе при влиянии на них различных сред представляют интерес как для понимания физических процессов протекающих в них, так и для практического применения, например для создания датчиков наноразмерных объектов в различных средах.

Процесс формирования пористого кремния интересен как уникальный пример самоорганизации. Это единственный известный физике твердого тела случай формирования не только отдельных наноразмерных элементов, но и образования макроскопического (объемного) материала, состоящего из таких элементов по размеру не намного больше размера элементарной ячейки.

Большую роль играет технология изготовления ПК, подбор травителей, концентрации и т.д. Варьируя техпроцессом можно добиться получения ПК с различной морфологией от идеально ориентированных перпендикулярно поверхности пор (пористостью около 50%) диаметром несколько нанометров, представляющие собой квантовые нити. При диаметрах пор больших примерно 10 нм поры представляют собой цилиндрические двумерные квантовые ямы. На рисунке 1 представлена расчетная энергетическая диаграмма вокруг поры вблизи поверхности, исходя из которой можно сделать предположения, что на границе пора/среда, либо пористый кремний/среда образуются квантовые ямы.

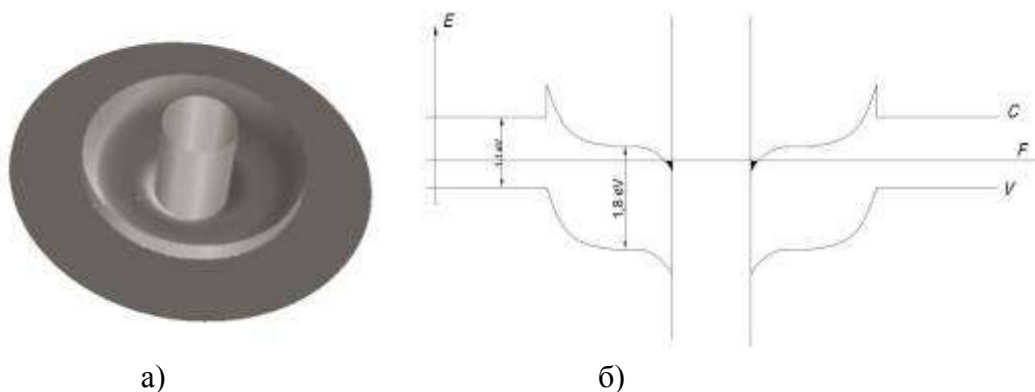


Рисунок 1 Расчетная энергетическая диаграмма вокруг поры вблизи поверхности а-объемное представление, б-энергетическая диаграмма.

Вместе с бурным развитием и внедрением в технологию наноструктурных и наноразмерных объектов все большее внимание акцентируется на проблеме контроля и диагностики технологических сред, не допускающих, либо использующих наноразмерные объекты на производстве. Благодаря огромной развитой поверхности, состоящей из нанопор, на границе раздела пористый кремний/среда образуется сеть открытых двумерных квантовых ям. И за счет размерных эффектов энергия связи частичек с поверхностью в 4 раза превышает энергию связи с обычной, не пористой поверхностью [1]. Эти частицы в свою очередь меняют параметры всей системы, причем каждая по-своему.

На пористый слой наносится слой металла (предпочтительно Au) с одной стороны для обеспечения электрического контакта с поверхностью, а с другой для защиты пористого слоя от преждевременного старения. С противоположной стороны наносится омический контакт Al либо Cu.

При абсолютном вакууме ПК люминесцирует в определенном диапазоне  $E_2$ , либо на определенной частоте, зависящей от параметров конкретного образца, но при попадании частиц в поры энергия излучения меняется на  $E_1$  (рисунок 2), регистрируя разность этих энергий на контактах 1 и 2 (рисунок 3) можно судить о параметрах объекта, находящегося в порах.

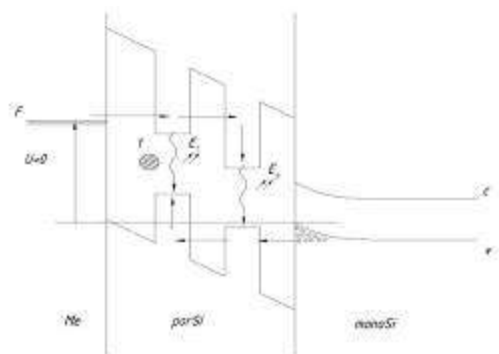


Рисунок 2. Энергетическая диаграмма структуры.  $U$ - потенциал на ПК,  $F$ - уровень Ферми в металле,  $E_1$ -энергия излучения с нанообъектом в поре,  $E_2$  – энергия излучения в вакууме, 1- нанообъект.

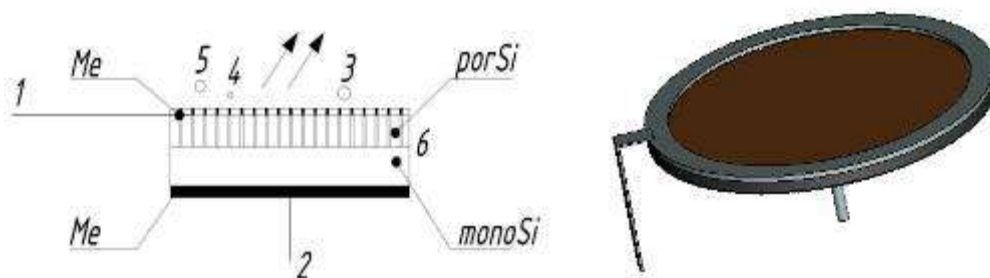


Рисунок 3 а - Схема прибора 1,2 – контакты, 3,4,5 – определяемые объекты, 6 – основа прибора – пористая структура; Стрелками показано излучение. б- внешний вид.

Конструкция прибора для контроля состава газа, разработанного для вакуумного технологического оборудования, приведена на рисунке 4.

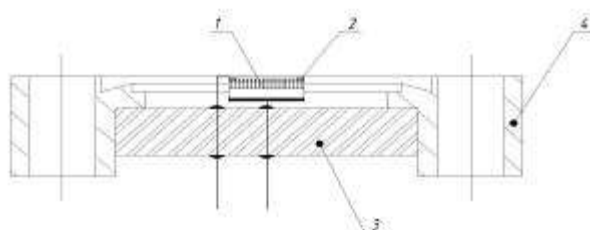


Рисунок 4. Сенсор на основе пористого кремния на высоковакуумном фланце для встраивания в герметичную технологическую линию. 1 - чувствующая структура, 2 – металлическое кольцо для улучшения контакта и равномерности распределения э/м поля, 3 – изолятор, 4– высоковакуумный фланец ConFlat.

### Список литературы

1. Canham L. Properties of porous silicon.- INSPEC: The Institution of Electrical Engineers, 1997.- 415с.
2. Л.В. Белеков, Д.Н. Горячев, О.М. Срасели, ФТП, 34, вып. 11 (2000).
3. В.А. Караванский, М.А. Качалов, А.П. Маслов, Письма в ЖЭТФ, том 57, вып. 4, стр229-232.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ НАНОТРУБОК

*Удовиченко Д.М. магистр, Пасько А.А., Ткачев А.Г.  
Тамбовский государственный технический университет, Тамбов,  
[x-jet@list.ru](mailto:x-jet@list.ru).*

Углеродные нанотрубки – протяжённые структуры, состоящие из свёрнутых гексагональных сеток с атомами углерода в узлах. Одно из замечательных свойств углеродных нанотрубок (УНТ), открывающие широкие возможности для разнообразных применений, связано с электронными характеристиками углеродных нанотрубок (УНТ) [1].

В данной статье рассмотрены методы получения углеродных нанотрубок магнетронным напылением и омическим нагреванием графитовой бумаги с нанесенным на неё катализатором.

Как известно, электронные свойства нанотрубок определяются их хиральностью, т.е. углом ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. И в зависимости от угла хиральности нанотрубки могут обладать либо металлической, либо полупроводниковой проводимостью.

Одной из важнейших задач в данном случае является получение нанотрубок с необходимым типом проводимости. Как оказалось, одним из факторов, влияющих на проводимость нанотрубок, являются условия приготовления нанотрубок. Рассмотрено два способа получения графитовых образцов с углеродными нанотрубками – метод магнетронного распыления [2] и метод омического нагрева графитовой бумаги с нанесенным на неё катализатором [3, 4].

Суть метода магнетронного напыления заключается в следующем. Углеродные плёнки напыляют в вакуумной камере, используя метод магнетронного распыления при постоянном токе. При этом процесс распыления проводят при давлении инертного газа в камере  $(1-5) \times 10^{-2}$  Торр и силе постоянного тока питания мишени 40-100 мА. Данные параметры являются оптимальными. Выход за их пределы снижает коэффициент распыления материала графитовой мишени с металлическими катализаторами Y, Ni и уменьшает производительность процесса.

В результате напыления получают углеродные пленки, содержащие в своей массе до 40% многостенных нанотрубок. Помимо обычных нанотрубок могут быть получены замкнутые кольцевидные углеродные нанотрубки.

Подобные результаты получают и при использовании метода токового отжига графитовой бумаги. Для приготовления образцов сначала на графитовую бумагу наносят силикагель, содержащий катализаторы (Ni, Co и Fe). Затем бумагу помещают в вакуумную установку и нагревают до 7000 С.

Полученные образцы [3] изучались методами электронной микроскопии. На поверхности графитовой бумаги обнаружены продолговатые объекты – многостенные нанотрубки, а так же глобулы из них.

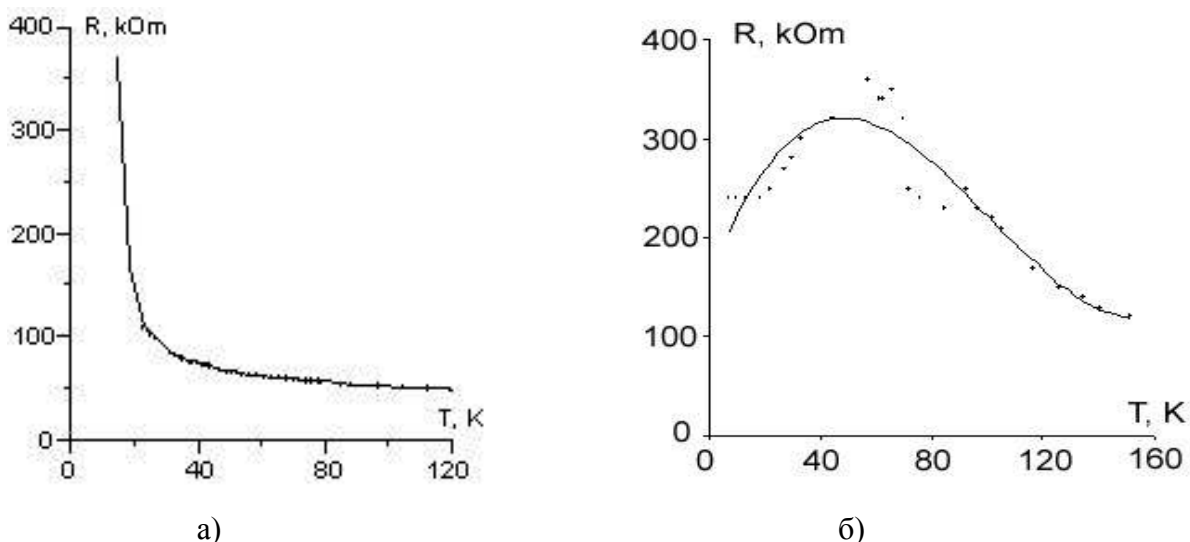


Рисунок 1. График зависимости сопротивления от температуры а) углеродной пленки на фторопласте, б) графитовой бумаги

Исследование электрофизических свойств образцов, полученных методом магнетронного распыления на фторопласте, и образцов из графитовой бумаги показали, что первые обладают полупроводниковой проводимостью (рис. 1, а). Электронные свойства графитовой бумаги (рис. 1, б) носят более сложный характер: в интервале температур до 60 К была обнаружена металлическая проводимость, при повышении температуры проводимость менялась на полупроводниковую.

Таким образом, в зависимости от выбранной методики синтеза возможна реализация разных типов проводимости в графитовых образцах с нанотрубками.

#### Список литературы

1. <http://sukhno.kubsu.ru/index.files/course2.files/CNT.pdf>
2. Пат. 2218299 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> В 82 В 3/00, С 23 С 14/35. Способ получения углеродных нанотрубок / Антоненко С. В., Мальцев С.Н.; заявитель и патентообладатель Московский инженерно-физический институт (Государственный университет). – 2002119440/02; заявл. 17.07.02; опубл. 10.12.03, Бюл. № 34.
3. Антоненко, С. В. Реализация разных типов проводимости в графитовых образцах с нанотрубками / С.В. Антоненко, О.С. Малиновская, С.Н. Мальцев // Научная сессия МИФИ. – 2006. – Т.4. – С. 172-173.
4. Smiljanic O. et al. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 342. P. 503.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА И НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПАУНДОВ

*С.В. Улегин, аспирант, Ю.А. Кадыкова, доцент, С.А. Демидова, студент  
Энгельсский технологический институт (филиал)  
ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет»,  
г. Энгельс Саратовской обл., Россия*

Эпоксидные материалы представляются перспективными для применения в пропиточных и заливочных компаундах, для нанесения покрытий, удовлетворяющих соответствующим требованиям таких отраслей промышленности как строительная, приборостроительная, автомобилестроение, электротехническая и др. Вместе с тем многими отраслями промышленности предъявляется заданный уровень требований к материалам по пожарной безопасности, а эпоксидные смолы характеризуются высокими потерями массы при горении (78%) и низким значением показателя воспламеняемости -кислородным индексом (19-22% объем.). Однако при пиролизе эпоксидных смол в результате разрыва связей, сопровождающихся реакциями дегидрирования, сшивания, перегруппировки и образования конденсированных ароматических структур, образуется нелетучий карбонизированный слой с теплоизолирующими свойствами.

Кроме того, эпоксидные смолы и материалы на их основе хрупки. Поэтому разработка методов направленного регулирования свойств эпоксидных материалов путем модификации пластификаторами, замедлителями горения и введением наполнителей приобретает особую значимость и актуальность [1].

В качестве замедлителей горения (ЗГ) для коксующихся полимеров, к которым относятся эпоксидные связующие, эффективнее использовать фосфорсодержащие ЗГ. В связи с этим, в исследованиях применялось фосфорсодержащее соединение - три - ( $\beta$ - хлорэтилфосфат) (ТХЭФ), который используется как антипирен и пластификатор в производстве полимерных материалов.

Для оценки взаимодействия компонентов в составе композиции установлен, методом ИКС, химический состав данного пластификатора.

В составе ТХЭФ имеются характерные пики валентных колебаний связи  $\equiv\text{P}=\text{O}$  группы ( $1280\text{ см}^{-1}$ ),  $\equiv\text{P}-\text{O}-\text{C}\equiv$  ( $1032\text{ см}^{-1}$ ),  $=\text{CH}_2-$  ( $2964\text{ см}^{-1}$ ),  $\equiv\text{C}-\text{C}1$  ( $668\text{ см}^{-1}$ ), а также деформационные колебания  $>\text{CH}_2$  групп ( $1430\text{ см}^{-1}$ ),  $-(\text{CH}_2-)_n$  ( $796\text{ см}^{-1}$ ).

В связи с тем, что ЗГ эффективны только в том случае, если они разлагаются в температурном интервале основных потерь массы защищаемого олигомера, исследовано, методом ТГА, поведение ТХЭФ при воздействии на него повышенных температур, табл. 1.



Таблица 1

## Показатели пиролиза и горючести компонентов композиций

Состав, масс. ч. на 100 масс.ч. ЭД-20	Температура начала деструкции, $T_n, ^\circ\text{C}$	Выход карбонизованного остатка по завершению основной стадии пиролиза, % (масс.)	Энергия активации-деструкции, $E_A$ , кДж/моль	Потери массы при горении на воздухе, $\Delta m$ , % (масс.)
ЭД-20	200	53 (390 $^\circ\text{C}$ )	95	78
ТХЭФ	242	65 (320 $^\circ\text{C}$ )	113	-

Пиролиз ТХЭФ проходит в температурном интервале, близком к температуре разложения эпоксидного полимера, что может обеспечивать эффективное влияние данного ЗГ на процессы его горения [2].

Наполнение полимеров — один из основных способов создания пластмасс, резин, лакокрасочных материалов, синтетических клеев и других полимерных материалов с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами [3].

Эпоксидные смолы имеют ряд преимуществ: малая начальная вязкость, хорошая смачиваемость и адгезия к материалам, достаточно быстрое отверждение, даже при комнатной температуре, малая усадка и высокие механические свойства в сочетании с хорошими показателями по водо- и хемостойкости.

Вместе с тем эпоксидным смолам и изделиям на их основе присущи и недостатки: высокая хрупкость и пожароопасность [4].

Для достижения необходимого комплекса свойств проводят модификацию эпоксидных смол (ЭС). При создании огнезащитных пожаробезопасных материалов, особенно покрытий, модифицирующие добавки должны выделять газы, обеспечивающие при нагревании вспучивание связующего и создание вспененного слоя. В качестве такого наполнителя в работе использовался дисперсный минеральный наполнитель — базальт. Данная вулканическая порода обладает повышенной прочностью и высокой плотностью, а также высокими химическими свойствами, огнестойкостью, прочностью, долговечностью, звуко- и теплоизоляцией.

Подготовка базальта заключалась в его измельчении и фракционировании  $\leq 140$  мкм. Исследуемый наполнитель обладает значительным разбросом частиц по размерам, которые имеют преимущественно игольчатую форму.

Влияние базальта на степень отверждения эпоксидных композиций показывает, что применение термообработки позволяет повысить степень отверждения эпоксидных композиций и снизить внутренние напряжения в полимерном композиционном материале (ПКМ). Высокая степень отверждения (выше 97%) приводит к образованию жесткой структуры с понижением фи-

зико-механических свойств ПКМ. Оптимальным режимом термообработки является  $90^{\circ}\text{C}$  в течение 0,5 часа.

Изучена кинетика отверждения ненаполненной композиции и композиций, содержащих 1,5,10,20,30,40 и 60 масс. ч. базальта (табл.2). Исследование влияния количества вводимого наполнителя на процесс отверждения проводили по кинетическим кривым, снятым при температуре окружающей среды  $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Введение базальта приводит к повышению жизнеспособности составов, так как увеличивается время гелеобразования с 36 (без наполнителя) до 45-75мин с базальтом в качестве наполнителя. При этом продолжительность отверждения повышается с 48мин (без наполнителя) до 59-95мин; заметно снижается максимальная температура отверждения со  $130^{\circ}\text{C}$  до  $110-83^{\circ}\text{C}$ .

Таблица 2

Кинетика отверждения эпоксидных композиций

Состав композиции, масс.ч., на 70 масс.ч. ЭД-20, отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	Время гелеобразования, $\tau_{\text{гел}}$ , мин	Время отверждения, $\tau_{\text{отв}}$ , мин	Максимальная температура отверждения, $T_{\text{мах}}^{\circ}\text{C}$
ЭД-20+30ТХЭФ	36	48	130
ЭД-20+30ТХЭФ+1базальта	38	59	120
ЭД-20+30ТХЭФ+5базальта	40	60	110
ЭД-20+30ТХЭФ+10базальта	45	62	109
ЭД-20+30ТХЭФ+20базальта	45	75	107
ЭД-20+30ТХЭФ+30базальта	55	76	107
ЭД-20+30ТХЭФ+40базальта	60	78	86
ЭД-20+30ТХЭФ+50базальта	65	82	85
ЭД-20+30ТХЭФ+60базальта	75	95	83

Анализ физико-механических свойств наполненных эпоксидных композиции показал, что применение дробленого (диспесного) базальта в качестве наполнителя является эффективным. Наиболее высокие значения достигается при введении в композицию 30 и 50 масс.ч базальта, поэтому для данных композиций рассмотрен весь комплекс физико-механических свойств (табл.3).

Таблица 3

## Физико-механические свойства эпоксидных композиции различного состава

Состав композиции, масс.ч., на 70 масс.ч. ЭД-20, отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	Ударная вязкость, $\kappa\text{Дж/м}^2$	Твердость по Бринеллю, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Водопоглощение, %	Теплостойкость по Вика, $^{\circ}\text{C}$
ЭД-20+30ТХЭФ	34	130	45	0,20	114
ЭД-20+30ТХЭФ +30базальта	39	185	77	0,10	180
ЭД-20+30ТХЭФ + 50базальта	55	253	122	0,07	206

Деформационно-прочностные и физико-химические свойства наполненных ПКМ зависят от количества наполнителя в композиции. Увеличение степени наполнения полимерной матрицы приводит к повышению твердости по Бринеллю, ударной вязкости, разрушающего напряжения при изгибе, теплостойкости по Вика, а также к снижению водопоглощения (табл.3).

Выявленное влияние дисперсного базальта и замедлителя горения на термолит эпоксидной смолы проявляется и в поведении материала при горении на воздухе. Образцы, содержащие 30 и 50 мас.ч. базальта не поддерживают горения на воздухе и потери массы составляют 1,4 и 0,7% соответственно. С увеличением степени наполнения эпоксидной композиции базальтом возрастает кислородный индекс, возрастает выход карбонизованного остатка по завершении основной стадии пиролиза.

Таким образом, в работе доказана возможность направленного регулирования свойств эпоксидных компаундов с применением модифицирующего фосфорсодержащего замедлителя горения и природного минерального наполнителя.

## Список литературы

1. Плакунова Е.В. Модифицированные эпоксидные композиции пониженной горючести. Автореф....дисс.....к.техн.н. – Саратов. – 2005. – 20с.
2. Ширшова Е. С. Создание эпоксидных композиций пониженной горючести с антистатическими и диэлектрическими свойствами. Автореф....дисс.....к.техн.н. – Саратов. – 2007. – 25с.
3. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991. – 260с.
4. Полимерные материалы с пониженной горючестью / Под ред. А.Н.Праведникова. М.: Химия, 1986. – 224с.

# ПЛАЗМЕННЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

*Баришутин С.Н., Ушаков А.В.*

*Тамбовский государственный технический университет  
Marshall27@yandex.ru*

Современные темпы развития нанотехнологии заставляют находить все более новые и доступные методы получения фуллеренов. Наиболее эффективный способ их получения основан на термическом разложении графита. Самым простым способом нагрева угольных стержней в нашем случае является электрический плазменный нагрев. В связи с этим была разработана установка генерирующая низкотемпературную плазму. Область образования плазмы герметичная, заполненная инертной средой.

Установка представляет собой герметичный корпус 5. Верхняя крышка для удобства контроля над процессом выполнена из прозрачного материала. Элементами, генерирующими фуллерены, являются угольные электроды 1, которые подвижны в горизонтальном направлении при помощи направляющих 4. На них подается постоянный ток для более стабильного плазмообразования. Установка выполнена так, что в момент короткого замыкания угольных электродов они отводятся на расстояние, необходимое для возникновения устойчивой дуги, в которой и будут образовываться нанобъекты. Выбрать зазор, необходимый для устойчивого горения дуги между электродами очень важно, так как в случае неправильного выбора большая часть тепла будет приходиться не на область плазмообразования, а непосредственно на сами электроды. В связи с этим деструктурирование углерода будет неполным и процент содержания фуллеренов в полученной среде резко снизится. Жиклер 2 направлен непосредственно в место плазмообразования и служит для подачи смеси инертного газа с мелкодисперсным порошком графита. Инертный газ выполняет роль буфера, который препятствует объединению углерода в стабильные структуры. Мелкодисперсный порошок графита улучшает условия возникновения дуги, а так же повышает массу выхода деструктурированной среды в единицу времени. Снизу находится воронка 3, в которой создается вакуум, необходимый для откачки продуктов распада угольных электродов. Схема установки предоставлена на рисунке 1.

Продукты распада откачиваются в емкость с технологической жидкостью, в которой они осаждаются в течение всего технологического процесса.

Для того чтобы избежать чрезмерного нагрева частей установки в процессе плазмообразования была выполнена охлаждающая рубашка корпуса установки, а так же контактов-держателей угольных электродов. Это позволило увеличить время одного цикла работы установки, а значит и повысить объем деструктурированного углерода за один цикл.

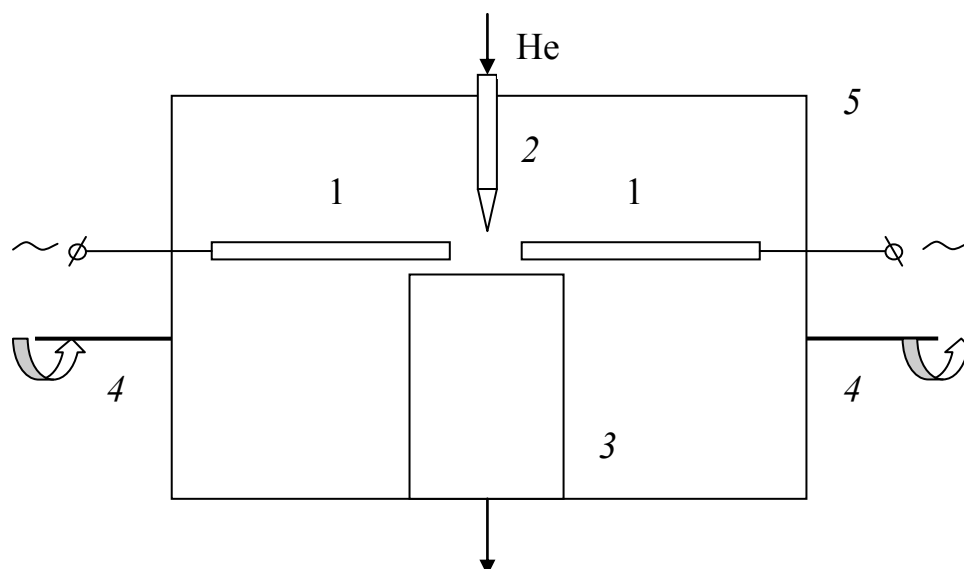


Рисунок 1. Схема установки

Процесс получения наноматериалов на этом этапе не заканчивается, а требует дополнительных операций над полученным веществом. Об этом речь пойдет в наших следующих статьях по данной тематике.

## **СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК СЖИГАНИЕМ РАСТВОРЕННЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВ В ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ**

***Зеленев И.Н., Перепечин А.В., магистранты, Баранов А.А., Пасько А.А.  
Тамбовский государственный технический университет***

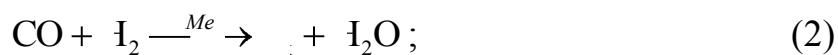
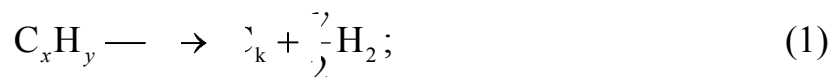
Образование конденсированных продуктов при горении топлива является одной из важных проблем науки о горении, как с научной, так и с прикладной стороны. Известно образование конденсированных продуктов при горении таких горючих веществ, как жидкие и газообразные углеводороды, кремнийорганические соединения, фторорганические соединения. Механизм образования конденсированной фазы в газофазных продуктах сгорания чрезвычайно сложен и мало изучен. Несмотря на огромное количество научных исследований, посвященных образованию сажи при горении углеводородов, до сих пор не существует единой точки зрения на механизм сажеобразования и тем более на образование структурного углерода в виде нанотрубок при наличии катализаторных прекурсоров в обогащенной топливной смеси или на зонде-саженакопителе [1].

Известно, что образование углеродных нанотрубок при реализации дугового синтеза, при лазерном испарении графита и газофазном химическом осаждении происходит на катализаторах, содержащих переходные металлы или их соединения. Синтез в процессе горения не исключение. При этом производство углеродных нанотрубок сжиганием углеводородного сырья в

различных горелочных устройствах является более технологичным и легкоуправляемым процессом. Синтез в пламени привлекателен вследствие непосредственного наличия источника тепла, потенциальной возможности масштабирования, легкости регулирования и контроля, простоты аппаратного оформления, безопасности технологического процесса.

Формирование углеродных нанотрубок требует, как было отмечено, выполнения трех основных условий: источник углерода, источник тепла, присутствие катализаторных металлов. Все эти условия легко реализовать при сжигании углеводородов с недостатком окислителя. Однако при горении возможно протекание множества конкурирующих процессов, например, образование монооксида углерода и окисных форм металлов с малой каталитической активностью.

Важной задачей для направленного синтеза нанотрубок является выделение основных реакций, обеспечивающих накопление конденсированного углерода ( $C_k$ ) в системе, среди реакций крекинга углеводородов (1), гидрогенизации (2) и диспропорционирования (3):



Предварительно можно заключить, что первая реакция в условиях сжигания даже при недостатке окислителя не дает значительного вклада в образование конденсированного углерода, так как более вероятны конкурирующие реакции горения с образованием углекислого газа, паров воды и парциального окисления углеводорода кислородом с выделением монооксида углерода. Также в системе с малым содержанием водорода вклад реакции (2) будет не существенным. Поэтому главную роль в осаждении углерода на катализаторных частицах и управлении ростом углеродных нанотрубок следует отдать реакции диспропорционирования CO.

Таким образом, наиболее вероятным способом управления процессом синтеза углеродных нанотрубок является создание условий для образования монооксида углерода в реакции горения за счет варьирования коэффициента избытка углеводорода и контроля парциальных давлений CO и CO<sub>2</sub>, например, вводом инертного газа.

Идентификация ключевых явлений происходящих при синтезе углеродных нанотрубок в пламени требует проведения комплексных исследований, включающих:

- подбор горючего и окислителя;
- выбор катализаторных систем и их концентрации;
- поиск рационального соотношения горючее/окислитель, обеспечивающего достаточный выход конденсированного углерода в наноструктурной форме без зауглероживания и дезактивации катализатора;

- изучение влияния ввода инертного газа, обеспечивающего возможность варьирования парциальных давлений газовых компонент и температуры пламени;
- поиск рационального положения подложки-саженакопителя по высоте пламени в горелочном устройстве;
- установление необходимости охлаждения подложки-саженакопителя;
- изучение возможности сухого и мокрого фильтрования отходящих продуктов сгорания для более полного извлечения наноструктурных материалов.

В области синтеза углеродных нанотрубок сжиганием газообразных углеводородов с парами металлоорганических соединений на кафедре «Техника и технологии производства нанопродуктов» ФГБОУ ВПО ТГТУ достигнуты определенные успехи [2]. В частности разработана технологическая схема, спроектирована и изготовлена лабораторная установка для синтеза нанотрубок в диффузионном пламени с недостатком окислителя, а также получены образцы углеродного депозита с высоким содержанием углеродных нанотрубок с диаметром 20 – 80 нм.

К основным проблемам синтеза углеродных наноструктур в диффузионном пламени с «летучим» катализатором следует отнести:

- 1) необходимость использования регулируемого испарителя для возгонки металлоорганических соединений (ферроцена);
- 2) обязательное наличие теплоизоляции на газовой магистрали подачи паров ферроцена совместно с инертным газом или газообразным углеводородом;
- 3) необходимость предварительного прогрева инертного носителя или углеводорода.

Анализ данной технологии и оборудования позволил выявить их основные недостатки и предложить новый способ синтеза сжиганием растворенных металлоценов в жидких углеводородах.

Предлагаемый способ предусматривает подготовку раствора металлоорганического соединения (ферроцен) в жидком углеводороде (этиловый спирт) с последующим сжиганием в регулируемом потоке окислителя (воздух или кислород) и улавливаем углеродного депозита на специальном зонде-саженакопителе. Горение полученного раствора можно организовать непосредственно с зеркала жидкости, при образовании паровой фазы на фитиле или же в условиях распыления капель форсуночными устройствами.

Данный способ синтеза углеродных нанопродуктов позволяет отказаться от использования пожаровзрывоопасных газообразных углеводородов и добиться точной дозировки катализатора подаваемого в реакционную зону.

Для решения задач синтеза углеродных нанотрубок при сжигании спирта с растворенным ферроценом в настоящее время разработана технологическая схема и ведётся проектирование горелки с форсуночным узлом.

Предложенная конструкция горелки совместно с технологической схемой синтеза углеродных нанотрубок позволит провести весь комплекс запланированных исследований и определить перспективы метода синтеза наност-

руктурного углерода в процессе горения растворов жидких углеводородов с металлоорганическими соединениями.

#### Список литературы

1. Борунова, А.Б. Получение углеродных наночастиц при горении метана / А.Б. Борунова, Ю.В. Григорьев, К.Я. Трошин // Горение и взрыв. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2008. – С. 10-13.

2. Польшиков, В.Ю. Синтез наноструктурного углерода в диффузионном пламени / В.Ю. Польшиков, А.А. Баранов, А.А. Пасько // «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент»: материалы II Всероссийской научно-инновационной молодежной конференции (с международным участием): 27-29 октября 2010. – Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2010. – С. 181-183.

## ПОЛУПРОВОДНИКОВАЯ ЯЧЕЙКА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОБЪЕКТОВ

*Яцинин Ю.В., аспирант, Гумбин В.В., аспирант, Королев А.П.  
Тамбовский государственный технический университет*

В настоящее время контроль параметров и свойств наноструктур и среды, в которой они находятся, является актуальной задачей. Следовательно, необходимо выбрать методы и средства, которые отвечают всем современным требованиям.

В качестве чувствительного элемента был выбран первичный измерительный преобразователь на пористом кремнии. Так как это материал с особыми электрофизическими свойствами, изменяющимися в зависимости от метода и режимов получения. Пористый слой изготавливался методом анодного электрохимического травления в растворе плавиковой кислоты (Рис. 1).

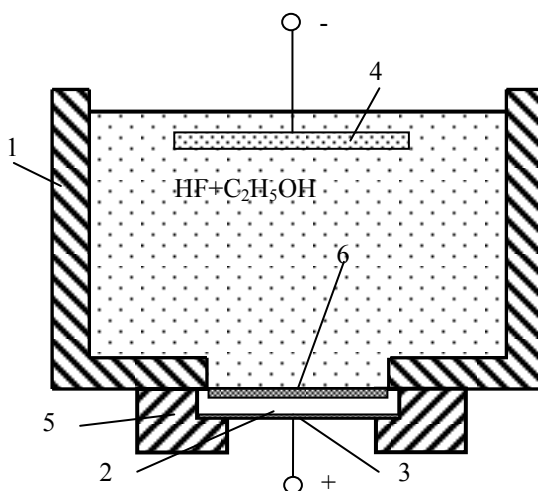


Рисунок 1. Электролитическая ячейка для формирования слоев пористого кремния: 1 – фторопластовая ванна, 2 – кремниевая пластина, 3 – анодный контакт, 4 – платиновый катод, 5 – уплотнители, 6 – слой пористого кремния.



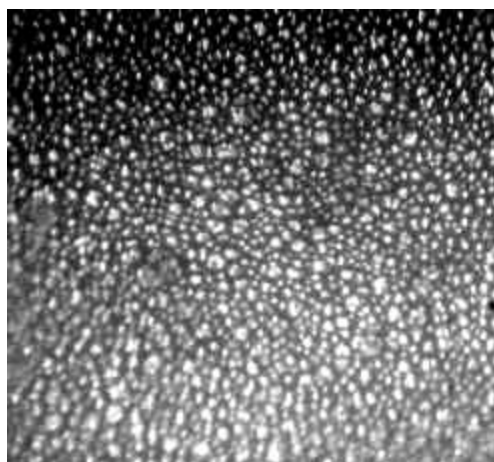


Рисунок 2. Пористый слой.

В зависимости от плотности тока и концентрации раствора можно получить образцы с различной пористостью (микрофотография одного из образцов изображена на рисунке 2).

Из полученного образца с пористым слоем изготовлен первичный измерительный преобразователь на основе полевой структуры, одна из конструкций которого изображена на рисунке 3.

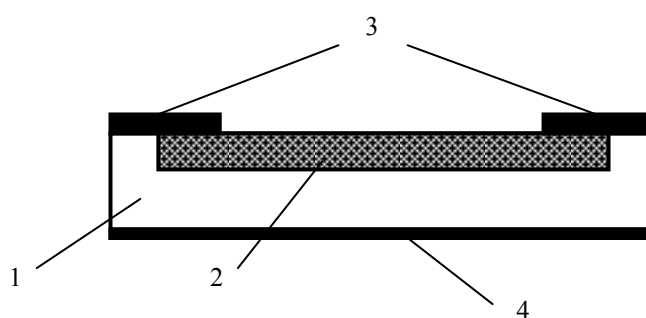


Рисунок 3. Первичный измерительный преобразователь на пористом кремнии: 1 – подложка монокристаллического кремния; 2 – пористый слой; 3 – выводы; 4 – под затворный слой.

Был проведён ряд опытов с чистыми образцами и нанесением на пористую поверхность различных растворов, результаты которых изображены на графиках (рис. 4, 5).

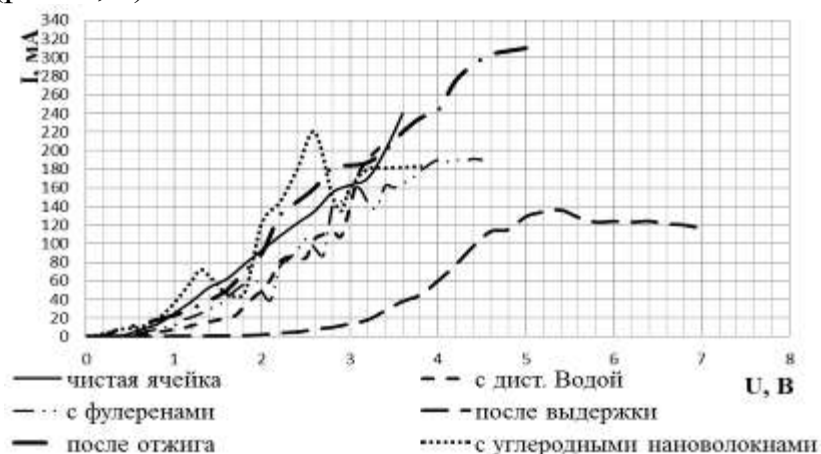
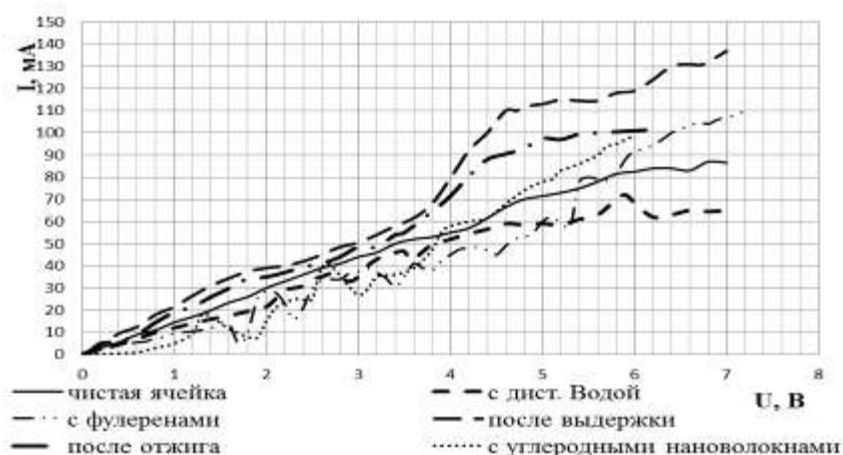


Рисунок 4. Вольтамперная характеристика образца на подложке p-Si.

Рисунок 5. Вольтамперная характеристика образца на подложке n-Si.

Из графиков ВАХ видно как меняются свойства пористой структуры при нанесении на их поверхность низкоразмерных объектов. Характеристика приобретает ярко выраженный нелинейный вид. Кроме того, после удаления с поверхности образца воды или нанобъектов происходит выравнивание ВАХ, то есть измерительная ячейка отчетливо реагирует на присутствие нанобъектов в веществе.

В результате можно утверждать, что пористый кремний можно использовать в датчиках обнаружения нанобъектов.



# ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОУЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА НИКЕЛЯ МЕТОДАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА\*

*Филатова Е.Ю., Острожкова Е.Ю., Рухов А.В.*  
*Тамбовский государственный технический университет,*  
*fil\_el@mail.ru*

В настоящее время большой интерес представляет разработка технологий производства ультрамикродисперсного порошка оксида никеля, который используется в каталитическом синтезе углеродных наноматериалов (УНМ). Последние несколько десятилетий постоянно увеличиваются мировые объемы производства и потребления углеродных наноматериалов различной морфологии, что обусловлено расширением областей их практического применения при создании новых изделий и материалов: полимерные композиты, смазочные вещества, бетоны специального назначения, антистатические, фотостойчивые и радиопоглощающие покрытия, компоненты электронной аппаратуры, сенсоры и многое другое.

Из известных методов получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля («мокрое» сжигание, гель-золь и др.) [1, 2] своими преимуществами выделяется способ, связанный с проведением процесса электрохимического синтеза на переменном токе. Метод обладает рядом преимуществ, среди которых, относительная простота лабораторной и промышленной реализации синтеза целевого продукта, а также возможность контроля и управления процессом. Установлено [3], что размер частиц и характеристика пористой структуры материалов при проведении процесса на переменном токе обеспечиваются заданными параметрами электролиза (плотностью переменного тока, составом и концентрацией электролита), а также режимами последующей обработки. Таким образом, варьируя параметрами процесса можно получить порошки с заданными свойствами.

Применение различных форм переменного тока позволяет значительно интенсифицировать процессы анодного растворения никеля, устранить пассивацию электрода, а также значительно упростить технологию производства нанопорошков. Вместе с тем обнаружено, что при одинаковых плотностях тока среднедействующее напряжение при использовании переменного тока почти в два раза ниже, чем при использовании постоянного, что делает процесс энергетически более выгодным. При электролизе с использованием переменного тока изменение потенциала электрода происходит в условиях далеких от состояния равновесия, что предполагает протекание целого ряда электродных реакций, которые создают предпосылки для образования в результате электросинтеза оксидных продуктов с различной степенью окисления металла, обладающих дефектной структурой. Цикличность поляризующего напряжения предполагает протекание на поверхности электрода двух последовательных процессов: первый – образование оксидных зародышей

(анодный полупериод тока), второй – разряд протонов с выделением водорода, который способствует отрыву частицы от поверхности (катодный полупериод тока). Если допустить, что в анодный полупериод реализуются механизмы образования зародышей, такие же, как на постоянном токе, то следует ожидать формирования высокодисперсных структур, поскольку время протекания стадии роста зародышей будет ограничено частотой изменения полярности электродов. Образовавшаяся фаза в катодный полупериод тока не успевает раствориться полностью из-за различия скоростей прямой и обратной реакций, и мелкие частицы, в силу слабых адгезионных свойств к поверхности электрода, покрытой пленкой оксида, диспергируются в растворе электролита, образуя гель. Результатом этих процессов является образование дисперсной фазы оксидов металлов, имеющих размеры частиц нанометрового диапазона. Направленный электрохимический синтез является одним из удобных и доступных путей формирования металл содержащих порошков. Использование электролиза экологически чистого и дешевого позволяет создавать новые материалы с заданными физико-химическими характеристиками.

Порошки оксида никеля (ПОН) синтезировались при среднеквадратичной плотности синусоидального тока от 0,5 до 2,5 А/см<sup>2</sup>, частоте от 20 до 100 Гц, концентрации электролита (раствор NaOH) от 1М до 17М и температуре от 25 до 90 °С.

Одним из источников информации о составе полученных ПОН является термический анализ: термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия. Данный метод исследования позволяет получить ориентировочный состав и информацию о термической стойкости материала.

Исследования проводились с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F 3 Jupiter фирмы Netzsch (Германия). Температурный диапазон исследования 30 – 1100°С, атмосфера в камере прибора – газовая смесь аргона и воздуха в соотношении 1:3. Термогравиграмма и дифференциальная сканирующая калориметрия в относительных величинах (мкВ/мг) для ПОН, полученного при температуре электролита 70°С, частоте 20 Гц, плотности тока 2,5 А/см<sup>2</sup> представлена на рис.1.

Как видно из термограммы, общая потеря массы ПОН составляет 24%, при этом процесс потери массы обладает ярко выраженным ступенчатым характером. По нашему мнению, потеря массы в размере 2,41 % в диапазоне температур 30 – 150°С обусловлена удалением физически связанной воды. Второй и последующие эндотермические эффекты в интервале 150...290°С, по-видимому, связаны с последовательным удалением гидратной воды. При температуре 300°С происходит переход из трехвалентного состояния никеля в двухвалентное, что подтверждается также данными рентгенофазового анализа. Участок температур 430–950°С характеризуется постоянством массы материала, однако наблюдается значительный (в относительных единицах) экзотермический эффект. Известно, что оксид никеля существует в двух полиморфных модификациях: низкотемпературной (гексагональная решетка) и высокотемпературной (кубическая решетка, устойчива при температуре выше 252°С) [4]. По нашему мнению, данный участок характеризует пере-

стройку кристаллической решетки ПОН. Изменение массы при нагреве выше 950°C обусловлено изменением степени окисления никеля.

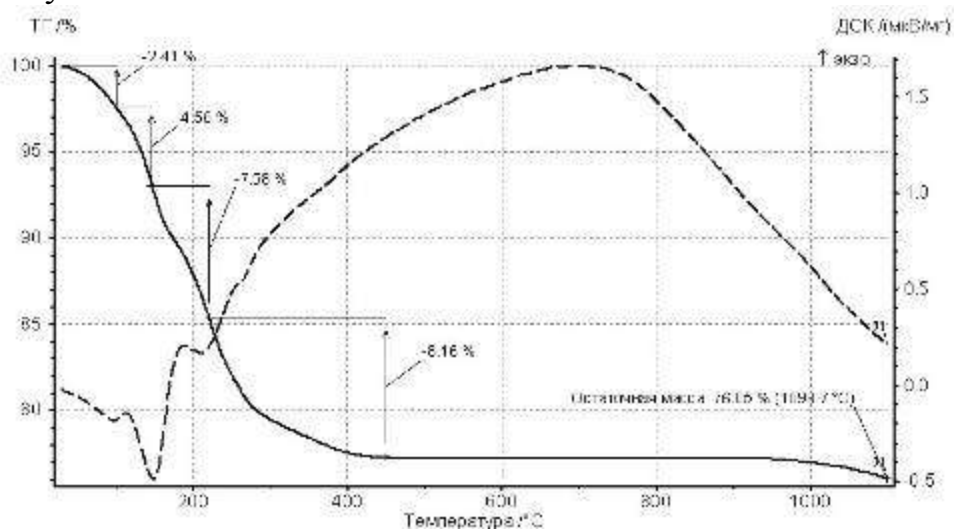


Рисунок 1. Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия ультрадисперсного порошка оксида никеля

Проведенный термический анализ показал, что данный продукт представляет собой сложную гидратированную систему оксидов никеля с кристаллической гексагональной решеткой. Дегидратация происходит ступенчато. Данная информация позволит рационально организовать процессы синтеза УНМ при использовании в качестве катализатора ПОН.

#### Список литературы

1. Раков, Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон / Э.Г. Раков // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). –2004, Т.XLVIII, №5. –С.12-20.
2. Ткачев, А.Г. Каталитический синтез углеродных нанотрубок из газофазных продуктов пиролиза углеводородов / А.Г. Ткачев, С.В. Мищенко, В.И.Коновалов // Российские нанотехнологии. –2007. –Т.2, №7-8. –С.100-108.
3. Пшеничников, А.Г. Состояние поверхности никелевого электрода в области образования фазового оксидного слоя. / А.Г. Пшеничников, З.И. Кудрявцева и др.// Электрохимия. – 1987. – Т.23. №.4. –С.480-484.
4. Некрасов, Б.В. Основы общей химии. / Б.В. Некрасов // Т. 2, изд. 3-е. –М.: «Химия», 1974. 426 с.

*\*Работа выполнена в рамках ведомственной целевой программы «Развитие научной деятельности в сфере высшего образования и науки Тамбовской области на 2010-2012 года», приказ от 25.11.2010 г. № 3306, соглашение № 09-21/02 МУ-11.*

# ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СЫПУЧЕГО НИКЕЛЕ- МАГНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР\*

*Юров Д.А., магистрант, Рухов А.В., к.т.н.  
Тамбовский государственный технический университет,  
artem1@inbox.ru*

В настоящее время углеродные многослойные нанотрубки (УМНТ) находят все более широкое применение в различных областях, что обусловлено их специфическими свойствами [1]. Постоянно возрастает количество изделий и материалов, полученных с применением УМНТ: полимерные композиты, смазочные вещества, бетоны специального назначения и многое другое.

Наиболее перспективной для промышленной реализации является способ газо-фазного химического осаждения [2]. Существующие в настоящее время технологии базируются на стабилизации технологических параметров [3], как правило, такой подход обусловлен недостатком информации о динамике процессов синтеза УМНТ. Наряду с этим, развитие современных методов математического моделирования позволяет перейти к новому способу реализации процессов синтеза – адаптивные технологии. Такой подход подразумевает определение режимных, а в некоторых случаях и конструктивных параметров в результате решения уравнений математических моделей, в зависимости от уровня возмущений (температура окружающей среды, атмосферное давление, состав углеродсодержащего сырья, параметров катализатора и т.д.). Соответственно исследование механизмов процессов синтеза УМНТ, определение кинетических параметров и характеристик реакционных сред и конструкционных элементов, необходимое для создания адекватных математических моделей является весьма актуальным. Одними из таких характеристик являются дисперсный состав и угол естественного откоса катализатора, определяющих, например, такие параметры как, конструкцию и режим функционирования устройств хранения и нанесения катализатора. В данной работе представлены результаты определения дисперсного состава и угла естественного откоса для NiO-MgO катализаторов, при соотношении оксидов 80% - 20% соответственно.

Катализатор является твердым раствором оксидов никеля и магния болотно-зеленого цвета находящегося в порошкообразном состоянии. Дисперсный состав катализатора определялся гравиметрическим способом. Полидисперсный порошок катализатора массой 260 гр. в течение 30 минут рассеивался на машине Retsch AS 300 control при амплитуде вибрации 2 мм и силовом ускорении 3g. Для повышения эффективности отсева был включен прерывистый режим, со значением периода 30 сек. Для отсева использовался набор сит с диаметром оправки 315 мм и размером прямоугольных отверстий: 140, 80, 56, 45, 36, 25 мкм. С использованием данных сит было получено 7 фракций ( $d_j, j = 7$ ): более 140 мкм, 80-140 мкм, 56-80 мкм, 45-56 мкм, 36-45 мкм, 25-36 мкм, менее 25 мкм. После просева катализатор по фракциям взвешивался на технических весах Mos Ves DJ-V1202a, с разрешением 0,01 г.

Результаты взвешивания в пересчете на доли ( $P_j$ ; 100%) представлены на рис. 1.

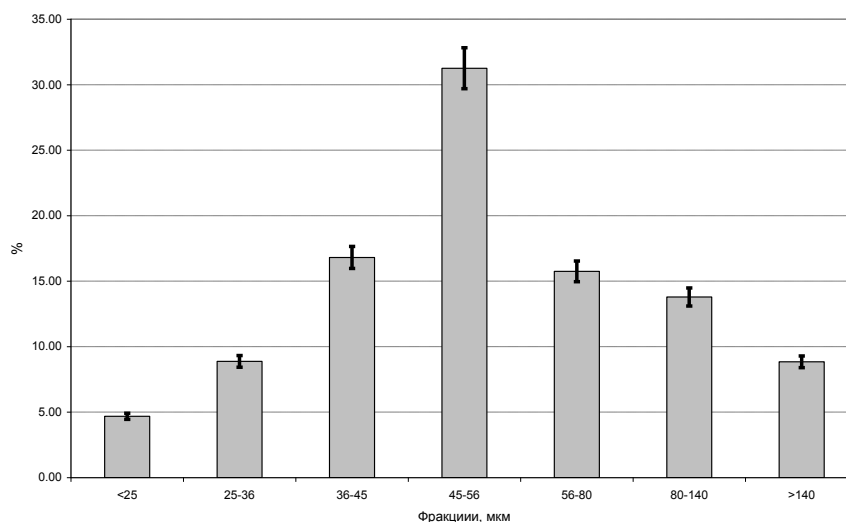


Рисунок 1. Фракционный состав, полученный гравиметрическим методом

Фракционный состав так же определялся методом динамического рассеивания света реализованного в лазерном анализаторе частиц Microsizer 201. Отчет результата исследования представлен на рис.2

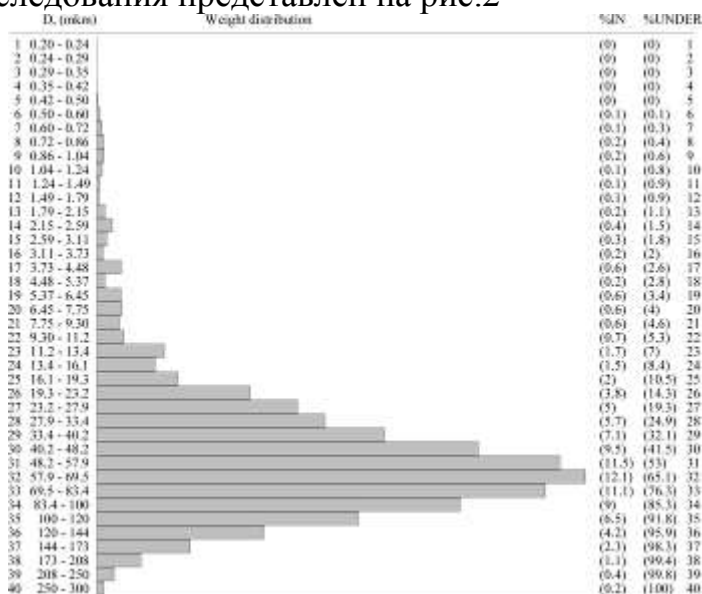


Рисунок 2. Фракционный состав, полученный методом динамического рассеивания света

Как видно, данные по фракционному составу катализатора полученные разными методами с высокой степенью коррелируются между собой.

Угол естественного откоса определялся методом «воронки» для полидисперсного катализатора и его фракций. На плоскость, с нанесенной на ней миллиметровой разметкой, через воронку наносилось пять порций катализатора ( $i = 1..5$ ) образующих конус. Для каждой порции определялась высота конуса ( $h_i$ ) и два взаимоперпендикулярных диаметра основания ( $d_{1i}$  и  $d_{2i}$ ). Диаметр и высота конуса порции катализатора определялись при помощи штангенциркуля, диаметр – губками для внутренних измерений, высота – щипом глубиномера. По двум значениям диаметров основания вычислялась среднеарифметическое зна-

чение ( $d_{ki} = 0,5 \cdot (d_{1i} + d_{2i})$ ). Значение угла естественного откоса рассчитывался по формуле:

$$\alpha = \arctg\left(\frac{2 h_i}{d_{ki}}\right).$$

По пяти порциям рассчитывалось среднее значение угла естественного откоса для каждой фракции ( $\alpha_{sj}$ ), а значение погрешности определялось по методу Стьюдента.

По результатам измерения для полидисперсного катализатора угол естественного откоса составляет  $\alpha = 38,5^\circ \pm 1,2^\circ$ . Результаты изменения угла естественного откоса для отдельных фракций представлены на рис.3.

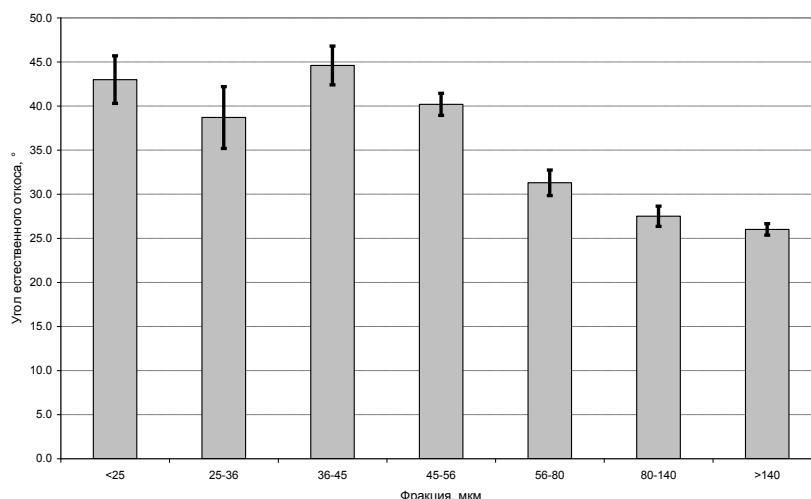


Рисунок 3. Угол естественного откоса катализатора в зависимости от фракции

Проверка применимости суперпозиции для определения угла естественного откоса полидисперсного катализатора, при известном значении долей фракций, показала погрешность 5,1%, что соизмеримо с погрешностью определения значения угла естественного откоса для фракций: <25 мкм и 25-36 мкм. Это позволяет, с определенной долей достоверности, рассчитывать значение угла естественного откоса NiO-MgO катализатора при известном фракционном составе с использованием формулы ( $n$  – количество фракций):

$$\alpha = \sum_{j=1}^n \alpha_j.$$

Список литературы:

1. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 1997. – Т 167, №9 – С. 945 – 972
2. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: Учеб. пособие. / Э.Г. Раков. – М.: Логос, 2006. – 376 с.
3. Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // Росс. хим. ж. - 2004. - Т. 48. - № 5. - С. 12-20.

*\*Работа выполнена в рамках ведомственной целевой программы «Развитие научной деятельности в сфере высшего образования и науки Тамбовской области на 2010-2012 года», приказ от 25.11.2010 г. № 3306, соглашение № 09-21/02 МУ-11.*



# ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ КОНВЕРСИИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ

*Бычков О.Н., магистрант*

В настоящее время известна и широко применяется технология получения углеродных нанотрубок (УНТ) путем химического осаждения из газовой фазы (CVD). Влияние различных технологических факторов на синтез УНТ, широко исследовалась и описано во многих литературных источниках. Наиболее важными технологическими параметрами являются и природа веществ-источников углерода, подаваемых в реактор, концентрация и скорость подачи компонентов, температура реактора, условия тепломассообмена в реакторе, время синтеза, состав и условия подготовки катализатора, температурный режим подготовки газовой смеси, время контактирования компонентов газовой смеси с катализатором.

При получении УНТ в масштабе промышленного производства важным фактором является конверсия веществ-источников углерода в УНТ. Степень конверсии, во-первых, влияет на себестоимость УНТ, во-вторых, влияет на выброс экологически-вредных компонентов (чем больше степень конверсии, тем меньше образуется экологически вредных побочных продуктов). Не смотря на то, что это важный фактор для получения УНТ, он редко упоминается в литературных источниках.

Целью настоящей работы было определить степень конверсии различных углерода-содержащих веществ в УНТ, в зависимости от технологических режимов.

Было найдено, что оптимальная температура по выходу УНТ из ацетона на катализаторе (Fe,Co,Mo)/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 800<sup>0</sup>С, а оптимальная температура по выходу УНТ из этанола на катализаторе (Co,Mo)/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 750<sup>0</sup>С. Оптимальная температура для получения УНТ из пропанбутана на различных катализаторах составляет 650<sup>0</sup>С.

Последующие эксперименты проводили при найденных оптимальных температурах.

Далее приведены данные о зависимости выхода УНТ и конверсии веществ-источников углерода, применявшихся для получения УНТ, от скорости подачи компонентов в лабораторный реактор.

Как видно из рис. 1, 2, выход УНТ и степень конверсии максимальны при скорости подачи аргона 0,4 л/мин. При большей скорости подачи аргона выход УНТ степень конверсии понижается, так же как и при меньшей скорости подачи скорости аргона. Вероятно, это связано с тем, что при слишком большой скорости подачи газовой смеси промежуточные частицы, образующиеся из ацетона, не успевают прореагировать с катализатором, а при слишком малой скорости протекают побочные процессы с образованием смолообразных продуктов.

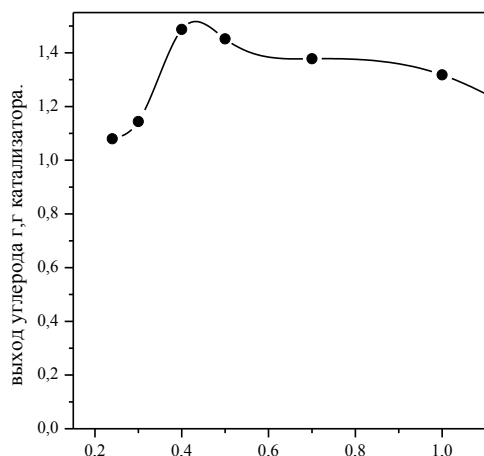


Рисунок 1. Зависимость выхода УНТ из ацетона от скорости подачи аргона (л/мин, Н.У.). 30 мин, 800<sup>0</sup>С. Скорость подачи ацетона 18,3 мл/ч. Катализатор (Fe,Co,Mo)/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

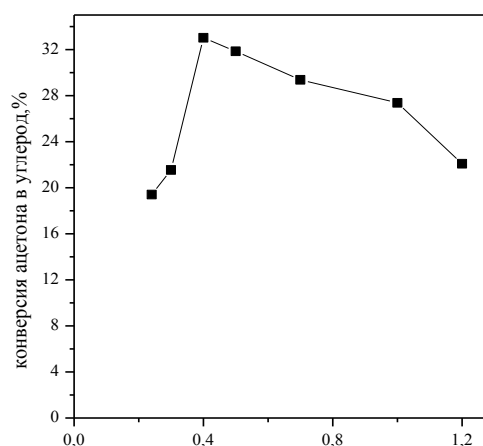


Рисунок 2. Зависимость степени конверсии ацетона в УНТ от скорости подачи аргона в реактор (л/мин, Н.У.). 30 мин, 800<sup>0</sup>С. Скорость подачи ацетона 18,3 мл/ч. Катализатор (Fe,Co,Mo)/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Подобные же зависимости наблюдаются и при получении УНТ из ацетона на катализаторе (Co,Mo)/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3, 4).

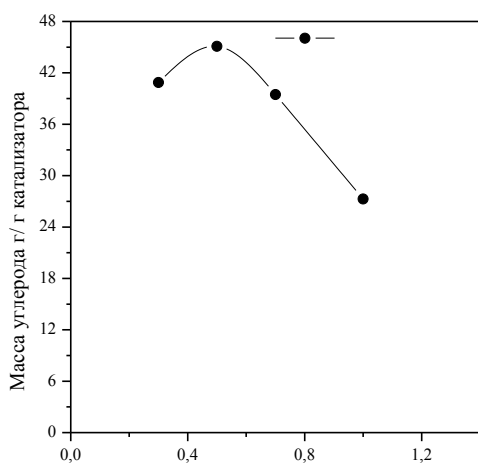


Рисунок 3. Зависимость выхода УНТ из ацетона от скорости подачи аргона. Скорость подачи ацетона 18,3 мл/час. Катализатор (Co,Mo)/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

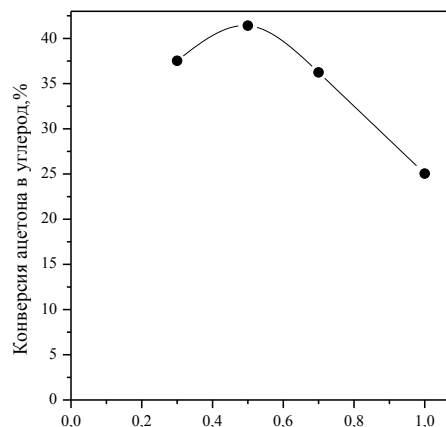


Рисунок 4. Зависимость степени конверсии ацетона в УНТ от скорости подачи аргона. Скорость подачи ацетона 18,3 мл/час. Катализатор (Co,Mo)/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Несколько другой характер зависимостей выхода углерода (УНТ) и степени конверсии от скорости подачи аргона наблюдается при получении УНТ из этанола (рис. 5, 6). В данных системах выход монотонно растет, а степень конверсии монотонно падает при увеличении скорости потока газовой смеси (аргон+этанол).

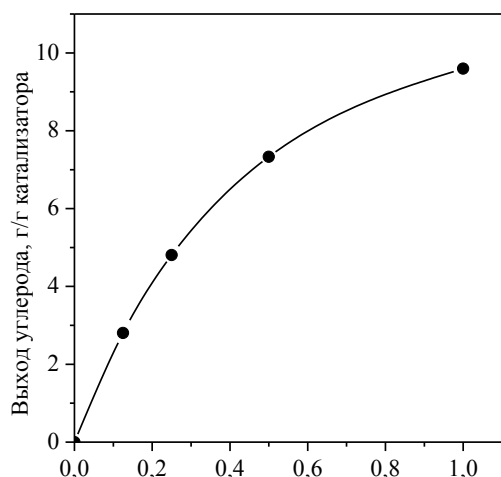


Рисунок 5. Зависимость выхода углерода из этанола от скорости подачи аргона. Катализатор (Co,Mo)/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Скорость подачи аргона пропорциональна скорости подачи этанола (1 л/мин аргона при 40 мл/час этанола).

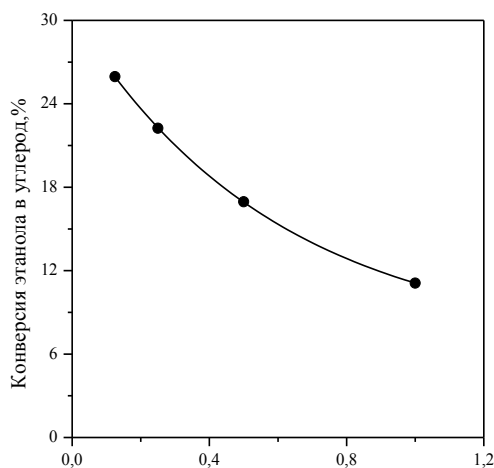


Рисунок 6. Зависимость степени конверсии этанола в УНТ от скорости подачи аргона. Катализатор (Co,Mo)/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 30 мин, 750<sup>0</sup>С. Скорость подачи аргона пропорциональна скорости подачи этанола (1 л/мин аргона при 40 мл/час этанола).

## МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ И СОДЕРЖАЩИЕ ИХ ТОНКОДИСПЕРСНЫЕ СУСПЕНЗИИ

*Ахметшина Л.Ф.<sup>1,2</sup>, аспирант, Васильченко Ю.М.<sup>1,2,3</sup>, Вахрушина М.А.<sup>2</sup>, Тринеева В.В.<sup>1,2,3,4</sup>, Захаров А.И.<sup>2</sup>, Ковязина О.А.<sup>2</sup>, Кодолов В.И.<sup>1,2,3</sup>*

<sup>1.</sup> *ФГБОУ ВПО «Ижевский государственный технический университет»*

<sup>2.</sup> *ОАО «Ижевский электромеханический завод – КУПОЛ»*

<sup>3.</sup> *НОЦ химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН*

<sup>4.</sup> *Институт прикладной механики УрО РАН*

Металл/углеродные наноконпозиты и содержащие их тонкодисперсные суспензии, произведенные по оригинальной технологии [1– 4], выпускаются в полупромышленном масштабе на ОАО «Ижевский электромеханический завод – КУПОЛ».

Под металл/углеродным наноконпозитом понимается наноструктура, содержащая кластеры металла, стабилизированные в углеродных нанопленочных структурах. Углеродная фаза может быть в виде пленочных структур или волокон. Частицы металла ассоциированы с углеродной фазой. Наночастицы металла в композите в основном имеют формы, близкие к сферической или цилиндрической. Вследствие стабилизации и ассоциации наночастиц металла с углеродной фазой химически активные частицы металла стабильны на воздухе и при нагреве, так как образуется прочный комплекс наночастиц металла с матрицей углеродного материала. Результаты тестирования полученных наноконпозитов приведены в таблице.

Таблица 1.

## Характеристика металл/углеродных нанокompозитов (Met/C НК)

Тип Met/C НК	Cu/C	Ni/C	Co/C	Fe/C
Состав металл (%): углерод (%)	50/50	60/40	65/35	70/30
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,71	2,17	1,61	2,1
Средний размер, нм	20(25)	11	15	17
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	160 (средняя)	251	209	168
Форма наночастиц металла	близка к сферической, есть додекаэдры	есть сферы и стержни	нанокристаллы	близка к сферической
Форма углеродной фазы (оболочки)	Нановолокна, ассоциированные с металлической фазой, образующие нанопокрyтия	Нанопленки, свернутые в нанотрубки	Нанопленки, ассоциированные с нанокристаллами металлсодержащей фазы	Нанопленки, образующие с металлсодержащей фазой нанобусы
Атомный магнитный момент (эталон), $\mu\text{B}$	0,0	0,6	1,7	2,2
Атомный магнитный момент (нанокompозит), $\mu\text{B}$	0,6	1,8	2,5	2,5

Описанные выше нанокompозиты исследованы с помощью ИК спектроскопии. В данной работе обсуждаются ИК спектры Cu/C и Ni/C нанокompозитов (Рис. 1), которые находят широкое применение в качестве модификаторов материалов.

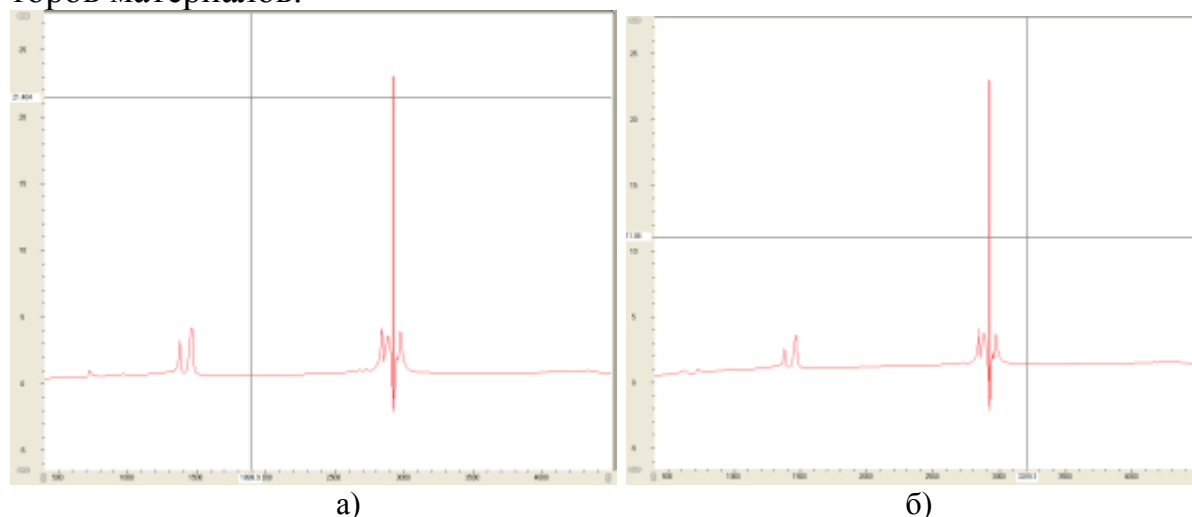


Рисунок 1. ИК спектры порошков медь/углеродного (а) и никель/углеродного нанокompозитов

На приведенных ИК спектрах нанокompозитов зафиксированы общие области поглощения ИК излучения. В дальнейшем оценка проводилась техполос, которые проявляются на спектрах и имеют наибольшую относительную площадь. Наблюдается отличие в интенсивности и количестве полос по-

глощения в области  $1300\text{--}1460\text{ см}^{-1}$ , что подтверждает различную структуру композитов. В области  $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$  отмечены полосы очень слабой интенсивности, которые могут быть отнесены к колебаниям двойных связей (точнее  $\pi$ -электронов), скоординированных с металлами. В случае Cu/C нанокompозита слабое поглощение отмечено при  $720\text{ см}^{-1}$ . В случае Ni/C нанокompозита, кроме этого поглощения появляется поглощение еще при  $620\text{ см}^{-1}$ .

В ИК спектре медь/углеродного нанокompозита отмечены две полосы при  $1323\text{ см}^{-1}$  и при  $1406\text{ см}^{-1}$ , а в ИК спектре никель/углеродного нанокompозита в большей степени проявляется полоса при  $1406\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы можно отнести к скелетным колебаниям полиариленовых колец. В области  $2800\text{--}3050\text{ см}^{-1}$  находятся несколько полос поглощения, которые приписывают валентным колебаниям C-H связей. В нашем случае эти полосы поглощения связаны с наличием в пробе вазелинового масла.

Согласно проведенным исследованиям методом просвечивающей электронной микроскопии для медь/углеродного нанокompозита характерно формирование углеродных нанопленочных структур, состоящих из углеродных нитей. В отличие от него в никель/углеродном нанокompозите формируются углеродные волокнистые структуры, в том числе нанотрубки.

С помощью лазерного анализатора определены распределения наночастиц в водных и водно-спиртовых суспензиях. На рис. 2 приведены картины распределения медь/углеродного нанокompозита в средах, отличающихся по полярности и диэлектрической проницаемости.

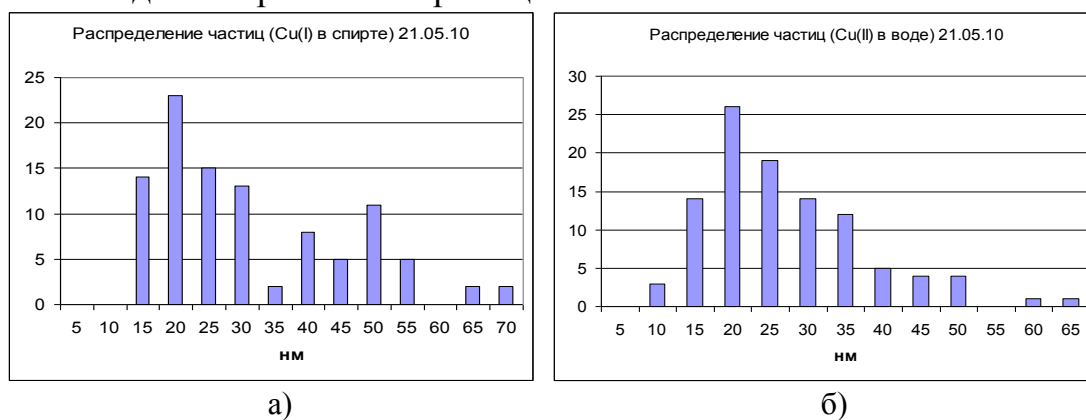


Рисунок 2. Распределение медь/углеродных нанокompозитов в спирте(а) и в воде(б)

Из сравнения рисунков видно, что ультразвуковое диспергирование одного и того же нанокompозита в разных по полярности средах приводит к изменениям в картинах распределения его наночастиц. В водной среде средний размер Cu/C нанокompозита составляет 20 нм, а в спиртовой среде этот размер становится больше на 5 нм.

Поскольку полученные нанокompозиты можно рассматривать как осцилляторы, передающие свои колебания на молекулы среды, целесообразно определить насколько существенно изменится ИК спектр жидкой среды, например, полиэтиленполиамин (ПЭПА). Анализ интенсивностей ИК-спектров ПЭПА и тонкодисперсных суспензий металл/углеродных нанокompозитов на ее основе показал значительное изменение интенсивностей амин-

ных групп дисперсионной среды (для  $v_s(\text{NH}_2)$  в 1,26 раза, а для  $v_{as}(\text{NH}_2)$  примерно в 50 раз).

#### Список литературы

1. В.И. Кодолов, В.В. Кодолова, Н.В. Семакина и др. Способ получения углеродных наноструктур из органического соединения и металлсодержащих веществ. – Пат. РФ 2337062. Оpubл. 2008.
2. В.И. Кодолов, Ю.М. Васильченко, Д.А. Шкляева и др. Способ получения углеродметаллсодержащих наноструктур. – Пат. РФ 2393110. Оpubл. 2010.
3. В.И. Кодолов, Ю.М. Васильченко, Л.Ф. Ахметшина и др. Тонкодисперсная водная суспензия углеродных наноструктур и способ ее изготовления (варианты). – Пат. РФ 2423317. Оpubл. 2011.
4. В.И. Кодолов, М.А. Чашкин, И.И. Благодатских и др. Тонкодисперсная суспензия медьсодержащих углеродполимерных наноструктур в полиэтиленполиамине. – Пол. решение по заявке 201011555 от 01.07.2011.

## АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ЛИНИИ НАНОУГЛЕРОДНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ

*Герасимова Ю.А., Романцова И.В., Бураков А.Е., Ткачев А.Г.  
Тамбовский государственный технический университет*

На всех стадиях своего развития человек был тесно связан с окружающим миром. Но с тех пор как появилось высокоиндустриальное общество, опасное вмешательство человека в природу резко усилилось, расширился объём этого вмешательства, оно стало многообразнее и сейчас грозит стать глобальной опасностью для человечества. Наиболее масштабным и значительным является химическое загрязнение среды несвойственными ей веществами химической природы. Среди них - газообразные и аэрозольные загрязнители промышленно-бытового происхождения [1].

Данная статья посвящена проблеме создания аппаратурного оформления линии наноуглеродного модифицирования для сверхтонкого обеспыливания горячих газовых потоков и запыленных газовых сред. Рассмотрен процесс модифицирования волокон, то есть создания на поверхности волокна однородного высокопористого слоя углеродного наноматериала. В качестве основы для модифицирования был принят волокнистый материал, поскольку при одинаковом сопротивлении потоку он обладает наибольшей степенью улавливания частиц по сравнению со всеми другими видами фильтровальных материалов [2, 3]. Разработана принципиальная схема аппаратурного оформления линии наноуглеродного модифицирования волокнистого фильтровального материала сверхтонкого обеспыливания (рисунок 1).

Исходные компоненты для приготовления раствора гетерогенной металлоксидной каталитической системы (технология золь-гель) из бункера с питателем (Б/П) поступают в мешалку (М), где перемешиваются при температуре 20-25°C в течении 30 минут сдобавлением этиленгликоля (Е1) и дистиллированной воды (Е2). Раствор прекурсоров катализатора синтеза наноуглеродного материала поступает в сушильный шкаф (СШ), где находится в течении 3 часов при температуре 80°C. Полученный раствор разбавляется дистиллированной водой (Е2) в соотношении 1 доля катализатора на 2 доли воды (процедура проводится для того, чтобы раствор катализатора более равномерно пропитал внутренний объём волокнистого фильтровального материала).

Волокнистый фильтровальный материал разматывается с рулона (Р1), проходит предварительную обработку (механическое, химическое удаление примесей в присутствии ультразвукового воздействия (УЗ), а также химическая обработка поверхности волокон-носителей с целью повышения качества последующей пропитки при температуре 200°C в течении часа.

Пропитанный материал подвергается температурной обработке при 600°C в течение часа (ЛС). Затем материал помещается в реактор синтеза (РС), где в результате каталитического пиролиза углеводородов происходит образование на поверхности волокон-носителей пористой структуры наноуглеродного материала. После завершения процесса синтеза материал проходит окончательную обработку в кислотной ванне (КВ) (удаление примесей, аморфного углерода, агломератов УНМ, не зафиксированных в структуре волокнистого материала) и сушку в ленточной сушилке в течении 30 минут при температуре 100°C. и наматывается на рулон (Р2). Отработанная азотная кислота направляется в барабанный фильтр (БФ), откуда очищенная кислота вновь попадает в кислотную ванну.

#### Список литературы

1. Экологический центр «Экосистема». URL:www.ecosystema.ru
2. Кирш, В.А. Аэрозольные фильтры из пористых волокон / В.А. Кирш // Коллоидный журнал. – 1996: Том 58, №6 - С.786 - 790.
3. Кирш, В.А. Осаждение аэрозольных наночастиц в фильтрах из волокон с пористыми оболочками / В.А. Кирш // Коллоидный журнал. – 2007: Том 69, №5. С.655 – 660.

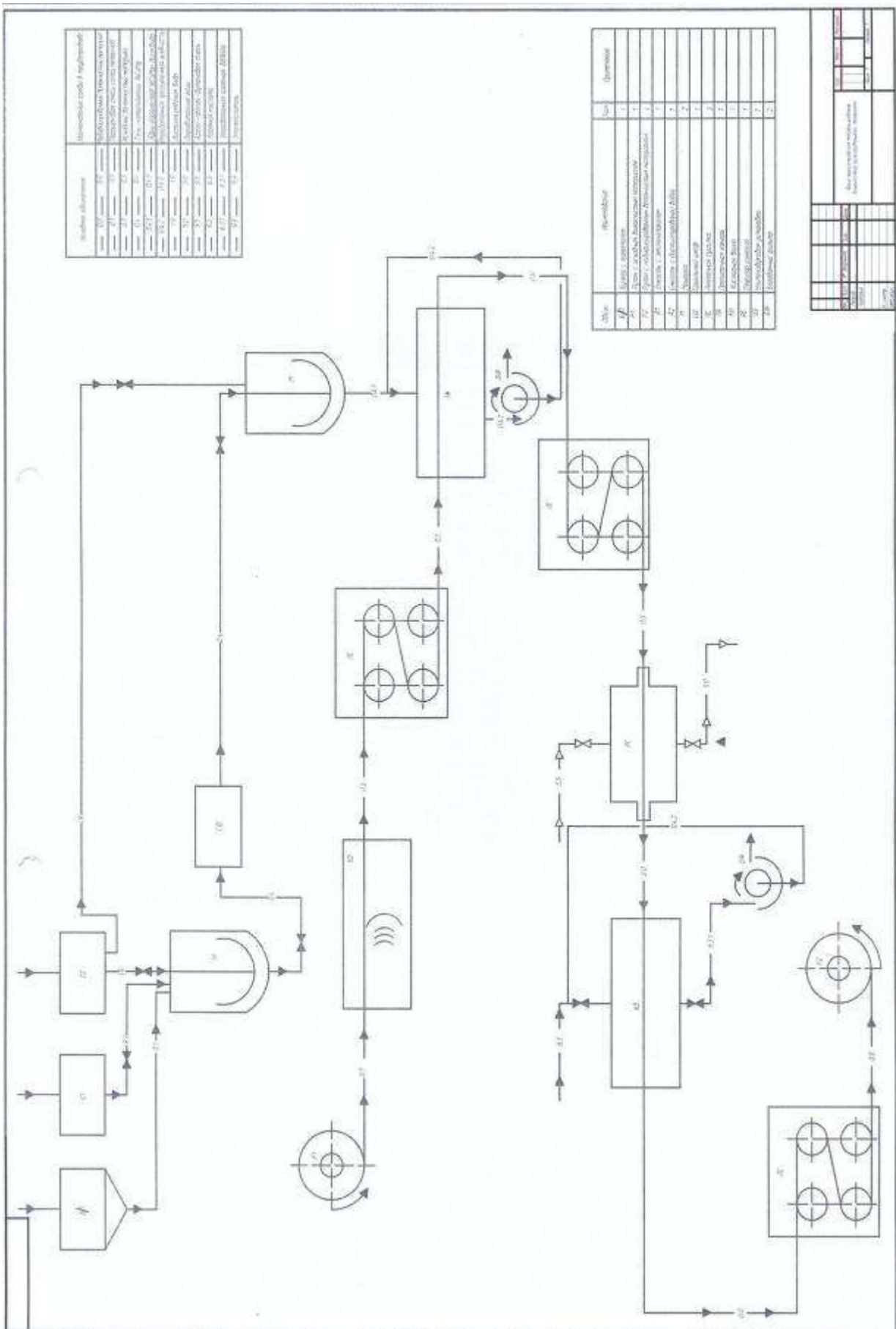


Рисунок 1. Принципиальная схема аппаратного оформления линии наноуглеродного модифицирования волокнистого фильтровального материала сверхтонкого обеспыливания



## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ РАСТВОРА ПОЛИФОСФАТА АММОНИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫМ ВОЛОКНОМ

*Акимова А. А.<sup>1</sup> аспирант, Бирюков В. П.<sup>2</sup>, Панова Л. Г.<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Энгельсский технологический институт (филиал Саратовского государственного технологического института), [Akimowa1986@mail.ru](mailto:Akimowa1986@mail.ru);*

*<sup>2</sup>Балаковский институт техники, технологии и управления.*

В последнее время находит достаточно широкое применение модификация ПАН волокна химическими добавками, как один из путей получения низкого по себестоимости и качественного по физико-механическим показателям углеродного волокна [1]. С данной целью широко применяются всевозможные химические добавки, аппреты, замедлители горения [1,2]. Возможность использования такого замедлителя горения (ЗГ) как полифосфат аммония АРР-3, была рассмотрена в предыдущей работе [3].

В данной работе приводится анализ кинетических кривых сорбции АРР-3 свежесформованным и кондиционным ПАН волокном, что необходимо для выбора оптимальных параметров модификации волокна в производственных условиях.

Объектом исследования служило кондиционное и свежесформованное полиакрилонитрильное волокно на основе тройного сополимера. Волокно пропитывали в течение заданного времени водными растворами ЗГ заданных концентраций 5, 10, 15, 20 %. По истечении времени пропитки волокно отжималось (степень отжима 1,7-1,8) и сушилось при комнатной температуре до постоянной массы.

Экспериментальные точки сорбции кондиционным и свежесформованным волокном замедлителя горения АРР-3 приведены на рис. 1 а) и б) соответственно.

Как видно из рис. 1, геометрическое место экспериментальных точек сорбции можно представить в виде кривой, стремящейся к равновесию и достигающей равновесия в течение нескольких секунд. Описание экспериментальных точек кривыми сорбции проводилось с использованием уравнения адсорбции на плоской поверхности [4]:

$$a = a_{\infty}(1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

где  $a$  - величина адсорбции, %;  $a_{\infty}$  - равновесная величина адсорбции, %;  $k$  - скорость установления адсорбционного равновесия,  $c^{-1}$ ;  $t$  - время, с.

Математическое моделирование проводилось в электронных таблицах Excel, функция «Поиск решения» с применением метода МНК – минимизацией суммы квадратов отклонений расчетных значений от экспериментальных [5]:

$$МНК = \sum (y_p - y_s)^2 \quad (2)$$

где  $y_p, y_s$  - расчетные и экспериментальные значения соответственно.

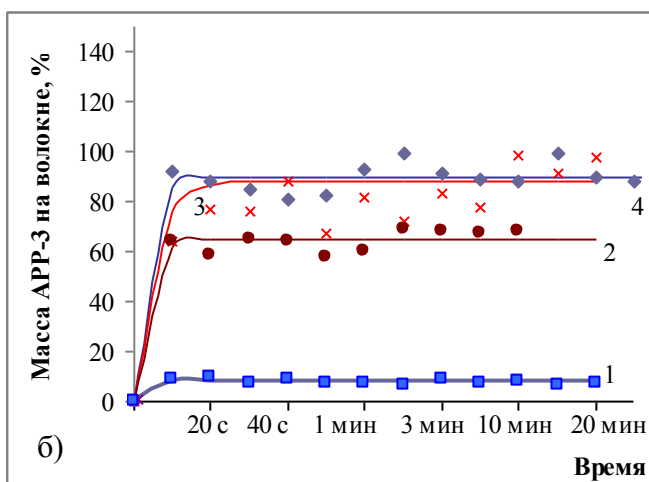
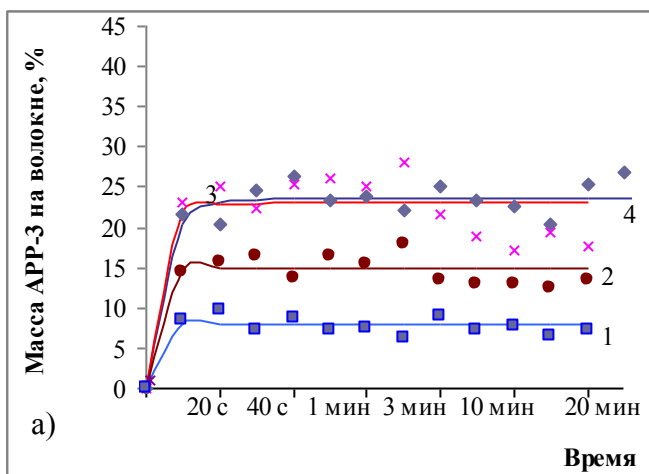


Рисунок 1. Кинетические кривые сорбции раствора APP-3 концентрацией: 1–5%; 2–10 %; 3–15 %; 4–20 % а) кондиционным волокном и б) свежесформованным волокном.

ЗГ внутрь волокна.

$$K = C_v / C_{вс} = \text{const} \quad (3)$$

где  $K$  – константа равновесия;  $C_v$  - равновесная концентрация вещества в волокне;  $C_{вс}$  – концентрация вещества во внешней среде.

Таблица 1

Расчетные оценки параметров сорбции APP-3, рассчитанные по модели (1) для кондиционного/свежесформованного ПАН волокна.

Параметры сорбции	Концентрация раствора, %			
	5	10	15	20
Равновесная сорбция, %	8,2/8,1	15,1/65,0	20,3/88,4	23,0/90,1
Константа скорости сорбции	0,9/0,5	0,4/0,3	0,3/0,2	0,2/0,3
Половинное время сорбции, с	0,7/1,4	1,7/2,3	2,3/3,5	3,4/2,3
Корреляционное отношение	0,79/0,79	0,85/0,96	0,65/0,79	0,92/0,95

Изотерма адсорбции свежесформованного волокна представляет собой кривую, стремящуюся к равновесию и описывается гиперболической функцией и подчиняется уравнению Лэнгмюра (уравнение 4), описывающего мономолекулярную сорбцию на активных центрах [7], что, видимо, связано с нали-

Расчетные оценки параметров модели приведены в табл. 1.

Часто для характеристики скорости диффузии сорбата в волокне пользуются величиной половинного времени сорбции, то есть времени, необходимого для сорбирования половины равновесного количества сорбата [6]. С использованием параметров, приведенных в табл. 1 вычислены величины половинного времени сорбции, приведенные в этих же таблицах.

На основании вычисленных оценок параметров модели построены изотермы адсорбции (рис. 2). Изотерма адсорбции для кондиционного волокна представляет собой линейную зависимость, описываемую уравнением Генри-Нернста (уравнение 3), и являющейся частным случаем изотермы Лэнгмюра, [7]. Такой характер сорбции обусловлен низкой пористостью волокна и трудностью прохождения крупных молекул

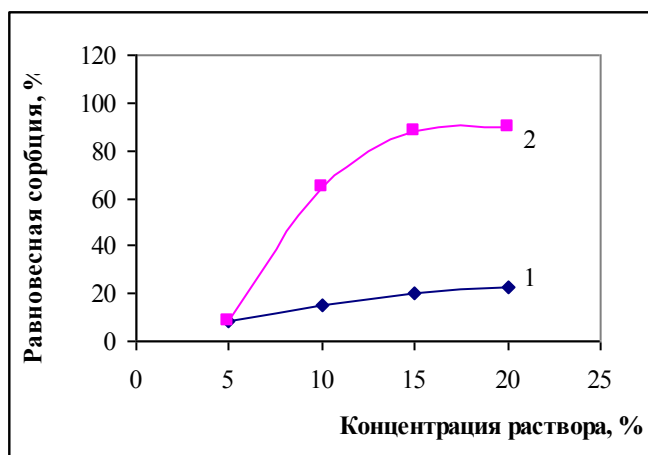


Рисунок 2. Изотермы адсорбции APP-3 ПАН волокном: 1 – кондиционированным; 2 - свежесформованным.

нием более крупных пор в волокне, способных обеспечить диффузию более крупных молекул ЗГ в объем волокна.

$$C_B = C_{\text{нас}} K C_{\text{вс}} / (1 + K C_{\text{вс}}) \quad (4)$$

где  $C_{\text{нас}}$  – величина насыщения. Таким образом, на основании анализа кривых адсорбции замедлителя горения APP-3 ПАН волокном можно заключить, что адсорбция на кондиционном волокне подчиняется закону Генри-Нернста, на свежесформованном – Лэнгмюра. Исходя из рассчитанных величин сорбции, для получения заданного привеса на волокне APP-3 (15-20 % масс.), эффективно

снижающего горение достаточно 3 с нахождения волокна в модифицирующей ванне, что позволяет организовать непрерывный технологический процесс в производственных условиях.

#### Список литературы

1. Варшавский, В. Я. Углеродные волокна / В. Я. Варшавский. - 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Варшавский, 2007. – 500 с.
2. Щербина Н. А. Структурные изменения в модифицированном сополимере полиакрилонитрила/ Щербина Н.А., Акимова А.А. и [др]// Химические волокна. – 2008. -№6. - С. 14- 16.
3. Акимова А. А. , Щербина Н. А и [др]. Исследование влияния замедлителей горения на свойства ПАН волокна, применяемого в производстве углеродного волокна.- сборник научных трудов второй Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 80-летию Саратовского государственного технического университета.- Саратов.: Сарат. гос. техн. ун-т .– 2010. – С. 116-120.
4. Липатов, Ю. С., Сергеева, Л. М. Адсорбция полимеров / Липатов, Ю. С., Сергеева, Л. М. – Киев.: «Наукова думка». – с. 187.
5. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. – М.: Мир. 1975.-534 с.
6. Мельников Б. Н., Виноградова Г. И. Применение красителей. Учеб. для вузов- М.: Химия. – 1986.- 240 с.
7. Кричевский, Г. Е. Химическая технология текстильных материалов: Учебник для вузов / Г.Е. Кричевский, А. В. Сенахов. – М.: Легпромбытиздат, 1985. – 640 с.

# АНАЛИЗ И КЛАССИФИКАЦИЯ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

***Белова Ю.В. аспирант***

*Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов  
Российской академии сельскохозяйственных наук  
(ГНУ ВНИИТнН Россельхозакадемии)  
Тамбов, [yulya-belova@yandex.ru](mailto:yulya-belova@yandex.ru)*

Нефте содержащие отходы (нефешламы) образуются при добыче, переработке нефти, очистке сточных вод, содержащих нефть, при хранении и транспортировке нефтепродуктов в емкостях различной конструкции.

Ежегодно по предприятиям нефтяной отрасли РФ образуется около 500 тысяч тонн нефтесодержащих отходов, а в амбарах различных нефтеперерабатывающих предприятий уже накоплены миллионы тонн токсичных нефешламов. По существу, эта острейшая проблема может привести к кризису стратегической нефтяной отрасли страны.

Важность проблемы определяется не только значительным количеством, но и негативным воздействием нефтеотходов практически на все компоненты природной среды. Нефешламы являются техногенными загрязнителями окружающей среды, относятся к третьему классу опасности и подлежат сбору, захоронению или утилизации. Однако простое захоронение нефешламов категорически запрещено в силу большой экологической опасности. В результате их воздействия происходит существенное изменение природного состояния геоэкологической среды, снижение естественной защищенности подземных вод, активация геохимических процессов, смена естественного микробиоценоза. Угрожающий рост накапливаемых ежегодно опасных нефтеотходов при отсутствии необходимых масштабов их утилизации и переработки приводит к изъятию на длительные сроки земельных ресурсов. Выбор известных и разработка новых методов утилизации нефтесодержащих отходов должны основываться на данных химического анализа (углеводородный состав, физико-химические свойства).

В настоящее время из-за образования большого количества различных нефтесодержащих отходов разработано множество методов их утилизации. Несмотря на это, проблема утилизации нефешламов до сих пор не решена. Химический состав нефешламов сложен и разнообразен и далеко не все их фракции легко сжечь или переработать. В них присутствуют и нефть, и вода и нефтяные эмульсии, и асфальтены, гудроны и ионы металлов, и различные механические примеси, радиоактивные элементы. В основном нефтяные шламы состоят из нефтепродуктов, воды и минеральных добавок. Кроме того, нет четкой классификации этих методов. Существующие технологии разрознены, каждый метод имеет свои достоинства и недостатки. Только четкая

классификация даст полное представление и позволит разобраться в многообразии существующих методов.

Нами предлагается следующая классификация методов утилизации нефтесодержащих отходов:

- физико-химические методы разделения (механические, электромагнитные, электрохимические, электрокинетические, ионизирующее излучение, фотохимическое воздействие);
- химические (методы осаждения, окислительно-восстановительные, замещение, комплексообразование);
- биологические (естественные, в реакторах, на особых площадках);
- термические методы (сжигание, пиролиз, газификация, крекинг, плазменные технологии);
- использование нефтешламов как сырья (компоненты других отраслей хозяйства).

Наиболее представительная группа методов - это физико-химические методы. К ним мы отнесли механические (наложение поля механических напряжений на нефтешлам), электромагнитные (наложение электромагнитного поля), электрохимические и электрокинетические (наложение постоянного электрического поля), ионизирующее излучение (потоки частиц и квантов электромагнитного излучения, прохождение которых через вещество приводит к ионизации и возбуждению атомов или молекул нефтешламов), фотохимическое воздействие (поглощенный свет возбуждает в них атомы и молекулы, вызывает фотохимические и фотофизические реакции).

Для физико-химических методов характерна низкая эффективность разделения, большой объем образующихся остатков, поэтому эти методы можно использовать как предварительные. Зачастую нефтешлам после механического разделения подвергают дальнейшей обработке, например, сжигают.

Химические методы обезвреживания нефтесодержащих отходов заключаются в добавлении к нейтрализуемой массе химических реагентов. В зависимости от типа химической реакции реагента с загрязнением происходит осаждение, окисление-восстановление, замещение, комплексообразование.

Химические методы не получили широкого распространения из-за отсутствия достаточно дешевых и эффективных реагентов, позволяющих полностью нейтрализовать вредные, токсичные и ядовитые компоненты нефтешламов.

Биологический метод обезвреживания является наиболее экологически чистым, но область его применения ограничивается конкретными условиями применения: диапазоном активности биопрепаратов, температурой, кислотностью, толщиной нефтезагрязнения, аэробными условиями.

Сущность термического метода заключается в сжигании горючих отходов или термической (огневой) обработке негорючих отходов высокотемпературным теплоносителем (продуктами сгорания топлива, плазменной струей, расплавом и т.д.). В результате горения образуются диоксид углеро-

да, пары воды, оксиды азота и серы, аэрозоль, оксид углерода, бензопирен и диоксины. Этот метод осуществляется в печах различных конструкций (печи кипящего слоя, барабанные печи, камеры пульсирующего горения, циклонных печах) при температурах не менее 1200°C. В результате образуется зола, которая накапливается в нижней части печи и периодически вывозится на полигоны для захоронения или используется в производстве цемента.

Развивается другое направление утилизации отработанных нефтепродуктов, заключающееся в получении из них различных товарных нефтепродуктов путем деструкции. Для осуществления этого процесса используют термический крекинг с последующим коксованием тяжелых остатков крекинга при 700 °С. Применение такой технологии связано с большими энергозатратами и рентабельно только в условиях крупнотоннажного производства.

Пиролиз нефтесодержащих отходов проводят при температуре 600-800°C с вакуумированием реактора. При этом протекают реакции коксо- и смолообразования, разложения высокомолекулярных соединений на низкомолекулярные, жидкую и газообразную фракции, а если углеводородные отходы содержат серу, то образуются также сероводород и меркаптаны. Оксиды азота и серы практически не образуются.

Газификация осуществляется в вихревых реакторах или печах с кипящим слоем при температурах 600-1100°C в атмосфере газифицирующего агента. В результате реакции образуются синтез-газ (H<sub>2</sub>, CO), туман из жидких смолистых веществ, бензопирена и диоксинов.

В последнее время наблюдается рост интереса к использованию низкотемпературной плазмы при переработки отходов.

Опыт их использования убедительно доказывает, что переработка отходов может быть не только экологически, но и экономически выгодным процессом. Высокие температуры утилизируемых материалов, получаемые при плазменном горении составляют 1300–2000°C, по сравнению с 850°C при обычном сжигании, что являются ключевым преимуществом плазменной технологии переработки опасных отходов.

Нефтешламы могут быть использованы как компоненты других отраслей в народном хозяйстве. Отходы, содержащие нефтяные компоненты, используются в качестве дополнительной составляющей смеси для изготовления асфальта для строительства дорог, в качестве добавок для получения топливных брикетов, а также в качестве наполнителя в производстве некоторых строительных материалов.

Практика повторного применения отходов вместо утилизации позволяет минимизировать объемы отходов и снизить нагрузку на окружающую среду.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА В РОТОРНОМ АППАРАТЕ

*М.В. Червяков, С.И. Дворецкий, В.М. Червяков*  
*Тамбовский государственный технический университет,*  
[t.a.f.w.b.f@mail.ru](mailto:t.a.f.w.b.f@mail.ru)

Процесс очистки масла от нежелательных групп липидов и примесей называется рафинацией. Современная технология полной рафинации предусматривает удаление из масел фосфолипидов (операция гидратации масла), восков и воскоподобных веществ (операция вымораживания), свободных жирных кислот (операция щелочной нейтрализации), красящих веществ (операция отбеливания масла), веществ, ответственных за вкус и запах масел и жиров (операция дезодорации). На основании анализа процесса рафинации можно сделать вывод, что одной из лимитирующих стадий процесса является процесс гидратации продолжающийся почти час. Поэтому интенсификация процесса гидратации позволит сократить общее время технологического процесса получения растительного масла.

Для интенсификации процесса гидратации использовался роторный аппарат, конструкция которого защищена патентом РФ. В роторном аппарате реализуется многофакторное воздействие на обрабатываемую среду. Одним из наиболее эффективных факторов ускоряющих технологические процессы и повышающих качество конечного продукта является кавитация. Целью исследования являлась подтверждение возможности эффективного использования роторных аппаратов в технологическом процессе гидратации растительных масел.

Эксперименты проводились на экспериментальной установке в режиме наиболее интенсивной кавитации, при значении критерия характеризующего соотношению центробежных и кориолисовых сил  $K_k = 1,43$ , а также при  $K_k = 1,43$ . На 50 литров подсолнечного масла добавлялось 1,5 литра воды. Отбор проб проводился через время, равное количеству циклов прохождения среды через аппарат. Время одного цикла определяется делением объема обрабатываемой среды на объемную производительность. В нашем случае время цикла составило 45 сек.

Отобранные пробы отстаивались в течении суток. В результате образовывался осадок содержащий смесь фосфолипидов с водой и сверху слой гидратированного масла. По высоте осадка  $h$  в мм определялась эффективность аппарата.

Пробы анализировались также на величину кислотного числа.

В ходе экспериментов было установлено, что целесообразно проводить процесс за один цикл. Следовательно, аппарат может работать в непрерывном режиме. Это позволяет отказаться от менее эффективного периодического процесса, протекающего при существующей технологии, примерно, в течении часа.

Снижение эффективности аппарата при увеличении количества циклов обработки объясняется тем, что осадок в виде фосфолипидов и воды подвергается обработке кавитацией более длительный период. Это приводит к интенсивному диспергированию хлопьев фосфолипидов, т.е. образуется достаточно высокодисперсная эмульсия фосфолипидов в воде, что затрудняет дальнейшее их отделение в сепараторе. Кроме того, при достаточно длительном воздействии кавитации, образуется эмульсия типа «вода в масле», что так же нежелательно.

Отметим, что примерно через 6 циклов высота слоя осадка остается практически неизменным.

Следующим этапом исследования было подтверждение эффективности модернизированного роторного аппарата.

Эксперимент проводился по той же методике. Исследовалось влияние положения кавитатора на эффективность процесса гидратации подсолнечного масла.

В ходе проведенного исследования были получены данные, на основании которых можно утверждать, что наличие кавитатора, установленный на оптимальном расстоянии, создает более жесткий кавитационный режим обработки.

Анализируя полученные данные можно сделать вывод, что обработка среды наиболее эффективна за один цикл. Установка кавитатора на расстоянии  $l_{\text{кав}}=0,28$  мм от выхода канала статора повышает эффективность гидратации примерно на 14%.

Для изучения влияния времени обработки растительного масла на кислотное число мг КОН/г был проведен ряд экспериментов.

После первого цикла обработки все масло сливалось в одну емкость. Затем масло отстаивалось в течение суток. После этого удалялся осадок, и оставшееся масло вновь заливалось в установку. После этого, при  $\omega = 15\text{с}^{-1}$ , при отсутствии кавитатора и с ним, отбирались пробы и определялось кислотное число.

Некоторые результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Время	Плотность при $21^{\circ}\text{C}$ , $\text{кг}/\text{м}^3$	Вязкость при $21^{\circ}\text{C}$ , $\text{мм}^2/\text{с}$	Кислотное число мг КОН/г
Исходное	920	65,3	14,03
1 мин	920	64,7	14,6
5 мин	920	64,2	14,3
10 мин	920	66,1	13,9
30 мин	920	65,8	15,5

Полученные результаты позволяют сделать предварительные выводы. Кислотное число возрастает после большинства экспериментов. Наибольшее повышение кислотного числа наблюдается после 1 мин и 30 мин обработки.

Наименьшая вязкость наблюдается после 5 мин обработки. Для получения более полных выводов необходимо продолжить исследования.



На основании полученных результатов можно сделать основной вывод: использование роторного аппарата для процесса гидратации подсолнечного масла позволяет значительно снизить время процесса гидратации. В зависимости от объемной производительности время процесса сокращается в 10...20 раз.

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЯ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНОГО КОМПОЗИТА**

***Бондаренко Ю.М. аспирант, Матюхин П.В. к.т.н, Тарасов Д.Г. аспирант  
Белгородский государственный технологический университет  
им. В.Г. Шухова, e-mail: kafnx@intbel.ru***

Для радиационной защиты на сегодняшний день используют различные композиционные материалы, как облицовочные, так и материалы, несущие значительные конструкционные нагрузки. Современные радиационно-защитные материалы зачастую представляют собой сложную многокомпонентную систему. Высокодисперсный наполнитель является основным и важнейшим компонентом, определяющим конечную прочность системы и его радиационно-защитные свойства. Возрастает интерес к экологически чистым радиационно-защитным композиционным материалам. Одним из таких является композит, в состав которого входит оксид висмута (III).

Композиционные материалы могут включать две или более различных составляющих. Эти компоненты должны быть совместимыми друг с другом как физически, так и химически. Возникают трудности при разработке новых видов радиационно-защитных материалов с соединением этих составляющих друг с другом. В большинстве случаев, смачиваемость и взаимодействие наполнителя с матрицей затруднены из-за значительной разницы их температурных коэффициентов линейного расширения и разброса плотности. Большое влияние на структурообразование радиационно-защитных композиционных материалов оказывают активаторы и модификаторы их компонентов [1].

Возможность закрепления модификатора на частицах наполнителя преимущественно обусловлена наличием на их поверхности активных гидроксильных групп –ОН.

Подготовка порошка оксида висмута с активируемой поверхностью перед физико-химическим модифицированием проходила в три этапа.

Наиболее простым способом физико-механической активации является истирание, помол, в результате которых происходит возрастание концентрации поверхностных дефектов наполнителя, что обусловлено нарушением контактов между кристаллами с разрывом ковалентных связей [2].

Мокрый помол оксида висмута (III) способствует не только повышению дисперсности и морфологии частиц, но и вызывает глубокие перестройки в его структуре поверхностных участков. Фракционный состав твердых частиц порошка наполнителя исследован методом лазерного рассеивания на дифракционном микроанализаторе «MicroSizer 201». На рис.1 представлены размеры фракций порошка оксида висмута(III) до (а) и после (б) механической активации. Размер частиц наполнителя после помола находится в пределах 0,05-5 мкм, что в дальнейшем позволяет получить упаковку с плотностью до 80%.

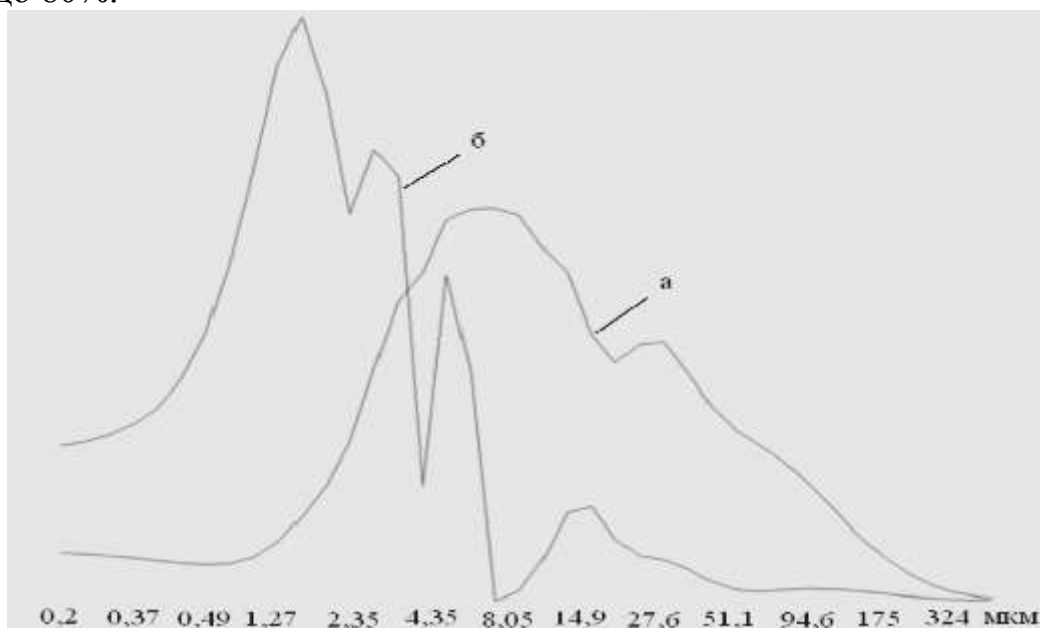
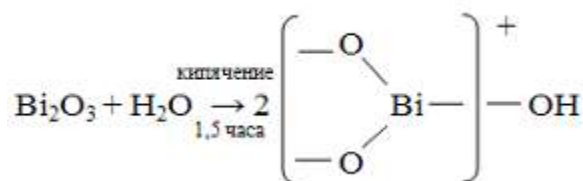


Рисунок 1. Фракционный состав порошка оксида висмута (III) до (а) и после помола (б)

Физическая активация высокодисперсного наполнителя состоит в предварительной ультразвуковой подготовке. Этот метод позволяет создать на поверхности оксида висмута благоприятный рельеф и активировать поверхность. Ультразвуковое воздействие заключается в повышении количества дефектов кристаллического строения [3]. Подобное строение поверхности повышает вероятность формирования на границе раздела составляющих и матрицы прочных связей. За счет ультразвуковых колебаний с частотой 20 000 - 35 000 Герц и интенсивностью свыше 0,1 Ватта /см<sup>2</sup> происходит увеличение поверхностной энергии оксида висмута.

Кипячение так же способствует принудительному гидроксигированию поверхности порошка оксида висмута(III) по схеме:



Необходимо помнить, что поверхность оксидов обычно покрыта полимолекулярным слоем физически адсорбированной воды, которая почти все-

гда препятствует модифицированию. Поэтому стандартная процедура, предшествующая модифицированию, состоит в удалении физически сорбированной воды, для чего оксид подвергают термообработке при 180°С.

Методом ИК-спектроскопии на поверхности прокаленного порошка оксида висмута установлено наличие гидроксильных групп, сообщающих поверхности основной характер (рис. 2). Анализ инфракрасных спектров показывает наличие зауженной полосы в области 3400-3500 см<sup>-1</sup> и слабой полосы 1640 см<sup>-1</sup>, которые согласно данным [4] относятся к колебаниям групп -ОН связанных с поверхностью оксида.

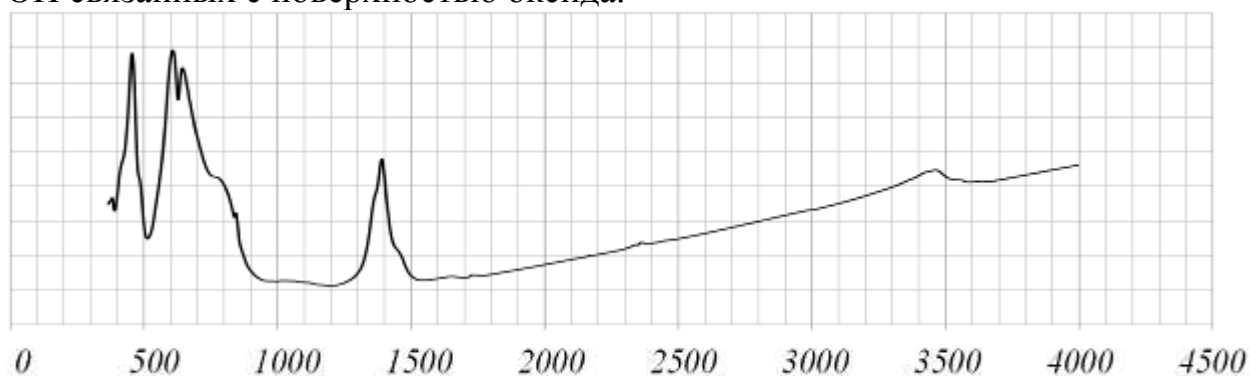


Рисунок 2. ИК-спектр оксида висмута с активируемой поверхностью

В результате появления поверхностных функциональных групп-ОН на оксиде висмута, представляется возможным дальнейшее закрепление веществ-модификатора и изменения поверхностных свойств твердого тела, т.е. представляется возможным совмещения матрицы и наполнителя для создания высококонструкционного радиационно-защитного композита.

#### Список литературы

1. Хархардин А.Н. Структурно-топологические основы разработки эффективных композиционных материалов и изделий/ А.Н. Хархардин//автореферат диссертации докт.техн.наук. – Белгород, 1999.
2. МорховИ.Д. Ультрадисперсные металлические среды [Текст]/И.Д. Морхов, Л.И. Трусов. – М.: Атомиздат, 1977. – 264с.
3. Клименов В.А. Ультразвуковое модифицирование поверхности и его влияние на свойства покрытий/В.А. Клименов, Ж.Г. Ковалевская, П.В. Уваркин, О.Н. Нехорошков, Ю.Ф. Иванов, В.А. Кукаренко// Междунар. конф. по физ. Мезомеханике, компьютерное конструирование и разработка новых материалов. – Томск, 2004. - №52.-Т7.
4. Беллами Л. ИК-спектры сложных молекул [Текст]/ Л. Беллами. – М.: Наука, 1963.- 214с.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ В РАСПЛАВАХ С ПОМОЩЬЮ УЛЬТРАФИАЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

*Брусенцов Ю.А., Филатов И.С., Проценко И.Г., магистрант.  
Тамбовский государственный технический университет,  
кафедра «Материалы и технология», Тамбов, [brusentsov@mail.nnn.tstu.ru](mailto:brusentsov@mail.nnn.tstu.ru)*

В настоящее время основной продукцией металлургической промышленности являются стали, около 90 % - углеродистые, и 10% - легированные. Помимо основы – железа, в их состав входят различные примеси, причем наличие последних в составе, не всегда оказывает положительное влияние на свойства.

Наибольшее негативное влияние оказывает сера. Она, нерастворимая в железе в любых ее количествах, образует сернистые соединения – сульфиды железа. Данные соединения, входя в состав эвтектики, делают сталь хрупкой при температурах от 800 °С, вследствие чего, стали не поддаются горячей обработке давлением, становясь красноломкими, поэтому необходимо знать ее концентрацию [1].

Определение данного параметра осуществляется множеством способов, но в большинстве своем в их основу заложены физические и химические методы определения химического состава вещества.

Так в [2] концентрация примесей определяется методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Исследуемый образец помещается в пучок рентгеновских лучей, а результат регистрируется по изменению интенсивности пика линии серы при различных длинах волн, от 537 нм до 545 нм. Существенным недостатком данного метода является отсутствие возможности определения концентрации примесей непосредственно в парах над расплавом сплава.

Целью работы является определение вредной примеси (серы) непосредственно в парах над расплавом стали методом абсорбционного спектрального анализа.

Для реализации данного метода в лабораторных условиях разработана экспериментальная установка, схема которой приведена на рисунке 1.

В основу экспериментального метода заложена возможность определения примеси по средствам прохождения ультрафиолетового луча с длиной волны излучения 400 нм непосредственно через пары анализируемого материала. Регистрация наличия вредных веществ осуществляется за счет смещения спектра регистрируемого излучения. Так, в ходе проведения ряда экспериментов, наблюдалось изменение длины волны излучения на величину порядка 50 нм.

Данное явление связано с эффектом Рамана, или с комбинационным рассеиванием света, неупругим рассеиванием оптического излучения на молекулах газообразного вещества, сопровождающееся заметным изменением частоты излучения. Данное изменение связано с тем, что в результате взаи-

модействия молекулы и фотона они обмениваются энергиями. Молекула как приобретает, так и теряет часть своей энергии в соответствии с правилами квантования - ее энергия может измениться на величину  $\Delta E$ .

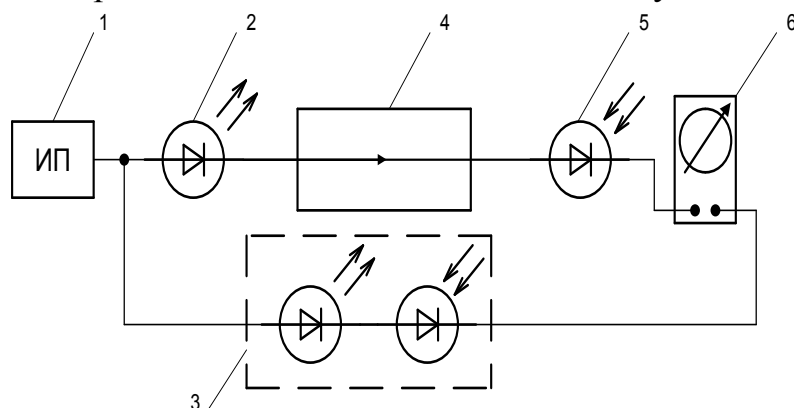


Рисунок 1. Экспериментальная установка для определения концентрации серы:

1 – источник питания; 2 – источник ультрафиолетового излучения; 3 – мостовая схема, необходимая для калибровки; 4 – анализируемая проба; 5 – фотоприемник; 6 – устройство контроля

Если молекула потеряет энергию  $\Delta E$ , частота рассеяния излучения будет равна  $\nu + \Delta E/h$ . Данный тип излучения называется антистоксовым. При не очень высоких [температурах](#) интенсивность антистоксового рассеяния мала с повышением температуры населенность возбужденного колебательного уровня возрастает, и возрастает интенсивность данного типа рассеяния [3].

Данные теоретические положения находят подтверждение в ходе проведения экспериментов. Так при температуре 638 К, наблюдается изменение длины волны излучения на величину порядка 50 нм.

На рисунке 2 приведена зависимость величины темнового напряжения от температуры.

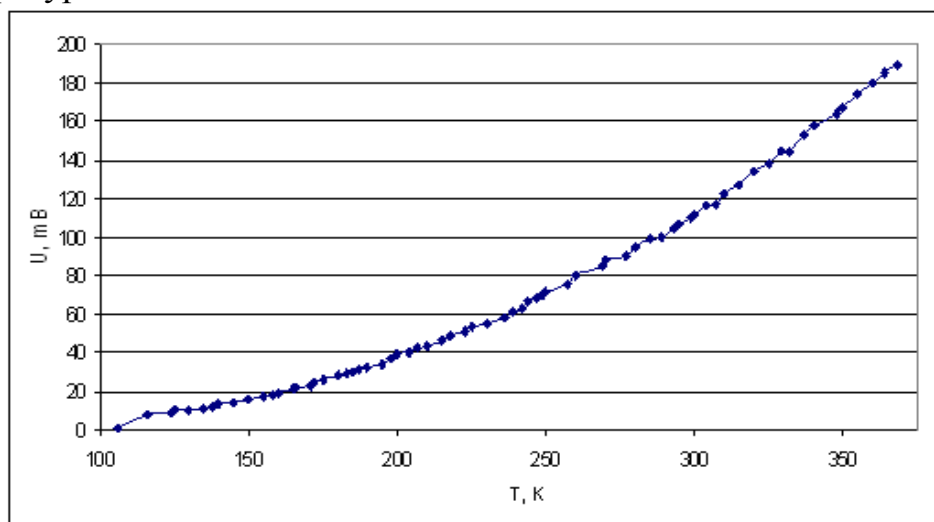


Рисунок 2. Зависимость темнового напряжения от температуры

Данная графическая зависимость позволяет установить связь, между величиной темнового напряжения, наблюдаемого на фотоприемнике, и кон-

центрацией вредных примесей в исследуемом веществе по изменению интенсивности излучения.

В результате плавной настройки мостовой схемы установки, представленной на рисунке 1, удается получить зависимость величины концентрации серы в модельном веществе от температуры при величине погрешности не превышающей 5%.

Таким образом, можно утверждать, что методика по обнаружению величины концентрации вредных примесей по средствам абсорбционного спектрального анализа, или ультрафиолетовой диагностики, имеет практическое применение и конкретные результаты.

#### Список литературы

1. Гуляев, А.П. *Металловедение* / А.П. Гуляев – М.: Металлургия, 1989. – 482 с.
2. ГОСТ 53203-2008. *Определение серы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии по длине волны.*
3. Пентин Ю.А. *Основы молекулярной спектроскопии* / Пентин Ю. А., Курамшина Г. М., - М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. - 398 с.

## ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

*Логачева А.А., магистрант, Эктов А.В., аспирант, Баев А.В., магистрант Тамбовский государственный технический университет.*

Последствия техногенного влияния на окружающую среду настолько серьезны, что привели к катастрофическому загрязнению не только атмосферы, но и почвы, поверхностных и грунтовых вод. Одним из факторов, влияющих на экологическую напряженность, является колоссальный объем сточных вод, вырабатываемых предприятиями органического, фармацевтического, химико-биологического синтеза. Промышленные стоки, содержащие чрезвычайно вредные для окружающей среды фенолы, ПАВ, ацетон, амины, формальдегид, нефтепродукты и другие органические вещества, хранятся в прудах-накопителях, в которых за долгое время сформировался многометровый слой высокотоксичного ила. В связи с отсутствием финансирования по поддержанию этих сооружений в работоспособном состоянии многие из них не могут обеспечить надежность хранения отходов, поэтому вопрос об утилизации прудов-накопителей на сегодняшний день стоит особо остро.

В мировой практике широко используются следующие методы утилизации:

1. Технология «Лессорб» предполагает смешение шлама пруда-накопителя с известью, но при этом вредные органические вещества не

разрушаются, а лишь снижается риск их проникновения в атмосферу и грунтовые воды, что дает возможность отсрочить утилизацию. Стоимость применения этого метода составляет 150-200 руб./м<sup>3</sup>.

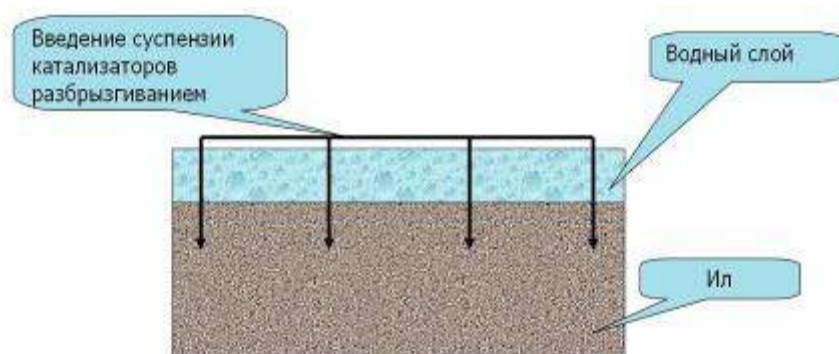
2. Химическая нейтрализация представляет собой метод утилизации путем введения в слой илистых отложений химического реагента, вступающего во взаимодействие с органическими веществами. Реализация технологии занимает несколько месяцев, стоимость утилизации 1 м<sup>3</sup> ила составляет 150-500 руб.

3. Термическое разложение органических веществ предполагает монтирование дорогостоящего оборудования и большой расход электроэнергии, в связи с чем стоимость утилизации илистых отложений с использованием данной технологии ждостигает 1500 руб./м<sup>3</sup> [1].

Таким образом радикального и экономичного способа утилизации прудов-накопителей в мировой практике не существует.

Для решения данной проблемы предлагается метод утилизации илистых отложений прудов-накопителей, основанный на фотокаталитической окислительной деструкции органических веществ. В качестве катализатора используются ультрадисперсные суспензии в состав которых входят наноструктурированные металлы и оксиды металлов 1, 2, 6, 7 групп периодической системы. Молекула органического вещества полностью окисляется кислородом, содержащимся в толще ила и жидкости до соответствующих оксидов и воды. В ходе окисления протекают реакции расщепления углеводородов, дегидрирования и коксования.

Для оценки эффективности данного способа утилизации была создана лабораторная модель пруда-накопителя, соотношение высоты слоя ила и поверхности воды в которой составило 10:3 (рис. 1). Илистые отложения и жидкость были взяты из пруда-накопителя «Ж» ОАО «Пигмент» (г. Тамбов).



Ультрадисперсная суспензия распылялась над поверхностью модели.

Рисунок 1. Лабораторная модель пруда-накопителя.

Илистые отложения анализировались на сухой и прокаленный остаток (%), содержание органических веществ (%), фенола (мг/кг) и ХПК (мг О<sub>2</sub>/мг) до начала эксперимента и на 10, 40, 60, 70, 80 и 90 суток после обработки. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты анализа содержания органических веществ в илистых отложениях после обработки ультрадисперсной суспензией.

Показатель	Исходн. ил	Содержание в иле через					
		10 сут	40 сут	60 сут	70 сут	80 сут	90 сут
Органические вещества, %	30,5	23,05	17,06	10,7	4,3	2	1,04
ХПК, мг O <sub>2</sub> /мг	1,3	1,0	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8
Фенол, мг/кг	2420	1731	814	738	456	213	115

Из результатов лабораторной проверки метода видно, что деструкция протекает в течение 90 дней при комнатной температуре (18-20°C) и обеспечивает снижение общего содержания органических веществ в целом на 96,4%.

Анализ результатов лабораторного исследования позволил разработать технологию утилизации прудов накопителей, содержащих преимущественно органические соединения. Технология состоит из двух этапов. Первый этап включает приготовление ультрадисперсной суспензии на воде, очищенной сорбентом УСВР и распыление суспензии над поверхностью пруда из расчета 0,01 г катализатора на 1 м<sup>3</sup> илистых отложений. На втором этапе после повторной обработки происходит глубинное удаление органических веществ из илистых отложений.

Рассматриваемая технология позволяет в короткие сроки утилизировать содержимое прудов-накопителей предприятий химической, фармацевтической и химико-биологической промышленности без создания дополнительной инфраструктуры и использования высокотехнологичного оборудования. По предварительному экономическому расчету стоимость утилизации 1 м<sup>3</sup> ила составляет 25-30 руб., в то время, как затраты на реализацию технологий-аналогов могут достигать 1500 руб./м<sup>3</sup>.

Предлагаемый метод является радикальным и экономически выгодным способом понизить экологическую напряженность на производственных площадках при минимальных затратах на проведение работ по утилизации органических веществ.

#### Список литературы

1. Леонтьева А.И. Технология удаления органических отходов с применением наноструктурированных катализаторов / А.И. Леонтьева, Т.П. Дьячкова, В.С. Орехов // ЭКОПРОМ-2009. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2009. – С. 500-504.



# ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОВАРНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ ИЗ НЕФТЕОТХОДОВ

*Белова Ю.В. аспирант*

*Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИИТнН Россельхозакадемии)  
Тамбов, [yulya-belova@yandex.ru](mailto:yulya-belova@yandex.ru)*

Проблема обеспечения экологической безопасности при обращении с отходами нефтедобычи является актуальной во всем мире, но особенно остро проявляется в России практически в каждом нефтеперерабатывающем регионе. Потери нефти, содержащейся в отходах, по экспертным оценкам составляют примерно 3 % от ее годовой добычи. Важность проблемы определяется не только значительным количеством, но и негативным воздействием нефтеотходов на все компоненты природной среды. Различные по своему составу нефтеотходы загрязняют атмосферу, почву, поверхностные и грунтовые воды, ухудшают их санитарно-гигиеническое состояние. Угрожающий рост накапливаемых ежегодно опасных нефтеотходов при отсутствии необходимых масштабов их утилизации приводит к изъятию земельных ресурсов на длительные сроки. В то же время нефтеотходы относятся к вторичным материальным ресурсам и по своему химическому составу и полезным свойствам могут быть использованы в народном хозяйстве вместо первичного сырья.[1]

Химический состав нефтешламов сложен и разнообразен и далеко не все их фракции легко сжечь или переработать. В них присутствуют и нефть, и вода и нефтяные эмульсии, и асфальтены, гудроны и ионы металлов, и различные механические примеси, радиоактивные элементы. В наиболее упрощенном виде нефтешламы представляют собой многокомпонентные устойчивые агрегативные физико-химические системы, состоящие главным образом, из нефтепродуктов, воды и минеральных добавок. По разработанной методике был проведен химический анализ нефтеотходов из пруда-отстойника и с иловой площадки.

Исследованные нефтесодержащие отходы содержат значительное количество высокомолекулярных соединений. Эти нефтеотходы можно подвергнуть деструктивной переработке и использовать для получения товарных нефтепродуктов – дизельного топлива, нефраса, битума.

Одна из проблем деструктивной переработки – разукрупнение молекул смолисто-асфальтеновых веществ тяжелых остатков без заметного коксообразования. В последнее время большое внимание уделяется деструкции высокомолекулярных соединений, содержащихся в нефтеотходах, методами волнового воздействия. При этом используются волновые колебания разной частоты и длины волны.

Экспериментально замечено, что при одних значениях частоты волнового поля деструктируются соединения углеводородов с четным количеством атомов углерода, а при других – с нечетным количеством атомов углерода. Колебания различной частоты и длины волны требуются для деструкции предельных, непредельных и ароматических углеводородов. Из этого следует, что чем большим количеством волновых полей с различными параметрами воздействовать на углеводородную массу, тем больше различных классов соединений углерода будет подвергаться деструкции. [2,3]

Повышение эффективности и надежности процесса низкотемпературной деструкции углеводородов, на мой взгляд, можно достигнуть предварительным воздействием на высокомолекулярное сырье в жидкой фазе определенным спектром электромагнитных колебаний в рабочей зоне, именуемой зоной активации, и последующим разложением при термическом воздействии на установке атмосферной перегонке нефти на более низкомолекулярные, преимущественно жидкие углеводороды.

Одним из перспективных методов низкотемпературной деструкции высокомолекулярных углеводородов является их комплексная обработка, включающая воздействие электромагнитных, ультразвуковых колебаний и последующее термическое разложение на нефтеперегонной установке при атмосферном давлении и температуре не выше 360 °С.

Конечными продуктами деструкции являются дизельное топливо, нефрас. Небольшое количество газообразных углеводородов  $C_1 - C_4$  можно использовать для сжигания в топке при термическом крекинге. В результате деструкции количество высокомолекулярного остатка невелико и его можно использовать в качестве сырья для производства нефтяных вязких дорожных битумов.

Предложенная технологическая схема представляет собой единую технологическую цепь. На всем ее протяжении отсутствует контакт отработанных нефтепродуктов и конечных продуктов переработки с окружающей средой.

Предложенная технология имеет ряд преимуществ: существенно снижены давление и температура, двухступенчатая система деструкции позволяет проводить глубокую конверсию углеводородов, получение качественного конечного продукта - стабилизированного, без запаха меркаптанов и соответствующего техническим условиям.

#### Список литературы

1. Ручкина, О.И. Разработка ресурсосберегающих технологий безопасной утилизации твердых отходов нефтедобычи: автореф. диссерт. д-ра тех.наук / О.И. Ручкина.- Пермь: 2004.-24 С.
2. Лихтерова, Н.М. Нетрадиционные методы переработки тяжелого нефтяного сырья / Н.М. Лихтерова // Химия и технология топлив и масел - 1999. №3.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПОЛУЧЕННЫХ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА ПАРОВ ЭТАНОЛА\*

*Котельников С.А., магистрант, Рухов А.В., к.т.н.  
Тамбовский государственный технический университет,  
serega18lion@mail.ru*

В настоящее время, в промышленной технологии синтеза углеродных наноматериалов (УНМ) «Таунит» в качестве исходного сырья применяется пропан-бутановая смесь, находящаяся в сжиженном состоянии в сосудах высокого давления (1,6 МПа) [1]. Этот способ имеет ряд недостатков. Во-первых, пропан-бутановая смесь содержит большое количество не нормируемых или изменяющихся в широких пределах концентрации примесей, потенциально способных отрицательно влияющих на качество материала (повышается дефектность). Во-вторых, качественный состав смеси по мере опорожнения емкости со сжиженным газом меняется из-за разности парциального давления компонентов, что отрицательно сказывается на стабильности качественных показателей продукта. В-третьих, для проведения процессов синтеза требуется сложная и дорогостоящая система дозирования и управления газовыми потоками.

В связи с этим проводятся прикладные научные исследования по разработке технологии синтеза УНМ «Таунит» методом газо-фазного химического осаждения наноразмерного углерода на поверхности металл-металлоксидного катализатора в процессе пиролиза паров этанола.

Экспериментальные исследования процесса синтеза УНМ проводились на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 1.

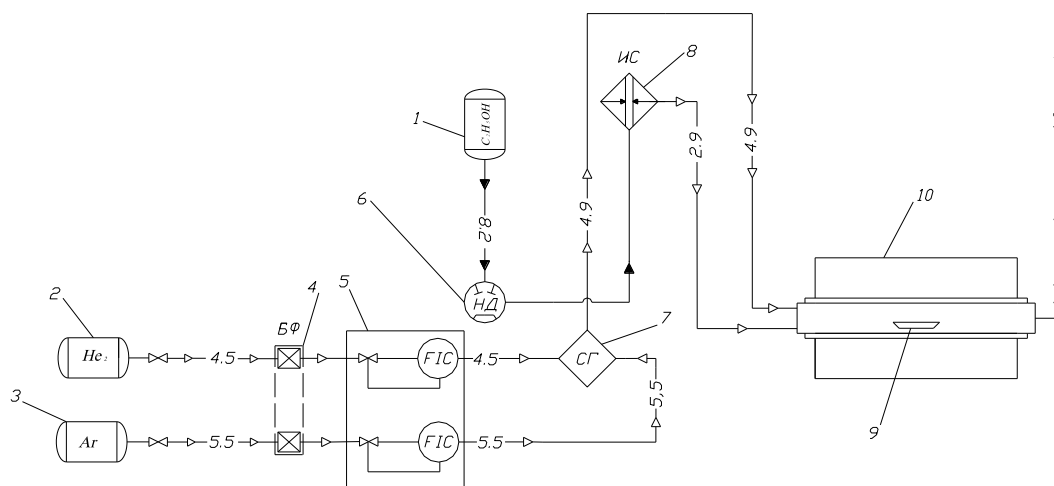


Рисунок 1. Схема лабораторной установки синтеза УНМ: 1 - ёмкость с этанолом, 2 - балон с водородом, 3 – балон с аргонем, 4 – блок фильтров, 5 – регулятор расхода газа, 6 – шприцевой дозатор, 7- смеситель газов, 8 – испаритель, 9 – подложка, 10 – трубчатая печь.

Лабораторный реактор представляет кварцевую трубу, диаметров 50 мм, установленную трубчатой печи НПП «Теплоприбор» ПТ-1,2-70. В процессе выхода на заданную температуру (700 °С), реактор продувалась аргоном. Подача аргона осуществлялась с помощью автоматического регулятора расхода. После выхода на заданный температурный режим, в реакционную зону (1/2 длины кварцевой трубы) устанавливалась подложка, изготовленная из графитовой фольги, с равномерно нанесенным на неё катализатором, далее реактор герметизировалась, и в него подавался предварительно испаренный этанол. Фазовый переход этанола осуществлялся в испарителе. В ходе синтеза УНМ пары этанола разбавлялись инертным газом (аргоном). Газообразные продукты пиролиза из реакционной зоны удались по трубопроводу 4.0. После истечения заданного времени (30 мин.) синтеза УНМ, подача этанола прекращалась и реактор продувалась аргоном. По окончании продувки, подложка с полученным продуктом извлекалась.

В экспериментальной работе использовались: катализатор: NiO – MgO (80 % – 20 %), полученный методом «мокрого» сжигания; углеводородное сырье: этанол ГОСТ 5964–93; инертный газ: аргон ГОСТ 10157–79.

Была проведена серия экспериментальных исследований, в ходе которых была исследована зависимость удельного выхода УНМ от расхода газа разбавителя (аргона) представленная на рис. 2.

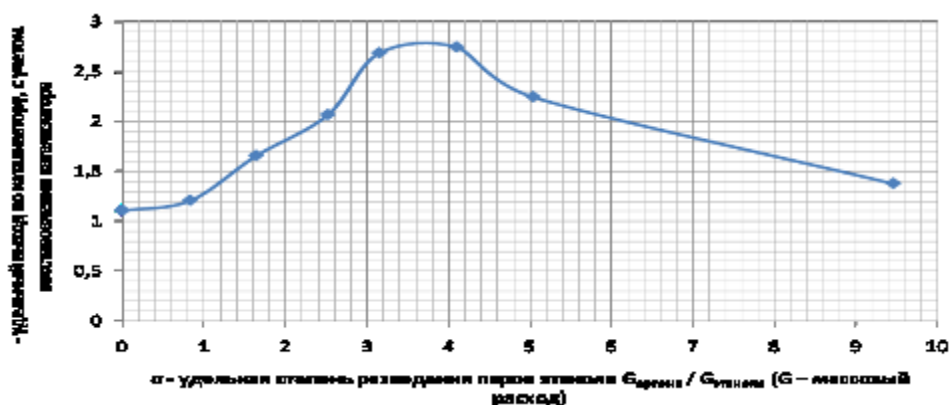
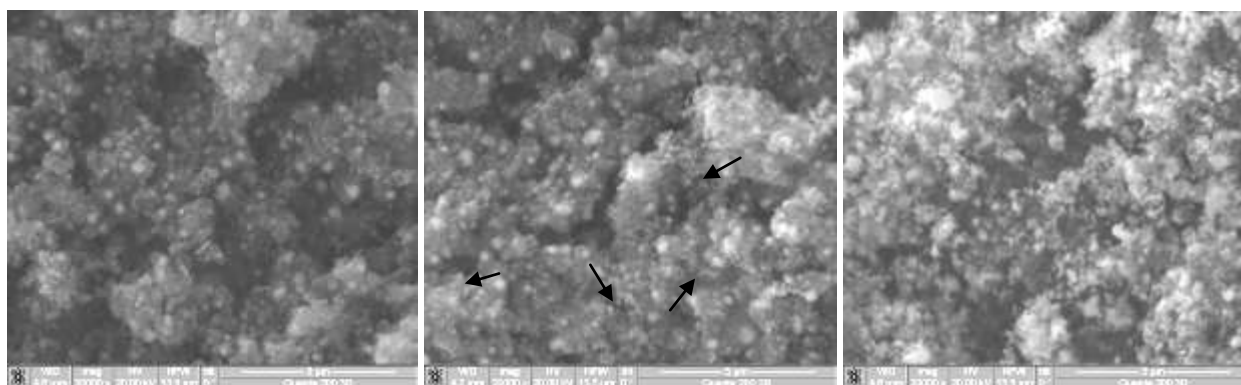


Рисунок 2. График зависимости удельного выхода УНМ от расхода газа разбавителя (аргона)

Исследование структуры полученных УНМ проводилось методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ПЭМ и СЭМ) в Научно-образовательном и инновационном центре «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного университета.

Изображения, полученные методами СЭМ, трех образцов синтезированных при степени разведения паров этанола ( $\sigma$ ) 0; 4,10 и 9,46 представлены на рис. 3. Изображения получены с использованием электронного микроскопа Quanta 200 3D.

Как видно, углеродные нитевидные наноструктуры обнаружены только в образце, полученном при степени разведения паров этанола  $\sigma = 4,10$  (рис. 4б). При этом во всех образцах обнаружены глобоидальные частицы с переменной контрастностью.



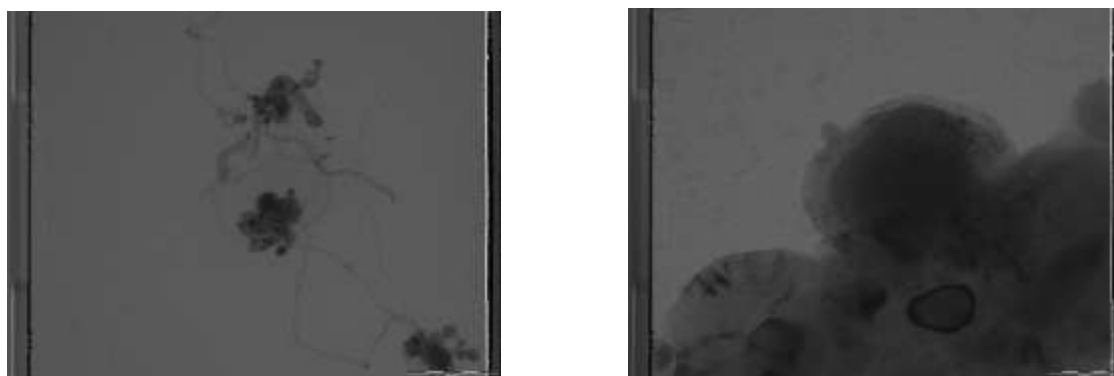
*a)*

*б)*

*в)*

Рисунок 3. СЭМ - изображения полученного материала (масштабная линия 5  $\mu\text{m}$ ), степень разбавления: *a* –  $\sigma = 0$ ; *б* –  $\sigma = 4,10$  (стрелками отмечены нитевидные структуры); *в* –  $\sigma = 9,46$ .

Для определения характера углеродных нитевидных наноструктур были получены изображения образца (рис. 4) синтезированные при степени разведения  $\sigma = 4.10$ . Изображения получены с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM 2000.



*a*

*б*

Рисунок 4. ПЭМ-изображение полученного материала, степени разведения  $\sigma = 4.10$ . Масштабная линия: *a* – 500 нм; *б* – 50 нм.

Полученные углеродные структуры являются нановолокнами в внутреннем канале морфологии «стопка чашек». Внешний диаметр 20-60 нм, внутренний 5-15 нм.

Химический анализ с участка представленного рис. 4 б, показал, что основными элементами являются углерод (41.01% атомных), никель (51.22% атомных), медь (материал подложки 6.05% атомных), примеси железа, кобальта, хрома (менее 1,2% атомных). Полученные данные позволяют высказать предположение, что данные частицы являются частицами катализатора капсулированными в углероде.

Полученные результаты позволяют утверждать о возможности использования в качестве сырья для синтеза УНМ «Таунит» паров этанола и позволили определить один из параметров режима функционирования реакционного оборудования (степень разбавления паров этанола). Так же данная технология позволяет получать частицы металлического никеля капсулирован-

ного в углероде, материал весьма перспективных для приложений по созданию радиопоглощающих покрытий.

Список литературы:

1. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. -М.:Машиностроение, 2008. – 320 с.

*\*Работа выполнена в рамках ведомственной целевой программы «Развитие научной деятельности в сфере высшего образования и науки Тамбовской области на 2010-2012 года», приказ от 25.11.2010 г. № 3306, соглашение № 09-21/02 МУ-11.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ СВЕТОПРОЗРАЧНЫХ ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

*Леценко А.С., Литовченко Д.И., Бурмистров И.Н., Панова Л.Г. Энгельский технологический институт (филиал) СГТУ*

Облик современного города сегодня - это стекло фасадов его зданий, окон, балконов, витрин магазинов и выставочных центров, рекламных стендов и павильонов. Однако стекло имеет высокую плотность, неустойчиво к удару и неспособно противостоять распространению пожара при локальном его возникновении.

Многослойный стеклопакет должен удовлетворять требованиям по термоводостойкости, светопропусканию и заданному классу огнестойкости. Для обеспечения всех требований стеклопакет должен содержать две группы компонентов: структурообразующие и огнезащитные [1-3].

В качестве структурообразующего компонента, формирующего в условиях синтеза шитую структуру, был выбран глицидилметакрилат (ГМА). Основным недостатком ГМА является горючесть. В качестве соединения снижающего горючесть и пластификатора использовали трихлорэтилфосфат (ТХЭФ).

Полимеризацию ГМА проводили под УФ-воздействием в присутствии фотоинициатора (2,2-диметилокси-2-фенилацетофенона). Имеются данные о полимеризации глицидиловых эфиров непредельных кислот в эмульсиях и растворах в присутствии ионных катализаторов и радикальных инициаторов. При этом установлены существенные отличия, как в механизмах полимеризации, так и в химическом составе и свойствах конечных продуктов. Это предопределило необходимость исследования полимеризации ГМА в массе.

Разрыв связи  $>C=C<$ , обеспечивает участие атома углерода в межмолекулярной сшивке с образованием трехмерной структуры.

Наличие в ИК-спектре ГМА гидроксильных групп ( $3424\text{ см}^{-1}$ ), отсутствующих у незаполимеризованного ГМА, связано с раскрытием эпоксидного кольца. Это подтверждается также наличием в спектрограмме полимеризата пика колебаний С-О связи ( $1146\text{ см}^{-1}$ ), принадлежащей  $\geq\text{C-OH}$  группе, отсутствующей в незаполимеризованном ГМА. Кроме того, раскрытие эпоксидного кольца также обеспечивает возможность формирования сшитых структур, о чем свидетельствует наличие в полимеризате нерастворимой гель-фракции в количестве 70%.

В полимеризате ГМА отмечено наличие пика валентных колебаний связи СО сложноэфирной группы ( $1720\text{ см}^{-1}$ ), характерной для насыщенных сложных эфиров, в то время, как у мономера ГМА, колебания связи СО происходит при  $1728\text{ см}^{-1}$ , что характерно для ненасыщенных сложных эфиров.

Повышенное внимание содержанию сшитых гель-структур объясняется тем, что именно они при горении формируют карбонизованный слой, препятствующий распространению теплового потока и взаимодиффузии продуктов пиролиза и окислителя, а также позволяют судить о величине остаточной ненасыщенности заполимеризованной системы.

По показателям горючести состава и стабильному содержанию в них гель-фракции во времени было выбрано наиболее рациональное соотношение компонентов: 50ГМА:50ТХЭФ.

Со временем содержание сшитых структур в полимеризате изменяется незначительно, но такого их количества недостаточно, для решения основной задачи – обеспечения высокого выхода карбонизованных структур, противостоящих разрушению стеклопакетов при пиролизе и горении.

Для повышения содержания ГФ в композицию вводился катализатор процесса сополимеризации – фосфорная кислота (ФК).

При выборе количества ФК учитывались её влияние на содержание ГФ и горючесть состава.

Достаточно большое содержание сшитых структур происходит при 2% содержания ФК. Однако в этом случае отмечена некоторая диффузия избытка ФК к поверхности образца, что может вызвать растреплексацию стеклопакета. Поэтому рациональным является содержание ФК в количестве 1% масс.

Данные составы относятся к группе трудногорючих полимерных материалов, поскольку величины потерь массы составляют менее 20%, а значение КИ превышает 27% об.

Взаимодействие компонентов ГМА и ТХЭФ оценивалось методом ИК-спектроскопии.

Оценку сформировавшейся структуры в образце, содержащем 50% ГМА, 50% ТХЭФ, 0,4% ФИ и 1% ФК проводили также при испытаниях образцов на термо-, водостойкость при кипячении в воде в течение 120 мин. Потери массы образцов после кипячения составили 14,9%, а содержание гель-фракции увеличивалось в процессе кипячения с 63 до 89%, из чего следует наличие в полимеризате структур сшитых различными по энергии связями.

Однако наличие в ГМА эпоксидных групп приводит к формированию жесткой пространственной сетки с высокими внутренними напряжениями, при релаксации которых за время от 30 до 90 суток нарушается сплошность полимерного слоя (образуются трещины). В связи с этим, в состав композиции вводился гидроксиэтилметакрилат (ГОЭМА), при полимеризации которого, в зависимости от условий синтеза, можно получать как и при полимеризации ГМА, растворимые или нерастворимые полимеры.

В ГМА эпоксидная группа позволяет сформировать более редкосшитую матрицу из сополимера ГМА и ГОЭМА, что обеспечит монолитность триплекса.

Монолитность триплекса определяется адгезионным взаимодействием между силикатным стеклом и полимеризатом заливочного состава.

Нами в работе использовался метод определения прочности при сдвиге склеиваемых поверхностей рис.1.

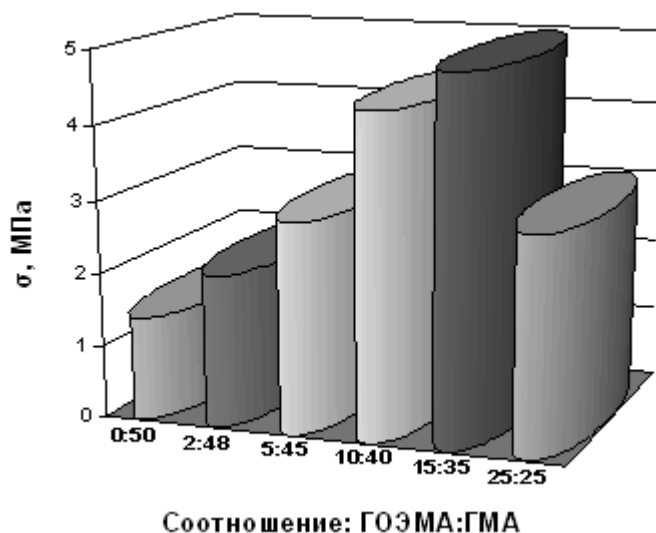


Рисунок 1. Зависимость прочности при сдвиге от соотношения ГОЭМА: ГМА

Максимальное адгезионное взаимодействие между стеклом и полимерным слоем достигается при содержании ГОЭМА в количестве 15 массовых частей, а при 25 масс.ч. резко уменьшается.

Большее содержание ГФ достигается у образцов, хранящихся до полимеризации в течение 24 часов, при времени полимеризации 60 мин. Увеличение времени полимеризации приводит к уменьшению сшитых структур, видимо, в результате деструкции под действием УФ-излучения.

Анализом данных термогравиметрии и потерь массы при сжигании образцов на воздухе установлено, что состав при пиролизе карбонизируется, а потери массы не превышают 4%, что позволяет отнести состав к классу трудногорючих.

В результате проведенных исследований разработан полимерный состав, обеспечивающий создание пожаробезопасных светопрозрачных строительных конструкций с необходимыми технологическими свойствами, хорошей адгезией к силикатному стеклу и относящихся к трудногорючим материалам.



### Список литературы

1. Egina Yu.S A study of the polymerisation temperature of hydrogel and the properties of the copolymers synthesized / Burmistrov I.N.; Kolesnichenko N.A.; Panova L.G. // International Polymer Science and Technology – 2009. – Volume 36. -No.4. - P.53-56.
2. Бурмистров И.Н. Анализ взаимодействия компонентов в заливочных гидрогелях / Бурмистров И.Н., Панова Л.Г. // Химическая промышленность сегодня. - 2006. - №11. - С.26-29.
3. Бурмистров И.Н., Определение оптимального значения времени полимеризации акриловой кислоты в составе гидрогеля для огнезащитных прослоек в пожаробезопасном стекле / Егина Ю.С., Панова Л.Г.// Пластические массы. - 2009. - № 1. - С. 18-19.

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

*Панкеев В.В., Никифоров А.В., Свешникова Е.С., Панова Л.Г.  
Энгельсский технологический институт (филиал) СГТУ*

Отходы промышленного и сельскохозяйственного производства в России не находят промышленного применения, а поэтому накапливаются в отвалах и представляют серьёзную экологическую проблему.

Вместе с тем, отходы, в частности сельскохозяйственного производства, могут служить ценным сырьем, в том числе в качестве сорбентов, и решать экологические проблемы, а также в качестве наполнителей для композитов и в производстве мембран.

Таблица 1

Свойства исходных и модифицированных ООП

Свойства ООП	Показатели свойств ООП	
	исходных	обработанных АТФБ и температурой 350°С
форма частиц	лепесткообразная	лепесткообразная
насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,187	0,11
площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	0,25	77,0
объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,02	0,74
радиус пор, А	25	80,0
сорбция машинного масла	не сорбируют	6,0
сорбция нефти	не сорбируют	5,0

Ранее нами определен химический состав [1] и свойства отходов обмолота проса (ООП) и гречихи (ООГ) и доказана возможность изменения их структуры и свойств при химической модификации, сочетающейся с термо-

обработкой [2]. Выбор параметров этих процессов осуществлен ранее, свойства модифицированных и термообработанных, например, ООП существенно отличаются от свойств исходного продукта, табл. 1

Сравнительный анализ свойств специально подготовленных ООП показал, табл.2, что разрабатываемые материалы являются более эффективными сорбентами, чем предлагаемые другими производителями. Их можно применять для ликвидации нефтяных загрязнений, образующихся в процессе добычи, транспортировки, хранения и переработки нефти. Кроме того, они обладают хорошей плавучестью, низким водопоглощением и способны к регенерации.

Разрабатываемые ООП можно применять для очистки сточных вод автомоек, так как они обладают высокой сорбционной емкостью и к нефтепродуктам, табл.1

Таблица 2

Сравнительный анализ свойств сорбентов.

Сорбент	Сырьё	Нефтеемкость, г/г
Из отходов	отходы обмолота проса	5,0
Turbo-Jet (Франция)	торф	3,6
Peat-Sorb (Канада)	торф	4,0
Эколан (Россия)	древесные опилки	3,5
СибСорбент-1 (Россия)	торф	4,0
Из отходов	лузга подсолнечника	4,0

Использование этих отходов в качестве наполнителей эпоксидной смолы марки ЭД 20 обеспечивает снижение горючести и перевод материала в класс трудногорючих табл.3, так как кислородный индекс (КИ), характеризующий воспламеняемость материала, возрастает с 25 до 29,5% объем. (при КИ > 27 относится к классу трудногорючих материалов) и обеспечивает повышение комплекса физико-механических свойств, табл.3.

Таблица 3

Свойства наполненных композитов, отверждённых полиэтиленполиамином.

Состав композиции, масс.ч.	Свойства			
	КИ, % объем.	ударная вязкость, кДж/кг	разрушающее напряжение при изгибе, МПа	твердость по Бри- неллю, МПа
ЭД20+15ПЭПА+30ТХЭФ+20 ООП исходных	25	5	17	110
ЭД20+15ПЭПА+30ТХЭФ+20 ООП (400°С)	29,5	8	34	140

Разработанные материалы также можно использовать при создании мембран с высокой селективностью по белку, извлекаемому из вторичного сырья (сыворок). [3]

### Список литературы

1. Чельшева И.А. Использование отходов растениеводства в качестве наполнителей полимерных композиций / И.А. Чельшева, Л.Г. Панова // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2006. №4 (16). Вып.1. С.40-46.

2. Панкеев В.В. Создание углеродных наполнителей для полимерных материалов на основе отходов обмолота сельскохозяйственных культур / Панкеев В.В., Свешникова Е.С., Володченко О.А., Никифоров А.В., Панова Л.Г. // Системы автоматического проектирования и автоматизация производства: сборник научных трудов по материалам 1 региональной научно-технической конференции – Саратов: СГТУ, 2009 г., с. 133-137. ISBN 978-5-7433-2155-1

3. Потехина Л.Н. Исследование эксплуатационных характеристик композиционных ацетатцеллюлозных наномембран /Потехина Л.Н., Седелкин В.М., Суркова А.Н. //Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология :доклады Международной конференции "Композит-2010" .-Саратов :Сарат. гос. техн. ун-т ,2010 .-С.317-319 . - ISBN 978-5-7433-2275-6

## **ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ КАЧЕСТВА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ**

*Левин М.Ю. аспирант*

*ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт использования  
техники и нефтепродуктов РАСХН, Тамбов, [lmv@list.ru](mailto:lmv@list.ru).*

Особое место в технологическом процессе изготовления биодизеля отводится его испытаниям и контролю качества. Если при проверке топливо не соответствует положительной оценке, оно подвергается доработке с последующим повторным испытанием. В качестве сырья для производства биодизельного топлива используются:

- рапсовое масло;
- подсолнечное масло;
- соевое масло;
- пальмовое масло;
- масло использованное для жарки;
- животные жиры;
- масла и жиры с высокой вязкостью

Получение биодизеля представляет собой сложный технологический процесс, качество конечного продукта в котором определяется в первую очередь качеством исходного сырья. Прогнозирование параметров качества биотоплива по физико-химическим показателям исходного сырья является важной задачей в химической промышленности. В настоящей работе прогнозирование выполнялось с применением нейронных сетей. Проведено построение оптимальной архитектуры нейронной сети для прогнозирования плотно-

сти, кинематической вязкости, содержания механических примесей по физико-химическим показателям исходного масла (для исследований принято рапсовое масло в качестве исходного сырья). Для выбора оптимальной архитектуры нейронной сети для прогноза параметров качества биодизеля по физико-химическим показателям исходного сырья был сформирован массив данных, содержащий информацию с показателями рапсового масла по ГОСТ 8988-2002 и показателями биодизеля по европейскому стандарту EN14214:2003. Принято, что физико-химические показатели рапсового масла изменяются по закону нормального распределения в пределах от марки Р до марки Т. Прогнозируемые параметры биодизеля также меняются по нормальному закону распределения. В массив добавлены шумовые значения. Для исключения размерности при обучении и прогнозировании с использованием нейронной сети данные нормируются на диапазон  $[-1;1]$ .

Массив экспериментальных данных разбивали на две части. Первая служила для обучения нейронной сети, а вторая – контролирующей выборкой, которая необходима для того, чтобы предупредить момент переобучения нейронной сети, когда среднеквадратичная ошибка обучения уменьшается, а среднеквадратичная ошибка контролирующей выборки начинает возрастать.

Известно, что результаты прогноза с наименьшей ошибкой показывают нейронные сети с гиперболической функцией активации нейронов  $y = \frac{1}{1 + e^{-bx}}$ , где  $a = 1,7259$  и  $b = 2/3$  – константы. Поэтому в работе изучалось влияние количества нейронов в скрытом слое на ошибку прогноза. В качестве функции активации нейронов использовался гиперболический тангенс. При прогнозе с использованием нейронной сетью были использованы архитектуры сети с 4, 7, 10, 13, 15 и 21 нейроном в скрытом слое. Для выбора архитектуры нейронной сети была использована теорема Колмогорова, согласно которой для реализации нейронной сети с  $N$  входными параметрами достаточно использовать скрытый слой с  $(2N + 1)$  нейронами. Имея 7 входных параметров, мы получаем, что количество нейронов достаточно для реализации нейронной сети равно 15. Остальные эксперименты проводились со случайным числом нейронов в скрытом слое большим или меньшим 15. При всех видах архитектуры сети был использован алгоритм переменной метрики как метод минимизации целевой функции. Результаты прогнозирования параметров биодизеля с применением нейронной сети различной архитектурой сведены в таблице 1, графическое представление результатов расчета – на рис. 1 и 2.

Таким образом, нейронная сеть способна прогнозировать плотность, кинематическую вязкость, содержание механических примесей по физико-химическим показателям исходного масла и может быть использована для оптимизации режимов получения биодизеля.

Таблица 1

Результаты прогнозирования параметров биодизеля нейронной сетью с различной архитектурой

Вид сети	СКО плотности биодизеля при температуре 15°C, кг/м <sup>3</sup>	СКО кинематической вязкости биодизеля при температуре 40°C, мм <sup>2</sup> /с	СКО содержания механических примесей в биодизеле, мг/кг
7-4-3	1,03	0,05	0,45
7-7-3	0,81	0,09	0,65
7-10-3	2,48	0,07	0,92
7-13-3	1,13	0,29	1,41
7-15-3	0,64	0,07	0,76
7-21-3	2,12	0,13	1,33

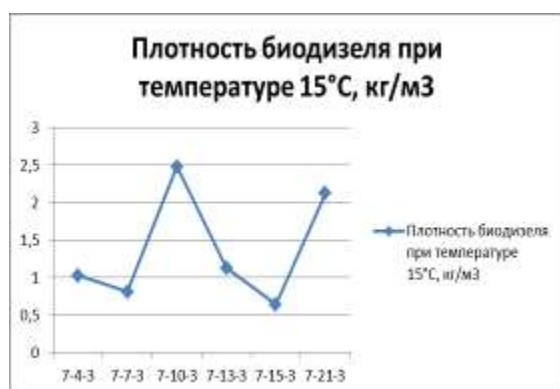


Рисунок 1. СКО плотности биодизеля при температуре 15°C



Рисунок 2. СКО кинематической вязкости биодизеля при температуре 40°C

С целью уменьшения ошибки прогнозирования параметров биодизеля использовали архитектуру нейронной сети с одним выходом. Результаты сравнили с вышеописанными, получили, что снижения величины ошибки не произошло (табл. 2).

Таблица 2.

Результаты прогнозирования плотности биодизеля нейронной сетью с различной архитектурой

Вид сети	СКО плотности биодизеля при расчете с 1м выходом	СКО плотности биодизеля при расчете с 3мя выходами
7-4	3,02	1,03
7-7	1,12	0,81
7-10	0,25	2,48
7-13	2,8	1,13
7-15	0,81	0,64
7-21	2,71	2,12

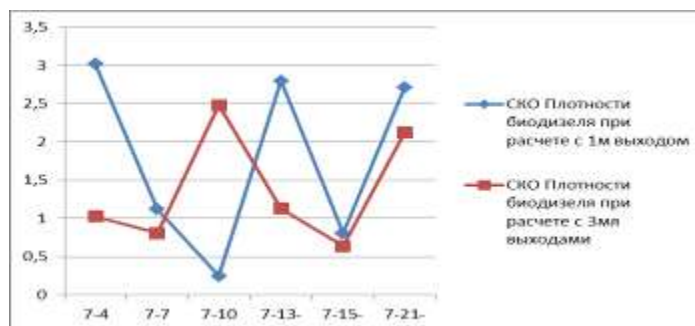


Рисунок 3. Сравнение SKO плотности биодизеля при прогнозировании сетью с одним и тремя выходами

Таким образом, доказана возможность использования нейронных сетей при прогнозировании показателей качества биотоплива.

## ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНОГО БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

*Рязанцева И.А. аспирант*

*ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов РАСХН, Тамбов, [rina2016@rambler.ru](mailto:rina2016@rambler.ru).*

Снижение темпов роста добычи нефти и ухудшение экологической обстановки обуславливает необходимость частичной или полной замены нефтяного моторного топлива органическим топливом растительного происхождения.

Для дизельного топлива такой заменой могут стать метиловые эфиры растительных масел (МЭРМ или биодизельное топливо). Одной из основных проблем, препятствующих широкому практическому применению биодизельного топлива, является отличие его физико-химических свойств от аналогичных характеристик нефтяного топлива. Перспективным решением этой проблемы является использование композитного топлива путём добавки к биодизельному топливу сложных эфиров предельных карбоновых кислот и спиртов меньшей молекулярной массы. Подобраны исходные соединения и параметры реакции этерификации для получения предельных эфиров. Экспериментально определены эксплуатационные и экологические характеристики композитного топлива.

При исследовании состава композитного топлива использовались октиловый и изоамиловый эфиры масляной кислоты, гептиловый и нониловый эфиры валериановой кислоты, нониловый эфир капроновой кислоты. Спирты, используемые для синтеза предельных компонентов композитного топлива можно получить при перегонке сивушных масел – отходов, образующихся при синтезе этилового спирта методом брожения, что дополнительно помогает решить проблему утилизации отходов производства. Масляную ки-

слоту можно получить из крахмала, сахара, глицерина при бактериальных процессах брожения. Валериановая кислота образуется наряду с другими жирными кислотами при окислении стеариновой кислоты и касторового масла; капроновая кислота – при маслянокислом брожении сахара.

В табл. 1 приведены значения физико-химических характеристик нефтяного дизельного топлива (ДТ), биодизельного топлива из рапсового масла (МЭРМ) и композитного топлива (КТ), состоящего из 50 % (об.) биодизельного топлива и 50 % (об.) смеси синтетических эфиров [1].

Таблица 1

Физико-химические характеристики различных видов топлива

№	Наименование показателя	ДТ	МЭРМ	Композитное топливо
1.	Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	820-860	883	864
2.	Кинематическая вязкость при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	1,8-6,0	7,44	4,1
3.	Цетановое число	не менее 45	52	53
4.	Температура, °С: Вспышки Помутнения Застывания	35-80 -1...-10 -10... -20	161 0 - 8	60 - 9 - 21
5.	Фракционный состав, °С начало кипения 50 % 96 % конец кипения	170-200 270-280 320-360 360-380	320 348 342 342	172 279 320 340
6.	Кислотное число, мг КОН/г	не более 0,2 мг КОН/100см <sup>3</sup>	0,50	0,22

Как видно из полученных данных, композитное топливо, в большей степени, чем биодизельное топливо, соответствует товарному нефтяному летнему дизельному топливу по большинству параметров. При этом сохраняется присущее биодизельному топливу высокое цетановое число, обеспечивающее более мягкую работу двигателя. Это позволяет использовать композитное топливо в существующих дизельных двигателях без дополнительной адаптации. При работе двигателя на композитном топливе снижается дымность отработанных газов и содержание в них углеводов и оксида углерода (II).

Нами предложен новый метод синтеза композитного биодизельного топлива, обеспечивающий возможность организации непрерывного проведения технологического процесса. Суть метода заключается в воздействии на реакционную массу вихревого импульсно-кавитационного движения ферромагнитных частиц под действием вращающегося электромагнитного поля [2]. В результате происходит не только перемешивание реакционной массы, но и увеличение дисперсности эмульсии и, как следствие, повышение площади соприкосновения спиртовой и липидной фаз, но и оказывает дополнительное воздействие на реагенты - изменяются параметры массопередачи в сторону ее интенсификации, повышается энергия активации исходных соедине-

ний и увеличивается скорость химической реакции. Технология получения композитного биодизельного топлива включает следующие стадии:

-получение биодизельного топлива по реакции метанолиза (смешение спирта и катализатора (щёлочи), метанолиз, разделение биодизельного топлива и глицерина, промывка, отделение воды);

-синтез сложных предельных алифатических эфиров (смешение спирта, кислоты и катализатора, этерификация, конденсация и отделение воды, промывка, отделение воды);

-смешение компонентов для получения композитного биодизельного топлива.

В результате изучения и анализа процессов получения биодизельного топлива из растительных масел, а также благодаря поисковым экспериментальным проработкам отдельных стадий разрабатываемой технологии, была предложена общая схема получения композитного биодизельного топлива, представленная на рисунке 1.

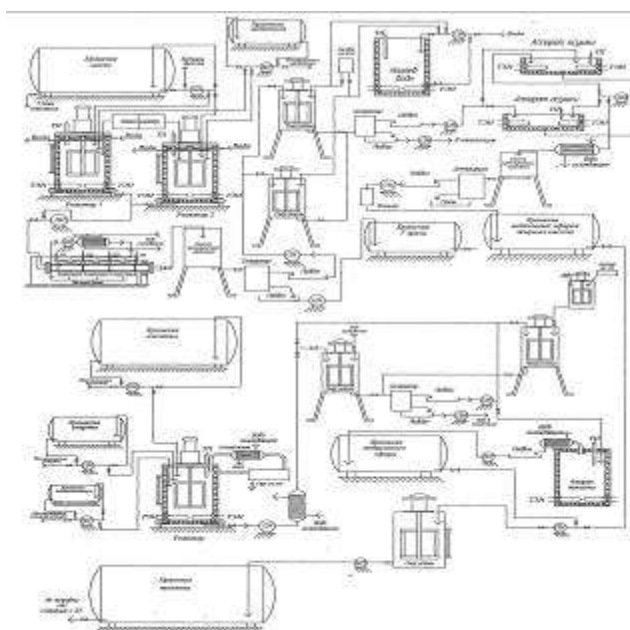


Рисунок 1. Технологическая схема получения композитного биодизельного топлива

Разработка перспективной интегрированной технологии получения композитного биодизельного топлива позволит трансформировать сельское хозяйство России из основного потребителя дизельного топлива нефтяного происхождения в главного производителя экологически чистого композитного биотоплива. В результате в АПК резко сократятся перебои с топливом в горячие периоды (посевная и уборочная), и снизится число отказов автотракторной техники из-за некачественных нефтепродуктов. Это так же позволит перераспределить нефть с НПЗ на нефтехимию т. к. она является ценным сырьем для производства резины, полимеров, пластика, синтетических волокон, органических красителей и т. д.

#### Список литературы

1. Рязанцева И.А. Повышение эксплуатационных свойств биодизель-



ного топлива // Инновационный менеджмент в сфере высоких технологий: Сборник научных трудов Всероссийской школы-семинара. / Тамб. гос. техн. ун-т. - Тамбов, 2008. - С. 113-119.

2. Нагорнов С.А., Романцова С.В., Бодягина С.В., Рязанцева И.А. Интенсификация синтеза биодизельного топлива вращающимся электромагнитным полем // Механизация и электрификация сельского хозяйства. – 2010. – № 5. – С. 8-10.

## **ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ГАЗОРАСПРЕДЕЛИТЕЛЯ В АППАРАТАХ СО СТРУЙНЫМИ ТЕЧЕНИЯМИ В ЗЕРНИСТОМ СЛОЕ\***

*Салушев Алексей Владимирович*

*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов,  
[s\\_a\\_v\\_s@mail.ru](mailto:s_a_v_s@mail.ru)*

Широкое распространение в последнее время получили аппараты псевдоожиженного слоя. В аппаратах, где используется псевдо-ожиженный слой твердых частиц, условия массообмена близки к условиям идеального смешения для твердой фазы и идеального вытеснения для газовой. Благодаря этому в аппарате устанавливаются одинаковые температура и концентрация реагентов по всему рабочему пространству. Поступающее сырье практически мгновенно смешивается со всей массой, выделяющаяся теплота также почти мгновенно распределяется по всему слою.

Псевдоожиженный слой твердых частиц образуется при продувании газа снизу вверх сквозь слой твердого зернистого материала с такой скоростью, при которой частицы как бы взвешиваются, плавают и пульсируют в потоке газа. Однако, при поддержании такой скорости потока частицы не должны покидать пределы взвешенного слоя; создается впечатление, что материал кипит.

В такой сложной системе, как псевдоожиженный слой, вследствие интенсивного перемешивания, однородность структуры слоя и связанные с этим перемешивание твердой и газовой фаз, время контакта фаз и равномерность распределения этого времени между различными порциями сыпучего материала и псевдоожижающей среды зависит от очень многих факторов.

Это необходимо учитывать при конструировании аппаратов с псевдоожиженным слоем твердых частиц. Большое влияние оказывают конструкция и размеры аппарата и его газораспределительной части (размер отверстий, скорость истечения газа из них, шаг между отверстиями). Немаловажную роль играют физические параметры твердой фазы (размеры частиц, их удельный вес, шероховатость) и псевдоожижающего потока (удельный вес, вязкость). Однако даже в пределах одной системы неизбежен статистический разброс значений параметров, определяющих структуру слоя.

Целью настоящей работы является нахождение таких параметров газораспределителя, которые формируют заданную гидродинамическую обстановку

в слое. Необходимая гидродинамическая обстановка в слое характеризуется моделью проектного решения. Варианты параметров газораспределителя, удовлетворяющие уравнениям этой модели, образуют множество допустимых параметров  $U$  (множество допустимых управлений). Выбор из этого множества наилучшего варианта осуществляется с помощью ряда основных гидродинамических показателей слоя и газораспределителя. Эти показатели характеризуют эффективность работы газораспределителя и образуют векторную целевую функцию  $I=(I_1, I_2, \dots, I_n)$ , где  $I_i$  - локальная целевая функция.

Активные струи могут вводиться в неподвижный или предварительно оживленный слой зернистого материала. Соответственно имеем две различные задачи. Для их неформальной постановки необходимо в каждом случае обосновать элементы векторной целевой функции  $I$ , элементы  $u_j$  вектора искомых параметров газораспределителя, модель проектного решения, определяющую множество допустимых вариантов параметров газораспределителя.

Конечной целью оптимизации параметров газораспределителя является создание оптимальных условий для проведения химико-технологических процессов в аппарате. Эти условия характеризуются интенсивностью процессов переноса тепла и массы в слое. Косвенная оценка их может быть выполнена посредством гидродинамических показателей (интенсивность циркуляции частиц в прирешеточной зоне, высота факела струи, размер застойных зон, профили скорости газа в слое и т.д.)

Несмотря на то, что активные струи в зернистом слое способны обеспечить хорошее перемешивание материала в масштабе аппарата, нередко наблюдается недостаточное перемешивание в областях зернистого слоя, которые располагаются между струями непосредственно над поверхностью газораспределителя. Наличие зон плохого перемешивания зернистого материала (застойных зон) может привести к неблагоприятным последствиям в случае чувствительности химико-технологического процесса к температурным изменениям, в частности, это относится к спеканию материалов псевдооживленного слоя. В некоторых случаях застойные зоны используются для исключения контакта оживающего газа с внутренней поверхностью газораспределителя. Однако для большинства химико-технологических процессов (грануляции, сушка, обжиг) наличие застойных зон резко снижает эффективность работы аппарата. Т.е. при проектировании газораспределителя необходимо стремиться к тому, чтобы обеспечить вырождение застойных зон.

Вторым критерием является высота факела струи. В псевдооживленном слое выделяются три характерные области. Область над газораспределителем, которая особенно чувствительна к типу газораспределителя, однородная область, занимающая большую часть слоя, и область, расположенная у поверхности слоя. В основном процессы тепло- и массообмена проходят в невысокой прирешеточной области. Остальная часть слоя служит буферной зоной, необходимой для нормального оживления. Поэтому объем слоя будет использоваться более эффективно, если высота активной (прирешеточной) зоны будет больше.

В аппаратах с псевдооживленным слоем, в которых оживление осуществляется активными струями, высоту прирешеточной зоны можно оценить по высоте факела струи. Чем выше высота факела, тем выше прирешеточная область.

Повышение высоты факела дает также возможность управлять большей частью слоя, а следовательно, повысить его устойчивость по отношению к случайным возмущениям.

Существенное влияние на энергозатраты для проведения химико-технологического процесса в аппарате с псевдооживленным слоем оказывает гидравлическое сопротивление газораспределителя. Поэтому необходимо стремиться снизить его. Гидравлическое сопротивление газораспределителя может служить третьим критерием оптимизации.

Таким образом, для оценки эффективности оживления активными струями можно рекомендовать три критерия: высота застойной зоны, гидравлическое сопротивление решетки, высота факела; причем первые два надо минимизировать, последний максимизировать.

Таким образом, с учетом выбранных критериев, цель оптимизации газораспределителя заключается в том, чтобы добиться вырождения застойных зон и полезного использования максимально возможного объема слоя с наименьшими затратами на ведение химико-технологического процесса.

*\*Работа выполнена в рамках государственного контракта №02.740.11.0624 Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы" под руководством к.т.н., проф. Мокрозуба В.Г.*

## **ОПТИМИЗАЦИЯ ТРУБЧАТОГО РЕАКТОРА С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА\***

**Усков Андрей Сергеевич**

***Тамбовский государственный технический университет, Тамбов,***

**[jhumper@mail.ru](mailto:jhumper@mail.ru)**

В современных условиях продукция химической промышленности находит широкое применение во всех отраслях народного хозяйства. С каждым годом всё больше увеличивается потребность в высокопрочных и стойких пластических материалах, красителях, синтетических смолах.

При проектировании новых заводов и интенсификации существующих производств возникают задачи нахождения наилучших показателей технологического процесса в целом и отдельных его агрегатов. Решение таких задач невозможно без применения современных методов теории оптимального управления и математического моделирования. Часто основным звеном технологических производств для получения различных химических продуктов является трубчатый реактор с неподвижным слоем катализатора. В таких реакторах одновременно протекает ряд сложных и порой недостаточно изученных физико-химических процессов таких, как химические превращения, тепло- и массообмен, дезактивация катализатора и др. Такое многообразие процессов значительно усложняет нахождение наилучших конструктивных и

режимных характеристик реактора. В то же время именно эти характеристики в основном определяют показатели технологического производства в целом.

Исследованию процессов в химических реакторах посвящено значительное количество работ российских и иностранных учёных. Для изучения процессов в химико-технологических объектах применяют физическое и математическое моделирование.

Физическое моделирование чаще всего используется для изучения какого-либо одного процесса. Для исследования химических реакторов, в которых, как указывалось выше, одновременно протекают несколько разнородных процессов, физическое моделирование находит ограниченное применение. Метод математического моделирования основан на том, что процессы в реальном объекте описываются совокупностью математических уравнений.

Этапом метода математического моделирования является нахождение наилучших в смысле какого-либо критерия режимных или конструктивных показателей объекта в допустимой области изменения управлений и фазовых координатах.

Количественная оценка эффекта оптимизации – критерий оптимальности, определяется конкретным содержанием задачи оптимизации и может оказывать существенное влияние на выбор метода её решения.

В результате решения задачи оптимизации химических реакторов обычно находятся оптимальные конструктивные характеристики – длина, диаметр и число трубок, объём катализатора и др., и режимные – температурный профиль, соотношение и расход исходных компонентов, расход и начальная температура хладагента и т.п. Это является целью данной работы.

Одной из разновидностей химических реакторов является трубчатый реактор. Именно он был рассмотрен в данной работе. Он представляется собой аппарат, с множеством трубок, внутри которых находится катализатор. Трубки помещены в кожух. Таким образом, в реакторе есть трубное и межтрубное пространство. В трубном пространстве происходит реакция, а межтрубное пространство заполняется хладагентом, отводящим тепло реакции.

Для трубчатого реактора при соотношении  $L/d \geq 100$  применима модель идеального вытеснения.

В таком реакторе приняты следующие допущения:

- все частицы движутся в заданном направлении, не перемешиваясь с движущимися впереди и сзади и полностью вытесняя подобно поршню находящиеся впереди частицы потока (плотность реакционной смеси по длине остаётся постоянной);
- время пребывания всех частиц внутри реактора одинаково;
- градиенты температур и концентраций по радиусу трубок отсутствуют.

Трубчатый реактор используется для производства малеинового ангидрида. Малеиновый ангидрид был впервые получен в 1919 г. Вейссом и Даун-

сом (фирма «Баррет») парофазным окислением бензола над пятиокисью ванадия.

В трубчатых аппаратах твёрдый гранулированный катализатор находится в трубках, а межтрубное пространство заполняется хладагентом, отводящим тепло реакции. Смесь воздуха с парами бензола движется через слой твёрдого гранулированного катализатора со скоростью, обеспечивающей необходимую турбулентность потока. Так как активность применяемых катализаторов большая, достигаемый в данном случае контакт фаз оказывается вполне достаточным для протекания реакции окисления.

Одним из наиболее существенных факторов, в значительной степени определяющих конструкцию реактора, является тепловой эффект процесса. Окисление ароматических углеродов в малеиновый ангидрид сопровождается выделением большого количества тепла. При 100%-ном окислении 1 кг бензола в малеиновый ангидрид выделяется 3503 ккал. При промышленном проведении процесса протекают ещё побочные реакции, тоже сопровождающиеся выделением тепла.

Таким образом, суммарный тепловой эффект в значительной мере зависит от степени превращения исходного углеводорода в различные продукты окисления

Существует несколько задач поиска оптимальных конструктивных и режимных параметров реактора:

- 1) задача теоретической оптимизации;
- 2) задача реализации (оптимизация трубчатого реактора);
- 3) задача управления активностью катализатора;
- 4) задача поиска режимных и конструктивных характеристик трубчатого реактора с меняющейся активностью катализатора.

Задача теоретической оптимизации позволяет найти теоретически возможный выход продукта. Температурные условия не учитываются при решении математической модели. При решении будут находиться оптимальные температурные поля необходимые для максимального выхода продукта.

Задача реализации учитывает реальные условия теплообмена. В ней рассмотрены реальные температурные поля. А в уравнения математической модели добавляются уравнения изменения температур.

Решение задачи оптимизации трубчатого реактора, путём управления активностью катализатора учитывает неравномерное распределение катализатора по трубкам аппарата. Решение подобной задачи позволяет "разгрузить" лобовой слой катализатора при сильно экзотермических реакциях и упростить систему теплоотвода. Кроме этого, количество катализатора, необходимое для загрузки в реактор, снижается.

Решение всех рассмотренных задач помогает оценить процессы, происходящие в трубчатом реакторе, и выбрать наиболее оптимальные режимы его работы с точки зрения целесообразности, наибольшей эффективности и экономичности.

*\*Работа выполнена в рамках государственного контракта №02.740.11.0624 Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы" под руководством д.т.н., проф. Малыгина Е.Н.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ В МОДЕРНИЗИРОВАННОМ РОТОРНОМ АППАРАТЕ**

***Скоробогатько И.В, Семибратов Т.А магистранты, Червяков В.М.  
Тамбовский Государственный Технический Университет  
ilja.tbk@rambler.ru***

Использование роторных аппаратов позволяет решать широкий круг задач по обработке веществ в жидкой среде; проводить процессы измельчения, эмульгирования, смешения при получении компаундов, безводного и водного выделения полимеров в виде крошки и др. Применение роторных аппаратов делает выгодным переход от периодических процессов к непрерывным даже в малотоннажном производстве. Для ряда процессов роторные аппараты могут заменить аппараты большого объема, снизить капитальные вложения, упростить эксплуатацию оборудования, повысить качество получаемого продукта.

Концентрация значительного количества энергии и ее рациональное использование в рабочем объеме роторного аппарата, через который протекает организованный поток обрабатываемой среды, высокая гомогенизирующая и диспергирующая способность предопределили успешное применение этого вида оборудования для интенсификации различных химико-технологических процессов.

Роторные аппараты используются для обработки таких систем, как "жидкость - жидкость", "жидкость - твердое тело" и "газ - жидкость". Для каждого конкретного технологического процесса существуют определенные предпочтения в типе конструктивного и технологического оформления.

Роторные аппараты различных видов и модификаций нашли применение в гидромеханических и тепломассообменных процессах за счет широкого спектра факторов воздействия:

- механическое воздействие на частицы гетерогенной среды, заключающееся в ударных, срезающих и истирающих нагрузках и контактах с рабочими частями аппарата;
- гидродинамическое воздействие, выражающееся в больших сдвиговых напряжениях в жидкости, развитой турбулентности пульсациях давления и скорости потока жидкости;
- гидроакустическое воздействие на жидкость осуществляется за счет мелкомасштабных пульсаций давления, интенсивной кавитации, ударных волн и вторичных нелинейных акустических эффектов. Исследование

каждого из факторов воздействия в отдельности не представляет собой сложную задачу, сложность проблемы заключается в том, что все факторы воздействия взаимосвязаны друг с другом и их взаимодействие создает новый качественный эффект. Выделить из общей совокупности механических, гидромеханических и акустических явлений и взаимодействий отдельный фактор принципиально возможно, но этот путь не является методически правильным и часто приводит к ошибочным результатам. При изучении каждого фактора воздействия в отдельности обязательно надо иметь в виду, что даже при использовании метода системного анализа необходимо учитывать, взаимосвязь всех факторов, имеющих место в роторных аппаратах.

Целью исследования является определение акустических колебаний в модернизированном роторном аппарате.

Для проведения экспериментальных исследований использовалась модифицированная полупромышленная установка роторного аппарата, которая была изготовлена на кафедре ТММ и ДМ.

Установка позволяет с помощью гидрофона определять вид колебаний и изучить анализ спектра колебаний. Для этого использовались осциллограф С8-12 и анализатор гармоник С5-3. На рис.1 представлен характерный вид колебаний динамического давления.

Полученные экспериментальные данные обрабатывались статистическими методами.

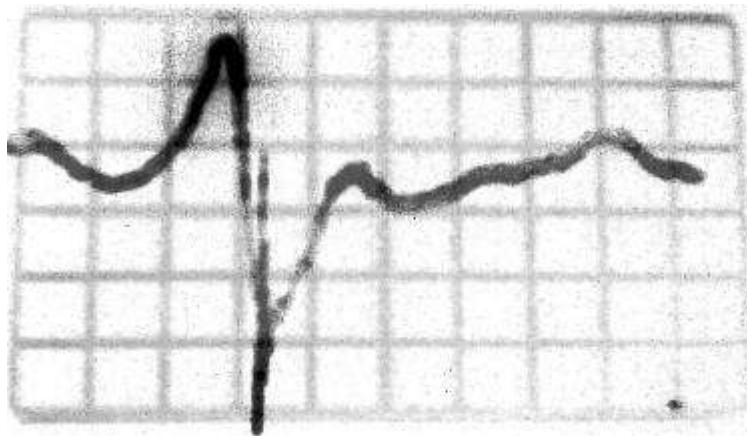


Рисунок 1. Осциллограмма динамического давления

Основной тон генерируемый роторным аппаратом определяется по зависимости

$$f_1 = \frac{\omega}{2\pi * Z_p}$$

Это является первой гармоникой колебаний.

Некоторые полученные результаты экспериментальных исследований спектра представлены на рис.2

Из анализа рис.2 следует, что в предложенной конструкции 1, 2 и 3 гармоники обладают практически одинаковой энергией, т.е расширяется частотный спектр воздействия на обрабатываемую среду. Кроме того можно

сделать вывод, что на графике наблюдаются гармоники близкие по частоте к основным гармоникам. Но они по величине амплитуды колебания значительно более слабые. Наличие этих гармоник очевидно можно объяснить неточностью изготовления относительного положения пазов ротора и статора. При увеличении частоты вращения ротора интенсивность колебаний возрастает

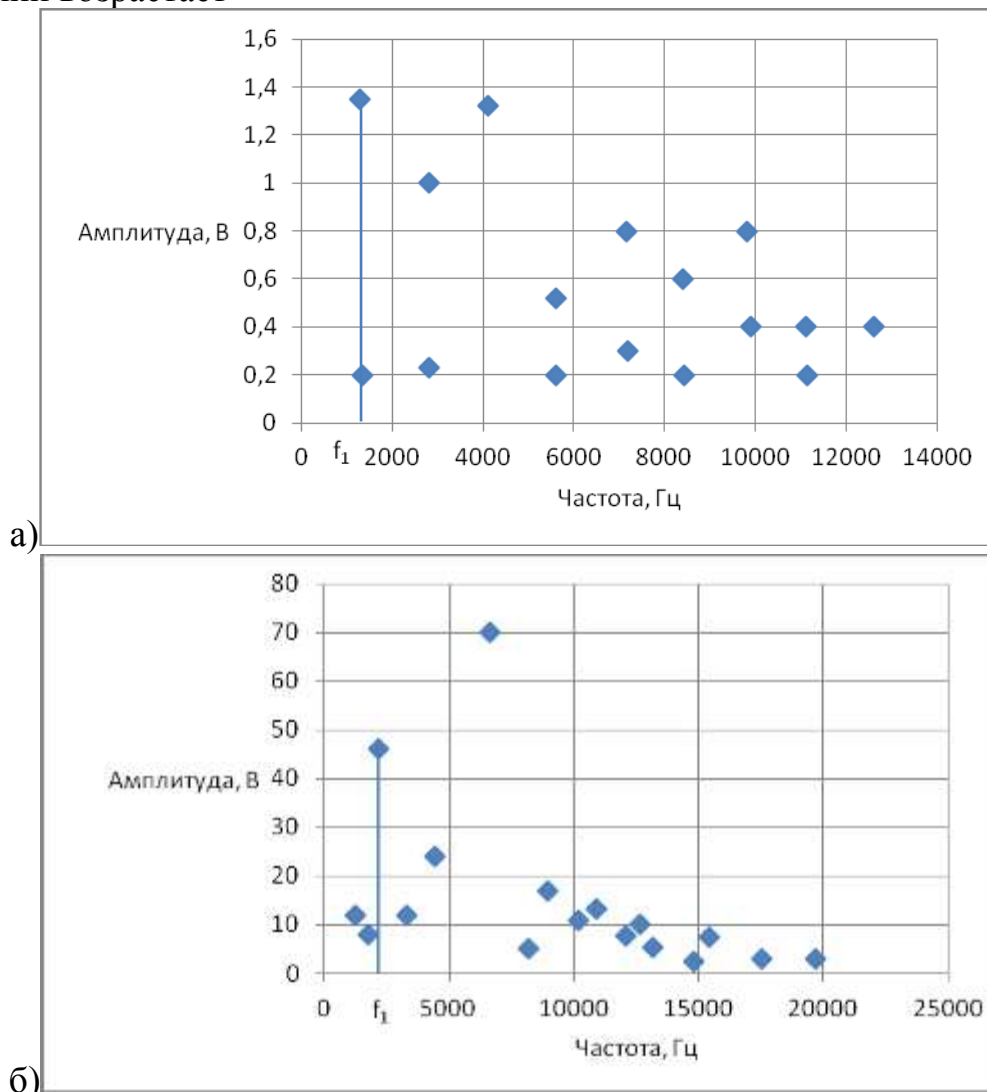


Рисунок 2а Спектр акустических колебаний в роторном аппарате при  $f_1 = 1520$  Гц (а) и  $f_1 = 2280$  Гц (б)

Предложенная конструкция позволяет повысить качество получаемых в аппарате продуктов.



# СИНТЕЗ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДА ВИСМУТА

*Тарасов Д.Г. аспирант, Матюхин П.В., Бондаренко Ю.М. аспирант,  
Стрекозова М.П. аспирант*

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.  
Шухова, Белгород, kafnx@intbel.ru*

Использование свинца и его соединений при проектировании материалов, обладающих свойствами защиты от излучения, ограничено их токсичностью. В связи с высокими радиационно-защитными, механическими и термическими характеристиками оксида висмута представляет значительный практический интерес использовать этот материал в качестве наполнителя композитов, подвергающихся воздействию фотонного и корпускулярных излучений.

При создании высокоэффективных однородных радиационно-защитных полимерных композиций необходимо решать вопрос совместимости металлонаполнителей с матрицей. Использование оксида висмута в качестве наполнителя для неполярной полимерной матрицы ограничено ввиду высокой гидрофильности и абразивности, что послужило основанием для проведения дополнительных исследований по модифицированию поверхности этого материала.

Для модифицирования поверхности применялась олигоалкилгидросилоксановая жидкость, растворенная в н-гексане.

Изотерма адсорбции (рисунок 1) олигоалкилгидросилоксана (ОГС) оксидом висмута в изученном интервале концентраций имеет положительный характер. Возрастание адсорбции в области равновесных концентраций идет вплоть до образования мономолекулярной оболочки на поверхности частиц оксида.

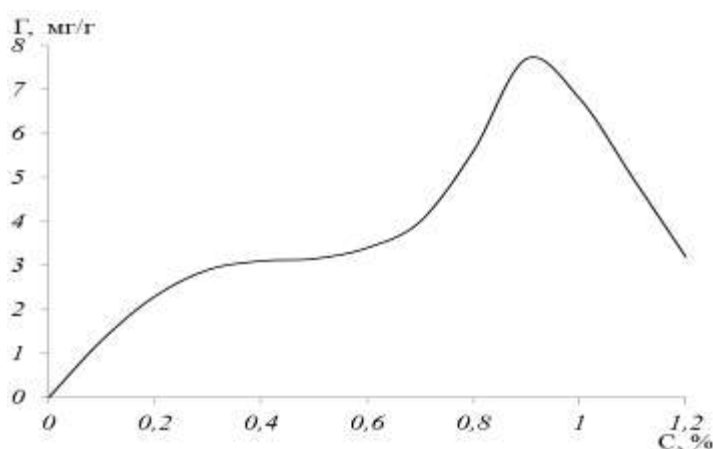
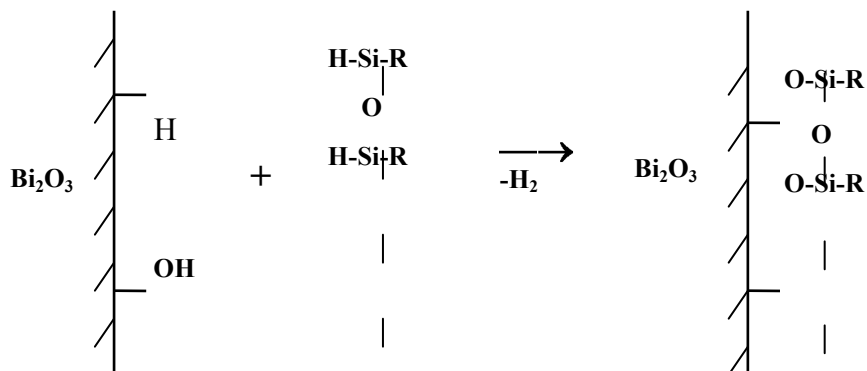


Рисунок 1. Изотерма адсорбции оксидом висмута ОГС из раствора н-гексана

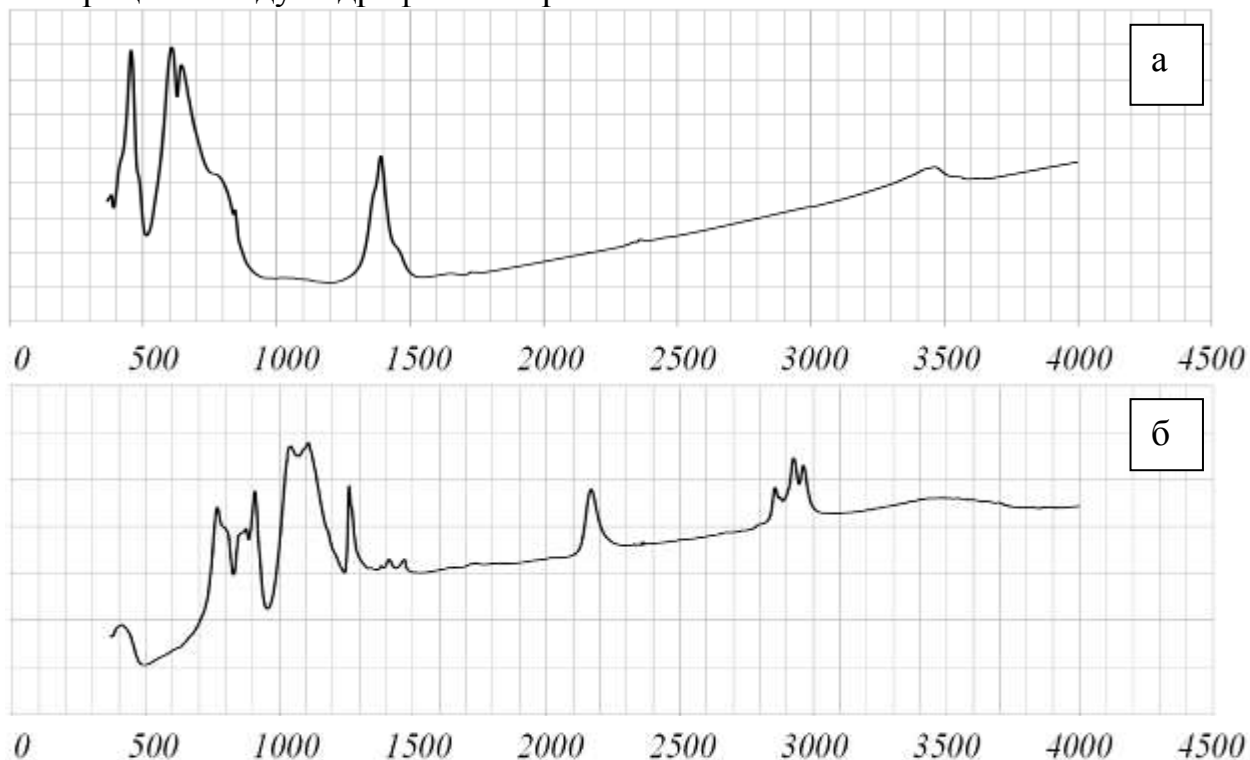
При использовании неполярных растворителей (которым является н-гексан) возможно протекание адсорбции ОГС на поверхности оксида висму-

та под действием межмолекулярных сил притяжения или взаимодействие гидроксильных групп поверхности оксида с реакционно-способными связями Si-H олигомера по схеме:



Методами ИК-спектроскопии на поверхности прокаленного оксида установлено наличие гидроксильных групп, сообщающих поверхности основной характер (рисунок 2а). Анализ инфракрасных спектров показывает наличие зауженной полосы в области  $3400\text{-}3500\text{ см}^{-1}$  и слабой полосы  $1640\text{ см}^{-1}$ , которые согласно данным [1] относятся к колебаниям групп -ОН связанных с поверхностью оксида.

На спектре модифицированного оксида висмута (рисунок 2в) обнаруживаются пики относящиеся к силоксановой связи Si-O-Si ( $1000\text{-}1100\text{ см}^{-1}$ ), а так же полосы поглощения  $2850$  и  $2970\text{ см}^{-1}$  соответствующие связям Si-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и Si-CH<sub>3</sub> [2]. Уменьшение интенсивности полосы в районе  $3400\text{-}3500$  можно объяснить уменьшением количества групп -ОН в результате протекания хемосорбции между гидрофобизатором и наполнителем.



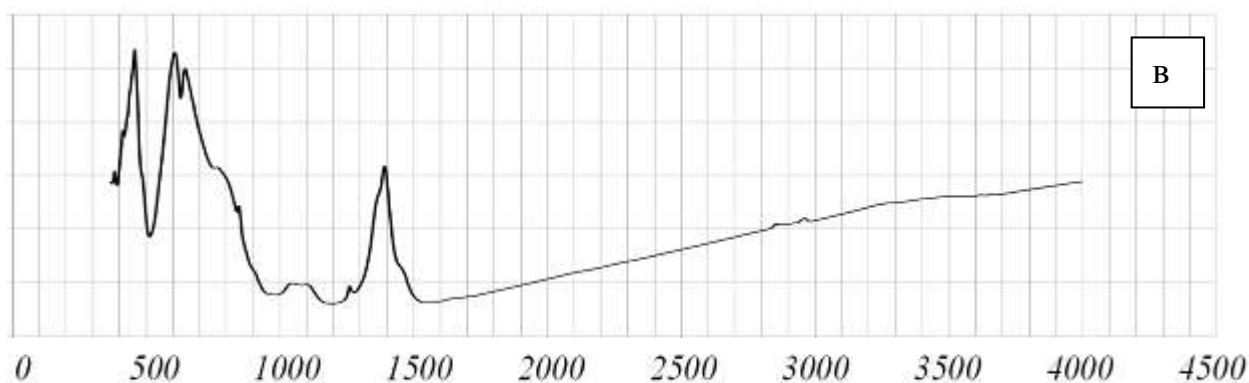


Рисунок 2. ИК-спектры оксида висмута (а), полиалкилсилоксана (б), модифицированного оксида висмута (в)

Результаты ИК-спектроскопии дополняются данными, полученными в ходе изучения термограмм. Образование эндоэффекта дегидратации силанольных групп в ОГС (рисунок 3, ДТА<sub>1</sub>) свидетельствует об окислении связи Si-H в олигомере в процессе его термообработки. Однако после его адсорбции на оксиде (рисунок 3, ДТА<sub>2</sub>) и последующем отверждении образование OH-групп не зафиксировано. Так же наблюдается смещение экзоэффекта при температуре 250 °С (Si-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) в более высокотемпературную область. Это может быть следствием только одной причины, а именно, адсорбцией олигоалкилгидросилоксана по группировкам Si-H по представленной выше схеме.

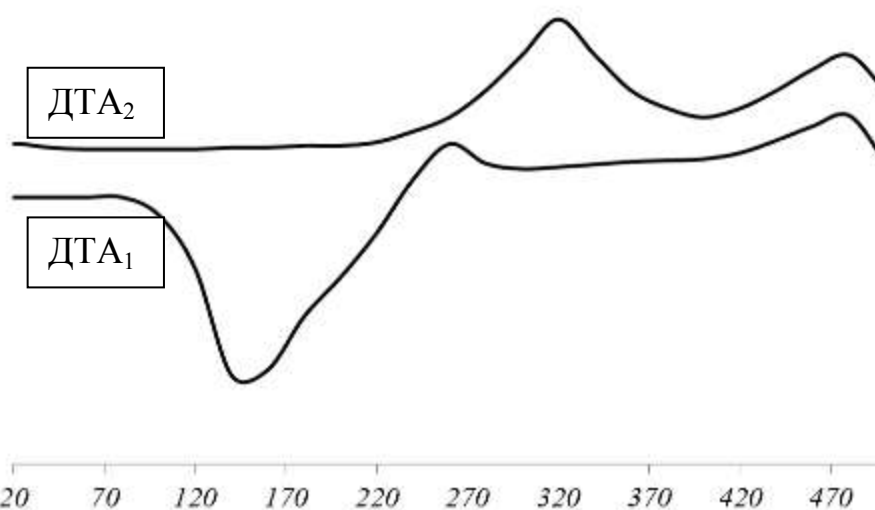


Рисунок 3. Термограммы: 1 – полиалкилсилоксан, 2 – модифицированный оксид висмута

#### Список литературы

1. Hair M.L. Infrared spectroscopy in surface chemistry / M.L. Hair. N.-Y.: Marcel Dekker, 1977.– 463 p.
2. Андрианов К.А. Кремнийорганические соединения / К.А. Андрианов.– М.: Химия, 1975. – 328с.

# ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ХЛОРИД ИНДИЯ – ХЛОРИД КАДМИЯ

*Зяблицева Е.В.*

*Вятская государственная сельскохозяйственная академия, г. Киров,  
amel-@mail.ru*

Квазибинарная солевая система  $\text{InCl}_3 \div \text{CdCl}_2$  была выбрана в качестве предполагаемого твердого электролита (ТЭ). Согласно диаграмме плавкости данной системы в обалсти, содержащей до 5 мол. %  $\text{CdCl}_2$  образуются твердые растворы на основе хлорида индия.

В системе  $\text{InCl}_3 \div \text{CdCl}_2$  методом электропроводности были исследованы составы 0,5 – 5,0 мол. %  $\text{CdCl}_2$  в интервале температур 373 - 503 К. Температурная зависимость общей электропроводности ( $\sigma + \chi$ ) (относительная погрешность измерения 5%) для исследованных составов изображена на рисунке 1.

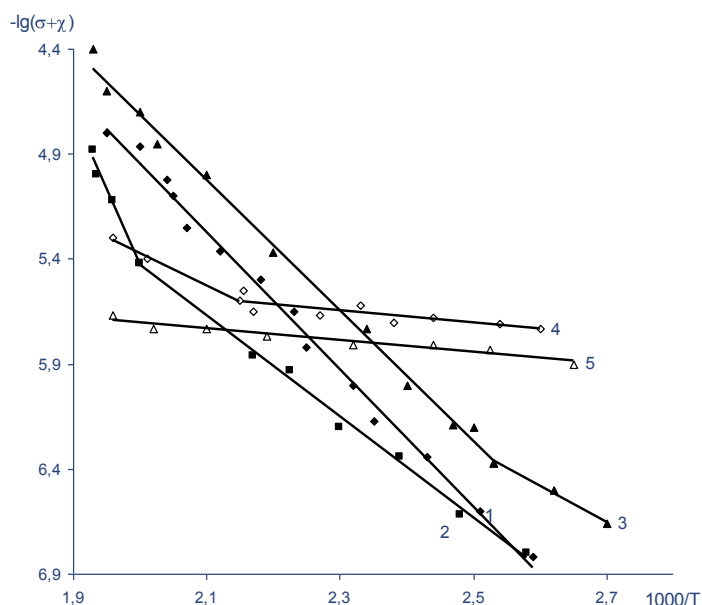


Рисунок 1. Температурная зависимость электропроводности системы  $\text{InCl}_3 \div \text{CdCl}_2$  при содержании  $\text{CdCl}_2$ : 1 - 0,5 мол.%; 2 - 1 мол.%; 3 - 1,5 мол.%; 4 - 2 мол.%; 5 - 5 мол.%

В аррениусовских координатах зависимость электропроводности от обратной температуры имеет вид прямой с изломом, что указывает на существование двух областей температур с различным характером проводимости.

С повышением температуры от 373 до 503 К электропроводность увеличивается от  $10^{-7}$  до  $5 \cdot 10^{-4}$  См/см для различных составов, что для примесных ТЭ при данных температурах является значительной величиной.

Из данных температурной зависимости электропроводности для различных составов были построены изотермы электропроводности системы  $\text{InCl}_3 \div \text{CdCl}_2$ , показанные на рисунке 2.

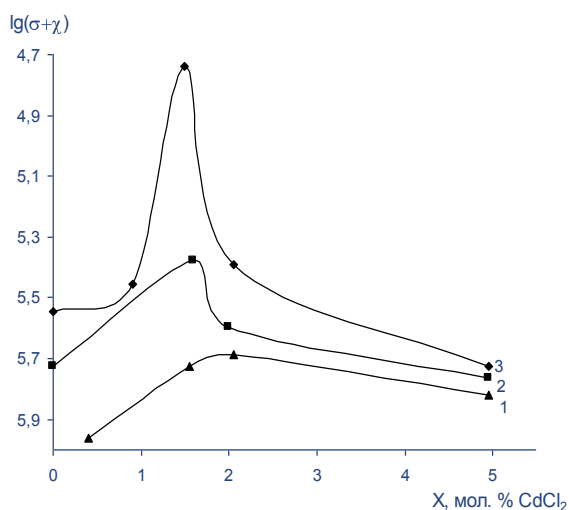
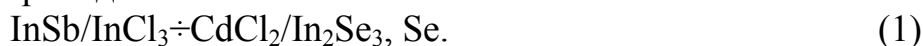


Рисунок 2. Изотермы электропроводности для системы  $\text{InCl}_3\div\text{CdCl}_2$  при температурах: 1- 430 К, 2-450 К, 3-500 К

Характер концентрационной зависимости электропроводности свидетельствует об эффективности легирования для увеличения ионной проводимости, а также позволяет охарактеризовать составы, содержащие до 2 мол. %  $\text{CdCl}_2$ , как оптимальные.

Для оптимальных составов были измерены среднеионные числа переноса в интервале температур 373 - 503 К.

Исследования проводили в ячейке:



Температурные зависимости э.д.с. гальванической ячейки представлены на рисунке 3.

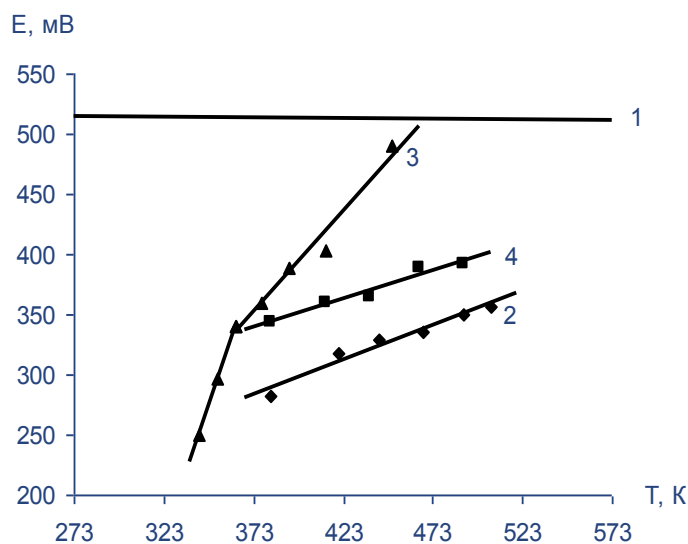


Рисунок 3. Температурные зависимости э.д.с. ячейки (1): 1 – теоретическое, 2 – для ТЭ, содержащего 0,5 мол.%  $\text{CdCl}_2$ , 3 – 1,5 мол.%  $\text{CdCl}_2$ , 4 – 2,0 мол. %  $\text{CdCl}_2$

В таблице 1 приведены значения среднеионных чисел переноса, рассчитанные в соответствии с формулой:

$$t_i = \frac{E_{\text{эксп.}}}{E_{\text{теор.}}}$$

где  $E_{\text{эксп.}}$  – экспериментальное значение э.д.с., мВ;

$E_{\text{теор.}}$  – теоретическое значение э.д.с., мВ.

Таблица 1

Средние ионные числа переноса при различных концентрациях  $\text{CdCl}_2$  в системе  $\text{InCl}_3 \div \text{CdCl}_2$

Содержание $\text{CdCl}_2$ , мол. %	Температура, К			
	373	423	473	503
0,5	0,6	0,6	0,7	0,7
1,5	0,7	0,8	1,0	1,0
2,0	0,6	0,7	0,7	0,8

Т.о. для состава, содержащего 1,5 мол. %  $\text{CdCl}_2$ , при температурах выше 473 К наблюдается чисто ионный перенос, что, в совокупности с достаточно высокой электропроводностью, позволяет рекомендовать данную систему в качестве ТЭ.

## ИНГИБИТОР СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ АМДОР ИК-10

*К.О.Стрельникова, В.И.Вигдорович.*

*ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»*

*Кафедра «Химия наноматериалов»*

*E-mail: vits21@mail.ru*

Методами поляризационного сопротивления и импедансной спектроскопии изучена защитная эффективность собственно ингибитора АМДОР ИК-10,  $Z_{\text{инг}}$ , поверхностной фазовой полисульфидной пленки,  $Z_{\text{пл}}$  и интегральная величина торможения коррозии системой «поверхностная пленка - ингибитор», в целом,  $Z_{\Sigma}$ . Исследования проведены в модельных минерализованных хлоридных средах (50 г/л NaCl), содержащих 10...200 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$  и 25...100 мг/л ингибитора. Суммарная защитная эффективность в системе «пленка-ингибитор» в присутствии 100...200 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$  достигает 82% (100 мг/л ингибитора) и соответствует технологическим требованиям предприятий нефтедобычи. Вклад ингибитора составляет порядка 12%. Он невелик, но позволяет в соответствии со значением  $Z_{\Sigma}$  системе «пленка-ингибитор» отвечать ей требованиям защиты стали от коррозии в пластовой воде в условиях работы нефтегазодобывающих управлений.

Вместе с тем, при наличии малых концентраций сероводорода (до 10 мг/л) нецелесообразно использование ингибитора с рабочей концентрацией до 100 мг/л. То же касается содержания АМДОР ИК-10 до 25 мг/л при пятикратном увеличении концентрации  $\text{H}_2\text{S}$ .

# ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТА ТУРБУЛЕНТНОСТИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

*Павлов С.С., аспирант*

*ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов РАСХН, Тамбов, [sergey\\_pavlov068@mail.ru](mailto:sergey_pavlov068@mail.ru)*

Впервые вихревой эффект был обнаружен в 1931 году французским инженером Ранком, позднее в 1941 году этот эффект был подробно исследован немецким ученым Р. Хилшем. Результаты исследований доказали экономическую целесообразность и эффективность использования вихревых аппаратов для генерации теплового потока, позволили перейти к их практическому применению. Это побудило ученых к интенсивному изучению этого эффекта. Большое количество экспериментальных работ по исследованию вихревого эффекта, проведенных в СССР и в других странах мира, позволило раскрыть физическую сущность и основные особенности вихревого эффекта при движении газового потока. Гораздо сложнее дать объяснения процессам, обуславливающим вихревой эффект, при течении капельной жидкости. Экспериментально определены два предельных состояния поведения движущейся жидкости.

Простейшим случаем вихревого движения жидкости является вращение всего имеющегося объема как твердого тела вокруг некоторой оси с постоянной угловой скоростью. Такое движение называется вынужденным вихрем и характеризуется таким понятием как завихренность [1,2]. Здесь наибольший интерес представляет характер радиального разделения жидкости по величине кинетической энергии.

Другим крайним случаем вращения жидкости является свободный вихрь [1,2]. При таком вихревом движении величина циркуляции остается постоянной для любого замкнутого контура, охватывающего ось вращения, и равная нулю для любого контура. Причиной возникновения свободного вихря является закон сохранения момента импульса и механической энергии. Поэтому характерное для свободных вихрей распределение скорости возникает, если элементы жидкости или газа достаточно быстро изменяют радиус своего вращения.

Эти случаи ограничивают описание условных моделей движения, происходящих в вихревых трубах. Однако для лучшего понимания процессов и структуры течения в вихревых трубах следует, кроме рассмотренных плоских вихрей, представить особенности закрученных трехмерных течений в цилиндрических каналах.

Вихревой эффект, или эффект Ранка, проявляется в закрученных потоках жидкости или газа и реализуется в очень простом устройстве, называемом вихревой трубой. Данный эффект заключается в том, что, при тангенциальном подводе газа или жидкости происходит разделение потоков на два: периферийный с полной температурой, превышающей температуру входящего газа или жидкости, и центральный с полной температурой, более низкой по сравнению с температурой исходного потока. Необычные свойства закрученного потока отражаются так же целым комплексом других наблюдений [2,3,4]. Среди них: значительное увеличение турбулентности течения в приосевой области трубы, об-

разование промежуточного вихревого потока между периферийным и центральным потоком, возникновение вторичного вихревого эффекта в выходном отверстии центрального потока. Так же следует отметить, что переход элементов газа или жидкости из наружного во внутренний вихрь не происходит в каком-то определенном сечении, а осуществляется по всей длине вихревой зоны, при этом, чем дальше от соплового сечения совершается этот переход, тем более нагретым окажется элемент в зоне перехода и тем большую энергию он должен передать для того, чтобы приобрести энергетический уровень, соответствующей его радиальной позиции.

Имеются несколько десятков теоретических работ, в которых делаются попытки вскрыть физическую сущность вихревого эффекта и дать его аналитическое решение [5,6,7]. Принимается, что преобразование вихря осуществляется за счет вязкости и теплопроводности газового потока, спиральнодвигающегося вдоль трубы к выходному отверстию горячего потока. Такая схема течения наглядно объяснима физически и строго описывается системой уравнений.

В нашем случае вихревой эффект применен к процессу получения биодизельного топлива. Механизм получения биодизельного топлива заключается в проведении реакции переэтерификации – взаимодействия жирных кислот с метиловым спиртом в присутствии катализатора. Реакция начинается медленно и в зависимости от перемешивания занимает разный промежуток времени. Что бы получить хороший выход биотоплива необходимо интенсивное перемешивание продуктов реакции. При смешивании растительных масел с алкоголем помимо получаемого биотоплива побочным продуктом будет являться глицерин. Для разделения глицерина и метилового эфира необходимо использовать дополнительное оборудование, требующее дополнительного подвода энергии.

Вихревая труба дает возможность получить не только холод и тепло, но и осуществить эффективную сепарацию [8]. Таким образом, в данном устройстве можно совместить две технологические операции, а именно произвести интенсивное перемешивание и отсепарировать глицерин от биотоплива. Применение вихревой трубы для получения биотоплива позволит существенно сократить потребление энергии при получении биотоплива, уменьшить металлоемкость оборудования и упростить обслуживание конструкции, так как вихревая труба не имеет подвижных частей.

#### Список литературы

1. Меркулов А.П., Колышев Н.Д., Исследование температурных полей вихревой трубы, Труды Куйбышевского авиационного института вып. 22. 1965 ст.24
2. Меркулов А.П., Колышев Н.Д., Распределение скорости по высоте сопла вихревой трубы, Труды Куйбушевского авиационного института вып. 22. 1965 ст.34
3. Гуцол А.Ф. успехи Физических наук Том167, №6 ст.668
4. Пиралишвили Ш.А., Барановский Б.В., Анализ влияния турбулентных характеристик течения в вихревых трубах на геометрию трубы и термодинамику процесса энергоразделения. Рыбинск,1991, Деп. ВНИИТИ 1991 № 1011-В91ст.4



5. Вулис Л.А., Кострица А.А., элементарная теория эффекта Ранка, Теплоэнергетика, 1962, №10
6. Гродзовский Г.Л., Кузнецов Ю.Е., К теории вихревой трубы, Известия АН СССР, ОТН, 1954, №10
7. Дубинский М.Г., Течение вращающихся потоков газа в кольцевых каналах, Известия АН СССР, ОТН, 1955, №11
8. <http://www.eemkzn.ru>

## ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЕ ПИТЬЕВЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ГЛАУКОНИТОМ БОНДАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАМБОВСКОЙ ОБЛАСТИ

*Е.П.Богданова, В.И.Вигдорович.*

*ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»*

*Кафедра «Химия наноматериалов»*

*E-mail: vits21@mail.ru*

Изучена динамика адсорбционного извлечения катионов железа (II) из хлоридных растворов 95%-ным концентратом глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области, как функция линейной скорости потока через адсорбер (0,051-5,1 м/ч), водородного показателя среды (рН=2,5 и 6,5), продолжительности сорбции (0,08–3,0 ч), характера предварительной обработки сорбента (кислотная, термическая) и высоты его поглощающего слоя (1, 2, 5 и 10 см).

Показано, что при высоте слоя сорбента  $h \geq 5$  см в течение продолжительного времени катионы железа (II) из модельного раствора с исходной концентрацией  $Fe^{2+}$ , равного 190 мг/л, извлекаются практически полностью. Исследовано относительное влияние высоты слоя сорбента и скорости потока элюата на глубину сорбции железа (II). Показано, что рост высоты адсорбционного слоя в большей мере повышает коэффициент извлечения железа, чем такое же снижение скорости потока через адсорбер. Адсорбционная емкость концентрата глауконита, Г, мг/г зависит от способа его предварительной обработки и находится в следующих пределах.

рН среды	Г при типе предварительной подготовки сорбента		
	1*	2	3
2,5	3,7	2,6	5,7
6,5	7,6	4,9	12,0

*\*1- исходный образец, 2- кислотная и 3- термическая обработка сорбента.*

# ТЕХНОЛОГИЯ МОДИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ВОЛОКОН, ОБЕСПЕЧИВАЮЩАЯ ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ С ОГНЕЗАЩИЩЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

*Бычкова Е.В., Проскурникова И.Д., Панова Л.Г.*

*Энгельсский технологический институт Саратовского государственного  
технического университета*

Переход в третье тысячелетие в области полимерных материалов ознаменовался как развитием традиционных их видов и технологий, так и рядом новых тенденций в этой области. Особое внимание отводится возобновляемым растительным ресурсам: природным полимерам и растительному сырью для получения мономеров и полимеров, что особенно важно в связи с постепенно нарастающим дефицитом невоспроизводимого органического минерального сырья - нефти и газа. Это наблюдается и в области химических волокон, в частности целлюлозных волокон, основным видом которых являются вискозные волокна (ВВ). Одним из существенных недостатков ВВ, ограничивающих их области применения, является повышенная горючесть.

В данном исследовании для снижения горючести была использована вискозная техническая нить. Повышение огнестойкости обеспечивалось применением F,B,N-содержащего соединения тетрафторборатаммония (ТФБА), количество которого варьировалось от 5 до 35%. Модификация осуществляется методом пропитки из водных растворов замедлителя горения (ЗГ) при варьировании модуля ванны в интервале 5-50.

Модификация осуществлялась по стадиям:

- пропитка с последующей сушкой до постоянной массы;
- термообработка при 120 °С в течение 10 мин;
- промывка для удаления непрореагировавших полимеров;
- сушка до постоянной массы.

С целью определения параметров модифицирования в работе исследовалась сорбция ЗГ вискозным волокном из ванн, содержащих от 5 до 35% масс. ТФБА. Изучалось влияние на кинетику сорбции концентрации ЗГ в ванне, температуры и модуля ванны. Отмечено, что сорбция ЗГ особенно интенсивно протекает в течение первых 30-60 с для ванн всех исследуемых концентраций, рис.1. В последующие 10 с количество сорбируемого волокном ЗГ снижается. Это объясняется тем, что условно процесс сорбции можно разделить на следующие стадии: диффузия ЗГ к поверхности волокна, сорбция ЗГ поверхностью волокна, диффузия его в объем волокна и фиксация в волокне. В первые 60 с проходит только сорбция ЗГ поверхностью волокна, а затем начинают преобладать процессы десорбции. Достаточное для снижения горючести количество ингибиторов горения достигается при модификации из ванн с 25 и 35% содержанием ЗГ. Сорбционное равновесие наблюдается в течение 10 мин. пропитки. Однако при организации технологии моди-

фикации на производстве для реализации непрерывного процесса наиболее технологично осуществлять пропитку волокна раствором ЗГ в течение 60 с.

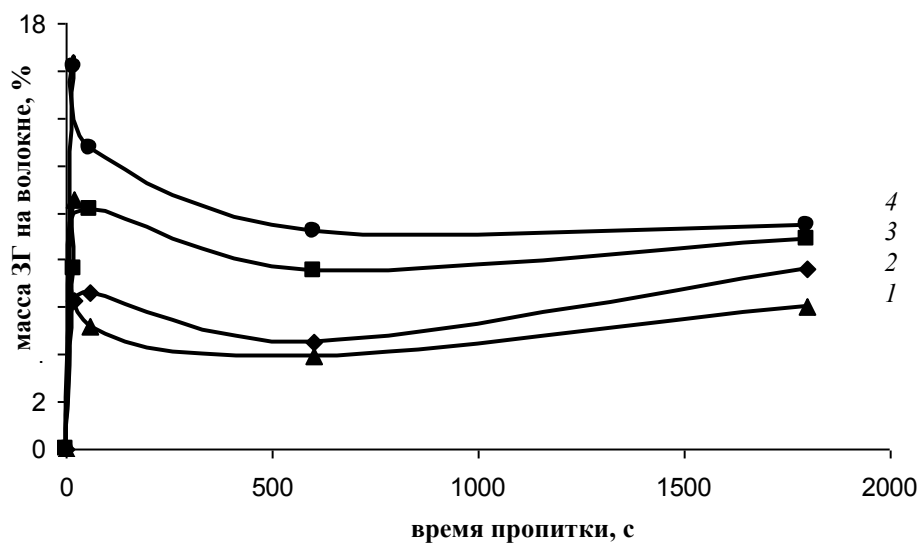


Рисунок 1. Кинетические зависимости содержания ЗГ на волокне от его концентрации в растворе: 1- 5%, 2-15%, 3 – 25%, 4-35% (при  $t=20^0$ )

При повышении температуры в ванне с  $20^0\text{C}$  до  $40^0\text{C}$  наблюдается лишь незначительное изменение количества сорбируемого ТФБА. Это объясняется тем, что ВВ нетермопластичны, гидрофильны, изначально обладают достаточно развитой системой микропор и мало изменяются под действием температуры.

При выборе модуля ванны при пропитке установлено, что наибольшее количество замедлителя горения сорбируется из ванн с модулем ванны, равным 10, рис.2.

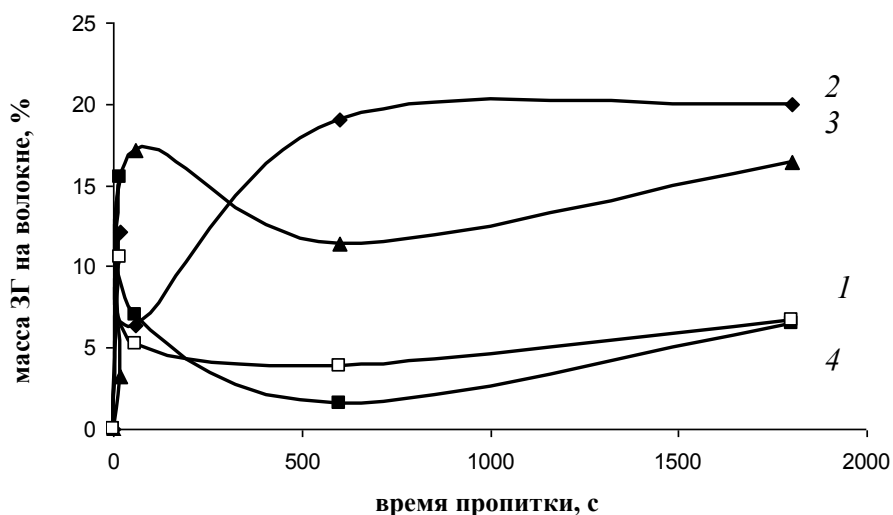


Рисунок 2. Кинетические зависимости содержания ЗГ на волокне от модуля ванны (при содержании ЗГ в растворе 25%): 1- 5, 2-10, 3 - 30, 4- 50

С целью определения оптимальной концентрации ТФБА на волокне, способствующей снижению горючести ВВ, модифицированные волокна

поджигались на воздухе с определением характера их горения и рассчитывалась величина коксового остатка материала. Отмечено, что образцы загораются за более длительный промежуток времени. С увеличением концентрации ЗГ в ванне выход кокса увеличивается, при этом в составах ВВ+25ТФБА, ВВ+35ТФБА кокс более плотный, жесткий. Составы с содержанием ЗГ в модифицирующей ванне от 5 до 15% масс. имеют рыхлый, тонкий коксовый остаток, разрушающийся при прикосновении.

Полученные результаты позволили определить параметры модификации: оптимальная концентрация раствора ЗГ в пропиточной ванне составляет 25%, модуль ванны – 10, температура -  $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , время пропитки, необходимое для реализации непрерывного процесса - 60 с.

Показатели горючести модифицированных волокон устанавливались методом «Огневой трубы» и определением кислородного индекса (КИ).

Кислородный индекс модифицированного ТФБА вискозного волокна повышается до 36 % об., при этом волокно не поддерживает горение на воздухе, что подтверждается незначительной потерей его массы ( $\Delta m$ ) при поджигании волокна по методу «Огневой трубы» (табл.1).

Таблица 1

Показатели горючести материала

Состав, % масс.	$\Delta m$ , %	Время самостоятельного горения, с.	Характер горения	КИ, % об.
ВВ исх	98,0	120	горит	18
ВВ+25ТФБА (пропитка)	0,5	0	не горит	36

Относительная разрывная нагрузка огнезащищенных волокон возрастает по сравнению со свойствами исходного ВВ (табл.2). Такие материалы могут быть использованы для изделий различного назначения.

Таблица 2

Изменение физико-механических свойств ВВ волокон при модификации

Концентрация ЗГ в ванне, %	Пропитка		
	T, текс	P, сН/текс	$\epsilon$ , %
0 ТФБА	187,3	20,2	15,5
25 ТФБА	193,2	28,2	15,4
30 ТФБА	193,5	26,2	13,2

# ЗАЩИТА МЕДИ ОТ КОРРОЗИИ В АТМОСФЕРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ SO<sub>2</sub>. ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ МАСЕЛ

*Ю.В.Панфилова, Н.В.Шель.*

*ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»*

*Кафедра «Химия наноматериалов»*

*E-mail: vits21@mail.ru*

Изучена защитная эффективность составов на базе отработавшего моторного масла, содержащего до 40 масс.% продуктов их очистки (ПООМ) при коррозии меди в воздушной атмосфере с 0,1-5,48 об.% оксида SO<sub>2</sub> и 100%-ной относительной влажностью. Оценено влияние концентрации продуктов очистки на кинематическую вязкость защитных композиций и кинетику парциальных электродных реакций в 0,5М растворе NaCl, находящемся в равновесии с SO<sub>2</sub>-содержащей атмосферой.

Показано следующее:

1. Составы на основе отработавших масел и продуктов их очистки позволяют снизить скорость коррозии меди в воздушной атмосфере, содержащей до 1 об.% SO<sub>2</sub>, на 75-77%. Повышение равновесного содержания SO<sub>2</sub> в атмосфере на порядок лишь незначительно снижает защитное действие подобных композиций.

2. Наличие и рост C<sub>ПООМ</sub> в масляной композиции, практически, в равной мере тормозит скорость катодной и анодной парциальных электродных реакций, в силу чего потенциал коррозии меди в 0,5М растворе NaCl, равновесном с SO<sub>2</sub>-содержащей газовой фазой, остается постоянным.

3. Толщины формирующихся на меди защитных пленок, изученных составов, содержащих до 40 масс.% ПООМ, не превышают 100 мкм, а удельный расходный коэффициент составляет не более 120 г/м<sup>2</sup>.

## ТЕХНОЛОГИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, ОСНОВАННАЯ НА ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО АППАРАТА ИНТЕГРО- ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

Черепихина А.А., Дмитриев О.С.

Тамбовский государственный технический университет, [cherepikhina.anna@mail.ru](mailto:cherepikhina.anna@mail.ru).

Промышленное производство полимерных композиционных материалов (ПКМ) имеет тенденцию к расширению ассортимента и увеличению объема выпуска. Высокие темпы роста и обеспечение конкурентоспособности продукции требуют от промышленности как разработки в области новых рецептур, так и интенсификации существующих технологических процессов переработки полимеров [1]. Интенсификация производства изделий из ПКМ связана с производительностью технологических операций приготовления исходного сырья и его отверждения. Соблюдение температурно-временных режимов отверждения определяют качество конечной продукции и обуславливают необходимость обеспечения возможности контроля и коррекции режима отверждения. В связи с этим возникает потребность в разработке средств контроля и исследования теплофизических характеристик (ТФХ) ПКМ.

В данной работе рассмотрен способ нахождения ТФХ ПКМ (объемной теплоемкости  $C(T)$  и теплопроводности  $\lambda(T)$ ) путем обработки экспериментальных значений температурных полей специальных образцов из композитов, полученных на экспериментальной установке [2].

Математическую модель процесса нагрева образца из ПКМ на экспериментальной установке можно представить в виде дифференциального уравнения теплопроводности с граничными условиями второго рода:

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\lambda(T)}{C(T)} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t}, 0 < x < L, \quad (1)$$
$$T(x,0) = T_0(x), \quad \lambda(T) \frac{\partial T(0,t)}{\partial x} = -q_0, \quad \lambda(T) \frac{\partial T(L,t)}{\partial x} = -q_L.$$

В качестве метода решения задачи нахождения ТФХ по температурному полю рассмотрим интегральное представление решения, когда искомый коэффициент выражается через совокупность интегралов от температуры и теплового потока. В случае температурной зависимости коэффициентов теплопереноса метод позволяет свести дифференциальное уравнение, моделирующее процесс, к эквивалентному интегральному уравнению [3].

Умножим дифференциальное уравнение краевой задачи (1) на весовую произвольную дважды дифференцируемую на  $[0, L]$  функцию  $p(x)$ , такую что

$\int_0^L p(x)dx \neq 0$ , и проинтегрируем по  $x$  в пределах  $[0, L]$ :

$$\begin{aligned} \int_0^L p(x)C(T)\frac{\partial T}{\partial t}dx &= \int_0^L p(x)\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda(T)\frac{\partial T}{\partial x}\right)dx = \\ &= p(0)q_0(t) - p(L)q_L(t) - \int_0^L p_x'(x)\lambda(T)\frac{\partial T}{\partial x}dx, \end{aligned} \quad (2)$$

В результате применения правила Лейбница, замены порядка интегрирования и дифференцирования по времени левой части уравнения (2), получим интегро-функциональное уравнение Вольтера первого рода относительно объемной теплоемкости и коэффициента теплопроводности:

$$- \int_{T_0(t)}^{T_L(t)} p(x)|_{x=T^{-1}(s,t)} \cdot \frac{\partial T^{-1}(s,t)}{\partial t} C(s)ds + \int_{T_0(t)}^{T_L(t)} p_x'(x)|_{x=T^{-1}(s,t)} \cdot \lambda(s)ds = p(0)q_0(t) - p(L)q_L(t), \quad (3)$$

где  $x = T^{-1}(s, t)$  - обратная  $T(x, t)$  функция.

Для определения объемной теплоемкости  $C$  независимо от теплопроводности  $\lambda$  положим весовую функцию  $p =$ :

$$\int_{T_0(t)}^{T_L(t)} V(s, t)C(s)ds = q_L(t) - q_0(t), \quad (4)$$

где  $V(s, t) = \frac{\partial T^{-1}(s, t)}{\partial t}$  - начальная скорость движения изотермической поверхности от границы образца  $L$ , определяющаяся как производная по времени обратной функции температуры образца относительно аргумента (координаты по толщине образца).

Для обеспечения возможности использования численных методов решения интегрального уравнения (4) преобразуем его в интегральное уравнение второго рода путем введения новых переменных с последующим интегрированием по частям. Введем новую переменную  $C(T) = J_c(T)/dT$  и подставим ее в уравнение (4):

$$\int_{T_0(t)}^{T_L(t)} V(s, t)\frac{dJ_c(s)}{ds}ds = q_L(t) - q_0(t). \quad (5)$$

Проинтегрируем уравнение по частям, выразим его относительно неизвестной  $J_c(T_L(t))$  и получим удобную форму итерационного процесса

$$J_c^{[n]}(T_L(t_j)) = J_c^{[n-1]}(T_L(t_j)) + \frac{q_L(t_j) - q_0(t_j) + \int_{T_0(t_j)}^{T_L(t_j)} J_c^{[n-1]}(T(x_i, t_j)) - J_c^{[n-1]}(T(x_{i,0}))dx}{V(T_L(t_j), t_j)}, n = \dots, N, \quad (6)$$

$$\text{где } V(T_L(t_j), t_j) = \frac{\partial T^{-1}(T_L(t_j), t_j)}{\partial t_j}. \quad (7)$$

Для начала расчетов по (6) необходимо найти первое приближение  $J_c^{[0]}$ . Учитывая, что  $C(T) = J_c(T)/dT$ , то имеем

$$J_c^{[0]}(T(x_i, t_j)) = \int_{T(x_i, t_j)}^{T(x_i, t_j)} C^{[0]}(s)ds, \quad i = 0, 1, \dots, m, \quad (8)$$

В качестве формулы для расчета начального приближения значений объемной теплоемкости рассмотрим решение уравнения (4) для простейшего случая, когда  $C(T) = \gamma(T(t)) = \gamma(t)$ :

$$C^{[0]}(t_j) = \frac{\gamma_L(t_j) - \gamma_0(t_j)}{\int_0^L \frac{\gamma(T(s, t_j))}{dt_j} ds}, j = 1, 2, \dots, k, \quad (9)$$

После нахождения  $J_c^{[0]}$  расчет продолжается по итерационной формуле (6) и на каждой итерации после расчета  $J_c^{[n]}(T_L(t))$  вычисляем объемную теплоемкость. Рассчитанное последующее приближение  $C^{[n]}(T)$  сравнивается с предыдущим значением  $C^{[n-1]}(T)$  в каждой точке  $t_j$ , отыскивается максимальное их различие и сравнивается с заданной точностью сходимости  $\xi$ , таким образом проверяется признак окончания итераций

$$\max_{T_L(t_j)} \frac{|C^{[n]}(T_L(t_j)) - C^{[n-1]}(T_L(t_j))|}{C^{[n-1]}(T_L(t_j))} < \xi \quad j = 1, 2, \dots, k. \quad (10)$$

Вычисленные значения объемной теплоемкости далее используются для нахождения коэффициента теплопроводности.

Для определения теплопроводности положим, что весовая функция уравнения (3) имеет вид  $p(x) = \alpha x + \beta$ , тогда получим формулы для расчета:

$$\lambda T_L(t) = \lambda T_0(t) \frac{T_0'(t)}{T_L(t)} + \frac{1}{T_L(t)} \left\{ \frac{d}{dt} \int_{T_0(t)}^{T_L(t)} T^{(n-1)}(s, t) V(s, t) C(s) ds - Lq_L'(t) \right\} \quad (11)$$

$$\lambda T_{cp}(t_j) = \frac{Lq_L(t_j) - \gamma(T(t_j)) \frac{d}{dt} \int_0^L \gamma(s, t_j) ds}{T_L(t_j) - \gamma_0(t_j)}. \quad (12)$$

Предложенная методика решения обратной задачи теплопроводности с использованием аппарата интегро-функциональных уравнений проверена практически и положена в основу программного обеспечения информационно-измерительной системы определения ТФХ ПКМ.

#### Список литературы

1. Автоматизированные производства изделий из композиционных материалов / В.С. Балакирев, и др. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
2. Мищенко С.В., Дмитриев О.С., Шаповалов Л.В. Автоматизированный комплекс исследования и выбора оптимальных режимов отверждения // Химическое и нефтяное машиностроение, 1993. – №3. – С. 31-33.
3. Шаталов Ю.С. Интегральные представления постоянных коэффициентов теплопереноса. – Уфа: Уфимск. авиац. институт, 1992. – 82 с.



# ОСОБЕННОСТИ ПРИЕМА КВАЗИОРТОГОНАЛЬНЫХ МНОГОПОЗИЦИОННЫХ СИГНАЛОВ В УСЛОВИЯХ ИМИТАЦИОННЫХ ПОМЕХ

*Нурутдинов<sup>1</sup> А.Г. научный сотрудник, Нурутдинов<sup>2</sup> Г.Н.*

*<sup>1</sup>ФГУ2 центральный НИИ МО РФ, Тверь*

*<sup>2</sup> Тамбовский государственный технический университет*

Основные проблемы, возникающие при разработке систем передачи информации (СПИ), можно свести к следующим: 1) способности к захвату сигнала; 2) возможности многостанционного доступа; 3) способности отличать полезный сигнал от помехи, обусловленной многолучевым распространением сигнала (антимноголучевая способность); 4) подавлению узкополосных помех [1,2]. Узкополосные помехи могут быть непреднамеренными и преднамеренными, среди которых особое место занимают имитационные (ретранслированные или задержанные помехи). Проблема создания СПИ работоспособного в условиях имитационных помех связана со сложностью различения автокорреляционных и взаимокорреляционных пиков, обусловленных особенностями обрабатываемых сигналов или же помехами при многостанционном доступе. Разработчики СПИ широко используют  $M$ -позиционные сигналы, формируемые на основе тех же последовательностей, что и широкополосные сигналы. Отдельный интерес представляют алгоритмы обработки сигналов, сформированных на основе циклического сдвига исходной  $M$ -последовательности. Это позволяет использовать один согласованный фильтр двойной длины вместо  $M$  согласованных фильтров [3,4], то есть существенно упростить схему демодулятора.

Цель работы – выяснить «цену» упрощения схемы демодулятора многопозиционных сигналов условиях имитационной помехи и наметить возможные пути модернизации устройства обработки, адаптированного к помехам такого вида.

Оценим влияние имитационной помехи на вероятность ошибки сигнала  $s_i$  СПИ с кодовым разделением каналов при воздействии белого гауссовского шума с нулевым математическим ожиданием и односторонней спектральной плотностью  $N$ . Сигнал  $s_i(t, f_k, \varphi_k)$  является  $M$ -позиционным ортогональным сигналом, с псевдослучайной перестройкой рабочей частоты  $f_k$  ( $k=1,2,\dots$ ) от такта к такту. Начальная фаза  $\varphi_k$  равномерно распределена в интервале от 0 до  $2\pi$  и от такта к такту независима. Формирующая последовательность образована на основе  $M$ -последовательности с последующим циклическим сдвигом. Внутри символа с энергией  $E_c$ , выполняется частотная манипуляция с минимальным частотным сдвигом. Сигнал на входе демодулятора  $s_i$  показан на рисунке 1. Здесь  $T$  – период следования

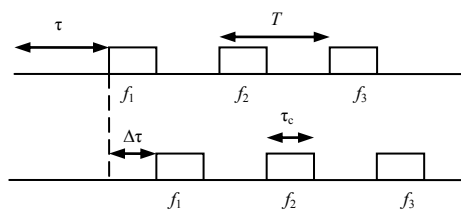


Рисунок 1. Сигнал на входе

рующая последовательность образована на основе  $M$ -последовательности с последующим циклическим сдвигом. Внутри символа с энергией  $E_c$ , выполняется частотная манипуляция с минимальным частотным сдвигом. Сигнал на входе демодулятора  $s_i$  показан на рисунке 1. Здесь  $T$  – период следования

символов;  $\tau$  - задержка основного сигнала от момента излучения до момента поступления сигнала на вход демодулятора;  $\Delta$  - разность хода между ным и задержанным сигналами;  $\tau$  - длительность символа;  $f_k$  - рабочая та, меняющаяся от символа к символу по псевдослучайному закону ному на приемной стороне). Будем считать, что канал задержанного сигнала подвержен релейским замираниям. Начальные фазы  $\psi_k$  и огибающие  $u_k$  задержанного сигнала  $s_i(t-\tau), \psi_k, u_k$  от такта к такту (от символа к символу) полагаются независимыми и постоянными величинами, фаза  $\psi_k$  равномерно распределена в интервале от 0 до  $2\pi$ . Принятие решения о передаваемом  $i$ -ом сигнале выносится по максимуму апостериорной плотности  $p_{ps}$ , усредненной по неинформационным параметрам  $\psi, \varphi, u_k$ , при условии, что  $\tau$  и  $\Delta$  точно известны:

$$\hat{i} = \max_i \left\{ \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty P_{ps}(\psi_k, \varphi_k, u_k, \tau_k, \Delta \tau_k) d\psi_k d\varphi_k du_k \right\}. \quad (3)$$

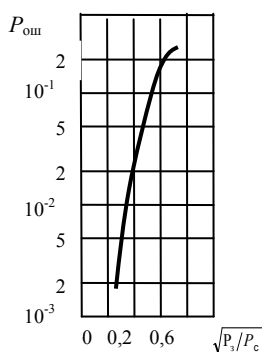


Рисунок 2. Зависимость вероятности ошибки на символ  $P_{ош}$  от  $\sqrt{P_s/P_c}$

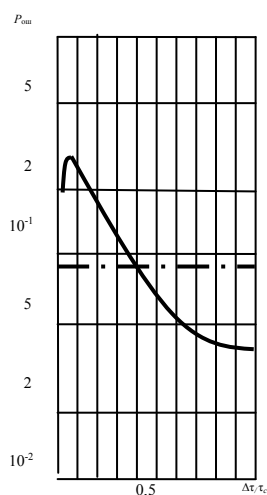


Рисунок 3. Зависимость вероятности ошибки на символ от  $\Delta \tau$

Результаты анализа помехоустойчивости демодулятора удалось получить только путем моделирования. На рисунке 2 приведена зависимость вероятности ошибки на символ  $P_{ош}$   $M$  - позиционного ( $m=32$ ) ортогонального сигнала от нормированной разности хода лучей  $\Delta \tau$  при отношении сигнал-шум  $\frac{2E_c}{N} = 10$  и равенстве мощностей основного  $P_c$  и задержанного  $P_s$  сигналов (имитационной помехи). Пунктиром показано значение вероятности ошибки на символ, превышение которой свидетельствует о проигрыше в помехоустойчивости.

С момента  $\Delta \tau \approx 0,4$  начинает сказываться выигрыш за счет задержанного сигнала. На рисунке 3 показана зависимость  $P_{ош}$  от  $\sqrt{P_s/P_c}$  если  $\Delta = 0,5\tau$  и  $\frac{2E_c}{N} = 10$ . Таким образом, упрощение демодулятора многопозиционных сигналов за счет использования СФ двойной длины, приводит к тому, что разрешение основного и задержанного сигналов, начинается только при взаимной задержке символов  $\Delta > 0,5\tau$ . Если бы кодовые последовательности формировались не путем циклического сдвига исходной кодовой последовательности, то задержанный сигнал перестал бы сказываться уже при  $\Delta > 0,2\tau$  ( $\Delta > 0,06\tau$ ). С целью сохранения простоты реализации

устройства обработки предлагается отказаться от оптимальной схемы приема, а использовать схему, полученную без учета задержанного сигнала, но также с использованием СФ двойной длины. Для уменьшения влияния за-

держанного сигнала на помехоустойчивость демодулятора предлагается ввести дополнительную (окрашивающую) манипуляцию по закону, известному на приемной стороне. На входе СФ дополнительная манипуляция снимается. При этом структура задержанного сигнала за счет фазового сдвига между задержанным сигналом и дополнительной манипулирующей стью будет разрушаться. В принципе дополнительная манипуляция сигнала не должна расширять ширину спектральной плотности сигнала. Если же мощность задержанного сигнала соизмерима с мощностью основного ла, и повысить помехоустойчивость приема не удастся, то целесообразно за счет дополнительной манипуляции расширить спектр основного сигнала, решая, таким образом, и проблему защиты от узкополосных помех [5].

#### Список литературы

1. Персли М.Б. Расширение спектра сигналов в пакетных радиосетях. / ТИИЭР, 1987, Т.75, №1, с.140-160.
2. Прокис Дж. Цифровая связь: Пер. с англ. – М.: Радио и связь, 2000.
3. Борисов В.А., Калмыков В.В., Ковальчук Я.М. и др. Радиотехнические системы передачи информации. – М.: Радио и связь, 1990.
4. Основные направления разработки единой системы распределения тактической информации (обзор по материалам иностранной печати). Под ред. Е.А. Федосова. - М.: Научно-информационный центр, 1988.
5. Авиационные радиосвязные устройства. Под ред. Тихонова В.И. – М.: ВВИА им. проф. Н.Е Жуковского, 1986.

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА НЕЙРОСЕТЕВЫМ МЕТОДОМ

*К.А. Агабекян*

*Научный руководитель: к.т.н., доцент Н.К. Плуготаренко  
Таганрогский технологический институт Южного федерального университета, г. Таганрог, carina\_agabekyan@mail.ru*

Сфера применения искусственных нейронных сетей (НС) в научных исследованиях постоянно расширяется. Значительное место в этих исследованиях занимает нейросетевое моделирование как раздел математического моделирования, основу которого составляет НС специфической топологии. НС являются самообучающимися системами, которые имитируют деятельность человеческого мозга и позволяют эффективно строить нелинейные зависимости, более точно описывающие наборы данных [1 – 3].

В настоящее время востребовано получение материалов, обладающих сенсорными свойствами, в связи с их применением в качестве перспективных систем мониторинга газового состава атмосферы.

Таким образом, исследование целесообразности моделирования параметров технологического процесса получения пленок Ag-содержащего полиакрилонитрила (ПАН) с целью прогнозирования их газочувствительных свойств на основе использования искусственных нейронных сетей является актуальным. Для выявления наиболее выгодных параметров формирования пленок Ag-содержащего ПАН для создания сенсорного элемента с наилучшими газочувствительными характеристиками получены ряд образцов при варьировании процентной концентрации серебра в пленкообразующих растворах и температурно-временных режимах синтеза материала: температуры сушки ( $T_{\text{сушки}}$ ), времени сушки ( $t_{\text{сушки}}$ ), температуры ИК-отжига ( $T_{\text{ИК-отжига 1}}$  и  $T_{\text{ИК-отжига 2}}$ ), времени ИК-отжига ( $t_{\text{ИК-отжига 1}}$  и  $t_{\text{ИК-отжига 2}}$ ). Метод формирования газочувствительного материала – пиролиз под действием некогерентного ИК-излучения. ИК-отжиг проводили в камере ИК-излучения в неглубоком вакууме при давлении  $8 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. в 2 этапа при разных температурах.

Для построения модели использовали три серии образцов, изготовленных в разных технологических режимах. Каждая серия образцов получена из пленкообразующих растворов с процентной концентрацией  $\text{AgNO}_3$  0,02 масс. %, 0,05 масс. %, 0,07 масс. % и 0,09 масс. %. Интенсивность первого ИК-отжига соответствовала температуре  $150^\circ\text{C}$  и  $300^\circ\text{C}$ , а интенсивность второго ИК-отжига –  $400^\circ\text{C}$  и  $515^\circ\text{C}$ . Время воздействия ИК-излучения на первом этапе ИК-отжига составило 3, 10 и 20 минут, а на втором этапе – 2 минуты.

Чувствительность сенсорного элемента оценивали с помощью коэффициента газочувствительности  $S$ , который рассчитывали как относительное изменение сопротивления образца на воздухе и в атмосфере детектируемого газа к сопротивлению его на воздухе. Определение  $S$  осуществляли при концентрациях детектируемого газа от 0,14 ppm до 107 ppm при  $22^\circ\text{C}$ .

Для анализа полученных экспериментальных данных применен метод построения нейросетевой модели путем построения двух типов нейронных сетей: каскадной сеть с прямым распространением сигнала и обратным распространением ошибки (cascade-forward backprop) и сеть с прямым распространением сигнала и обратным распространением ошибки (feed-forward backprop) [4]. Нейронную сеть обучали с использованием алгоритмов с «учителем». Задавали три вектора: входной, целевой и проверочный. В качестве входного вектора использовали экспериментальные данные по технологическим режимам получения пленок. Целевым параметром моделирования являлся коэффициент газочувствительности образцов. В качестве проверочного вектора было отобрано 10% от всех данных.

Выбор количества слоев НС и алгоритм обучения осуществляли из 4 алгоритмов (traincgp – метод связанных градиентов Полака-Рибера, traingd – метод градиентного спуска, traingda – метод градиентного спуска с адаптивным обучением, traingdx – метод градиентного спуска с учетом моментов и с адаптивным обучением), т.к. они показали наименьшую среднеквадратическую ошибку. Число нейронов варьировали от 8 до 12. Наименьшая среднеквадратическая ошибка оказалась у двухслойной НС с 9 нейронами и алгоритмом обучения traingda.

Моделирование проводили в среде MATLAB с использованием пакета Neural Networks Toolbox, который содержит средства для проектирования, моделирования, обучения искусственных нейронных сетей.

В процессе компьютерного эксперимента осуществляли полный перебор значений входящих технологических параметров процесса получения пленок Ag-содержащего ПАН и определяли влияние каждого параметра на значение коэффициента газочувствительности  $S$ .

В результате моделирования технологического процесса получения пленок Ag-содержащего ПАН из полученных модельных прогнозируемых значений коэффициента газочувствительности выбраны их максимальные значения в диапазоне концентраций детектируемого газа от 0,14 до 107 ppm, которым соответствует следующий набор технологических параметров:  $T_{\text{сушки}} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{сушки}} = 30\text{ мин}$ ,  $T_{\text{ИК-отжига 1 этап}} = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{ИК-отжига 1 этап}} = 2\text{ мин}$ ,  $T_{\text{ИК-отжига 2 этап}} = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{ИК-отжига 2 этап}} = 2\text{ мин}$ .

Получен образец пленки Ag-содержащего ПАН при технологических условиях, соответствующих результатам проведенного компьютерного эксперимента и экспериментально определены его значения коэффициента газочувствительности в зависимости от концентрации хлора (0,14 – 107 ppm) при температуре 22 $^{\circ}\text{C}$ . Оказалось, что образец имеет высокие значения коэффициента газочувствительности в диапазоне концентраций детектируемого газа от 0,14 до 50 ppm (рис. 1).

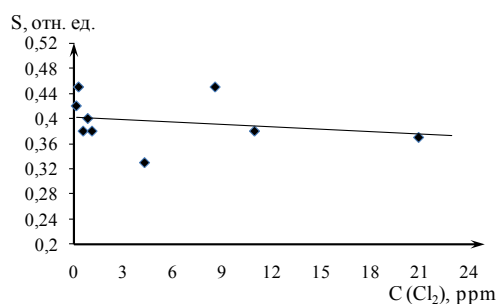


Рисунок 1. Зависимость значения коэффициента газочувствительности  $S$  образца пленки Ag-содержащего ПАН, полученного в соответствии с технологическими параметрами по результатам нейросетевого моделирования, от концентрации детектируемого газа.

Таким образом, удалось разработать нейронную сеть для нейроидентификации параметров технологического процесса получения пленок Ag-содержащего ПАН. Можно сделать заключение, что нейронная сеть справляется с задачами моделирования рассматриваемого технологического процесса с целью прогнозирования газочувствительных свойств пленок серебросодержащего ПАН, что подтверждено экспериментом.

#### Список литературы

1. Гордеев Л.С., Иванов В.А., Столяров Ю.Ю. Алгоритмы нейросетевого моделирования химико-технологических процессов. // Программные продукты и системы. 1998. № 1. С.

2. Бахметова Н.А., Токарев С.В. Моделирование технологических процессов с помощью нейронных сетей. // Материалы конференции «Современные наукоемкие технологии». 2008. № 2. С. 139 – 140.

3. Дворецкий С.И., Егоров А.Ф. Дворецкий Д.С. Компьютерное моделирование и оптимизация технологических процессов и оборудования. Учеб. Пособие. Тамбов: ТГТУ, 2003. 224 с.

4. Лу П., Агабекян К.А. Разработка технологии формирования газочувствительных пленок на основе Ag-содержащего полиакрилонитрила с использованием метода нейронного моделирования. // Сб. материалов 15-го Юбилейного Международного молодежного форума «Радиоэлектроника и молодежь в XXI веке». Харьков. 18 – 20 апреля. Харьков: ХНУРЭ. 2011. Т. 1. С. 147 – 148.

## **КОНЕЧНОЭЛЕМЕНТНЫЙ РАСЧЕТ ПЕРЕМЕЩЕНИЙ ТРЕХСЛОЙНЫХ ПОЛЫХ КОНСТРУКЦИЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СХЕМАХ НАГРУЖЕНИЯ С ЦЕЛЬЮ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ПО МЕТОДУ ЦИФРОВОЙ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ**

*Ахунова<sup>1</sup> А.Х., Дмитриев<sup>1</sup> С.В., Сафин<sup>2</sup> Ф. Ф.*

*<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа, akhupova.a.a@gmail.com.*

*<sup>2</sup> Уфимский государственный авиационный технический университет*

### **Введение**

Значительная часть узлов и деталей современных летательных аппаратов (ЛА) изготавливается из листового материала [1]. Особый интерес для авиации и космонавтики представляют позволяющие снизить вес ЛА трехслойные полые конструкции, состоящие из обшивок и образующего ребра жесткости гофрированного заполнителя, изготавливаемые из листовых двухфазных титановых сплавов с использованием сверхпластической формовки (СПФ) и сварки давлением (СД). Такая конструкция должна обладать достаточной прочностью и жесткостью, что гарантирует неразрушение ЛА в полете или в процессе наземной эксплуатации, а также исключает такие деформации, которые могут привести к частичному или полному невыполнению ЛА своих задач [2]. Несоответствие геометрических параметров трехслойной конструкции техническим требованиям и наличие дефектов могут привести к разрушению всей детали или узла ЛА. Поэтому, актуальным является развитие методов неразрушающего контроля готового изделия.

Одним из методов неразрушающего контроля многослойных полых конструкций является метод цифровой голографической интерферометрии (ЦИИ), согласно которому с помощью лазерного излучения на цифровую видеокамеру регистрируются два (или более) голографических изображения

исследуемого объекта, соответствующие различным фазам процесса деформирования поверхности под действием внешней нагрузки. Путем цифровой обработки поле разности фаз может быть преобразовано в поле перемещений поверхности объекта, которые произошли в промежутке между первой и второй экспозициями. Основными преимуществами метода является бесконтактность, высокая чувствительность к перемещениям (доли микрона), возможность проведения измерений одновременно по всей поверхности изделия, возможность проведения измерений независимо от формы и материала изделия [3].

Основной задачей неразрушающего контроля с использованием метода ЦГИ является поиск скрытых дефектов, которые могут быть связаны с изменением сплошности материала или геометрии поверхности. Влияние дефекта на вид получаемых интерференционных картин (по сравнению с идеальной конструкцией) позволяет осуществлять контроль на основе качественного анализа интерферограммы не прибегая, в большинстве случаев, к ее количественной обработке, что имеет большое значение при использовании метода в промышленных целях [4].

Для исследования эффективности метода ЦГИ и выбора вида нагружения, которое бы позволило определять те или иные дефекты конструкции, целесообразно использовать компьютерное моделирование.

В работе рассматривались три вида нагружения трехслойной конструкции в упругой области – внутреннее давление, изгиб и кручение. Исследовалась идеальная конструкция и конструкции с четырьмя видами дефектов - непровар в зоне сварки обшивки и заполнителя (по малой и большой площади), утонение и разрыв ребра жесткости конструкции.

#### **Математическое моделирование**

Математическое моделирование выполнялось на базе универсального комплекса DEFORM-3D, в основе которого лежит метод конечных элементов. Трехслойная конструкция имела вид пакета, состоящего из трех листовых заготовок, две из которых являлись заготовками обшивок, а одна – заготовкой заполнителя. На поверхности заготовок обшивок наносился рисунок противосварочного покрытия, препятствующий соединению заготовок в местах, не подвергаемых соединению заготовок обшивок с заготовкой заполнителя. Ширина пакета составляла 104 мм, толщина нижней и верхней обшивки была равна 1,5 мм, заполнителя – 0,8 мм. МКЭ - модель трехслойной конструкции представлена на рис. 1.

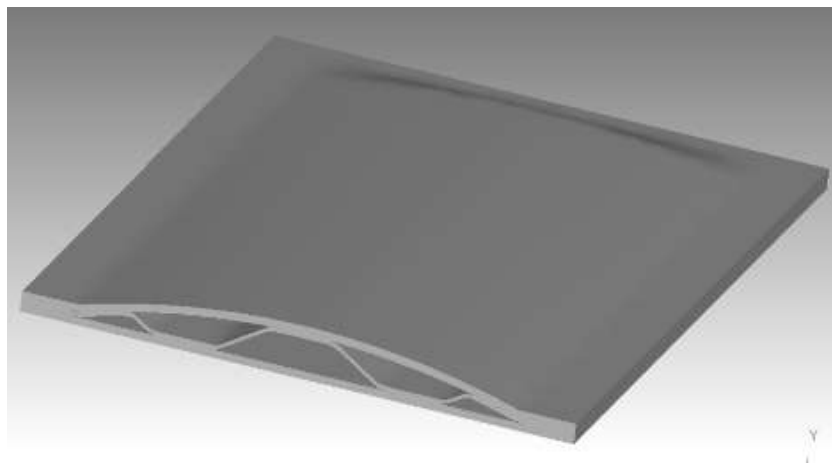


Рисунок 1. МКЭ - модель трехслойной конструкции в разрезе

Давление газа при нагружении внутренним давлением составляло 1 МПа. При изгибе заземлялся один торец конструкции, на другой прикладывались две силы в 1 Н. При кручении силы были разнонаправлены.

### **Результаты исследования**

Результаты математического моделирования позволили сделать следующие выводы:

1. Проведен расчет полей перемещений трехслойной полой конструкции с наличием и отсутствием дефектов (непровар, утонение ребра, разрыв ребра) при трех способах нагружения (внутреннее давление, изгиб и кручение).

2. Для получения информации о наличии дефектов в элементах конструкций методом ЦГИ целесообразно использовать нагружение внутренним давлением, поскольку при нагружении изгибом и кручением рассматриваемые дефекты заметно себя не проявляют.

3. Непровар в зоне сварки обшивки и заполнителя вызывает качественные изменения полей перемещения, а именно, «огибание» дефекта, которое тем существеннее, чем больше область непровара.

4. Утонение и разрыв ребра также ведет к изменению полей перемещения. При этом разрыв ребра вызывает образование зоны с максимальными перемещениями.

### **Список литературы**

1. Современные технологии авиастроения / под ред. Братухина А. Г., Иванова Ю. Л. М.: Машиностроение, 1999. 832 с.

2. Алесковский С.Л. Контроль напряженно-деформированного состояния узлов и деталей летательных аппаратов: задачи и методы // Голография: фундаментальные исследования, инновационные проекты и нанотехнологии. Материалы XXVI Школы по когерентной оптике и голографии. Россия. Иркутск. 2008. с.127 – 130.

3. Гуревич В.С., Исаев А.М., Гусев М.Е., Алексеенко И.В. Цифровой голографический интерферометр для решения задач динамики и прочности конструкций // Голография: фундаментальные исследования, инновационные



проекты и нанотехнологии. Материалы XXVI Школы по когерентной оптике и голографии. Россия. Иркутск. 2008. с.136 – 147.

4. Сергеев Р. Н. Применение цифрового спекл-интерферометра с непрерывным лазером для исследования неустановившихся температуры деформаций // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2011. Т. 13. №4(2). С. 628-631.

## **МЕХАНИЗМЫ ПРЕОДОЛЕНИЯ ПРЕПЯТСТВИЯ ПРИ КООПЕРИРОВАННОМ ЗЕРНОГРАНИЧНОМ ПРОСКАЛЬЗЫВАНИИ**

*Баимова Ю.А.*

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа,  
julia.a.baimova@gmail.com*

### **Введение**

Зернограничное проскальзывание (ЗГП) является одним из важнейших механизмов пластической деформации в металлах при высокой температуре. ЗГП можно разделить на две группы с точки зрения геометрического рассмотрения [1]: (1) ЗГП отдельных зерен и (2) ЗГП посредством кооперированного движения групп зерен [2]. Существует значительное количество экспериментальных подтверждений роли кооперированного зернограничного проскальзывания (КЗГП) при распространении сдвига в поликристалле, когда в этот процесс вовлечено значительное количество зерен [3]. Например, механическое поведение и эволюция микроструктуры в нанокристаллическом Pd в присутствии КЗГП исследовано в работе [4].

Можно представить сверхпластическую деформацию как двухуровневый процесс: (1) локальные повороты зерен и скольжение, вызванное дислокационным движением и/или диффузионными процессами приводящие к спрямлению границ зерен и (2) кооперированное скольжение уже спрямленных границ зерен большой протяженности до тех пор, пока в полосе скольжения не встретится неблагоприятно ориентированное зерно/граница зерна, которые остановят процесс [5].

Атомистическое моделирование является мощным инструментом для моделирования пластической деформации нанокристаллических материалов, поскольку может напрямую продемонстрировать движение дислокаций и структуру границ зерен на атомарном уровне. Реальные процессы лучше всего описывать с помощью 3D моделей, однако 2D модели так же дают качественное согласие с экспериментом [6,7]. В данной статье нами исследуются механизмы преодоления препятствия для протекания КЗГП.

### **Описание модели**

Рассматривался двумерный гексагональный кристалл. Межатомные взаимодействия описываются парным потенциалом, который использовался

в работе [7]. Расчетная ячейка, имела форму правильного ромба, с наложенными периодическими граничными условиями.

Объем расчетной ячейки был разбит на  $7 \times 7 = 49$  областей шестиугольной формы равного размера, каждая из которых характеризовалась определенной ориентацией кристаллической решетки. Ориентация зерен, характеризующаяся углом  $\alpha$ , обозначена на рис. 1 оттенками серого цвета.

В исходном состоянии верхняя и нижняя цепочки границ имеют идеализированную структуру с углами в тройных стыках равными  $120^\circ$ . В среднюю цепочку границ (показано стрелками) внесены изменения в величины углов в тройных стыках. На обоих краях расчетной ячейки в тройных стыках имеются углы близкие к  $180^\circ$ , а ближе к центру рисунка величина одного из углов уменьшена до  $90^\circ$ . Светлое зерно в центральной части расчетной ячейки представляет собой препятствие для распространения кооперированного зернограницного проскальзывания вдоль предполагаемой линии сдвига, отмеченной стрелками.

Двумерный поликристалл был подвергнут чистому сдвигу при температуре  $T = 0.6T_m$  и постоянной скорости деформации  $\dot{\gamma}$ . Для реализации деформации чистого сдвига форма расчетной ячейки медленно изменялась с течением времени путем увеличения угла сдвига  $\gamma$ . В режиме установившегося пластического течения сдвиговое напряжение равнялось  $\tau = 0.0018B$ , а гидростатическое давление  $p = 0.0091B$ , где  $B$  - объемный модуль упругости кристалла при данных условиях.

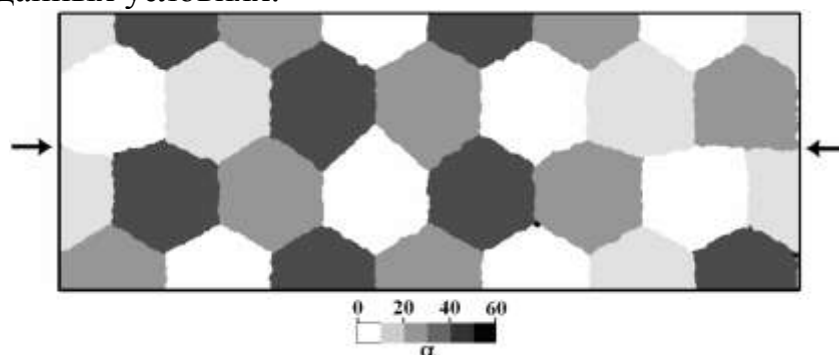


Рисунок 1. Исходная структура модели. Оттенками серого цвета показаны углы ориентации зерен  $\alpha$ .

### Результаты моделирования

На рис. 2 а, б показана микроструктура кристалла, возникающая при степенях сдвиговой деформации  $\gamma = 0.06$  и  $\gamma = \dots$ , соответственно. Значения оттенков серого цвета, показывающих ориентации зерен  $\alpha$ , такие же, как на рис. 1. Стрелками показана граница, вдоль которой отслеживалось формирование полосы КЗГП.

На рис. 3. показано преодоление препятствия в процессе КЗГП. Зерно, которое является препятствием для КЗГП, показано светло серым. Как видно из рисунка, на первых этапах происходит миграция границы зерна, а при больших степенях деформации начинается активное движение дислокаций из

источника, возникшего на одной из границ, и дальнейшее преодоление препятствия осуществляется за счет дислокационного скольжения.

### Заключение

В данной работе было показано, что основными механизмами при преодолении препятствия КЗГП является кооперированный процесс миграции и дислокационного скольжения. На начальных стадиях деформации преобладающим является миграция границ зерен, а на последующих – дислокационное скольжение.

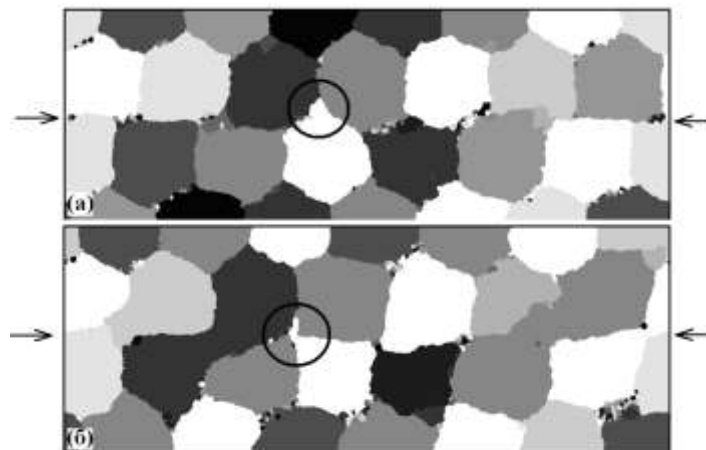


Рисунок 2. Микроструктура, полученная при степени деформации а)  $\gamma = 1.06$  и б)  $\gamma = 1.22$ . Обозначения цветов такие же, как на рис. 1.

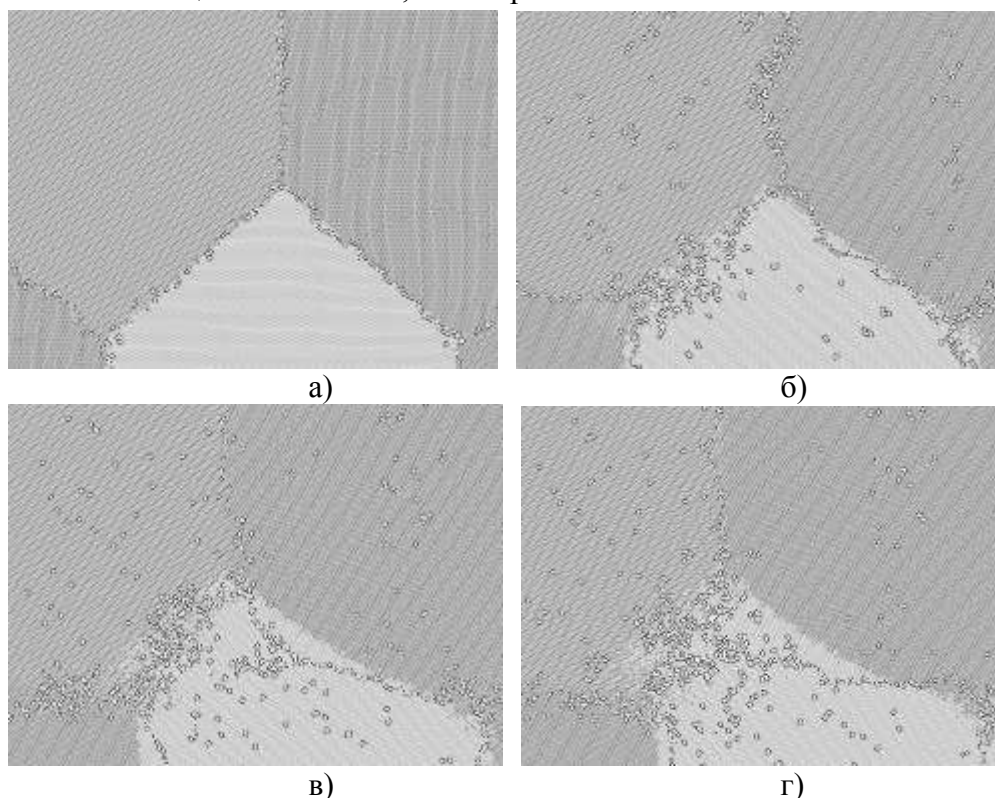


Рисунок 3. Преодоление препятствия при КЗГП.

### Список литературы

1. Н. Muto, М. Sakai // Acta mater. 2000. V. 48, P. 4161.
2. M.G. Zelin, N.A. Krasilnikov, R.Z. Valiev, et al. // Actametall. mater. 1994. V.42. P.119.

3. V.V. Astanin, A.V. Sisanbaev, A.I. Pshenichnyuk, O.A. Kaibyshev // Scripta Met. et Mater. 1997. V. 36. P.117.
4. Yu. Ivanisenko, L. Kurmanaeva, J. Weissmueller, et al. // Acta Mater. 2009. V. 57, P.3391
5. N.A. Mara, A.V. Sergueeva, T.D. Mara, et al. // Mater. Sci. Eng. A 2007. V.463. P.238.
6. S.V. Dmitriev, J. Li, N. Yoshikawa, Y. Shibutani // Phil. Mag. 2005. V.85. P.2177.
7. Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев // Физ. Мезомех. 2010. V.13.№16. С.47.

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОПЕРЕНОСА В ПОЛУОГРАНИЧЕННОМ ТЕЛЕ ОТ ДВУХ ЛИНЕЙНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТЕПЛА\***

*Попов О.Н., аспирант; Бардадымова О.Н., студентка магистратуры; Ро-  
гов И.В., докторант.  
ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»,  
Тамбов, teplotehnika@nnn.tstu.ru*

При решении задач оперативного контроля теплофизических свойств (ТФС) материалов определенным интерес представляют неразрушающие методы с использованием линейного источника тепла, расположенного на поверхности полуограниченного в тепловом отношении объекта [1, 2]. Методы, в которых тепловой источник действует на сравнительно небольшом участке объекта, оставляя после себя направленный тепловой поток, а следовательно, и нестационарное температурное возмущение, представляют широкие технологические возможности, позволяя определять независимо две теплофизические характеристики ( $\lambda$  – теплопроводность и  $a$  – температуропроводность).

Достоинствами данных методов являются также сравнительная простота их технической реализации и малое время, необходимое для проведения эксперимента. Исследования в этой области на сегодняшний день остаются актуальными. Это определяется, прежде всего, тем, что ТФС материала находят на основании косвенных экспериментов и рассчитывают по определенным математическим моделям. В результате точность и надежность определения ТФС во многом обуславливается тем, насколько адекватно математическая модель описывает тепловые процессы, проходящие при измерении [3].

Данная работа посвящена аналитическому описанию процесса теплопроводности от двух линейных нагревателей в полуограниченном теле.

Решение задачи значительно облегчается, когда размерные переменные объединяются в безразмерные комплексы (критерии), так как температура тела зависит от большого числа переменных и постоянных параметров. Это обстоятельство затрудняет численные расчеты, становится весьма сложным

привести результаты расчета в определенную систему, уловить влияние отдельных факторов на течение процесса.

Тепловая схема разрабатываемого метода неразрушающего контроля ТФС представлена на рисунке. На поверхности полуограниченного в тепловом отношении тела на расстоянии  $2x'$  расположены два нагревателя, которые в материал подают тепловой поток мощностью  $\bar{q}_0$ .

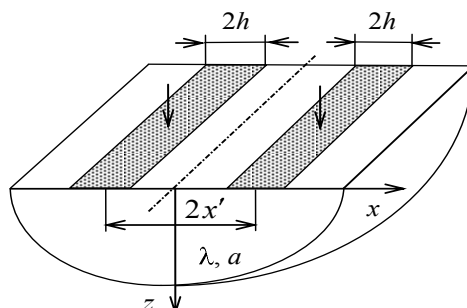


Рисунок 1. Тепловая схема

Получено выражение для температуры поверхности  $z=0$  в точке с координатой  $x$  для больших значений  $\tau$ :

$$T(x, 0, \tau) = \frac{\bar{q}_0 h}{\pi \lambda} \left\{ 2 \ln(4a\tau) - \frac{h + |x - x'|}{2h} \ln \left[ \frac{h + |x - x'|}{2h} \right]^2 - \right. \\ \left. - \frac{h - |x - x'|}{2h} \ln \left[ \frac{h - |x - x'|}{2h} \right]^2 + \frac{h + |x + x'|}{2h} \ln \left[ \frac{h + |x + x'|}{2h} \right]^2 - \right. \\ \left. - \frac{h - |x + x'|}{2h} \ln \left[ \frac{h - |x + x'|}{2h} \right]^2 + \dots \right\} \quad (1)$$

где  $\tau$  – время, с;  $x$  – координата, м;  $2h$  – ширина полосы, м;  $\lambda$  – теплопроводность, Вт/м·°С;  $a$  – температуропроводность, м<sup>2</sup>/с;  $\gamma$  – число Эйлера.

Выражение (1) в безразмерной форме применительно к точке с координатами (0; 0):

$$\Theta(0, 0, Fo) = \frac{1}{2\pi} \left[ 8 - \gamma + \ln(4Fo) + 1 - \sqrt{Fo} \ln(1 - \sqrt{Fo})^2 + 1 + \sqrt{Fo} \ln(1 + \sqrt{Fo})^2 + \right. \\ \left. + 1 - \sqrt{Fo} \ln(-1 - \sqrt{Fo})^2 + 1 + \sqrt{Fo} \ln(-1 + \sqrt{Fo})^2 \right] \quad (2)$$

здесь  $Fo = a\tau/h^2$  – время, в безразмерном представлении;  $\bar{x} = x/h$  – безразмерная координата;  $\Theta = T(x, 0, \tau) / \bar{q}_0 h$  – температура, в безразмерном представлении.

Тепловая схема, в которой применены два нагревателя, имеет ряд преимуществ по сравнению с тепловой схемой с одним нагревателем [5]. В методе, использующем схему с двумя нагревателями: во-первых, существенно снимаются ограничения на толщину исследуемого образца; во-вторых, возможно увеличение сигнала на термоприемнике, располагающемся между нагревателями без значительного увеличения напряжения на нагревателях.

### Список литературы

1. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения и приборы / Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Курепин, Г.С. Петров; под общ. ред. Е.С. Платунова. – Л.: Машиностроение, 1986. – 256 с.
2. Лыков, А.В. Теория теплопроводности / А.В. Лыков. – М.: Высш. шк., 1967. – 599 с.
3. Жуков, Н.П. Многомодельные методы и средства неразрушающего контроля теплофизических свойств твёрдых материалов и изделий. / Н.П. Жуков, Н.Ф. Майникова // Монография. – М.: Машиностроение – 1, 2004. – 288 с.
4. Корн, Г. Справочник по математике (для научных работников и инженеров) / Г. Корн, Т. Корн. – М.: Наука, 1984. – 831 с.
5. Жуков, Н.П. Теоретическое обоснование метода неразрушающего контроля теплофизических свойств материалов // Вестник ТГТУ. 2010. Т. 16. №2. С. 296 – 302

*\*Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по Программе «У.М.Н.И.К.», проект № 13962.*

## **К РЕШЕНИЮ ДИНАМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ ТЕРМОЭЛЕКТРОУПРУГОСТИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ МЕТОДОМ ФАКТОРИЗАЦИИ**

*Колесникова А.Г., магистрант  
Кубанский государственный университет, Краснодар,  
kttm@fpm.kubsu.ru.*

Многие задачи, возникающие в различных областях механики, вибро-сейсморазведки, в фундаментостроении и др., связаны с изучением закономерностей распространения волн в различных сплошных средах, а также с задачами динамического взаимодействия массивных объектов с упругими средами. Моделирование таких процессов приводит к динамическим смешанным задачам, учитывающим взаимодействие механических, тепловых и электромагнитных полей в деформируемых средах. Исследование таких задач требует разработки новых методов решения, позволяющих строить интегральные уравнения и системы. Одним из таких методов является дифференциальный метод факторизации [1,2].

Рассматривается система уравнений, описывающая движение термоэластостатической анизотропной среды, занимающей объем  $V$ , ограниченный поверхностью  $S$  под действием внешних сил.

В случае установившихся с частотой  $\omega$  колебаний среды временная зависимость имеет вид  $e^{-i\omega t}$  и движение среды описывается уравнениями [3]:

$$\begin{aligned}
c_{ijkl} \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_k} + \dots &= \dots \\
e_{rkl} \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_k} + \dots &= \dots \\
k_{rj} \frac{\partial}{\partial x_j} + \dots &= \dots
\end{aligned} \tag{1}$$

Здесь  $c_{ijkl}$  – тензор упругих постоянных;  $e_{krj}$  – тензор пьезомодулей;  $\lambda_{ij}$  – температурные коэффициенты механических напряжений;  $\varepsilon_{ij}$  – тензор диэлектрических проницаемостей;  $p_r$  – пирозлектрические коэффициенты;  $k_{rj}$  – тензор коэффициентов теплопроводности анизотропного тела;  $F_r(x_1, x_2, x_3)$  – комплексные амплитуды объемных сил,  $w_r(x_1, x_2, x_3)$  – компонент вектора перемещений точек среды  $\mathbf{w}(x_1, x_2, x_3)$ ,  $\psi(x_1, x_2, x_3)$  – электрического потенциала,  $\theta(x_1, x_2, x_3)$  – относительной температуры;  $T_0$  – начальная температура;  $\rho$  – плотность материала;  $W$  – удельная мощность источников тепла;  $\alpha = \dots$ ,  $c_\varepsilon^E$  – удельная теплоемкость при постоянной деформации. Верхний индекс  $E$  означает, что соответствующая постоянная измерялась при постоянном электрическом поле;  $r, j, k, l = \dots$ .

После применения преобразования Фурье по пространственным переменным к системе (1) приходим к системе в матричной форме:

$$\mathbf{A} \bar{\mathbf{W}} = \iint_S \boldsymbol{\omega} \tag{2}$$

Здесь  $\mathbf{A} = \dots$ ;  $\bar{\mathbf{W}} = \dots \Psi \Theta$ ,  $\mathbf{F} = \dots$ , причем  $W_1, W_2, W_3, \Psi \Theta, \tilde{F}_3, \tilde{W}$  – преобразования Фурье функций  $w_1, w_2, w_3, \psi, \theta, F_3, W$  соответственно;  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  – переменные преобразования Фурье. Вектор внешних форм  $\boldsymbol{\omega}$  имеет в качестве компонент значения перемещений  $\mathbf{w}$  и их нормальных производных на  $S$ , заданных граничными условиями, а также неизвестных.

Элементы матрицы  $\mathbf{A}$  имеют вид:

$$\begin{aligned}
a_{11} &= \dots + \dots + \dots & a_{21} &= \dots + \dots + \dots \\
a_{12} &= \dots + \dots + \dots & a_{22} &= \dots + \dots + \dots \\
a_{13} &= \dots + \dots + \dots & a_{23} &= \dots + \dots + \dots \\
a_{14} &= \dots + \dots + \dots & a_{24} &= \dots + \dots + \dots \\
a_{15} &= \dots + \dots & a_{25} &= \dots + \dots
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
a_{31} &= \dots + \dots + \dots & a_{41} &= -\dots - \dots - \dots & a_{51} &= \dots + \dots \\
a_{32} &= \dots + \dots + \dots & a_{42} &= -\dots - \dots - \dots & a_{52} &= \dots + \dots
\end{aligned}$$

$$\begin{array}{lll}
a_{33} = \dots + \dots + \dots & a_{43} = - \dots - \dots - \dots & a_{53} = \dots + \dots \\
a_{34} = \dots + \dots + \dots & a_{44} = \dots + \dots + \dots & a_{54} = \dots + \dots \\
a_{35} = \dots + \dots & a_{45} = \dots + \dots & a_{55} = - \dots - \dots + \dots
\end{array}$$

Здесь

$$\begin{array}{ll}
p_{11} = \dots + \dots + \dots & q_{11} = \dots + \dots + \dots - \\
p_{12} = \dots + \dots + \dots & q_{12} = \dots + \dots + \dots \\
p_{13} = \dots + \dots + \dots & q_{13} = \dots + \dots + \dots \\
p_{14} = \dots + \dots + \dots & q_{14} = \dots + \dots + \dots \\
p_{15} = - \dots & q_{15} = - \dots - \dots \\
p_{21} = \dots + \dots + \dots & p_{22} = \dots + \dots + \dots \\
p_{22} = \dots + \dots + \dots - & \\
p_{23} = \dots + \dots + \dots & \\
q_{23} = \dots + \dots + \dots & p_{24} = \dots + \dots + \dots \\
q_{24} = \dots + \dots + \dots & p_{25} = - \dots \quad q_{25} = - \dots - \\
p_{31} = \dots + \dots + \dots & q_{31} = \dots + \dots + \dots \\
p_{32} = \dots + \dots + \dots & \\
q_{32} = \dots + \dots + \dots & \\
p_{33} = \dots + \dots + \dots & \\
q_{33} = \dots + \dots + \dots - & \\
p_{34} = \dots + \dots + \dots & q_{34} = \dots + \dots + \dots \\
p_{35} = - \dots & q_{35} = - \dots - \dots \\
q_{41} = \dots + \dots + \dots & p_{41} = \dots + \dots + \dots \\
q_{42} = \dots + \dots + \dots & p_{42} = \dots + \dots + \dots \\
q_{43} = \dots + \dots + \dots & p_{43} = \dots + \dots + \dots \\
p_{44} = \dots + \dots + \dots & p_{44} = \dots + \dots + \dots \\
q_{44} = \dots + \dots + \dots & p_{45} = - \dots \quad q_{45} = - \dots - \\
p_{51} = \dots \quad q_{51} = \dots + \dots & p_{52} = \dots \quad q_{52} = \dots + \dots \\
p_{53} = \dots \quad q_{53} = \dots + \dots & p_{54} = - \dots \quad q_{54} = - \dots + \dots \\
p_{55} = \dots + \dots + \dots & q_{55} = - \dots - \dots - \dots - \dots + \dots
\end{array}$$

После приведения матрицы  $\mathbf{A}$  к треугольному виду можно провести ее левостороннюю факторизацию в виде произведения по параметру  $\alpha$  [4,5]

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_\alpha \mathbf{A}_\sim$$

Тогда систему (2) можно представить как

$$\mathbf{A}_\sim \sim \mathbf{W} = \mathbf{A}_\sim \left[ \begin{array}{c} \int \int \omega \\ \int \int \omega \end{array} \right] \quad (3)$$



Из условия регулярности правой части (3) в нижнем полупространстве [4, 5], строятся псевдодифференциальные уравнения, в ходе решения которых будут определены неизвестные составляющие  $\omega$ , знание которых позволит построить решение системы (2).

#### Список литературы

1. Бабешко В.А., Бабешко О.М., Евдокимова О.В. О дифференциальном методе факторизации в задачах для сплошных сред / ДАН. 2008. Т.421. № 1. С.37–40
2. Бабешко В.А., Бабешко О.М., Евдокимова О.В. Об интегральном и дифференциальном методах факторизации / Доклады АН. 2006. Т.410. Вып.2. С.168–172.
3. Ворович И.И. Обобщенный метод факторизации в пространственных динамических смешанных задачах теории упругости / И. И. Ворович, В. А. Бабешко – М.: Наука, 1984 – 256 с.
4. Ворович И. И. Динамические смешанные задачи теории упругости для неклассических областей / И. И. Ворович, В. А. Бабешко – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1979 – 320 с.
5. Ворович И. И. Динамика массивных тел резонансные явления в деформируемых средах / И. И. Ворович, В. А. Бабешко, О. Д. Пряхина – М.: Научный мир, 1999 – 246 с.

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПАН С ПРИМЕНЕНИЕМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ И МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО**

*Фалчари М.М., магистрант, Лу П., Плуготаренко Н.К., Семенистая Т.В.  
Технологический институт Южного федерального университета в  
г. Таганроге, Таганрог, larina7566@yandex.ru*

Применение тонких пленок органических полупроводников в качестве материалов химических сенсоров открывает большие возможности для создания нового поколения газовых датчиков с улучшенными метрологическими характеристиками. Возросший в последние годы интерес к проводящим полимерам как перспективным материалам для молекулярной электроники стимулирует поиск методов получения тонких полимерных проводящих пленок и исследование их электрофизических и физико-механических свойств. Особый интерес представляют пленки электропроводящих полисопряженных полимеров, к которым можно отнести термообработанный полиакрилонитрил (ПАН).

Известно, что электропроводящие свойства ПАН проявляются в результате термической обработки полимера. Поэтому необходимым является

изучение фазовых переходных процессов, происходящих при стабилизации полимерного материала. Таким образом, с целью изучения процесса формирования полимерного материала и его состава было проведено математическое моделирование процесса формирования полимерной структуры ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло (МК) [1].

Полиакрилонитрил, как проводящий материал получают различными методами: термический отжиг, ИК-отжиг, пиролиз и комбинированные методы. ПАН – является линейным полимером  $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-]_n$  и диэлектриком. При нагревании ПАН происходят его термохимические изменения, при этом основными процессами термодинамического превращения ПАН являются внутримолекулярная и межмолекулярная циклизация, межмолекулярное сшивание с образованием лестничного пространственно-структурированного полимера.

ПАН с системой сопряженных двойных связей вдоль цепи характеризуются не только повышенной электрической проводимостью, но и высокой газочувствительностью [2]. Газочувствительный материал представляет собой пленку нанокompозитного материала, для формирования которого использовали плёнообразующие растворы ПАН и Ag-содержащего ПАН. Газочувствительный материал состава ПАН и ПАН/Ag формировали методом некогерентного ИК-излучения. Этот метод дает возможность получать электропроводящие пленки с развитой морфологией поверхности и обеспечивает равномерное распределение в них модифицирующих добавок.

Поскольку проводимость ПАН во многом зависит от формы и длины полимерных цепей, составляющих структуру полимера, то с помощью квантово-химических расчетов были получены пространственные характеристики молекул и энергии Хартри-Фока. С использованием квантово-химического метода был проведен расчет димера, тримера и тетрамера молекулы ПАН. В результате расчета были определены длины связей и углы между связями в молекулах, а также их энергия. На основании проведенного анализа сделан вывод о возможности рассмотрения полимерной цепи ПАН как цепи с фиксированным валентным углом.

Также было проведено моделирование образования молекул ПАН методами Ванга-Ландау и энтропического моделирования Монте-Карло на основе модели с фиксированным валентным углом.

Для моделирования образования полимерных структур чаще прибегают к статистическим методам, наиболее известным из которых является метод МК. Метод моделирования МК использовали в совокупности с методом Метрополиса, энтропическим методом моделирования, и алгоритмом Ванга-Ландау. Метод Метрополиса позволяет определить энергетически выгодную конфигурацию, метод энтропического моделирования учитывает вероятность энергетических состояний, а метод Ванга-Ландау решает проблему подбора подходящих вероятностей перехода равномерного посещения энергетических состояний и, следовательно, позволяет получить плотность состояний.

В соответствии с алгоритмом моделирования формирования полимерных органических пленок ПАН создается ансамбль частиц молекул акрилонитрила, затем распределяются энергии молекул по энергетическим состояниям по алгоритму Ванга-Ландау, производится организация движения частиц по методу МК, после чего осуществляется проверка возможности образования связи по принципу необратимой агрегации и проверка возможных конформационных состояний по методу энтропического моделирования, в итоге проводится оценка параметров системы макромолекул полимера.

В среде программирования MatLab был реализован описанный выше алгоритм. Концентрация исходных частиц оставалась постоянной, такой же как в реальном эксперименте. Количество мономеров составляло для всех опытов 10000 частиц. Температура задавалась от 298 до 443 К. Относительное отклонение гистограммы посещений различных энергетических состояний по методу Ванга-Ландау от равномерной не превышало 10 %. Всего проводилось 6 серий экспериментов, в которых число МК-шагов постепенно увеличивалось.

Компьютерный эксперимент показал, что плотность распределения макромолекул по числу мономерных звеньев в них имеет вид, близкий к нормальному во всем диапазоне температур. Зависимость среднеквадратичного радиуса инерции от температуры показала, что повышение температуры приводит к резкому увеличению длины полимерных цепочек, но при температуре 160°C рост прекращается и далее заметного роста не происходит.

В ходе моделирование было определено с помощью метода Монте-Карло, что использование сушки образцов с нанесенным слоем пленкообразующего раствора на воздухе целесообразно при температуре не выше 160°C.

#### Список литературы

1. Иванов, В.А. Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров [Текст] / В.А. Иванов, А.Л. Рабинович, А.Р. Хохлов. -М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009.-696с.

2. Лу, П. Получение чувствительных элементов сенсоров газов на основе пленок полиакрилонитрила и серебросодержащего полиакрилонитрила и определение их характеристик [Текст] / П. Лу, Ю. А. Горбатенко, Т. В. Семенистая, Е. В. Воробьев, А. Н. Королев // Нано- и микросистемная техника. — 2011. — № 9. — С. 5—12.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАЖИГАНИЯ ТЭНА ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ

Иванов Г.А. аспирант, Ханефт А.В.

Кемеровский государственный университет, Кемерово, [indosjon@mail.ru](mailto:indosjon@mail.ru)

В последние годы интенсивно изучается инициирование ТЭНа (тетранитрат пентаэритрита) импульсами электронов наносекундной длительности с энергией электронов порядка 250 кЭв [1, 2]. Изучены спектрально-кинетические характеристики импульсной люминесценции, кинетика взрывного свечения. Определена критическая плотность энергии электронного пучка  $W^*$ , приводящая к инициированию свободного образца ТЭНа в области поглощения пучка электронов с плотностью энергии  $W^* \sim 15$  Дж/см<sup>2</sup>. Время задержки при данной плотности энергии составляет порядка 3,45 мкс. Энергии, выделяющейся в области поглощения пучка электронов, не хватает для детонации оставшейся части образца. Детонация всего образца происходит только при поглощении пучка электронов с  $W^* \sim 60$  Дж/см<sup>2</sup> [1].

Ранее, в [3], была рассмотрена тепловая модель зажигания ТЭНа электронным импульсом. Решалась система уравнений несвязанной термоупругости. Однако при большой скорости ввода энергии необходимо решать систему уравнений связанной термоупругости. В работе представлены результаты численного решения системы уравнений связанной термоупругости:

$$\rho[c + H_f \delta(T - T_f)] \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - 3\alpha_t K T \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\Lambda(x)}{R_e} I(t) + q K_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), \quad (1)$$

$$c_s^2 \frac{\partial \sigma}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} = \alpha_l \lambda \frac{\partial T}{\partial x^2} \quad (2)$$

с соответствующими граничными условиями. Здесь  $T$  – температура;  $\lambda$ ,  $c$ ,  $\rho$  – коэффициент теплопроводности, теплоемкость и плотность образца;  $q$ ,  $K_0$ ,  $E$  – тепловой эффект реакции на единицу объема вещества, предэкспонент и энергия активации термического разложения;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $R_e$  – эффективная длина линейного пробега электрона;  $I(t)$  – плотность потока энергии электронного пучка;  $\Lambda(x)$  – распределение плотности поглощенной энергии пучка электронов;  $c_s$  – адиабатическая скорость звука;  $\sigma$ ,  $\tau$  – продольное напряжение;  $\alpha_l$  – коэффициент линейного расширения;  $K$  – модуль всестороннего сжатия;  $H_f$  – удельная теплота плавления;  $T_f$  – теплота плавления.

В работе учитывалось зависимость энергии активации экзотермической реакции от упругого напряжения:

$$E(x, t) = E_a + \tau(x, t) \Delta V^\ddagger,$$

где  $E_a$  – энергия активации термического разложения ТЭНа при  $\sigma = 1$ ;  $\Delta V^\ddagger$  – активационный объем. Объем активации  $\Delta V^\ddagger$  при моделировании варьировали от  $+ 2 \cdot 10^{-10}$  эВ/Па до  $- 2 \cdot 10^{-10}$  эВ/Па.

В работе вычислялись  $x$ -компонента деформации твердого тела, смещение частиц

$$\varepsilon \equiv \frac{\Delta x}{x} = \frac{1}{\rho_s} [\sigma - \alpha \zeta(T - T_0)], \quad u(x) = \int_0^x \varepsilon(x) dx,$$

а также поперечные напряжения

$$\sigma_x \equiv \tau_x = \tau = l_L \varepsilon_x - \alpha \zeta(T - T_0),$$

где  $l_L$  – коэффициент Ламэ.

Численное моделирование воздействия электронного пучка на ТЭН проводилось при различных длительностях и плотностях энергии электронного пучка. Толщина  $h$  кристалла ТЭНа менялась от 0,5 до 1,5 мм. Некоторые из результатов численных расчетов приведены на рис.1 – рис. 4. На рис. 1 приведена динамика распределения температуры в ТЭНе  $\Delta T$  ( $\Delta T = T - T_0$  К) в области поглощения электронного пучка при плотности энергии электронного импульса  $W = 5$  Дж/см<sup>2</sup>, длительностью  $\tau_i = 5$  нс и объеме активации  $\Delta V^\ddagger = 2 \cdot 10^{-10}$  эВ/Па. Видно, что на кривых распределения температуры  $\Delta T$  появляются ступеньки обусловленные плавлением кристалла (кривые 1 – 3). На рис. 2 представлены результаты расчета зависимости температуры в области максимума поглощения электронного пучка от времени при различных плотностях энергии и  $\Delta V^\ddagger = 2 \cdot 10^{-10}$  эВ/Па. На рис. 2 также хорошо видны «ступеньки», обусловленные плавлением кристалла. Появление «зазубринок» на температурных кривых обусловлено прохождением волн деформации через реакционную зону.

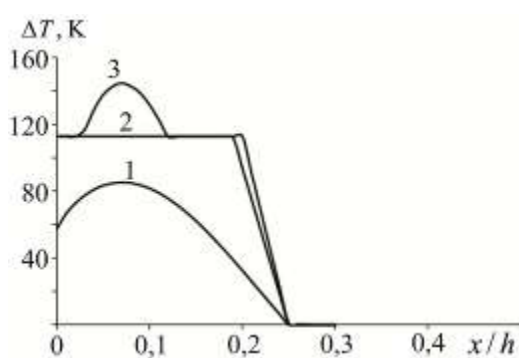


Рис. 1.

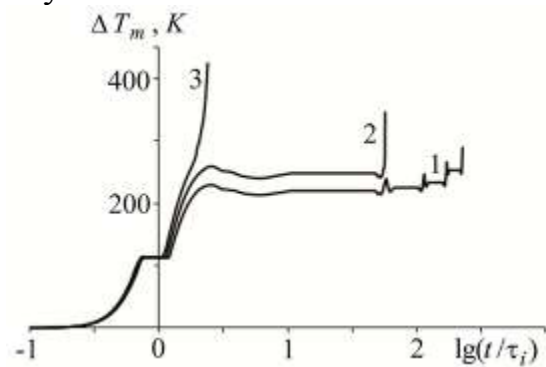


Рис. 2.

Рисунок 1. Распределение температуры  $\Delta T$  в образце в различные моменты времени при поглощении электронного пучка:  $t = 10^{-7}$  (1),  $1,7 \cdot 10^{-7}$  (2),  $2 \cdot 10^{-7}$  с (3) ( $W = 5$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau_i = 5$  нс,  $\Delta V^\ddagger = 2 \cdot 10^{-10}$  эВ/Па,  $h = 1$  мм).

Рисунок 2. Влияние плотности поглощенной энергии электронного пучка на зависимость изменения температуры от времени в максимуме поглощения электронного пучка в ТЭНе при  $W = 5$  (1), 16 (2), 17 Дж/см<sup>2</sup> (3) ( $\tau_i = 5$  нс,  $\Delta V^\ddagger = 2 \cdot 10^{-10}$  эВ/Па,  $h = 1$  мм).

На рис. 3 представлены результаты расчета зависимости времени задержки от плотности энергии электронного пучка при различных значениях активационного объема. Согласно рис. 3, время задержки  $t^*$  сопоставимо с экспериментальным при  $W^* = 5 \text{ Дж/см}^2$  и  $\Delta V^\neq = 2 \cdot 10^{-0} \text{ эВ/Па}$ . На рис. 4 представлены результаты расчета кинетики температуры ТЭНа в области максимума поглощения электронного пучка с плотностью энергии  $W = 5 \text{ Дж/см}^2$  при различных значениях активационного объема. Как видно из данного рисунка упругие напряжения заметно влияют на время задержки инициирования ТЭНа.

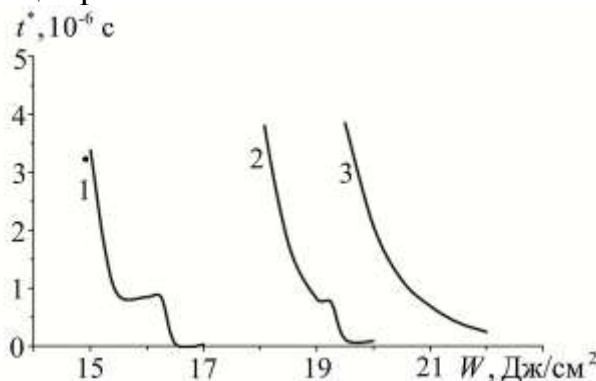


Рис. 3.

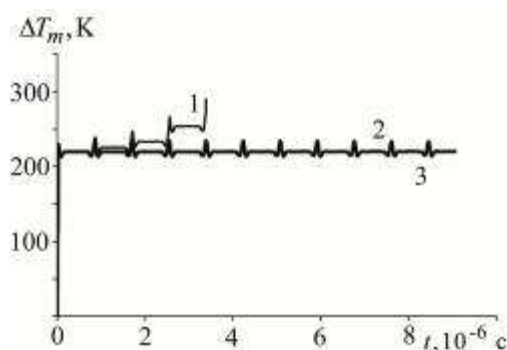


Рис. 4.

Рисунок 3. Зависимость времени задержки зажигания от плотности потока энергии при  $\Delta V^\neq = 2 \cdot 10^{-0}$  (1),  $- 2 \cdot 10^{-0}$  (2),  $0 \text{ эВ/Па}$  (3),  $\tau_i = 5 \text{ нс}$ ; точка эксперимент [1].

Рисунок 4. Влияние активационного объема на зависимость изменения температуры от времени в максимуме поглощения электронного пучка в ТЭНе при  $\Delta V^\neq = 2 \cdot 10^{-0}$  (1),  $\Delta V^\neq = - 2 \cdot 10^{-0}$  (2) и  $\Delta V^\neq = 0$  (3) ( $W = 5 \text{ Дж/см}^2$ ,  $\tau_i = 5 \text{ нс}$ ,  $h = 1 \text{ мм}$ ).

Расчеты показали, что длительность импульса электронного пучка влияет на форму акустического сигнала: чем больше длительность электронного пучка, тем больше происходит «расплывание» акустического сигнала и тем меньше его амплитуда. «Расплывание» акустического сигнала обусловлено диффузией тепла из зоны поглощения. При этом уменьшается также амплитуда волн термоупругих напряжений и искажается их форма.

#### Список литературы

1. Олешко, В.И. О природе свечения, возникающего при облучении тентранитропентаэритрита электронным пучком [Текст] / В.И. Олешко и др. // ФГВ. - 2007. - №5. - С. 87-89.
2. Адуев, Б.П. Детонация монокристаллов тэна, инициируемая электронным пучком [Текст] / Б.П.Адуев и др. // ФГВ. -2010. -№6. С.111-118.
3. Дугинов, Е.В. Динамика термоупругих напряжений при инициировании ТЭНа электронным и лазерным импульсами [Текст] / Е.В. Дугинов, А.В. Ханефт // Известия вузов. Физика. – 2008. - № 11/3. С. 107-116.

# РАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА СОСТАВА $A_{1-n} B_n$ В МОДЕЛИ ТВЕРДЫХ СФЕР И ПАРНЫХ СВЯЗЕЙ

*А.А. Кистанов<sup>1</sup>, А.М. Искандаров<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия*

<sup>2</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия*

Аналитически и методом компьютерного моделирования исследуются равновесные состояния упорядочения сплава состава  $A_{1-n} B_n$  в модели твердых сфер и парных связей. Рассчитаны энергии сплавов, когда избыток компоненты  $B$  выделяется в виде твердого раствора либо в виде частиц чистой фазы. Получены условия на энергии парных связей, когда реализуется тот или иной тип сплава.

## **Введение**

Свойства сплавов стехиометрических составов, как известно, могут сильно зависеть от их структуры. Структура сплавов с определенной кристаллической решеткой, в свою очередь, зависит от многих факторов, например, от типа компонентов, от температуры, от метода термической обработки и др. [1-8]

Представляется интересным решение задачи по расчету энергии сплава состава  $A_{1-n} B_n$ , когда небольшой избыток компоненты  $B$  выделяется в виде твердого раствора, либо в виде частиц чистой фазы, а так же получение условия на энергии парных связей, когда реализуется тот или иной тип сплава. В настоящей работе задача в данной постановке решается для бинарного сплава состава  $A_n B_m$  любой размерности, заданного на решетке любого типа.

## **Описание модели**

Предполагается, что атомы сплава взаимодействуют посредством парных потенциалов, и для каждого атома учитываются взаимодействия с соседями в первых  $I$  координационных сферах. Расчеты проводятся в приближении твердых сфер, то есть искажениями решетки, вызванными различием диаметров атомов компонент и/или тепловыми колебаниями атомов, пренебрегаем. В этих условиях, энергия кристалла однозначно определяется величинами парных энергий взаимодействий атомов:  $\varphi_{i-}$ ,  $\varphi_{i+}$ ,  $\varphi_{i-}$ , где  $i = 1, 2, \dots, I$  - номер координационной сферы. Пусть атомы сплава располагаются в узлах решетки у которой на  $i$ -й координационной сфере имеется  $N_i$  атомов. Принимается, что диффузия в сплаве осуществляется по вакансионному механизму.

Концентрации атомов сортов  $A$  и  $B$  в сплаве  $A_n B_m$  равны, соответственно,

$$c_A = \frac{n}{n+m}, \quad c_B = \frac{m}{n+m}. \quad (1)$$

В бинарном сплаве  $A_nB_m$  существуют следующие связи между вероятностями  $p_{AA}^{(i)}$ ,  $p_{BB}^{(i)}$ ,  $p_{AB}^{(i)}$  и  $p_{BA}^{(i)}$ :

$$p_{AA}^{(i)} + p_{AB}^{(i)} = c_A, \quad p_{BA}^{(i)} + p_{BB}^{(i)} = c_B, \quad c_A p_{AA}^{(i)} - c_B p_{BB}^{(i)} = p_{AB}^{(i)} - p_{BA}^{(i)}. \quad (2)$$

Потенциальная энергия сверхструктуры в расчете на один атом, при учете взаимодействия атомов в  $I$  первых координационных сферах, запишется в виде

$$E_0 = \sum_{i=1}^I \left( p_{AA}^{(i)} \epsilon_{AA}^{(i)} + p_{BB}^{(i)} \epsilon_{BB}^{(i)} + p_{AB}^{(i)} \epsilon_{AB}^{(i)} + p_{BA}^{(i)} \epsilon_{BA}^{(i)} \right) \quad (3)$$

Энергия полностью разупорядоченного состояния сплава определяется выражением (3) для  $p_{AA}^{(i)} = c_A = c_B$ ,  $p_{BB}^{(i)} = c_B = c_A$ , что дает

$$E_d = \sum_{i=1}^I \left( c_A \epsilon_{AA}^{(i)} + c_B \epsilon_{BB}^{(i)} + c_{AB} \epsilon_{AB}^{(i)} \right) \quad (4)$$

Энергию любого сплава можно охарактеризовать разностью:

$$\Delta = E - E_d = \sum_{i=1}^I \left( p_{AA}^{(i)} \epsilon_{AA}^{(i)} + p_{BB}^{(i)} \epsilon_{BB}^{(i)} + p_{AB}^{(i)} \epsilon_{AB}^{(i)} + p_{BA}^{(i)} \epsilon_{BA}^{(i)} - c_A \epsilon_{AA}^{(i)} - c_B \epsilon_{BB}^{(i)} - c_{AB} \epsilon_{AB}^{(i)} \right)$$

### Энергии твердого раствора и двухфазного сплава

Для  $n = -$  и  $m = +$  выражения (1) для концентраций компонент  $A$  и  $B$  принимают вид

$$c_A = \frac{1}{2}, \quad c_B = \frac{1}{2}. \quad (6)$$

Энергию сплава  $A_{1-n}B_n$  на один атом, в случае, когда избыток компоненты  $B$  растворен в упорядоченной матрице, запишем в виде суммы

$$E_1 = E_0 + \sum_{i=1}^I \left( p_{AB}^{(i)} \epsilon_{AB}^{(i)} + p_{BA}^{(i)} \epsilon_{BA}^{(i)} - c_{AB} \epsilon_{AB}^{(i)} \right) \quad (7)$$

где  $E_0$  - это энергия на атом идеальной сверхструктуры стехиометрического состава  $AB$  (при  $x = 1/2$ ), а  $E_\alpha$  - это энергия дефекта замещения одного атома сорта  $A$  атомом сорта  $B$  в рассматриваемой сверхструктуре.

Если же избыток компоненты  $B$  выделится в виде чистой фазы, то энергия сплава  $A_{1-n}B_n$  на один атом будет

$$E_2 = E_0 + \sum_{i=1}^I \left( p_{BB}^{(i)} \epsilon_{BB}^{(i)} - c_B \epsilon_{BB}^{(i)} \right) \quad (8)$$

где через  $E_\beta$  обозначена энергия одного атома в чистой фазе  $B$ .

При расчете энергии дефекта замещения атома сорта  $A$  атомом сорта  $B$  получим:

$$E_\alpha = \sum_{i=1}^I \left( p_{AB}^{(i)} \epsilon_{AB}^{(i)} + p_{BA}^{(i)} \epsilon_{BA}^{(i)} - c_{AB} \epsilon_{AB}^{(i)} \right) \quad (9)$$

При расчете энергии атомов чистой фазы  $B$  имеем:

$$E_\beta = \sum_{i=1}^I \left( p_{BB}^{(i)} \epsilon_{BB}^{(i)} - c_B \epsilon_{BB}^{(i)} \right) \quad (10)$$

Рассчитаем разницу энергий сплавов в двух состояниях,



$$\Delta = - \sum_{i=1}^n \dots \quad (11)$$

Если  $\Delta > 0$ , то в сплаве энергетически выгодным оказывается выделение избытка атомов  $B$  в виде чистой фазы. В случае если  $\Delta < 0$  избыток атомов  $B$  будет растворяться в упорядоченной матрице. Если  $\Delta = 0$  то равновероятно образование как скопления излишка атомов компоненты  $B$ , так и его распределение по всему объему сплава.

### Выводы

Для бинарного сплава состава  $A_{1-x}B_x$ , заданного на произвольной решетке, в модели твердых сфер и парных связей получено условие (11) на энергии взаимодействия атомов, определяющее поведение избытка компоненты  $B$ . Рассчитана разница энергий двух состояний сплава,  $\Delta$ , когда избыток компоненты  $B$  растворен в упорядоченной матрице и когда он выделился в виде чистой фазы. Если  $\Delta > 0$ , то в сплаве энергетически выгодным оказывается выделение избытка атомов  $B$  в виде чистой фазы. В случае если  $\Delta < 0$  избыток атомов  $B$  будет растворяться в упорядоченной матрице. Если  $\Delta = 0$  то равновероятно образование как скопления излишка атомов компоненты  $B$ , так и его распределение по всему объему сплава.

Результаты данной работы расширяют наши представления о структурно-энергетических свойствах упорядоченных бинарных сплавов, имеющих состав близкий к стехиометрическому.

### Список литературы

1. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. – М.: Наука, 1974, 384 с.
2. Потекаев А.И., Наумов И.И., Кулагина В.В., Удодов В.Н., Великохатный О.И., Еремеев С.В. Естественные длиннопериодические наноструктуры, Томск: Изд-во НТЛ, 2002. - 260С.
3. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Козлов Э.В., Кулагина В.В. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана, Томск: Изд-во НТЛ, 2004. - 296С.
4. Дмитриев С.В., Старостенков М.Д., Жданов А.Н. Основы кристаллогеометрического анализа дефектов в металлах и сплавах. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1995, 256 с.
5. Дмитриев С.В., Козлов Э.В., Ломских Н.В., Старостенков М.Д. Изучение кинетики разупорядочения в рамках двумерной модели сплава. Изв. вузов. Физика. – 1997. – №3. – с. 73-80.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СВЧ-НАГРЕВА НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕР-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ\*

*Завражин Д.О., Туголуков Е.Н., Баронин Г.С., Таров В.П.  
НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии»,  
ФГБОУ ВПО «ТГТУ», г.Тамбов  
[zavrazhin-do@yandex.ru](mailto:zavrazhin-do@yandex.ru)*

В настоящее время одним из наиболее перспективных способов термической обработки различных диэлектрических материалов стал СВЧ-нагрев. Распространение СВЧ-нагрева объясняется рядом его особенностей. Прежде всего при СВЧ-нагреве появляется возможность обеспечения высоких скоростей распространения тепла в материале, осуществления избирательного нагрева при обработке неоднородных материалов, что снижает энергетические затраты процесса в целом. Это явление широко используется в технологических процессах, таких, как предварительный подогрев пресс-порошков перед прессованием из них изделий, сварка изделий из термопластичных полимерных материалов, сушка древесины и литейных стержней.

Целью математического моделирования является определение степени изменения показателя поглощения СВЧ-излучения АБС-сополимером при его модифицировании углеродным наноматериалом.

Применение в качестве модифицирующего вещества углеродных наноматериалов позволяет использовать при СВЧ-нагреве высокие проводящие и СВЧ-поглощающие свойства наноуглерода. [1-3]

## **Постановка задачи**

Вследствие сложности физических процессов, сопутствующих СВЧ-нагреву цилиндрического образца в камере экспериментальной установки в работе принимаются следующие допущения:

- плотность потока СВЧ-излучения через поверхность образца постоянна во времени и по поверхности;
- степень отражения СВЧ-излучения поверхностью образца одинакова для исходного и наномодифицированного материалов;
- показатель поглощения не зависит от температуры;
- изменение мощности СВЧ-излучения по толщине образца подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера.;
- тепловые потоки вдоль оси образца отсутствуют.

Нестационарное температурное поле цилиндрического образца, нагреваемого СВЧ-полем может быть смоделировано решением задачи нестационарной теплопроводности для сплошного неограниченного цилиндра с объемным функциональным источником тепла.

Решение данной задачи приводятся в [4].

Постановка задачи теплопроводности

$$\frac{\partial t_{r,\tau}}{\partial \tau} = a \left( \frac{\partial^2 t_{r,\tau}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial t_{r,\tau}}{\partial r} \right) - \frac{q_{r,\tau}}{c\rho}, \quad 0 \leq r \leq R, \quad \tau > 0, \quad (1)$$

$$t_{r,0} = f(r); \quad (2)$$

$$\frac{\partial t_{0,\tau}}{\partial r} = 0; \quad (3)$$

$$\lambda \frac{\partial t_{R,\tau}}{\partial r} + \alpha (t_{R,\tau} - t_c) = I(r). \quad (4)$$

Решение задачи (1) – (4) имеет вид:

$$t_{r,\tau} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mu_n \tau W_{r,\mu_n}}{S} + \dots \quad (5)$$

В соответствии с принятым допущением,

$$I(r) = I_0 \exp(-k(R-r)), \quad (6)$$

В (1) – (6) приняты следующие обозначения:

$t_{r,\tau}$  – температурное поле цилиндрического образца, °С, как функция радиальной координаты  $r$ , м, и времени  $\tau$ , с,

$R$  – радиус цилиндрического образца, м;

$a$  – температуропроводность материала образца, м<sup>2</sup>/с;

$c$  – теплоемкость материала образца, Дж/(кг\*К);

$\rho$  – плотность материала образца, кг/м<sup>3</sup>;

$\lambda$  – теплопроводность материала образца, Вт/(м\*К);

$f(r)$  – распределение температуры внутри образца в начальный момент времени как функция радиальной координаты, °С;

$\alpha$  – коэффициент теплоотдачи от поверхности образца к окружающей среде, Вт/(м<sup>2</sup>\*К);

$t_c$  – температура окружающей среды, °С.

$I(r)$  – текущая интенсивность СВЧ-излучения внутри образца, Вт/м<sup>2</sup>,

$I_0$  – интенсивность проникающей составляющей СВЧ-излучения на поверхности образца, Вт/м<sup>2</sup>,  $k$  – показатель поглощения, 1/м.

Мощность теплового источника в образце, обусловленного поглощением энергии СВЧ-излучения, определяется следующим образом:

$$q_{r,\tau} = \frac{dI_{r,\tau}}{dr} = I_0 k \exp(-k(R-r)). \quad (7)$$

### Методика расчетов

Эффективная плотность и теплоемкость модифицированного образца могут быть определены аддитивно.

Так как включения наночастиц в полимере можно рассматривать как изолированные, для вычисления эффективной теплопроводности в такой системе можно использовать формулу Оделевского [5]:

$$\lambda_{\text{эф}} = \lambda \left\{ 1 - m \left( \frac{1}{1 - \lambda / \lambda} - \frac{1 - m}{3} \right)^{-1} \right\}. \quad (8)$$

Индексы  $n$  и  $c$  относятся к характеристикам полимера и наночуглерода соответственно,  $m$  – массовая доля наночуглерода в модифицированном полимерном образце.

Путем достижения совпадения расчетного температурного поля с экспериментальными данными определяются численные значения  $I_0$  и  $k$ .

Минимальное значение  $I_0$ , соответствующее полному поглощению СВЧ-излучения образцом при данном темпе нагрева, определяется на основе общего теплового баланса для фиксированного момента времени: общее тепловыделение источника тепла равно изменению теплосодержания образца за вычетом тепловых потерь с поверхности образца в окружающую среду.

Значение  $k$  определяется методом итераций до совпадения расчетного перепада температур в образце с экспериментальным.

Определение параметра  $k$  для наномодифицированного АБС-сополимера осуществляется по аналогичной методике при фиксированном значении потока СВЧ-излучения через наружную поверхность образца по полученным экспериментальным данным.

### Результаты расчетов

Расчетная программа написана на алгоритмическом языке C++.

В результате расчетов определены следующие показатели:

1. Минимальное значение интенсивности  $I_0 = 580 \text{ Вт/м}^2$ .
2. Действительное значение интенсивности  $I_0 = 830 \text{ Вт/м}^2$ .
3. Показатель поглощения для исходного образца  $k = 2,0 \cdot 10^3 \text{ 1/м}$ .
4. Показатель поглощения для наномодифицированного образца  $k = 4,5 \cdot 10^3 \text{ 1/м}$ .
5. Характеристики наномодифицированного АБС-сополимера:
  - плотность  $1046 \text{ кг/м}^3$  (изменение 1,1%);
  - теплоемкость  $1790 \text{ Дж/(кг*К)}$  (изменение 0,5%);
  - теплопроводность  $0,220 \text{ Вт/(м*К)}$  (изменение 3,0%).

Расчетные значения температур при данных значениях определяемых параметров, а также соответствующие экспериментальные значения температур приводятся в таблице и на рис. 1.

Таблица 1.

Экспериментальные и расчетные данные по СВЧ-нагреву образцов АБС-сополимера.

Время, с	Температура центра образцов, °С			
	АБС-сополимер исходный		АБС-сополимер модифицированный	
	Экспер.	Расчетн.	Экспер.	Расчетн.
0	23	23,0	23	23,0
10	28	24,4	28	24,3
20	29	27,0	30	27,2
30	29	29,6	30	30,1
40	30	32,1	32	33,0

50	31	34,5	33	35,7
60	33	36,8	37	38,3
70	35	39,0	40	40,8
80	39	41,2	42	43,2
90	41	43,2	45	45,5
100	45	45,1	48	47,7

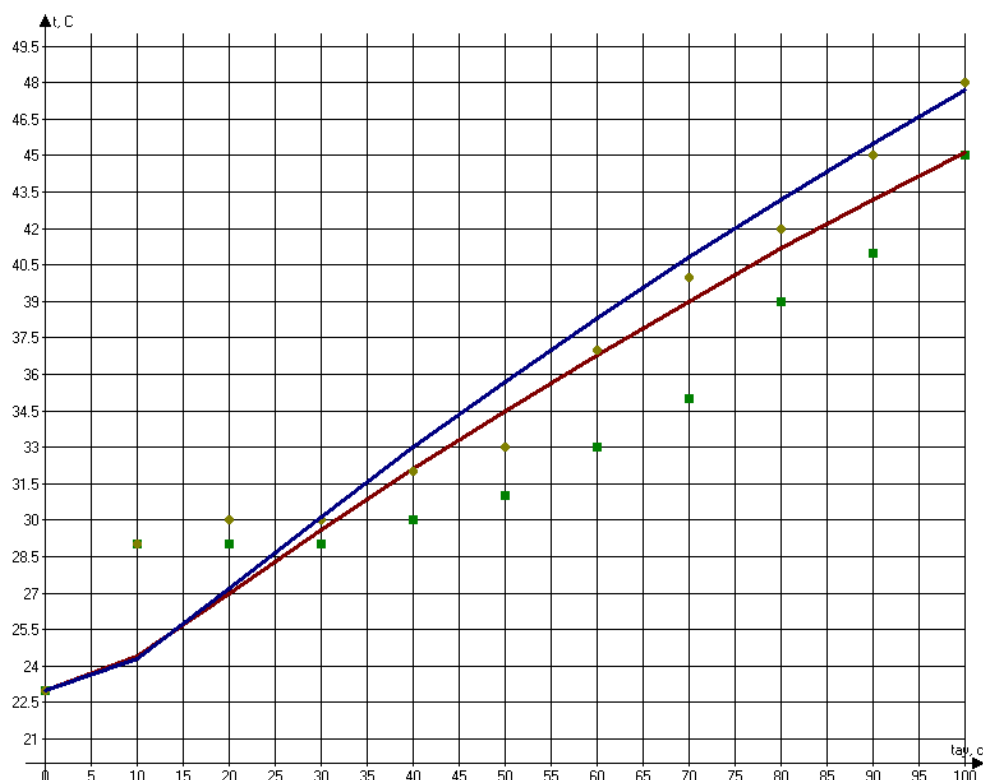


Рисунок 1. Экспериментальные и расчетные данные по СВЧ-нагреву образцов АБС-сополимера, исходного и модифицированного углеродным наноматериалом «Таунит»: 1 - расчетные температуры центра образца наномодифицированного АБС-сополимера; 2 - расчетные температуры центра образца исходного АБС-сополимера; ■ – экспериментальные температуры центра образца исходного АБС-сополимера; ● – экспериментальные температуры центра образца наномодифицированного АБС-сополимера.

## Выводы

1. Введение 1 масс. части наноуглеродного материала «Таунит» практически не изменяет теплофизические характеристики АБС-сополимера, но более чем в 2 раза повышает значение показателя поглощения СВЧ-излучения, что приводит к существенной интенсификации нагрева наномодифицированного АБС-сополимера в СВЧ-поле.

2. Предложенная методика математического моделирования процессов СВЧ-нагрева наномодифицированных полимер-углеродных материалов позволяет решать ряд прикладных научных и инженерных задач, в т.ч. определять режимы нагрева для достижения требуемых пластических характеристик материала.

### Список литературы

1. Пат. № 2361733 РФ Способ формования термопластов / Баронин Г.С., Завражин Д.О. и др.; заявитель ГОУ ВПО «ТГТУ» (RU). - № 2007128686; заявл. 25.07.07.

2. Пат. 2350464 РФ. Способ формования термопластов / Баронин Г.С., Завражин Д.О. и др.; заявитель ГОУ ВПО «ТГТУ» (RU). – № 2007123083; заявл. 19.06.07.

3. Завражин Д.О. Исследование структуры и свойств АБС- и СВМПЭ-нанокompозитов, прошедших твердофазную экструзию с наложением электромагнитных полей/ Д.О.Завражин, Г.С.Баронин и др. // Перспективные материалы. Специальный выпуск (6), часть 2. Декабрь, 2008. С.218-221.

4. Туголуков Е.Н. Математическое моделирование технологического оборудования многоассортиментных химических производств. // М: Машиностроение-1, 2004, 100 с.

5. Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем. // ЖТФ. 1951. Т. 21. Вып. 6. С. 678 – 685.

*\*Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (ГК П2110 от 05.11.2009г).*

## МОДЕЛЬ ТЕЛЕКОММУНИКАЦИОННОГО КАНАЛА В ВИДЕ СИСТЕМЫ МАССОВОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ С ОЖИДАНИЕМ

Нурутдинов<sup>1</sup> А.Г. научный сотрудник, Нурутдинов<sup>2</sup> Г.Н.

<sup>1</sup>ФГУ2 центральный НИИ МО РФ, Тверь

<sup>2</sup> Тамбовский государственный технический университет

Модель телекоммуникационного канала (ТК) как системы массового обслуживания (СМО) с ожиданием может быть представлена графом состояний многоканальной СМО, изображенным на рисунке 1.

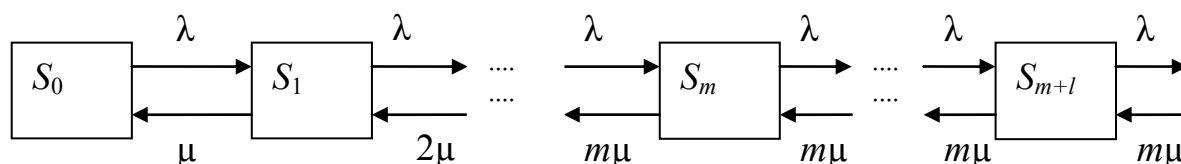


Рисунок 1 - Граф состояний многоканальной СМО с ожиданием

Уравнения вероятностей в стационарном режиме определяется соотношением [1]

$$\begin{cases} -\lambda P_0 + \mu P_1 = 0, & n=0, \\ \dots\dots\dots \\ \lambda P_{n-1} - \lambda \cdot n\mu \tilde{P}_n + \mu(n+1)P_{n+1} = 0, & n=1,2,\dots,m-1, \\ \dots\dots\dots \\ \lambda P_{n-1} - \lambda \cdot m\mu \tilde{P}_n + m\mu P_{n+1} = 0, & n=m, m+1, \dots, m+l, \dots \end{cases} \quad (1)$$

Здесь  $m$ - количество обслуживающих устройств (каналов) в рассматриваемом ТК. Обслуживающими устройствами являются как физически существующие линии так и логически образуемые сеансы соединений между источниками и приемниками данных. Когда число запросов на установление сеансов связи превышает количество возможных логически устанавливаемых сеансов связи между клиентами и серверами, то образуется очередь на устройствах телекоммуникаций (мостах, коммутаторах, маршрутизаторах) или на самом приемнике данных. Заявками на рассматриваемом уровне организации пакетной сети будем считать фреймы (кадры сети интернет), которые преобразуются на транспортном уровне в IP – пакеты. Число  $m$  в ТК как правило невелико, в зависимости от типа активного телекоммуникационного оборудования, бывает 2 или 4, реже до 8 на устройство; число заявок (фреймов), находящихся в стадии ретрансляции по каналу передачи данных,  $n=0,1,2, \dots, \infty$ . Обслуживание заявок подчиняется экспоненциальному закону. Интенсивность входного потока (количество фреймов, поступивших в единицу времени на порт сетевого обслуживающего устройства) полагаем постоянной и равной  $\lambda$ , а сам входной поток пуассоновским. Интенсивность потока обслуженных заявок обозначим через  $\mu$ , тогда интенсивность обслуживания  $m$  каналами -  $m\mu$ . Когда количество фреймов больше или равно количеству открытых сетевых портов на узлах ретрансляции данных, интенсивность обслуживания достигает своего максимального значения  $m\mu$ , остальные фреймы попадают в очередь.

Используя соотношения (1), можно найти вероятности стационарного состояния при наличии  $n$  фреймов в ТК [1]:

$$P_n = \frac{\lambda^n}{n!} P_0, \quad n = 0, 1, 2, \dots, m, \quad (2)$$

$$P_n = \frac{\rho^m}{m! m^{n-m}} P_0, \quad n = m+1, m+2, \dots, m+l, \dots, \quad (3)$$

где  $\rho = \frac{\lambda}{\mu}$   $P_0 = \left[ \sum_{n=0}^m \frac{\rho^n}{n!} + \frac{\rho^{m+1}}{m! (m-1)!} \right]^{-1}$ .

Вероятность того, что поступившие фреймы будут находиться в очереди, будет определяться соотношением

$$P_{ож} = \sum_{n=m+1}^{\infty} P_n = P_0 \frac{\rho^{m+1}}{m! (m-1)!} \quad (4)$$

Среднее число фреймов, находящихся в состоянии очереди (ожидания), можно вычислить следующим образом

$$\bar{n}_{ож} = \sum_{n=b+1}^{\infty} n - m \bar{P}_n = \frac{mP_{ож}}{m - \rho}.$$

Среднее число фреймов, находящихся в состоянии передачи (обслуживания)

$$\bar{n}_{обсл} = \sum_{n=1}^m nP_n + \sum_{n=m+1}^{\infty} mP_n = \rho + \frac{\rho}{\mu}.$$

Таким образом, среднее число фреймов в логических каналах ТК:

$$\bar{n}_c = \bar{n}_{ож} + \bar{n}_{обсл} = \frac{mP_{ож}}{m - \rho} + \rho + \frac{\rho}{\mu}.$$

Общее время занятости  $m$  каналов на обслуживание этих пакетов:

$$\bar{t}_3 = \frac{\lambda T_c}{\mu}, \text{ где } T_c - \text{ время пребывания заявки в системе.}$$

Среднее время отклика ТК с помощью формулы Литтла, может быть определено по формуле:

$$\bar{t}_o = \frac{\bar{n}_c}{\lambda} = \frac{1}{\lambda} \left( \frac{mP_{ож}}{m - \rho} + \rho + \frac{\rho}{\mu} \right).$$

Среднее время ожидания фрейма в очереди

$$\bar{t}_{ож} = \frac{\bar{n}_{ож}}{\lambda} = \frac{mP_{ож}}{\lambda(m - \rho)}.$$

Общее время нахождения фрейма в ТК

$$\bar{t}_c = \bar{t}_{ож} + \frac{1}{\mu}.$$

#### Список литературы

1. Теория вероятностей и математическая статистика / Под ред. В.И. Ермакова. – М.: ИНФРМ – М, 2004. – 287с.
2. Шелухин О.М., Теняшев А.М., Осин А.В. Моделирование информационных систем. – М.: Равдиотехника, 2005. – 368с.



# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК ПАН С ХЛОРОМ И ДИОКСИДОМ АЗОТА

*Лу П., аспирант, Семенистая Т.В., Горбатенко Ю.А., Воробьев Е.В.  
Технологический институт Южного федерального университета в  
г. Таганроге, Таганрог, semenistaya@yandex.ru*

Проведены квантово-химические расчеты комплексов, образованных взаимодействием полимеров ПАН с частицами детектируемых газов – молекулой  $\text{NO}_2$  и радикалом  $\text{Cl}^\bullet$  [1]. Во втором случае, основывались на том, что, как правило, в атмосфере молекула хлора крайне неустойчива и легко распадается под воздействием солнечного света. При квантово-химических расчетах комплексов, образованных при взаимодействии рассматриваемых полимеров с частицами детектируемых газов – молекулой  $\text{NO}_2$  и радикалом  $\text{Cl}^\bullet$ , использован программный пакет Gaussian'09. Расчеты проводились методом V3LYP, в базисе 6-31G.

В качестве модельной структуры ПАН выбран фрагмент циклизованного в результате ИК-отжига полимера ПАН. Краевые положения фрагмента заняты водородом.

Рассмотрены два варианта: полностью дегидрированный фрагмент, за исключением краевых атомов водорода (что соответствует жесткому ИК-отжигу), и система, в которой частично атомы водорода сохранились. В первом случае, не наблюдалось образование сколько-нибудь устойчивого комплекса. Во втором случае такой комплекс образовывался, при этом наблюдалась координация частицы детектируемого газа именно на атомы водорода (рисунок 1).

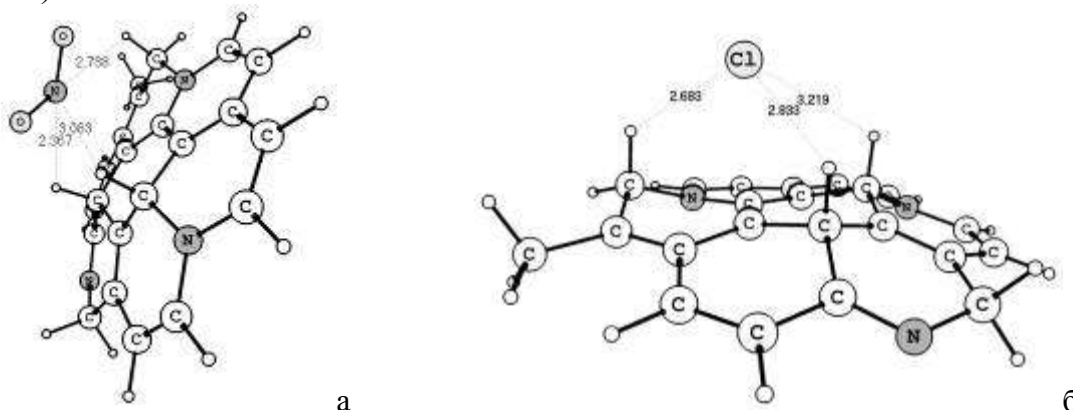


Рисунок 1. Комплекс фрагмента циклизованного ПАН и молекулы диоксида азота (а) и радикала хлора (б) (атомы водорода обозначены маленькими кружками)

По расстояниям между частицами газа и фрагментом видно, что в результате такого взаимодействия не образуется полноценная ковалентная связь, а речь идет скорее о межмолекулярном или ван-дер-ваальсовом взаимодействии. При сравнении энергетических характеристик рассматриваемых систем можно сделать вывод, что образовавшиеся комплексы достаточно ус-

тойчивы и выгодны, особенно в случае координации радикала хлора (таблица).

Таблица.

Сравнение энергетических характеристик (свободные энергии Гиббса, эВ) образовавшихся комплексов фрагмент-частица детектируемого газа

$E_{\text{фрагмента}} + E_{\text{Cl}\cdot}$	$E_{(\text{фрагмент} + \text{Cl}\cdot)}$	$\Delta E$	$E_{\text{фрагмента}} + E_{\text{NO}_2}$	$E_{(\text{фрагмент} + \text{NO}_2)}$	$\Delta E$
-39866,21	-39867,92	1,72	-32953,76	-32954,44	0,68

Экспериментально доказано, что при взаимодействии с указанными молекулами (радикалами), находящимися в атмосфере, материалы на основе ПАН приобретают более высокую проводимость, по сравнению с исходной. С электронной точки зрения при таком взаимодействии могло происходить появление дополнительных электронных орбиталей, обеспечивающих лучший перескок электронов из валентной зоны в зону проводимости.

Оценка ВЗМО и НСМО рассматриваемых систем подтверждает экспериментальные данные – в случае образования комплекса фрагмента циклизованного ПАН как с молекулой диоксида азота, так и с радикалом хлора происходит снижение расстояния между ВЗМО и новой НСМО: в случае отдельно рассмотренного фрагмента эта величина составляет 2,84 эВ; в случае фрагмента в комплексе с диоксидом азота – 1,76 эВ; с радикалом хлора – 1,84 эВ.

Кроме того, орбитали, привнесенные за счет детектируемого газа могут существенно оказать влияние на проводимость и движение электронов за счет перераспределения электронной плотности в самом фрагменте, при этом, даже не привнося ни своих электронов, ни орбиталей.

Таким образом, с помощью квантово-химических расчетов еще раз доказано, что материал на основе ПАН является полупроводником *p*-типа: при адсорбции газа-окислителя на поверхность образца сопротивление пленки уменьшается.

Квантово-химическое моделирование процесса взаимодействия газов с кластером полимерной цепи ПАН показало, что координация к одному из атомов водорода и к азоту молекулы диоксида азота и радикала хлора энергетически выгодно.

#### Список литературы

1. Лу, П. Получение чувствительных элементов сенсоров газов на основе пленок полиакрилонитрила и серебросодержащего полиакрилонитрила и определение их характеристик [Текст] / П. Лу, Ю. А. Горбатенко, Т. В. Семенистая, Е. В. Воробьев, А. Н. Королев // Нано- и микросистемная техника. — 2011. — № 9. — С. 5—12.

# НЕПРЕРЫВНЫЙ И СКАЧКООБРАЗНЫЙ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ СТРУКТУРНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ УЛЬТРАТОНКОЙ СМАЗКИ В РЕЖИМЕ ГРАНИЧНОГО ТРЕНИЯ

*Ляшенко<sup>1</sup> Я.А., Метлов<sup>2</sup> Л.С., Хоменко<sup>1</sup> А.В., Чепульский<sup>1</sup> С.Н.*  
<sup>1</sup>*Сумский государственный университет, 40007 Сумы, Украина*  
[nabla04@ukr.net](mailto:nabla04@ukr.net)

<sup>2</sup>*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина*  
*НАН Украины, 83114 Донецк, Украина*

Режим граничного трения, возникающий при взаимном перемещении двух поверхностей, разделенных смазочным материалом толщиной менее 10 атомарных слоев, в последнее время становится популярным объектом экспериментального и теоретического исследования. Актуальность проблеме придает проявление ультратонким слоем смазочного материала аномальных свойств по сравнению с объемными смазками. К примеру, в широком диапазоне экспериментальных параметров реализуется прерывистый режим движения, обычно присущий системам с сухим трением. В настоящей работе для описания сильно неравновесных процессов, протекающих при скольжении двух трущихся твердых тел, разделенных ультратонким слоем смазки, используется подход, основанный на теории фазовых переходов Ландау.

Запишем разложение для объемной плотности внутренней энергии  $u$  по параметру  $f$  с учетом вкладов от упругих компонент сдвиговых деформаций  $\varepsilon_{ij}$ , равновесной энтропии  $s$ , а также неравновесной энтропии  $\tilde{s}$  в виде [1]:

$$u = u_0 + \frac{1}{2} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{4} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{6} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} + \dots, \quad (1)$$

где величина  $f^2$  представляет избыточный объем, нулевое значение которого отвечает твердоподобной структуре смазки, а ненулевое – жидкоподобной [2]. Причем в свою очередь

$$u_0 = u_0 + \frac{1}{2} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} + \dots, \quad (2)$$

$$\phi = \phi_0 + \frac{1}{2} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} + \dots, \quad (3)$$

$$t_0 = t_0 + \frac{1}{2} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} + \dots, \quad (4)$$

где  $\varepsilon_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij}$  – первые два инварианта тензора деформации. Упругие напряжения  $\sigma_{ij}$ , возникающие в слое смазки, можно представить, используя выражение для внутренней энергии (1):

$$\frac{\partial u}{\partial \varepsilon_{ij}} = \sigma_{ij} = \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} + \dots, \quad (5)$$

где  $\varepsilon_{ij}$  - сдвиговая компонента упругой деформации. Последнее выражение сводится к эффективному закону Гука [3]

$$\sigma_{ij} = \mu \varepsilon_{ij} + \lambda \varepsilon_{kk} \delta_{ij} \quad (6)$$

с эффективными упругими параметрами

$$\mu = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \right)^{-1}, \quad (7)$$

$$\lambda = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} \right)^{-1} \quad (8)$$

Для плоско-деформированного состояния смазки инварианты тензора деформации определяются следующим образом [4,5]:

$$\varepsilon_{ij} = \lambda \delta_{ij} + \mu \varepsilon_{ij} \quad (9)$$

$$\varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{2\mu} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_{12}}{\mu} \right)^2 \right] \quad (10)$$

где  $n$ ,  $\tau$  – нормальная и касательная компоненты напряжений, действующих на смазку со стороны трущихся поверхностей. Сдвиговое напряжение  $\tau$  задается выражением (6) при  $i \neq j$ . Стационарные состояния смазки определяются условием  $\partial \Phi / \partial s = 0$ , приводящим к уравнению

$$\mu \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} + \tau = \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{2\mu} \right)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma_{12}}{\mu} \right)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2\mu} \right)^2 \quad (11)$$

Анализ приведенных выше уравнений показывает, что существуют критические значения деформации  $\varepsilon_{ij}$  и энтропии  $s_{c0}$ , при которых смазка плавится согласно фазовому переходу первого рода. Затвердевает она при меньших значениях деформации и энтропии  $s_c^0, \varepsilon_{ij}$ . Рис. 1а представляет зависимости критических деформаций  $\varepsilon_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij}$  от энтропии системы  $s$ . Кривые на этом рисунке можно также интерпретировать как зависимости  $s_{c0}, s_c^0$  от уровня деформации  $\varepsilon_{ij}$ .

В области  $DF$  смазка твердоподобна, что соответствует реализации единственного нулевого минимума энергии (1). Область  $SF$  характеризуется наличием двух симметричных ненулевых минимумов потенциала (1), разграниченных единственным нулевым максимумом, что отвечает жидкоподобной структуре смазки. В промежуточной области  $DF+SF$  потенциал имеет два симметричных минимума, отделенные от нулевого минимума двумя симметричными максимумами, при этом состояние смазки зависит от начальных условий [5,6]. Внешняя нагрузка, описываемая в нашей модели нормальными напряжениями  $n$ , на трибологические системы наноразмеров часто оказывает критическое влияние. Рост нагрузки для одних типов смазок приводит к увеличению критической скорости плавления, а для других смазок эта скорость наоборот уменьшается. Также вариации давления приводят к изменению частоты фазовых переходов и т.д. Для выяснения влияния внешних напряжений

на состояние смазки на рис. 1б приведена фазовая диаграмма в координатах давление-энтропия. Из указанной диаграммы следует, что с ростом нагрузки на поверхности трения переход смазки из твердоподобного состояния в жидкоподобное происходит, минуя область гистерезиса. Другими словами, при больших значениях внешнего давления фазовый переход первого рода не осуществляется, вместо него происходит непрерывное плавление смазки по механизму фазового превращения второго рода. Ранее в рамках подобной модели [4] было показано, что рост давления приводит к затвердеванию смазки и увеличению значения полной силы трения, причем в зависимости от значения  $n$  может осуществляться фазовый переход как первого, так и второго рода. При малых значениях внешнего давления модель [4] описывает только фазовый переход первого рода.

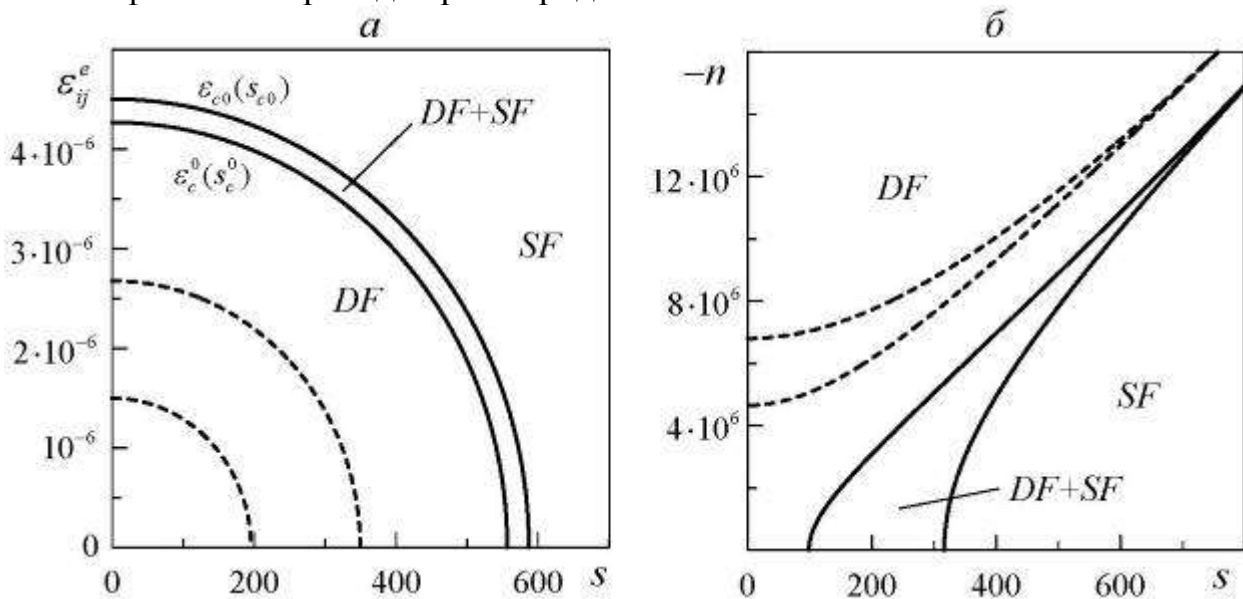


Рисунок 1: Фазовые диаграммы с областями жидкостного ( $SF$ ) и сухого ( $DF$ ) трения при параметрах  $\phi^* = \text{Дж/м}^3$ ,  $\phi_- = \text{Дж/м}^3$ ,  $\phi_+ = \text{Дж/м}^3$ ,  $\lambda = \text{Па}$ ,  $\lambda = \text{Па}$ ,  $\mu = \text{Па}$ ,  $\mu = \text{Па}$ ,  $\alpha = \text{К}^2 \cdot \text{м}^3/\text{Дж}$ ,  $\alpha_r = \text{К}^2 \cdot \text{м}^3/\text{Дж}$ ,  $\tilde{s} =$  : а) сплошные линии соответствуют напряжению  $n = - \text{Па}$ , для штриховых  $n = - \text{Па}$ ; б) для сплошных линий  $\varepsilon_{ij} =$ , для штриховых  $\varepsilon_{ij} =$ .

### Список литературы

1. Metlov L. S., Khomenko A. V., Lyashenko I. A. // Cond. Matt. Phys. – 2011 (14), 13001.
2. Lyashenko I.A., Khomenko A.V., Metlov L.S.// Tribol.Int.–2011(44),476.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. – М: URSS. – 2007.
4. Ляшенко Я.А., Хоменко А.В., Метлов Л.С.// Трение и износ –2011 (32), 157.
5. Ляшенко Я. А., Хоменко А. В., Метлов Л. С. // ФТВД – 2011 (21), 67.
6. Ляшенко Я. А. // ЖТФ – 2011 (81), 125.

# ТРИБОЛОГИЧЕСКАЯ СИСТЕМА В РЕЖИМАХ СУХОГО И ЖИДКОСТНОГО ТРЕНИЯ

Ляшенко<sup>1</sup> Я.А., Мищенко<sup>2</sup> Л.В.

<sup>1</sup>Сумский государственный университет, 40007 Сумы, Украина

<sup>2</sup>ООО "Пром Эксперт", Сумы, Украина

[bioplakat@ukr.net](mailto:bioplakat@ukr.net)

В последние годы широко проводится экспериментальное исследование трущихся систем, работающих в принципиально различных режимах. В данной работе проведено моделирование пары трения в режиме сухого трения и в гидродинамическом режиме для различных типов смазок.

На рисунке 1 приведена трибологическая система, где две пружины с жесткостью  $K$  связаны с блоком массы  $M$ , находящимся на роликах. На этом блоке находится второй, к которому приложена внешняя нагрузка  $L$ . Приводится он в движение внешними силами. При наличии сил взаимодействия между трущимися поверхностями при движении верхнего блока двигается и нижний, причем его траектория зависит от режима трения.

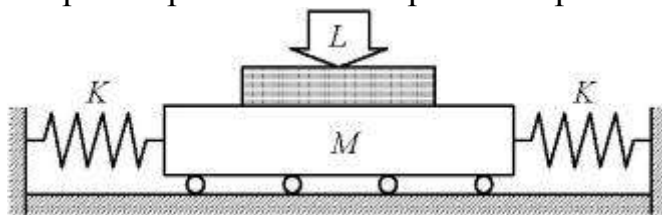


Рисунок 1: Механический аналог трибологической системы.

Пусть  $X, \dot{X}$  – координата и скорость верхнего трущегося блока,  $x, \dot{x}$  – нижнего. Рассмотрим случай периодического движения верхнего блока:

$$X = A \cos(\omega t), \quad \dot{X} = -A\omega \sin(\omega t), \quad (1)$$

где  $A$  – амплитуда,  $\omega$  – циклическая частота. Уравнение движения нижнего блока записывается в виде [1]

$$M\ddot{x} + \dots = \dots, \quad (2)$$

где благодаря силе трения  $F$  осуществляется движение нижнего блока. Для сухого трения выполняется хорошо известный закон Амонтона [2]:

$$F = \dots, \quad (4)$$

где  $\mu$  – коэффициент трения. Знаковая функция в (4) введена для учета направления действия силы. Результат численного решения приведенных уравнений показан на рис. 2. На верхней панели штриховой линией показана зависимость координаты верхнего трущегося блока  $X(t)$  (1), а сплошной – координата нижнего блока  $x(t)$ . На зависимости  $x(t)$  присутствуют дополнительные гармоники, ввиду чего она имеет более сложный вид. На нижней панели рисунка приведены зависимости скоростей трущихся блоков от времени. Наблюдаются продолжительные моменты времени, когда эти кривые накладываются, а скорости блоков совпадают. Такие моменты отвечают "сли-

панию" блоков, когда их относительное перемещение отсутствует. Когда скорости  $V$  и  $v$  не совпадают, осуществляется скольжение.

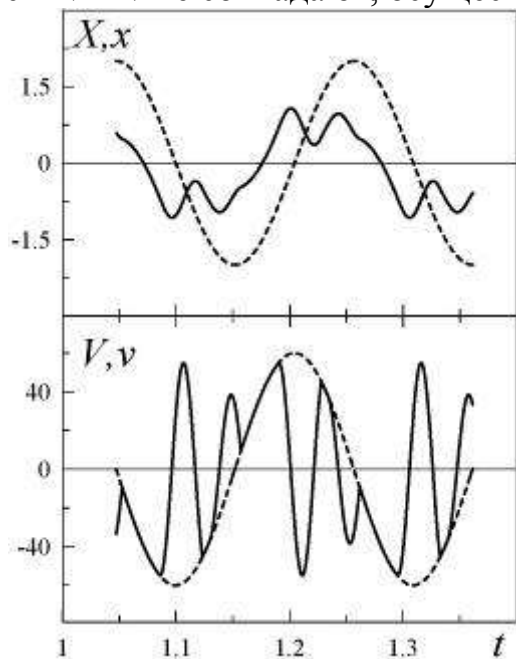


Рис. 2: Зависимости координат  $X, x$  (mm) и скоростей  $V, v$  (mm/s) от времени  $t$  (s) при параметрах  $A = \dots$  m,  $\omega = \dots$  rad/s,  $L = \dots$  N,  $M = \dots$  kg,  $K = \dots$  N/m,  $\mu = \dots$ .

Таким образом, реализуется периодический прерывистый режим движения, который характерен для сухого трения без смазки при выполнении определенных условий [2].

Если две поверхности разделены слоем смазки толщиной на порядок больше высот микронеровностей, наступает гидродинамический режим. Сила трения в таком жидкостном режиме определяется согласно закону [3]:

$$F = \frac{\eta S v}{h}, \quad (5)$$

где  $\eta$  (Pa·s) – динамическая вязкость смазочного материала,  $S$  (m<sup>2</sup>) – площадь соприкосновения трущихся поверхностей,  $h$  (m) – толщина смазочного слоя. Согласно (5) сила трения пропорциональна относительной скорости сдвига, однако это выполняется только для ньютоновских смазок, вязкость которых зависит только от свойств смазки и температуры. Вязкость неньютоновской жидкости при ее течении зависит еще от градиента скорости сдвига. Для скорости деформации смазки используем формулу [3]

$$\dot{\varepsilon} = \frac{v}{h}, \quad (6)$$

где  $\varepsilon$  – относительная деформация. Тогда выражение (5) принимает форму

$$F = \eta S \dot{\varepsilon}. \quad (7)$$

Для неньютоновских жидкостей широко используется аппроксимация [3]:

$$\eta = k \dot{\varepsilon}^{n-1}, \quad (8)$$

где  $k$  (Pa·s <sup>$n$</sup> ) – коэффициент пропорциональности. Окончательно получим:

$$F = k S v^n. \quad (9)$$

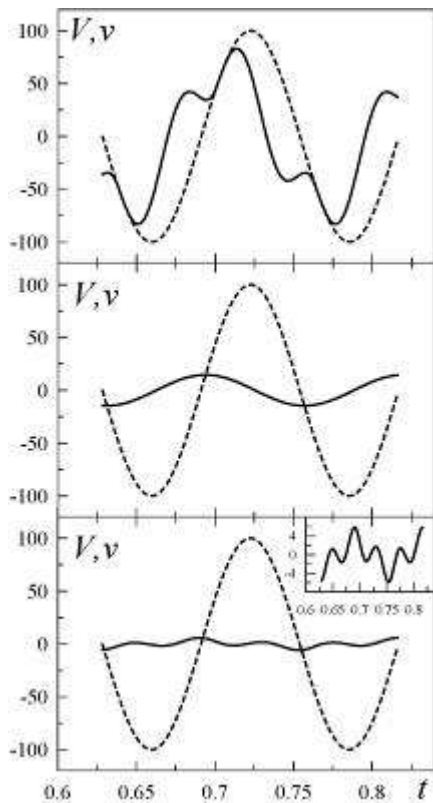


Рисунок 3: Зависимости скоростей  $V, v$  (mm/s) от времени  $t$  (s) при  $A = \dots$  м,  $\omega = \dots$  rad/s,  $M = \dots$  kg,  $K = \dots$  N/m,  $kS / h^{\gamma+} = \dots$  Pa·s $^{\gamma+}$ ·m $^{1-}$ .  
Панели рисунка, расположенные сверху вниз, отвечают значениям  $\gamma = - / \dots, \dots /$

Для псевдопластических смазок  $\gamma < 0$ , для дилатантных  $\gamma > 0$ . В случае ньютоновских жидкостей  $\gamma = 0$ . На рис. 5 приведены временные зависимости скоростей трущихся блоков, где показано три случая. Верхняя панель рисунка соответствует псевдопластической смазке, где реализуется прерывистый режим [4]. В случае ньютоновской жидкости (средняя панель) устанавливается режим устойчивого скольжения. В последнем случае (нижняя панель) используется дилатантная жидкость. На вставке к рисунку легко видеть, что зависимость  $v(t)$  при этом приобретает более сложный вид за счет нелинейности (11), однако в целом реализуется жидкостное трение.

#### Список литературы

1. Yang C. -R., Chiou Y. -C., Lee R. -T. // Tribol. Int. – 1999 (32), 443.
2. Persson B. N. J. Sliding friction. Physical principles and applications, NY: Springer-Verlag, 2000.
3. Luengo G., Israelachvili J., Granick S. // Wear. – 1996 (200), 328.
4. Ляшенко Я. А. // ЖТФ. – 2011 (81), 115.



# МОДИФИЦИРОВАННЫЙ БАРБОТАЖНЫЙ ОБЪЕМОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТИ

*Баршутина М.Н., Мордасов М.М.*

*Тамбовский государственный технический университет*

Пневматические методы контроля физико-химических свойств жидкости нашли свое применение во многих отраслях промышленности. Благодаря высокой пожаробезопасности, простоте реализации и невысокой стоимости их широко используют для контроля за ходом технологических процессов и качеством готовой продукции [1,2]. Одной из разновидностей пневматических методов является барботажный объемомерный метод, который позволяет с высокой точностью проводить совокупные измерения сразу трех параметров: плотности  $\rho_{жс}$ , поверхностного натяжения  $\sigma_{жс}$  и вязкости  $\eta_{жс}$ , как в лабораторных, так и промышленных условиях [3].

Одним из недостатков данного метода является большая зависимость погрешности измерений от температуры  $T_{жс}$  контролируемой жидкости и температуры  $T_2$  газа, питающего измерительный элемент. Чем выше разница  $\Delta T = T_{жс} - T_2$ , тем выше температурная погрешность. В результате экспериментальных исследований было установлено, что при отклонении температуры жидкости от температуры газа на каждые  $10^\circ\text{C}$  погрешность измерения  $\rho_{жс}$  увеличивается в среднем на 1,5%,  $\sigma_{жс}$  – на 4%, а  $\eta_{жс}$  – на 5%. На рис. 1 показан график, иллюстрирующий рост температурной погрешности измерения  $\rho_{жс}$ ,  $\sigma_{жс}$  и  $\eta_{жс}$  при изменении  $\Delta T$  от 0 до  $100^\circ\text{C}$ .

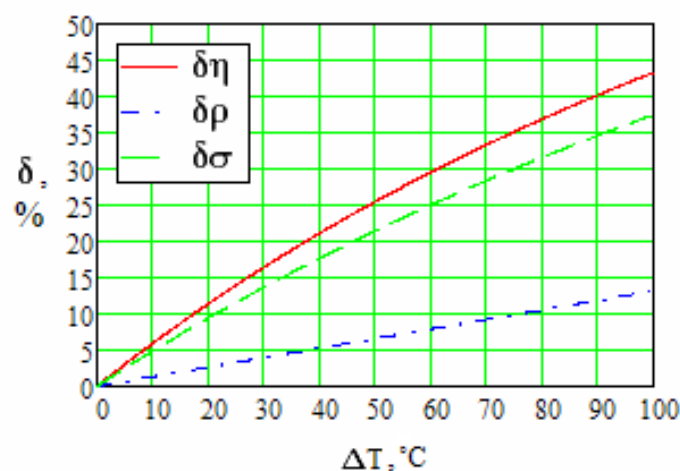


Рисунок 1. Зависимость погрешности измерений  $\rho_{жс}$ ,  $\sigma_{жс}$  и  $\eta_{жс}$  от температуры  $\Delta T$

Столь значительный рост погрешности измерений при увеличении разности температур контролируемой жидкости и газа делает барботажный объемомерный метод неприемлемым в таких промышленных условиях, когда в процессе производства осуществляется температурное воздействие на

контролируемую жидкость и обеспечить равенство  $T_{жс}$  и  $T_2$  достаточно сложно.

С целью устранения данного недостатка нами был разработан модифицированный барботажный объемметрический метод, который основан на измерении давления  $P_u$  в измерительном элементе, частот следования пузырьков  $f_1$  и  $f_2$  при расходах газа  $Q_1$  и  $Q_2$ , а также температур жидкости и газа  $T_{жс}$  и  $T_2$ . При этом значения плотности  $\rho_{жс}$ , поверхностного натяжения  $\sigma_{жс}$  и вязкости  $\eta_{жс}$  рассчитываются по формулам:

$$\rho_{жс} = \frac{P_u - P_0}{K_1 \cdot \left( K_2 - \frac{f_1}{f_2} \right)^{\frac{4}{3}} - \frac{K_3 \cdot T_{жс}}{f_1 \cdot T_2} + \frac{K_4 \cdot T_{жс}}{f_2 \cdot T_2} + \zeta_5}, \quad (1)$$

$$\sigma_{жс} = \frac{K_6 \cdot (P_u - P_0) \cdot \left( \frac{T_{жс}}{f_2 \cdot T_2} - \frac{K_2 \cdot T_{жс}}{f_1 \cdot T_2} \right) + \zeta_7 \cdot \frac{P_u - P_0 \cdot T_{жс}}{f_2 \cdot T_2}}{K_1 \cdot \left( K_2 - \frac{f_1}{f_2} \right)^{\frac{4}{3}} - \frac{K_3 \cdot T_{жс}}{f_1 \cdot T_2} + \frac{K_4 \cdot T_{жс}}{f_2 \cdot T_2} + \zeta_5}, \quad (2)$$

$$\eta_{жс} = \frac{K_8 \cdot (P_u - P_0) \cdot \left( \frac{K_2 \cdot T_{жс}}{f_1 \cdot T_2} - \frac{T_{жс}}{f_2 \cdot T_2} \right)^{\frac{4}{3}}}{K_1 \cdot \left( K_2 - \frac{f_1}{f_2} \right)^{\frac{4}{3}} - \frac{K_3 \cdot T_{жс}}{f_1 \cdot T_2} + \frac{K_4 \cdot T_{жс}}{f_2 \cdot T_2} + \zeta_5}, \quad (3)$$

где  $P_0$  – избыточное давление над поверхностью жидкости;  $K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6, K_7, K_8, K_9$  – коэффициенты пропорциональности, зависящие от заданных значений расхода  $Q_1$  и  $Q_2$ , ускорения свободного падения  $g$ , диаметра газоподводящей трубки  $d_0$  и глубины  $H$  погружения измерительного элемента в контролируемую жидкость.

Методика измерения плотности разработанным методом включает в себя следующие этапы:

- газ с заданным расходом  $Q_1$  через газоподводящую трубку подают в контролируемую жидкость;
- измеряют разность давлений  $(P_u - P_0)$  в момент отрыва пузырька от конца газоподводящей трубки при  $Q_1$ ;
- определяют частоту следования пузырьков  $f_1$  при расходе  $Q_1$ ;
- изменяют расход газа с  $Q_1$  до  $Q_2$ ;
- определяют частоту следования пузырьков  $f_2$  при расходе  $Q_2$ ;
- измеряют температуру контролируемой жидкости  $T_{жс}$  и газа  $T_2$ ;
- на основании полученных значений  $(P_u - P_0), T_{жс}, T_2, f_1$  и  $f_2$  формулам (1), (2) и (3) определяют плотность  $\rho_{жс}$ , поверхностное натяжение  $\sigma_{жс}$  и вязкость  $\eta_{жс}$  жидкости.

Устройство, реализующее модифицированный барботажный объемметрический метод контроля физико-химических свойств вязких жидкостей, представлено на рис. 2.

В состав устройства входят: источник питания 1; газоподводящая трубка 2; колокол 3, обеспечивающий постоянство глубины погружения  $H$ ; емкостной преобразователь давления 4; частотомер 5, измеритель напряжения 6, датчики температуры 7, устройство обработки информации 8 и индикатор 9.

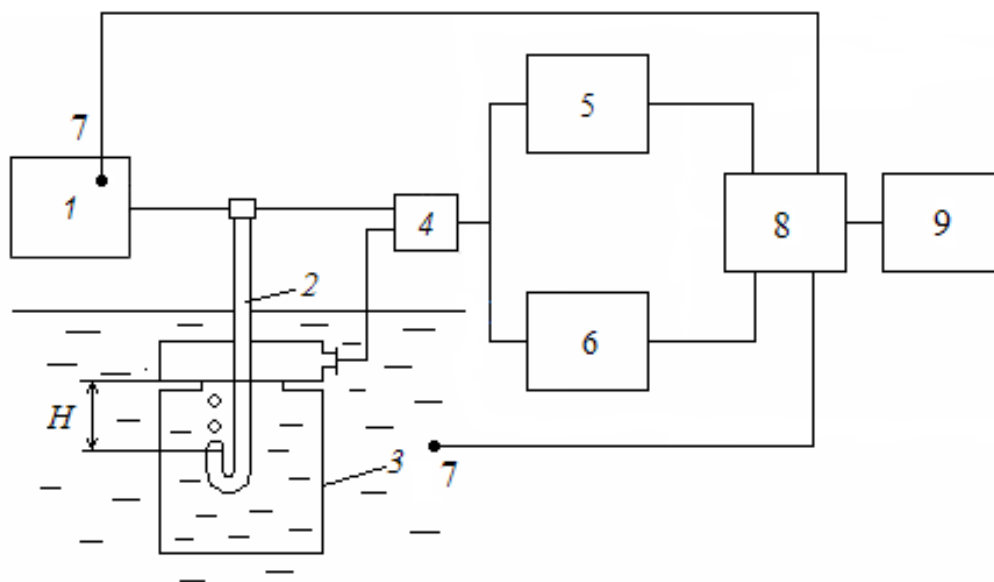


Рисунок 2. Устройство контроля физико-химических свойств вязких жидкостей

Экспериментальная проверка метода, в ходе которой были использованы силиконовые жидкости с вязкостью от 0,017 Па·с до 4,865 Па·с (при  $t = 20^{\circ}\text{C}$ ) доказала эффективность разработанного метода. При этом погрешность измерения плотности не превысила 3,91%, поверхностного натяжения – 3,43%, вязкости – 4,20%.

#### Список литературы

1. Глыбин, И.П. Автоматические плотномеры и концентратомеры в пищевой промышленности / И.П. Глыбин. М.: Пищевая промышленность, 1975. 270с.
2. Кивилис С.С. Плотномеры. / С.С.Кивилис. // М.: Энергия, 1980. 279с.
3. Баршутина М.Н. Барботажный объемметрический метод и устройство контроля плотности жидкости: Дисс. ... канд. техн. наук спец. 05.11.13. – Тамбов, 2009. – 130 с.

# ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПО ОПТИМИЗАЦИИ ВРЕМЕНИ ВЫБОРА ЛЕГИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ СПЛАВОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПРОПИТКИ

*Власов С.Э. студент, Гулевский В.А.*

*Волгоградский государственный технический университет, Волгоград,  
[vlasov1s@ya.ru](mailto:vlasov1s@ya.ru).*

Существует множество способов получения композиционных материалов, одним из них является метод пропитки.

Метод пропитки позволяет получать композиционные материалы, получение которых другими методами затруднено либо нерационально. При этом, как правило, некоторые свойства сплавов можно заранее прогнозировать с высокой степенью точности. Первый этап проектирования бинарных сплавов для композиционных материалов включает определение легирующего элемента и его концентрации для создания промежуточного слоя за счет выделения легирующего по границе раздела жидкой фазы и твердого каркаса.

Принимаем, что возможно два варианта выделения легирующего элемента по границе раздела: использование легирующего элемента, поверхностное натяжение которого меньше, чем поверхностное натяжение основы сплава; использование легирующего элемента, имеющего большую работу адгезии к каркасу, чем у основы сплава[1].

В настоящее время проводятся разнообразные исследования взаимодействия металлических расплавов с твердыми каркасами. Результаты подобных работ показывают, что в большинстве случаев существует оптимальный состав жидкой фазы, который бы обеспечивал требуемый комплекс технологических свойств компонентов и эксплуатационных свойств композиционных материалов из них. Но зачастую трудность заключается в большом количестве вариантов сплавов, которые необходимо экспериментально проверить[2].

По этой причине, с целью рационализации исследований в этом направлении, была создана компьютерная программа. В основе метода лежит определение активностей из диаграмм равновесия [3].

Программа может рассчитывать активности компонентов бинарного расплава во всем интервале концентраций от 0,001 до 99,999% и строить график зависимости активности от концентраций.

Для запуска программы требуется операционная система Windows ME (и выше). Минимальные системные требования:

- Процессор: Intel Pentium 500 МГц и выше
- Оперативная память: 256 Мб и более
- Пространство на жестком диске: 80-450 Мб
- Монитор: VGA или выше;

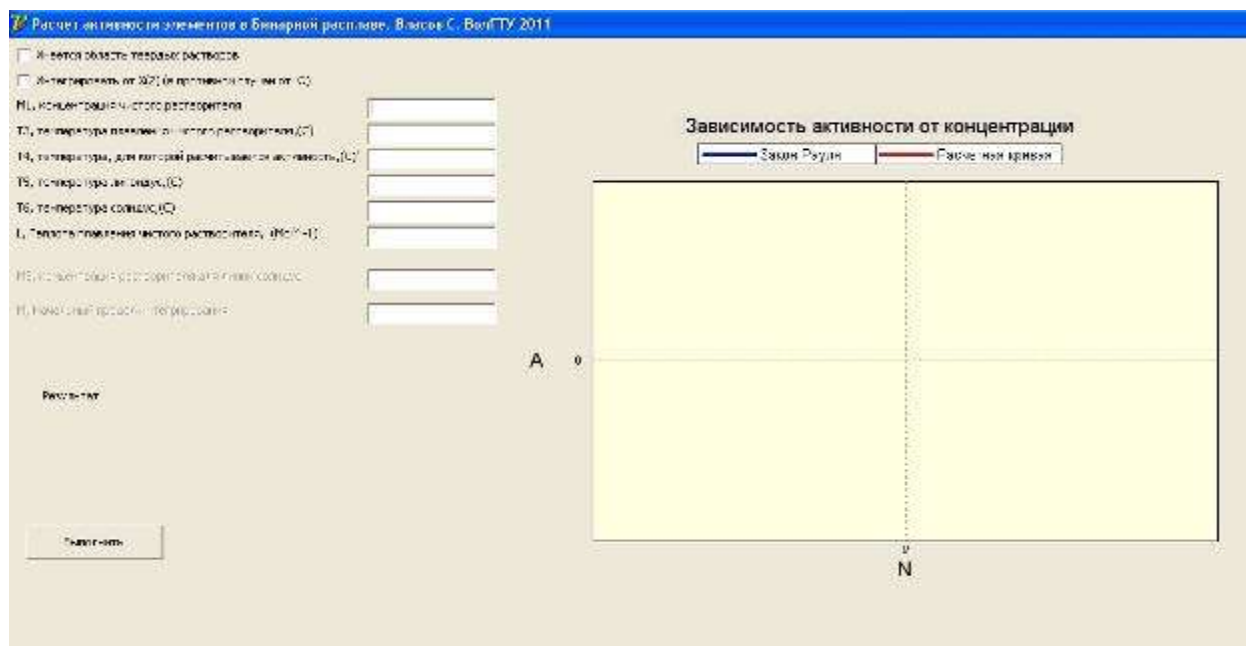


Рисунок 1. Интерфейс программы.

Чтобы воспользоваться программой необходимо:

1. Взять требуемую двойную диаграмму состояния веществ.
2. Выбрать на ней концентрацию, для которой следует вести расчёт и определить температуры ликвидуса, солидуса, температуру для которой рассчитывается активность, температуру плавления чистого растворителя.
3. Ввести все данные в соответствующие поля программы, нажать кнопку «выполнить», произойдёт расчёт для нужной концентрации, и программа построит точку на графике.
4. Далее повторяем операции с 1 по 3 нужное количество раз, т.е. столько, сколько должно быть точек на графике. В итоге программа построит график.

Компьютерная программа, разработана с учетом существующих представлений о поведении расплавов, что позволяет получать достоверные данные, согласующиеся с результатами экспериментов. Программа в значительной степени уменьшила трудоемкость и время проведения экспериментов, благодаря меньшему количеству вариантов составов сплавов, которые необходимо подвергнуть экспериментальной проверке.

#### Список литературы

1. Гулевский В.А. Модель взаимодействия матричных сплавов при получении композиционных материалов / В.А. Гулевский, Ю.А. Мухин, Н.А. Кидалов // Материаловедение. — 2010. — № 3. — С. 13-18
2. Тучинский Л.И. Композиционные материалы получаемые методом пропитки. М.: Металлургия. 1986. 208 с.
3. Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия в металлургии: пер. с англ. К.А. Новосельцева / Под ред. А.Ф. Капустинского. – М.: Изд. иностр. лит., 1954. – 421с.

# ОПТИМАЛЬНЫЕ РЕЖИМЫ РЕЗАНИЯ В УСЛОВИЯХ ПРОГРЕССИРУЮЩЕГО ПРИТУПЛЕНИЯ ПРИ ШЛИФОВАНИИ АБРАЗИВНЫМИ ЛЕНТАМИ

*Хватов Б.Н., Родина А.А., Поляков Д.Ю.*

*Кафедра «Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты», ТГТУ, Тамбов*

Решающим фактором в обеспечении производительности шлифования абразивными лентами является прогрессирующее их притупление от времени шлифования (рис.1, кривая 2).[1] Методы правки абразивного покрытия ленты с однослойной насыпкой зерен на настоящее время отсутствуют. Относительное притупление инструмента, определяемое как отношение суммарной величины площадок износа абразивных зерен к площади, на которой они расположены, может относительно просто контролироваться в производственных условиях, например, по оттиску рабочей поверхности инструмента. На рис.1 приведен график изменения относительного притупления ленты 14А50П (кривая 1), полученный при шлифовании стали 06Х12НЗД с постоянным усилием прижима  $P_y = 100$  Н путем непосредственного измерения площадок износа одной и той же группы зерен (Nреж-25зерен) на микроскопе УИМ-21.

Как видно из рис.1, относительное притупление ленты стремится в своем пределе к некоторой установившейся величине -  $f_{(\Delta)ув}$  изменение которой от времени обработки становится пренебрежимо мало, т.е.  $f_{(\Delta)} < f_{(\Delta)пр}$ , где  $f_{(\Delta)пр}$  - предельно допустимое установившееся притупление ленты.

Знание величины предельного притупления ленты дает возможность математически выразить зависимость ее относительного притупления от

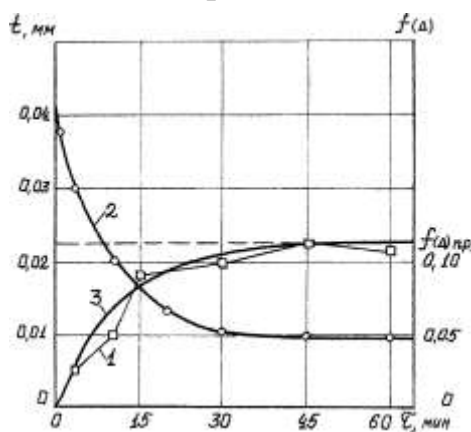


Рисунок 1. Изменение относительного притупления ленты 14А50П (1) и глубины шлифования (2) в процессе обработки при шлифовании стали 06Х12НЗД с роликом твердостью 50 ед. по Шору ( $P'_y = 2,5$  Н/мм;  $v_n = 8$  м/мин): 3 - расчетная зависимость для относительного притупления ленты 14А50П

времени обработки за период стойкости в виде показательной функции [1]

$$f_{\Delta} = f_{\Delta пр} \left( 1 - e^{-a \tau} \right) \quad (1)$$

где  $a$  - показатель степени при основании натуральных логарифмов  $e$ , характеризующий интенсивность износа материала абразивного покрытия ленты;

$\tau$  - время шлифования, мин. На рис. 1 такая зависимость для ленты 14А50П с экспериментально определенными значениями  $f_{(\Delta)пр} = 0,11$  и  $a = -0,1$  имеет вид

$$f_{\Delta} = 0,11 \left( 1 - e^{-0,1 \tau} \right) \quad (2)$$

и представлена кривой 3. [1]

Математическая обработка представленных на рис.1 данных позволила установить, что снижение режущих свойств лент за период, соответствующий их физическому периоду стойкости, происходит по экспоненциальному закону

$$t = t_n - t_k \bar{e}^{-\tau} + t_k \quad (3)$$

где  $t_n$  и  $t_k$  - соответственно начальная и конечная (при  $\tau = T_{\text{ф}}$ ) глубина шлифования, мм.

Одним из перспективных предложений в изысканий условий производительного шлифования является способ шлифования с пульсирующей зоной контакта. Применение рифленых и более твердых роликов может являться средством восстановления в некоторой степени режущей способности изношенных лент. На рис.2 показано, как замена гладкого ролика ( $H_s = 50$  ед.Шор) на рифленый ( $\Pi=2$ ) дает возможность повысить съем металла изношенной лентой 14A25П и довести период ее стойкости до 100 мин; замена ролика в конце обработки на более твердый ( $H_s = 90$  ед. по Шору) позволило увеличить срок службы ленты до 150 мин, т.е в 2,5 раза по сравнению с первоначальным. Это является существенным технологическим приемом по увеличению срока службы лент, для которых средств внешнего воздействия для восстановления режущих свойств абразивного покрытия пока не разработано.

Совокупное влияние  $t$  и  $v_u$  на минутный съем выражается уравнением (4) и определяет немонотонный характер зависимости  $Q_M = f(v_u)$  с максимумом в диапазоне 6-10 м/мин (рис.3, кривые 3-4). Очевидно, что рациональной скоростью с точки зрения производительности обработки при ленточном шлифовании лопастей ГТ является  $v_u = 6-10$  м/мин. При этом выбор поперечной подачи не имеет существенного значения, так как при многопроходном шлифовании глубина шлифования увеличивается пропорционально уменьшению  $S$ . Обычно принимают  $S = 0,2-0,4$  ширины ленты.

Минутный съем  $Q_M$  при шлифовании с постоянным усилием прижима ленты определяется по зависимости [2]

$$Q_M = \frac{v_u B}{T} \int_0^T t_{\tau} d\tau \quad (4)$$

где  $v_u$  - скорость подачи изделия, м/мин;  $B$  - ширина ленты, мм;  $T$  - период стойкости ленты, мин.;  $t$  - глубина шлифования, мм/прох.;  $\tau$  - время шлифования, мин.

Экономически обоснованный период стойкости, обеспечивающий при этом наибольший средний минутный съем, соответствует максимальному значению зависимости

$$Q_{\text{ср}} = \frac{v_u B}{T + T_{\text{см}}} \int_0^T t_n - t_k \bar{e}^{-\tau} + t_k d\tau \quad (5)$$

где  $T_{\text{см}}$  - время смены ленты, мин.

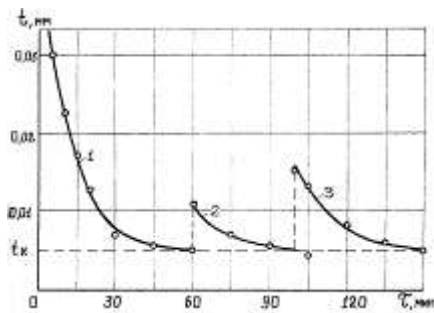


Рис.2. Изменение режущей способности ленты 14A25П в процессе обработки от твердости и степени разреженности рифлений контактного ролика: 1 - ролик твердостью 50 ед. по Шору, П=1; 2 - тот же ролик, П=2; 3 - ролик твердостью 90 ед. по Шору, П=2

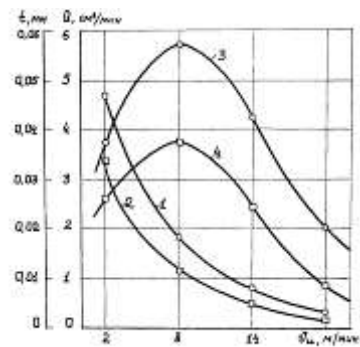


Рис.3 Зависимости глубины резания (1,2) и минутного съема (3,4) от скорости изделия при шлифовании стали 06X12H3Д абразивными лентами 14A50П (1,3) и 14A25П (2,4) с роликом твердостью 50 ед. по Шору (ПК2):  $P'_y = 2,5 \text{ Н/мм}$ ;  $S = 0,2 \text{ В}_л$

Учитывая значительную стоимость абразивных лент и принимая во внимание небольшой наклон кривых на рис.3 после  $T \rightarrow T_{\phi}$ , период стойкости для исследованных лент можно принимать равным 60...70 мин. Некоторая потеря производительности в этом случае (до 20%) компенсируется более экономным расходом абразивных лент.

Проведенные результаты экспериментальных исследований относятся к шлифованию с усилием прижима  $P'_y = 2,5 \text{ Н}$  на 1 мм ширины ленты. Ленточношлифовальные устройства работают как правило с усилием прижима ленты  $P'_y = 1-10 \text{ Н/мм}$ . Зависимость минутного съема (глубины шлифования) от усилия прижима инструмента при абразивной обработке выражается степенной функцией вида

$$Q_M = C_M P_y^m \quad (6)$$

где  $C_M$  и  $m$  - соответственно коэффициент и показатель степени при  $P_y$ , подлежащие экспериментальному определению для каждого конкретного случая шлифования.

#### Список литературы

1. Хватов Б.Н. Анализ механизма ленточного шлифования// Вестник ТГТУ. – 1996.- Том 2 №4. – С.454-461
2. Борисоглебский А.Е. Ленточное шлифование поверхностей крупных деталей// Энергомашиностроение.-1984.- №9.- С.22-24



# ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Яблокова Н.А., магистрант, Кузурман В.А., Задорожный И.В.  
Владимирский государственный университет, Владимир*

В настоящее время, в связи с интенсивным развитием техники, возросли требования к созданию новых композиционных материалов, способных к длительной эксплуатации в жестких условиях - под действием высоких температур, больших и разнообразных механических нагрузок, химически активных сред, излучений и т.д.

В последние годы возрос интерес к высокопористым углеродным материалам на основе пустотелых углеродных микросфер – пеноуглеродов и пенокарбидов, получаемых карбонизацией синтактных пенопластов. Эти материалы отличаются интересной особенностью - наличием открытых пор, образующихся в процессе карбонизации, что обуславливает ценный комплекс свойств: сочетание высокой прочности с низкой теплопроводностью и регулируемой газо- и водопроницаемостью.

Для получения композиционных материалов применяли карботермический способ. В качестве структурообразователя использовали углеродные микросферы, в качестве связующего – фенолоформальдегидную смолу, мелкодисперсные порошки металлов и их оксидов применяли как карбидообразующие добавки.

Введение большого количества твердых добавок (порошков металлов и их оксидов) затруднено технологическими причинами, увеличивается вязкость смолы, а также возникают трудности равномерного распределения вещества по всему объему композиции. Карбидообразующие добавки можно вводить в исходную композицию не только в твердом, но и в жидком виде.

В данной работе использовались жидкие отходы кремнийорганического производства. Данный отход является кубовым остатком перегонки этилсиликатов и представляет собой смесь линейных олигомеров алкоксисиланов  $C_2H_5O-[(OC_2H_5)_2-SiO]_n-H$ .

Применяя кремнийорганические отходы для изготовления пеноматериалов, получали образцы более прочные, чем без добавления модифицирующей добавки. Введение отхода кремнийорганики приводит к созданию прочных ковалентных связей в кристаллической фазе карбида.

Большое количество экспериментальных задач в химии и химической технологии формулируется как задачи экстремальные: определение оптимальных условий процесса, оптимального состава композиции и т.д. Планирование эксперимента позволяет варьировать одновременно несколько факторов и получать количественные оценки эффектов взаимодействия. Применение методов планирования значительно повышает эффективность эксперимента. Поэтому в данной работе для определения оптимальных параметров

технологического процесса с использованием кремнийорганических отходов применяли метод планирования эксперимента по композиционному плану Бокса-Вильсона.

Область поиска экстремума ограничена следующими параметрами: температура отвержения изделий 110-150°C ( $X_1$ ), время отверждения изделий при заданной температуре 60-120 минут ( $X_2$ ), количество кремнийорганического отхода в процентах от массы композиции 0-20% ( $X_3$ ). Область, близкую к экстремуму, называют стационарной областью. Для адекватного описания математической модели были использованы нелинейные полиномы.

Для описания поверхности отклика полиномами второго порядка независимые факторы в плане должны принимать не менее трех разных значений.

В результате расчетов по матрице с преобразованными столбцами для квадратичных эффектов получили уравнение вида

$$Y' = b(1) + b(2) \cdot x_1 + b(3) \cdot x_2 + b(4) \cdot x_3 + b(5) \cdot x_1 \cdot x_2 + b(6) \cdot x_1 \cdot x_3 + b(7) \cdot x_2 \cdot x_3 + b(8) \cdot (x_1 - \bar{x}_1)^2 + b(9) \cdot (x_2 - \bar{x}_2)^2 + b(10) \cdot (x_3 - \bar{x}_3)^2$$

где  $b(1) - b(10)$  – коэффициенты уравнения регрессии.

При условии соответствующем  $Y'_{max} = 100\%$ , решением данного уравнения являются оптимальные параметры проведения технологического процесса – температура и время отверждения, количество кремнийорганической составляющей.

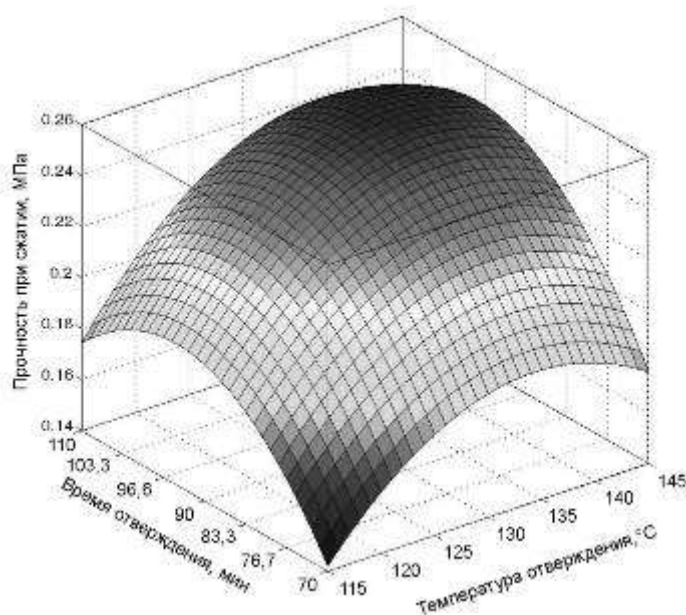


Рисунок 1. Поверхность отклика прочности при сжатии в зависимости от температуры и времени отверждения изделий при введении в композицию 10% масс. кремнийорганических отходов.

Поверхность отклика, изображенная на рис.1, показывает зависимость прочности при сжатии композиционного пеноматериала от температуры и времени отверждения при заданном количестве вводимой добавки кремнийорганики в исходную композицию. Наибольшее значение прочности при

сжатии достигается при температуре 135°C, времени отверждения 97 минут и количестве кремнийорганической добавки 10% масс.

Проекции линий равных значений прочности при сжатии полученных материалов (рис.2) позволяют более точно определить оптимальную температуру и время отверждения, при заданном количестве кремнийорганической добавки (% масс.).

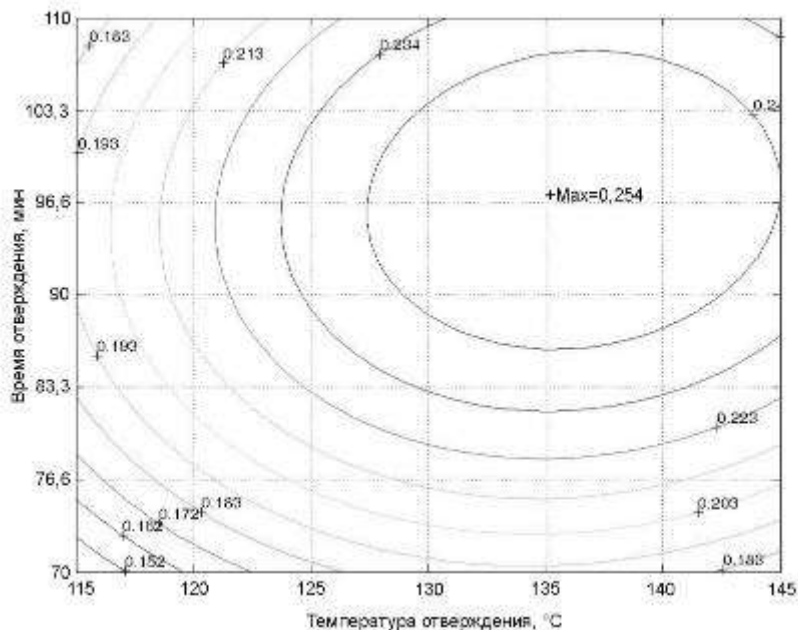


Рисунок 2. Проекция линий равных значения прочности при сжатии в зависимости от температуры и времени отверждения изделий при введении в композицию 10% масс. кремнийорганических отходов

В полученных оптимальных условиях были поставлены контрольные опыты, которые подтвердили адекватность предложенной математической модели.

Использование отхода кремнийорганического производства в качестве модифицирующей добавки при производстве композиционных пеноматериалов приводит к улучшению физико-механических свойств. Это позволит обеспечить рациональное использование природных сырьевых материалов, снизить затраты топливно-энергетических ресурсов и утилизировать жидкие отходы кремнийорганического производства.

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО СОСТАВЛЕНИЮ БИЗНЕС-ПЛАНА С ЦЕЛЬЮ ЭКОНОМИЧЕСКОГО ОБОСНОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ**

***В.В.Жариков***

***к.т.н., д.э.н., профессор кафедры «Менеджмент»,  
директор Бизнес Инкубатора ФГБОУ ВПО «ТГТУ» «ИННОВАТИКА»,  
член Совета молодых ученых и специалистов Тамбовской области  
ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»***

Цель разрабатываемых методических рекомендаций заключается в оказании методической поддержки элементам инновационной инфраструктуры государственных и коммерческих организаций при составлении бизнес-планов (для инвестиционных проектов, для получения кредитных и бюджетных средств, а так же для разработки плана самофинансирования) научно-исследовательских проектов с использованием охраняемых результатов интеллектуальной деятельности с целью их последующей коммерциализации в различных сферах человеческой деятельности.

Общие положения базируются на следующем:

1. Методические рекомендации разработаны в соответствии с законодательством Российской Федерации, определяют порядок и документальное оформление подготовки государственными научными и образовательными учреждениями бизнес-планов внедрения результатов интеллектуальной деятельности на новом инновационном предприятии.

2. Методические рекомендации разработаны Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования "Тамбовский государственный технический университет" в рамках выполнения Государственного контракта от 14.06.2011 г. № 16.647.11.3004 по теме: "Формирование организационно-методического обеспечения коммерциализации государственными научными и образовательными учреждениями результатов интеллектуальной деятельности в сфере nanoиндустрии в виде нематериальных активов новых инновационных предприятий".

3. Под подготовкой бизнес-плана понимается разработка программы осуществления бизнес-операций, действий государственных научных и образовательных учреждений по внедрению РИД на новом инновационном предприятии. Бизнес-план содержит сведения о фирме, товаре, его производстве, рынках сбыта, маркетинге, организации бизнес-операций и их эффективности.

4. Методические рекомендации предназначены для использования организациями ННС, государственными научными и образовательными учреждениями, которые на своей базе создают инновационные предприятия в це-

лях коммерциализации принадлежащих им прав на результаты интеллектуальной деятельности.

5. Данные методические рекомендации по составлению бизнес-плана учитывают требования и рекомендации инвестиционных фондов, инвестиционных компаний, малого и среднего бизнеса в РФ, а также сложившейся практике в российской банковской сфере.

Был разработан алгоритм написания бизнес-плана с четко заданными разделами и подразделами.

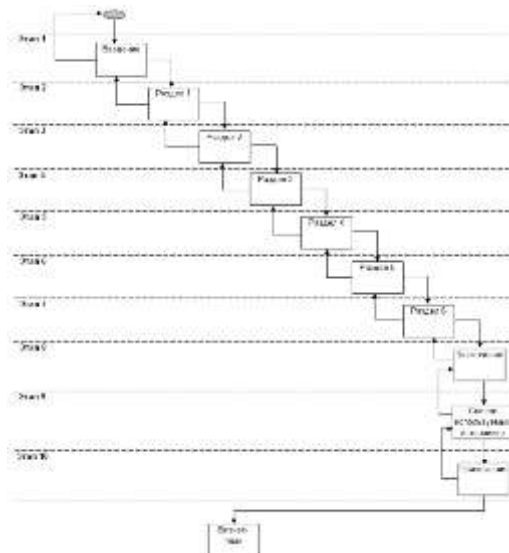


Рисунок 1. Блок-схема последовательности действий составления бизнес-плана с учетом содержания методических рекомендаций

**Во введении** раскрыть актуальность, цели и задачи проекта.

**Раздел 1 Общие сведения о заявителе проекта:**

- наименование и суть проекта;
- полное и краткое наименование организации выполняющей проект
- контактная информация об организации;
- руководитель проекта (автобиография);
- ученая степень, звание, научные труды руководителя проекта;
- контактная информация о руководителе проекта (адрес, телефон, факс, эл. почта);
- основные участники проекта и их контактная информация;
- реферат бизнес-плана проекта;
- ключевые слова и фразы по проекту;
- научно-технический задел по проекту;
- научный вклад и вклад в образовательный процесс данного проекта;
- наименование и суть проекта;
- полное и краткое наименование организации выполняющей проект.

Основные виды деятельности данной организации.

**Раздел 2 Общая информация по проекту и степень его коммерциализации:**

- описание товарной научно-технической продукции, создаваемой в рамках проекта;

- области применения;
- перспективы совершенствования продукции;
- международные связи;

### **Раздел 3 Оценка рынков сбыта. Конкуренция на рынке. Стратегия маркетинга:**

- форма реализации научно-технического проекта;
- анализ рынка научно-технического проекта;
- стратегия реализации научно-технического проекта;
- организация рекламы и политики сбыта;
- сервис и гарантии;
- сегментация рынка сбыта (выбор коммерческого продукта);
- создание информационного ресурса проекта [3].

### **Раздел 4 Организационный план производства научно-технического проекта:**

- состояние работ по проекту;
- организация производства научно-технического проекта;
- выбор организационной структуры управления и формы хозяйствования малого инновационного предприятия;
- составление штатного расписания малого инновационного предприятия;
- составление жизненного цикла проекта и оценка эффективности жизненного цикла по авторской методике В.В.Жарикова; [4]
- планирование реализации проекта (построение графика Ганта). Формирование системы менеджмента качества;
- SWOT – анализ проекта.

### **Раздел 5 Правовая охрана: [1]**

- патентно-правовая охрана научно-технического проекта;
- ноу-хау (условия сохранения конфиденциальности);
- сертификация научно-технических разработок по проекту.

### **Раздел 6 Экономический план проекта:**

- финансовый план проекта;
- инвестиционный план дальнейшего развития проекта;
- самофинансирование направлений деятельности малого инновационного предприятия;
- налоговое окружение;
- классификация рисков и их учет в инновационной деятельности малых инновационных предприятий;
- расчет основных технико-экономических показателей проекта [2].

**В заключении** подвести итоги работы.

**В списке используемых источников** привести литературные и Интернет источники на основе которых составлялся бизнес-план [2].

**В приложении** размещается материал, который не вошел в основные разделы работы [2].

#### Список литературы

1. Гражданский кодекс Российской Федерации.

2. «Методические рекомендации, необходимые для государственного учета результатов научно–исследовательских, опытно–конструкторских и технологических работ гражданского назначения, выполняемых за счет средств федерального бюджета» (утверждены приказом Минобрнауки России от 22 марта 2006 г. № 63).

3. Рабочая тетрадь инновационного проекта. Редакционная коллегия: А.И.Алабичев, Н.Е.Астафьева, И.В.Буторин, В.Е.Дидрих, Е.В.Карева, Ф.В.Козодаев, О.И.Лаптева, М.П.Пойманова, О.А.Трубачев, Г.А.Шешерина, Е.А.Юрина, - Тамбов: ТОГОАУ ДПО «Институт повышения квалификации работников образования», 2010. - 45 с.

4. В.В.Жариков, А.М.Климов, М.А.Истомин, М.С.Теплякова, Д.О.Кузнецов, И.Л.Дулемба, В.А.Гришина Универсальная экономико-математическая модель оценки эффекта жизненного цикла (товара, продукта, изделия, технологии и инновации) // Свидетельство на интеллектуальный продукт, ФГУП Всероссийский научно-технический информационный центр, № 72200800031, 17 июля 2008г.

## **ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМ КАЧЕСТВА В СФЕРЕ СТРОИТЕЛЬСТВА**

*Виноградова О.А., аспирант 2-го курса, кафедры «Менеджмент»  
Научный руководитель: к.т.н., д.э.н., профессор кафедры «Менеджмент»  
Жариков В.В.  
ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»,  
г. Тамбов, [vinogradova20.842@mail.ru](mailto:vinogradova20.842@mail.ru)*

Переход к рыночной экономике требует от строительной организации повышения эффективности производства, конкурентоспособности продукции и услуг на основе внедрения научно-технического прогресса, эффективных форм хозяйствования и управления производством, преодоления бесхозяйственности, активизации предпринимательства и инициативы.

В современных условиях главная составляющая конкурентоспособности любой организации - способность обеспечить постоянно возрастающие требования рынка и конкретных заказчиков [1, с.4].

Качество является эффективным средством удовлетворения требований потребителей и снижения издержек производства. Поэтому в повышении уровня качества продукции заинтересованы не только потребители, но и строительные организации [2, с. 98].

Строительство представляет собой отдельную самостоятельную отрасль экономики страны, которая предназначена для ввода в действие новых, а также реконструкции, расширения, ремонта и технического перевооружения действующих объектов производственного и непроизводственного на-

значения. Определяющая роль строительной отрасли заключается в создании условий для динамичного развития экономики страны [3, с. 20].

Качество строительной продукции формируется под воздействием следующих основополагающих факторов:

- восприимчивость строительных предприятий к использованию последних достижений научно-технического прогресса;
- тщательное изучение требований внутреннего и международного рынка, потребностей различных категорий потребителей;
- творческий потенциал рабочих и руководителей через обучение, систематическое повышение квалификации, применение стимулов материального и морального характера [2, с. 98].

Продукцией отрасли строительства являются законченные строительством и сданные в эксплуатацию заводы и фабрики, железные и автомобильные дороги, электростанции, ирригационные и судоходные каналы, порты, жилые дома и другие объекты, образующие основные фонды хозяйственного комплекса страны [3, с. 23].

Под качеством законченного строительством объектов понимается совокупность свойств, характеризующих их пригодность удовлетворять определенные потребности в соответствии с назначением продукции в конкретных условиях эксплуатации. Одновременно объект должен отвечать современным требованиям его возведения и эксплуатации.

Качество строительства – комплексная проблема, включающая в себя соблюдение требований технических регламентов всеми участниками строительного процесса: проектировщиками, заказчиками и подрядчиками, что является залогом долговечности и эксплуатационной надежности возведенных зданий и сооружений, их экологической чистоты, безопасности для людей и, в конечном счете, экономичности при эксплуатации.

Проблема качества общестроительных работ многогранна, и для ее решения необходимо последовательное выполнение следующих мероприятий:

- повышение роли и ответственности проектировщиков в обеспечении высокого технического контроля качества проектов;
- создание службы управления качеством и перестройка службы технического контроля качества продукции на предприятиях стройиндустрии;
- обеспечение и выполнение строительно-монтажных работ, полностью отвечающих требованиям технических регламентов и проектной документации;
- подготовка специалистов по вопросам управления качеством строительной продукции.

Чтобы возводить или реконструировать здания и сооружения с высоким качеством, необходимо знать технические условия и требования технических регламентов к качеству строительно-монтажных работ.

Для обеспечения требуемого качества усилия должны быть сосредоточены не на борьбе с выявленными дефектами и несоответствиями, а на предупреждении их появления, на управлении процессами производства [2, с. 98-99].



На протяжении долгого времени специалисты разных стран констатируют наличие в строительной отрасли многочисленных проблем, ставших, по общему признанию, хроническими. К числу таких проблем, как правило, относят:

- систематическое превышение установленных сроков строительства и затрат на него;
- низкую производительность;
- невысокое качество строительной продукции;
- простои;
- низкий уровень квалификации многих работников;
- плохие условия труда;
- неполное соблюдение требований промышленной безопасности, охраны труда, окружающей среды и др.

Отмечается, что одна из основных причин возникновения этих негативных явлений - серьезное отставание строительства от многих промышленных отраслей в части освоения передовых методов управления, в частности методов менеджмента качества. Факторов такого отставания много, они носят как объективный, так и субъективный характер [4, с. 2].

Качество строительства является важнейшим фактором, влияющим на надежность и безопасность зданий и сооружений. Включая в себя функциональный, технологический и конструктивный аспекты, качество строительства формируется на всех стадиях жизненного цикла объектов капитального строительства и теоретически обеспечивается выполнением требований технических регламентов, норм и правил. А также нормативной и проектной документации, соблюдением технологической последовательности работ и контролем за их выполнением [5, с. 4].

#### Список литературы

1. Заруева Л.В., Дереповская Н.С., Евдокименко А.С. Управление качеством продукции в строительстве. Учебное пособие. Новосибирск: НГАСУ, 2003.-124 с.
2. Челнокова В.М., Балберова Н.В. Управление качеством. Учебное пособие. СПб.: СПбГАСУ, 2010. - 135 с.
3. Экономика строительства. Под общей редакцией И.С. Степанова. Учебник. М.: Юрайт-Издат, 2007. – 620 с.
4. Черных Е.А. Применение принципа потока в бережливом строительстве. «Менеджмент качества», № 2, 2010. – 20 с.
5. Кардашев И.П. Качество инженерных изысканий проектирования и строительства как базовые компоненты системной безопасности объектов капитального строительства. «Технический заказчик», 2010. - 6 с.

# НЕОБХОДИМОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИННОВАЦИОННОГО МЕНЕДЖМЕНТА ДЛЯ ПРИВЛЕЧЕНИЯ ИНОСТРАННЫХ ИНВЕСТИЦИЙ

*Коробова О.В.*

*Тамбовский государственный технический университет, г.Тамбов*

В Российской Федерации иностранные инвестиции играют важную роль. Для проведения структурных реформ, экономического развития, ускорения технического прогресса, обновления и модернизации производственного аппарата, использования передовых методов организации производств, обеспечения занятости и подготовки кадров требуются огромные финансовые средства.

Предположительно прямые иностранные инвестиции в России должны составлять не менее 30-40 млрд. долл. США в год. Для замены и модернизации активной части производственных фондов требуется 15-18 млрд. долл. в год. С этой целью примерно десятую часть международных прямых инвестиций необходимо перераспределять в пользу нашего государства.

Однако того объема поступления иностранных инвестиций, которое происходит в настоящее время, недостаточно. Инвесторы воздерживаются от массивных капиталовложений в экономику России [4]. Так, в 2010 году в наше государство поступило 114746 млн.долл.США [2]. Такая величина превосходит данные по прошлым периодам, но не за счет прямых иностранных инвестиций, а за счет роста краткосрочных кредитов.

Это связано с сохранением неблагоприятного инвестиционного климата, с недостатками в законодательной базе и прочими факторами. Затрудняют привлечение иностранного капитала обширность территории и недостаточная развитость коммуникационной структуры, наличие устаревшего производственного аппарата, слабость сельского хозяйства и ряда других отраслей экономики [1].

Наиболее привлекательными для иностранных инвесторов были и остаются отрасли, связанные с эксплуатацией природных ресурсов (металлургия, нефтегазовая отрасль, лесная промышленность и частично нефтегазовая отрасль). Определяющее место занимает топливно-энергетический комплекс. Большой интерес проявляют иностранные инвесторы к лесной отрасли. Она не требует больших затрат при реализации проектов. Особое место занимают пищевая промышленность и автомобилестроение, торговля. Эти сферы гарантируют получение прибыли и не требуют крупных капиталовложений. В 2010 году на первое место по капиталовложениям вышла финансовая деятельность (33,04% от всего удельного веса иностранных инвестиций), на второе место – добыча полезных ископаемых (12,08%), на третьем месте - оптовая и розничная торговля (11,62%), на четвертом – обрабатывающее производство в части нефтепродуктов (11,55%). Те сферы, которые наиболее всего

нуждаются в финансовых поступлениях – например, сельское хозяйство – получили менее 1% средств [2].

Среди регионов по иностранным вложениям лидирующее место занимают Москва и Московская область, Санкт-Петербург, Сахалинская область [3].

Государство должно формировать инвестиционный менеджмент в части привлечения иностранных капиталовложений таким образом, чтобы способствовать развитию низкорентабельных отраслей экономики и развитию депрессивных регионов.

Основными формами привлечения иностранных инвестиций являются: создание коммерческих организаций с иностранными инвестициями (предусматривается как долевое участие иностранного капитала, так и полное владение предприятием), участие в приватизации, приобретение прав пользования землей и иными природными ресурсами, приобретение имущества, покупка ценных бумаг иностранными инвесторами на фондовом рынке, получение кредитов и займов у зарубежных партнеров. Создание свободных экономических зон – важнейший фактор привлечения иностранных инвестиций во всем мире на протяжении уже многих лет.

Можно сказать, что для России создание свободных (особых) экономических зон в том виде, в каком оно есть сейчас (начиная с принятия законодательства 2005 года) – новый подход в инвестиционном менеджменте, касающемся привлечения иностранных инвестиций. Задача правительства – создать благоприятный инвестиционный климат, чтобы привлечь и иностранных и российских инвесторов.

Особые экономические зоны создаются в целях диверсификации экономики, развития обрабатывающих, высокотехнологичных отраслей, создания новых рабочих мест путем увеличения объема производства товаров и услуг, новых видов продукции, расширения транспортной инфраструктуры, улучшения здоровья и качества жизни населения за счет расширения доступности туристских и санаторно-курортных услуг, сохранения окружающей природной среды и культурных ценностей, развития регионов, увеличения объема экспорта, активизации внешнеторговой деятельности.

Функционирование особых экономических зон должно способствовать развитию новых производств, технопарков и наукоградов. Сейчас в России действуют 24 зоны: 4 – технико-внедренческие, 4 – промышленно-производственные, 13 – туристско-рекреационных, 3 – портовые. Общий объем заявленных инвестиций составляет 300 млрд.руб. С 2006 по 2011 год в особые экономические зоны пришли 263 инвестора из 19 стран [1]. Но зоны созданы недавно, и сложно дать оценку их деятельности с прогнозом на будущее.

Конечно, распространить деятельность свободных экономических зон на территорию всего государства или большей его части скорее всего нельзя. Об этом свидетельствует опыт создания свободных экономических зон в России в прошлом. Но, отметим, что успешное функционирование зоны охватывает ту территорию, которую она занимает. Это значит, что многие из

тех регионов, которые остро нуждаются в средствах, не смогут воспользоваться преимуществами существования зон.

Правительство предложило региональным властям создавать особые экономические зоны без использования средств федерального бюджета, с использованием федеральных льгот и преференций. Но одних только средств субъектов Федерации и частных инвесторов может не хватить для создания и поддержания деятельности зоны.

Мировой опыт создания и функционирования свободных экономических зон разработал разные их формы. На наш взгляд, в России можно было бы использовать международный опыт по формированию свободных зон более широко. Например, деятельность функциональных зон позволила бы поддержать определенные виды предпринимательской деятельности в отсталых регионах.

Некоторые специалисты предлагают моделировать отдельные российские зоны так, чтобы перенести необходимые финансовые нагрузки преимущественно на зарубежных партнеров (импортно-инвестиционные зоны) и максимально освободить отечественные бюджетные структуры от прямых и косвенных расходов на эти цели. Другие, напротив, считают, что при наличии прочих благоприятных условий решение вопроса о практическом создании зон в том или ином регионе обусловлено возможностью осуществления капитальных затрат на обустройство и инфраструктурное обеспечение территории зоны. Подобная позиция совпадает с мнением экспертов ООН о том, что капитальные затраты и расходы на обеспечение функционирования зоны должна нести страна-организатор, а не иностранные инвесторы. Более того, значительная часть инвестиций должна быть осуществлена еще до того, как в зоне появятся первые инвесторы, а качество и масштабы этих начальных инвестиций являются ключевыми факторами в определении инвестиционных решений иностранных фирм.

Таким образом, представляется использование инновационных подходов при привлечении иностранных инвестиций, в частности, если речь идет о создании и функционировании особых экономических зон.

#### Список литературы

1. Авдокушин Е.Ф. Международные экономические отношения: Учеб.пособие. – М., 1999
2. Гусев К.Н. Иностранные инвестиции как фактор развития инноваций в России // Банковское дело, 2011, №4, С. 23-28
3. Ильин А., Выскребенцева И. Иностранные инвестиции в России // Инвестиции в России, 2009, №2, С.30-31
4. Ключенко С.А., Аюбджанян А.А. Анализ структуры и динамики иностранных инвестиций как фактора экономического развития Российской Федерации // Финансы и кредит, 2009, №6 (342), С.61-65

# АНАЛИЗ ИНВЕСТИЦИОННОЙ СРЕДЫ, КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ИНВЕСТИЦИОННОГО МЕНЕДЖМЕНТА

*Овчаренко С.Б. аспирант*

*Тамбовский Государственный Технический Университет, г. Тамбов, овчаренко-s@mail.ru*

Процесс инвестирования играет важную роль в экономике любой страны. Инвестирование в значительной степени способствует подъёму экономики государства и составляет существенный элемент базы, на которой основывается экономическое развитие общества. Поэтому проблема, связанная с эффективным осуществлением инвестирования заслуживает серьезного внимания.

Российская Федерация испытывает очень серьёзный недостаток в инвестициях. Многим предприятиям не хватает своих средств для реализации всех поставленных целей: модернизация производства, увеличения его номенклатуры и расширения предприятия. Поступление определённого количества инвестиций зависит от привлекательности инвестиционного климата в стране или конкретно взятом регионе.

Инвестиционный климат (инвестиционная среда) представляет собой экономические, политические, финансовые условия, оказывающие влияние на приток внутренних и внешних инвестиций в экономику страны. [4]

В свою очередь благоприятное состояние инвестиционного климата напрямую зависит от инвестиционного менеджмента.

Инвестиционный менеджмент — процесс управления всеми аспектами инвестиционной деятельности. [3]

В национальной экономике выделяется три уровня иерархии инвестиционного менеджмента: макроуровень (уровень страны в целом), мезоуровень (уровень отдельных регионов) и микроуровень (уровень отдельной корпорации, фирмы, предприятия).

Главная задача инвестиционного менеджмента - разработка методов адекватной экономической оценки инвестиций на всех перечисленных уровнях иерархии инвестиционного менеджмента.

Основными задачами инвестиционного менеджмента на макроуровне являются:

- формирование и осуществление государственной инвестиционной политики;
- формирование нормативно-законодательного поля инвестиционных процессов в российской экономике;
- формирование инвестиционного климата российского государства;
- определение состава участников инвестиционного рынка России и правил его функционирования;

- определение приоритетов государственной инвестиционной политики.

Мезоуровень национальной экономики или уровень отдельного региона - субъекта федерации - должен рассматриваться, с одной стороны, как самостоятельный, с точки зрения инвестиционного менеджмента, аспект управления инвестициями, с другой, - как связующее звено между макро- и микроуровнем, поскольку именно в регионах реализуется государственная инвестиционная политика, развитая и дополненная региональной политикой.

Третьим уровнем иерархии инвестиционного менеджмента в российской экономике является микроуровень - уровень отдельного предприятия, корпорации, фирмы. Подъем российской экономики неразрывно связан с активизацией инвестиционных процессов на микроуровне, поскольку именно здесь основное предназначение инвестиций - поднятие и развития производства, увеличение его мощностей.

Проблема принятия решения об инвестициях на микроуровне состоит в оценке плана предполагаемого развития событий с точки зрения того, насколько содержание плана и вероятные последствия его осуществления соответствуют ожидаемому результату. Для реализации данной проблемы разрабатываются и осуществляются инвестиционные проекты. [6]

Составной частью инвестиционного менеджмента является анализ инвестиционного климата. Необходимо проводить анализ инвестиционной среды. Он должен включать:

1. Общеэкономический анализ инвестиционной среды. В ходе него обычно рассматриваются:

- темпы экономического роста;
- уровень социально-политической стабильности;
- уровень правовой стабильности;
- уровень инфляции;
- стабильность национальной валюты;
- уровень процентной ставки за кредит;
- размеры и динамика государственных расходов и инвестиций;
- развитость рыночной инфраструктуры.

2. Отраслевой анализ инвестиционной среды. Отрасль, в которой предполагается осуществить инвестиционный проект, должна быть рассмотрена со следующих позиций:

- темпы и перспективы роста отрасли;
- состояние рынков сбыта;
- уровень конкуренции;
- наличие специальных налоговых режимов и иных элементов государственного регулирования.

3. Микроэкономический (локальный) анализ инвестиционной среды. Он рассматривает все существенные стороны деятельности предприятия, которая является перспективным объектом инвестиций. Анализ можно представить в виде либо бизнес-плана, либо технико-экономического обоснования. [7]

Для более подробного изучения необходимо рассмотреть региональный инвестиционный климат. Он отражает степень благоприятности ситуации, складывающейся в регионе в отношении инвестиционных процессов. Его уровень определяется посредством расчёта обобщённых оценок территорий, служащих базой для принятия соответствующих инвестиционных решений российскими и отечественными инвесторами. Обобщённая оценка инвестиционных процессов региона должна включать анализ накопленного на его территории экономического потенциала, а также оценку уровня его использования в разрезе отдельных субъектов потенциала (предприятий) и в разрезе профильных для конкретного региона направлений его использования. Для такого анализа целесообразно отбирать наиболее потенциалоёмкие предприятия региона, определяющие в основном его профиль и формирующие статус региона в составе РФ. Обобщённая оценка уровня инвестиционного климата отражает состояние дел по отдельным составляющим, характеризующим развитие региональной общественной системы, каждая из которых оценивается с учётом соответствующего набора показателей (факторов риска). К ним прежде всего относятся: человеческий потенциал региона, уровень материального благосостояния населения региона, материально-технический потенциал, информационный потенциалы, уровень управления народным хозяйством, состояние законодательства (в том числе инвестиционного). [5]

Опираясь на существующие методы исследования деятельности предприятия, анализ инвестиционной среды необходимо улучшать, в частности, более конкретно подходить к исследованию не только крупных предприятий, но и небольших организаций.

#### Список литературы

1. Бланк И.А. «Управления инвестициями предприятия» – К.: Ника-Центр, Эльга, 2003 – 480 с.
2. Вачугов Д.Д., Березина Т.Е., Кислякова Н.А. «Основы менеджмента» – М.: Высшая школа, 2005 – 376 с.
3. Гончаренко Л.П., Олейников Е.А, Березин В.В. «Инвестиционный менеджмент; учебное пособие» – М.: КНОРУС, 2005 – 296 с.
4. Чиненова М.В. «Инвестиции» – М., 2007. – 248 с.
5. Библиотека менеджмента <http://www.managment.aaanet.ru/invest/1.php>
6. Библиотека менеджмента <http://www.managment.aaanet.ru/invest/4.php>
7. «Питер-Консалт» <http://www.piter-consult.ru/home/Articles/business-planning-articles/business-plan-main-directions.html>

# ОРГАНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО АУДИТА ПРОИЗВОДСТВА РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ НАНОМОДИФИКАТОРА

*Перепечин А.В. (магистрант), Попов А.И.*  
ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»,  
[olimp@olimp.tstu.ru](mailto:olimp@olimp.tstu.ru)

Одной из актуальных проблем для предприятий, нуждающихся в трансфере высоких технологий, является их недостаточная информированность в вопросах приобретаемой и внедряемой технологии. С учетом того, что коммерциализация технологий — длительный и дорогостоящий процесс, то необходимо оценить реальность и выгодность продажи новой разработки, возможность её успешного превращения в востребованный на рынке продукт. Проводимый для этого технологический аудит предполагает объективную оценку потребности субъектов рыночных отношений в новшествах, их инновационного потенциала. В эпоху формирования шестого технологического уклада, основу которого составляют достижения в области нанотехнологии, необходимы компетентные посредники, ориентированные как на выявление потребностей, которые могут быть удовлетворены на основе внедрения инновационных технологий в реальном секторе производства, так и на сбор информации о спросе и предложении на услуги трансфера технологий, на установление надлежащих контактов. Роль таких посредников могут выполнять специальные организованные коллективы научно-исследовательских центров и университетов, занимающихся разработками в области nanoиндустрии. В них целесообразно привлекать обучающихся на выпускных курсах студентов, как технических специальностей, выполняющих учебные исследовательские работы по данному направлению, так и экономических, сфера интересов которых связана с управлением инновационным процессом. Такие коллективы в результате проводимого технологического аудита при выявлении сильных сторон работы организации – заказчика смогут не только решить задачу коммерциализации результатов научной деятельности университета, но и решить образовательную задачу и сформировать у себя необходимые компетенции в соответствии с ФГОС ВПО, а также приобрести востребованные знания и навыки других направлений подготовки.

Решению сложной задачи трансфера инноваций в nanoиндустрии посвящен и комплексный проект по производству различных форм наномодификаторов для предприятий стройматериалов, в котором принимают участие как профессорско-преподавательский состав вуза, так и представители студенческого коллектива. В ФГБОУ ВПО «ТГТУ» совместно с ООО «Нанотехцентр» разработана технология модифицирования бетонов нанодобавками, позволяющая существенно повысить качество продукции за счет улучшения её прочностных характеристик. Перспективы использования углеродных наноструктурированных материалов (УНМ) в строительных



технологиях определяются совокупностью их свойств, позволяющих рассматривать данный материал как в качестве высокоэффективного фибрилянта, так и вещества, активно воздействующего на динамику структурообразования композитных строительных материалов [1]. УНМ "Таунит" позиционируется как наиболее вероятная наноуглеродная структура, применимая для этих целей. Учёным удалось получить положительные результаты – повышение прочности, теплопроводности, морозоустойчивости, уменьшение предела перколяции в пеноматериалах и другие полезные эффекты, свидетельствующие, что УНМ, даже при внесении в матрицу в малых количествах (0,01...0,001 %), существенным образом влияют на качественные показатели строительных композитов. Были проведены исследования по наномодифицированию различных строительных материалов с помощью УНМ "Таунит"[2]. При этом оценивались показатели прочности (на изгиб и сжатие), коэффициенты теплопроводности и водопоглощения, а также структурные изменения в материале, визуально наблюдаемые на микрофотографиях. Проведенные исследования показали позитивный эффект воздействия УНМ на модифицированные им объекты.

В настоящее время основной задачей является переход от стадии научных исследований к промышленному производству. На базе ООО «Нанотехцентр» осуществляется создание крупномасштабного производства наномодификаторов для бетонов. Создание промышленного производства наномодификаторов для бетонов на территории РФ позволит, во-первых, обеспечить заинтересованных производителей доступным сырьем отечественного производства с характеристиками не уступающими мировым аналогам, во-вторых, создать промышленную базу для дальнейшего расширения производства современных строительных материалов с применением углеродных нанотрубок. Будет выпускаться продукция, качество и уникальность которой по ряду показателей превосходит зарубежные аналоги в промышленных объемах.

В рамках технологического аудита было осуществлено описание промышленных и лабораторных технологий производства различных форм наномодификаторов и анализ их технического уровня и перспектив развития. Проведенные маркетинговые исследования позволили оценить емкость потенциального рынка технологии, выявить покупателей и возможных конкурентов. На сегодняшний день предлагаемая технология уникальна, т.к. предполагает именно промышленные масштабы применения. Был выполнен анализ коммерческого потенциала технологии, определен необходимый объем инвестирования (7,2 млн. рублей). Разработанная коллективом модель коммерциализации производства наномодификатора в виде малого предприятия и соответствующая организационная структура может быть адаптирована под другие сегменты рынка производства нанопродуктов.

В процессе проведения технологического аудита коллективом студентов и преподавателей была собрана информация по ООО «Нанотехцентр» и ОАО «Завод «Комсомолец» им. Н.С. Артемова», которая легла в основу бизнес-плана по созданию производства наномодификаторов. Были выполнены работы по сбору, анализу и ранжированию текущих про-

блем данных предприятий, предложены оптимальные методы их решения, были инициированы работы по устранению части проблем, препятствующих реализации инновационного проекта. На основании проведенных исследований были предложены схема оптимизации технологий работы подразделений (в частности, технологии получения товарной формы наномодификатора методом прессования в виде растворимой таблетки, технологии реализации маркетинговой стратегии и формирования потребительских предпочтений), а также предложена система подготовки вновь принимаемого персонала к реализации данных технологий.

Особое внимание уделено организации более эффективного взаимодействия между научными подразделениями ФГБОУ ВПО «ТГТУ», ООО «Нанотехцентр» и производством ОАО «Завод «Комсомолец» им. Н.С. Артемова» с целью создания более производительного оборудования получения углеродных наноструктурированных материалов.

Результатом проделанной работы стали концепция бизнеса и бизнес-план, который получил поддержку Администрации Тамбовской области.

Организация качественного технологического аудита производства различных форм наномодификатора позволила получить дополнительное финансирование научных исследований; осуществить технологический трансфер в реальный сектор экономики через организацию совместных исследований, создание совместных предприятий, коммерческого использования оборудования и консультационной деятельности. Для университета наибольшую значимость имеют результаты в виде повышения качества образования - повышение квалификации работников предприятий и высокий уровень сформированности компетенций у выпускников вуза.

#### Список литературы

1. Мищенко, С.В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. – М. : Машиностроение, 2008. – 320 с.
2. Ткачев, А.Г. Модифицирование строительных композитов углеродными наноматериалами / А.Г. Ткачев, З.А. Михалева, М.Н. Ладохина, Е.А. Жутова // Альтернативная энергетика и экология. – 2007, № 9, С. 56-59

# СТАНДАРТЫ КАЧЕСТВА ЖИЗНИ НАСЕЛЕНИЯ

*Жарикова М.В., доцент*

*Тамбовский государственный технический университет*

Стандартизация качества жизни населения является важнейшим направлением повышения уровня жизни. Особенно это актуально для России, так как в первом квартале 2011 года число россиян, чьи доходы ниже величины прожиточного минимума, увеличилось с 20,6 в первом квартале 2010 года до 22,9 миллиона человек, что составляет 17% населения. При этом рост числа бедных занижен, так как характеризуется ростом величины прожиточного минимума с 5518 рублей в первом квартале 2010 года до 6473 рублей в первом квартале 2011 года. Стандарты в обеспечении качества жизни населения страны рассматриваются нами как устоявшиеся и оформленные на государственном уровне нормы удовлетворения физиологических и духовных потребностей населения. При этом нами не рассматривается удовлетворение в среднем, а стандарты должны содержать пределы «минимум – максимум». Например, минимальная заработная плата, но она должна обеспечивать прожиточный минимум с условием роста цен.

Примером качества жизни и стандартом могут служить страны, занимающие в настоящий период первые места по качеству жизни (Норвегия, Швеция, Швейцария и др.). Например, в Швеции предприниматель платит налог с прибыли по ставке 78 процентов, в Японии – 60 процентов. Все эти отчисления затем участвуют в общественном перераспределении через бюджет страны. Остающейся доли прибыли достаточно для поддержания и развития производства. По всей видимости, имея прибыль в 300 и выше процентов, сегодня строительные организации в России озабочены ее сокрытием. Сокращение нормы прибыли и изъятие сверхприбыли в пользу государства позволит снизить стоимость строительства в 2 – 2,5 раза и обеспечить выполнение программы «доступное жилье», позволив более полное и качественное удовлетворять физиологическую потребность в жилье. Особенно это актуально для молодых семей. Государством должен быть установлен *стандарт на стоимость одного квадратного метра жилья в зависимости от зоны расположения.*

При этом со стороны государства необходимо отменить возможность предприятий регулировать свои финансовые результаты, направленные, как правило, на сокрытие прибыли и ограничить рентабельность всех видов деятельности не выше 20 - 30 процентов. *Государством устанавливается стандарт на рентабельность.*

Особое внимание при стандартизации качества жизни населения необходимо обратить внимание на полноценное питание [1]. Известно, что человек может нормально функционировать в рамках среднесуточного потребления 2,5 – 2,9 тыс. килокалорий (*стандарт на питание по половозрастной структуре населения и по территориям*).

В Европейском союзе выделение бедного населения ведется по распределению доходов. Если семья тратит свыше 20% своего дохода на удовлетворение физиологических потребностей, то она относится к категории бедных.

Для формирования стандартов качества жизни населения нами вся его масса делится на три группы: бедные, средний класс и богатые. При этом максимум удовлетворения потребностей группы богатого населения должен иметь свой предел, то есть годовые расходы должны быть ограничены. Нельзя в стране, где 60% бедного населения по Европейским стандартам небольшой группе населения иметь миллионные расходы. В этом случае, хозяева сегодняшней жизни, зная, что больше максимума они потратить не смогут, будут делиться со своими работниками.

Необходимо отметить, что, например, в Швеции средний доход населения составляет 5 тыс. евро, а средняя пенсия – 2 тыс. евро. Как доход, так и его распределение могут быть стандартами жизни. *Государством устанавливается стандарт на минимум и максимум расходов.*

Качество жизни населения зависит от многих факторов, одним из которых является наличие ресурсов [2]. Однако наличие ресурсов не гарантирует их потребление в необходимых объемах согласно установленным физиологическим нормам (табл. 1).

Таблица 1

Наличие ресурсов и их потребление, %

Страны и континенты	Население	Наличие ресурсов	Потребление ресурсов, всего/ на один процент населения
США	5	6	40 / 8
Страны ЕС	15	10	40 / 2,7
Россия	3	25	5 / 1,7
3-й мир	77	59	15 / 0,2
Весь мир	100	100	100

Из таблицы видно, что на один процент населения США приходится 8% всех ресурсов, тогда как собственных ресурсов всего лишь 1,2%. На один процент населения россиян приходится 8,3% ресурсов, а каждый процент населения в России потребляют всего лишь 1,7% всех ресурсов. То есть из анализа наличия ресурсов видно, что качество жизни россиян могло бы быть как в США, однако основное население в России находится на уровне бедности и влачит жалкое существование. *То есть наличие и доля потребляемых ресурсов тоже может стать стандартом качества жизни населения.*

Все это говорит о том, что население России обречено на бедность.

Вырученная валюта за природные ресурсы в основном расходуется на покупки продовольствия на мировом рынке. Так в последние годы Россия закупает продовольствия на сумму около 40 млрд. долларов [1]. Если бы Рос-

сия вкладывала эти средства в развитие собственного сельскохозяйственного производства, то полностью обеспечила бы продовольствием население страны на уровне развитых стран. В 1989 году из бюджета РСФСР было выделено на развитие сельского хозяйства сумма эквивалентная 17,7 млрд. долларов (8,66% от расходной части бюджета), а в 2009 году доля расходов на сельское хозяйство составила всего лишь около одного млрд. долларов, то есть 0,36% и в этом же году Россия вынуждена была закупить в других странах продовольствия на 27,6 млрд. долларов (14% от общей суммы импортных закупок), то есть на эту сумму было поддержано сельское хозяйство в других странах. В 1989 году сельскохозяйственные и перерабатывающие предприятия на 3% российского населения Земли производили 5,7% мирового сбора зерна, 10,3% - молока, 7,7% яиц. В этот период рацион питания населения России составлял 3380 больших калорий и страна в целом занимала 7 место в мире по потреблению продуктов питания. При этом суммарные вложения на 1 гектар сельскохозяйственных земель в бывшем СССР было в 3,5 раза меньше, чем в США.

Таким образом, стандартизация качества жизни населения возможна по разным параметрам и сможет обеспечить качество жизни населения.

#### Список литературы

1. Жарикова М.В., Герасимов Б.И. Дегендаризация общества как фактор повышения качества жизни населения. Монография. //М.В.Жарикова, Б.И.Герасимов/. Тамбов, изд-во ТОИПКРО, 2007. –122 с.

2. Жарикова М.В., Жариков Р.В. Формирование продовольственной безопасности страны: конкурентоспособность продовольственных товаров и качество жизни населения. Монография. //М.В.Жарикова, Р.В.Жариков/. Тамбов, изд-во ИП А.В.Чеснокова, 2009. –282 с.

## **ФОРМИРОВАНИЕ И ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ ИЗ ПЛАСТМАСС**

*Истомин М.А.*

**ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»,  
e-mail: [istominm@list.ru](mailto:istominm@list.ru)**

На промышленных предприятиях по производству продукции из пластмасс существует проблема формирования качества продукции. Спрос на продукцию с низким уровнем качества существенно снижается. Для решения этой проблемы необходимо определить направление повышения качества продукции из пластмасс.

Так, для решения задачи выбора направления повышения качества труб из пластмасс, нами был разработан алгоритм формирования их качественных параметров (рис. 1).



Нами было уточнено понятие качества для труб из пластмасс, отражающее совокупность физико-механических, химических и геометрических параметров данной продукции, определяющих качество монтажа и отвечающих требованиям эксплуатации трубопроводов.

С целью обеспечения заданного уровня качества труб из пластмасс нами был разработан циклический организационно-экономический механизм повышения качества продукции (рисунок 2) [2].

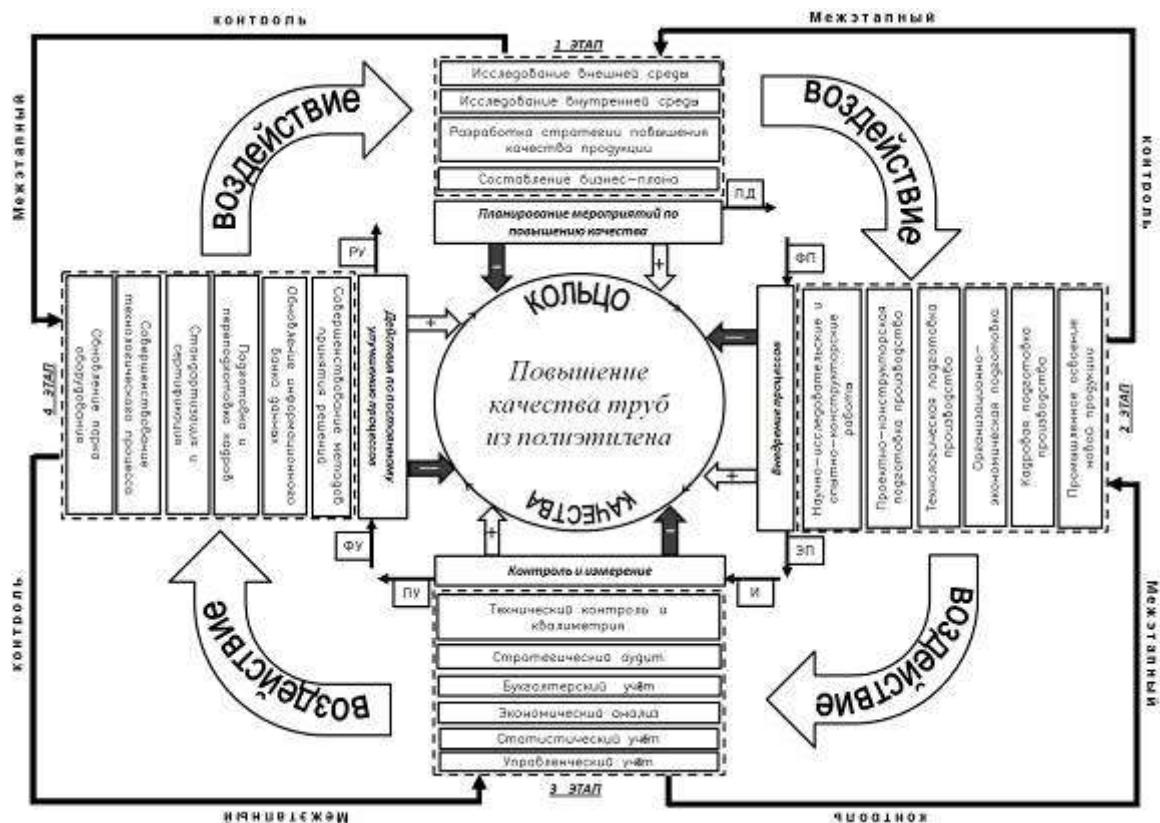
Данный механизм основан на классическом цикле Шухарта – Деминга (или цикле PDCA) и включает в себя 4 основных этапа. При этом механизм адаптирован под специфику рынка труб из пластмасс.

Предложенный нами механизм реализуется в рамках общей деятельности всех подразделений предприятия по управлению качеством. Свою работу он начинает с момента принятия соответствующего решения менеджментом организации.

Механизм содержит четыре этапа:

1. *Планирование мероприятий по повышению качества продукции.* На этом этапе циклического механизма повышения качества продукции осуществляется исследование внешней и внутренней среды, на основе результатов которого выявляется потребность в повышении качества производимой продукции и предъявлении к ней новых требований. Далее разрабатывается стратегия повышения качества продукции и составляется бизнес-план. Ранее авторами на примере производства труб из полиэтилена была разработана информационная модель комплексной оценки конкурентоспособности и планирования производства данной продукции. По результатам работы этапа формируется план внедрения процессов (ПД) для следующего этапа. Далее следует переход на второй этап (воздействие). Посредством сопоставления плановых показателей с реальными возможностями предприятия осуществляется контроль первого этапа (межэтапный контроль).

2. *Внедрение процессов.* Создание плана повышения качества продукции является побуждающим воздействием для начала работы второго звена механизма – внедрение процессов по повышению качества. Для того чтобы данный этап начал работать, необходимо соответствующее финансирование внедрения процессов (ФП). Предполагается начальная реализация своего плана в ограниченных масштабах или проведение эксперимента, чтобы убедиться в целесообразности предложенного улучшения. Здесь осуществляется техническая подготовка производства. Происходит описание процесса (который предполагается улучшить) и формирование команды для работы над этим проектом. По завершению этапа формируется определенный эффект от внедрения процессов (ЭП). Этот эффект может определен объемами выпуска пробной партии продукции, уровнем экономии ресурсов и т.п. Далее происходит переход на следующий этап (воздействие). Полученный эффект подвергается оценке и измерению, то есть осуществляется контроль работы этапа (межэтапный контроль).
















-  - наименование этапа механизма;
-  - процессы, протекающие в рамках этапа механизма;
-  - положительное влияние работы этапа на качество;
-  - отрицательное влияние работы этапа на качество;
-  - план действий по внедрению процессов;
-  - переход на следующий этап по результатам работы предыдущего этапа;
-  - направление межэтапного контроля;
-  - финансирование мероприятий по внедрению процессов;
-  - эффект от внедрения процессов;
-  - информация для контроля и оценки процессов;
-  - план действий по улучшению процессов;
-  - финансирование мероприятий по улучшению процессов;
-  - результат улучшения процессов.

Рисунок 2. Циклический организационно-экономический механизм повышения качества труб из полиэтилена на основе цикла PDCA

3. *Контроль и измерение.* Третье звено циклического механизма запускается после производства партии опытной продукции и направлено на контроль и измерение всех параметров процессов и качества продукции. Здесь осуществляются учёт, контроль и измерение всех хозяйственных процессов, связанных с повышением качества и производством продукции. Осуществляется проведение измерений и проверка на предмет наступления улучшения.



На основе полной информации (И) о процессах повышения качества и производства продукции осуществляется оценка их эффективности и формируется план действий по улучшению (ПУ) этих процессов. Далее происходит переход на следующий этап (воздействие). Посредством сопоставления реальных возможностей предприятия с затратами ресурсов на совершенствование качества продукции осуществляется контроль третьего этапа (межэтапный контроль).

4. *Действия по постоянному улучшению процессов.* После того как измерены и оценены все процессы, в продукции необходимо выделить те улучшения, которые отвечают целям повышения качества, установленным на первом этапе механизма. Здесь целесообразно применять механизмы стандартизации и сертификации продукции. Необходимо дополнить информационный банк данных информацией с предыдущих этапов. Также совершенствуются методы принятия решений. На данной стадии осуществляется промышленное освоение новой продукции или технологии. Для этого необходимо соответствующее финансирование улучшений (ФУ). После того как четвертый этап завершится, формируется определенный результат улучшения процессов (РУ), то есть те улучшения, которые получены по результатам работы предыдущих этапов. Результаты работы данного этапа контролируются на первом этапе посредством планирования деятельности предприятия (межэтапный контроль). Если эти улучшения повышают эффективность работы предприятия в целом, то работа механизма успешно завершена.

Этапы циклического организационно-экономического механизма оказывают влияние в процессе функционирования механизма на качество труб из пластмасс посредством процессов, осуществляемых на этих этапах. Влияние данных процессов на качество и изменение уровня качества образуют процессно-продуктовую систему взаимодействия, называемую «кольцо качества», позволяющую определять направления воздействия процессов на качество продукции с целью его повышения. В результате воздействия процессов на «кольцо качества» оно вращается либо по ходу выполнения этапов механизма (качество продукции повышается), либо против хода выполнения этапов механизма (качество продукции понижается). Кольцо качества - это связующая функция всех факторов, влияющих на качество.

Цели применения данного механизма:

1. Повышение качества продукции.
2. Производство конкурентоспособной продукции.
3. Приобретение и усиление лояльности потребителей к продукции и фирме.
4. Экономия ресурсов.

Нами было осуществлено описание применения данного механизма на ОАО «Тамбовмаш» для проекта участка по производству труб из вторичного полиэтилена.

#### Список литературы

1. Истомин М.А. Формирование качества труб из полиэтилена / М.А. Истомин // Актуальные инновационные исследования: наука и практика экономических наук URL: [http://actualresearch.ru/nn/2009\\_3/Article/economics/istomin.htm](http://actualresearch.ru/nn/2009_3/Article/economics/istomin.htm) 2009, № 3

2. Жариков В.В., Истомин М.А. Организационный механизм повышения качества труб из полиэтилена / В.В. Жариков, М.А. Истомин // Организатор производства. Теоретический и научно-практический журнал. М: Экономика и финансы, 2011. №1(48). С.77-84.

## **ВНУТРЕННИЕ АУДИТЫ СМК МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ: СУЩНОСТЬ И СОДЕРЖАНИЕ**

*Бабайцева Е.А., соискатель*

*Тамбовский государственный технический университет*

Внутренние аудиты (проверки) системы менеджмента качества (СМК) являются формой контроля руководством предприятия состояния качества продукции. Они проводятся для того, чтобы определить соответствие деятельности и результатов в области качества запланированным мероприятиям, требованиям ИСО 9001:2000, требованиям, разработанным самой организацией, а также требованиям технического задания на разработку и производство новой техники. Результаты внутренних проверок служат основой входных данных для анализа со стороны руководства и позволяют организации декларировать свое соответствие ИСО 9000. Поэтому немаловажен вопрос, как правильно планировать, организовать и провести проверки, а затем проанализировать их результаты. Для того чтобы поддерживать СМК в рабочем состоянии и постоянно повышать результативность и эффективность ее функционирования проводятся внутренние проверки. Организация, координация и руководство системой проверок возлагается на представителя руководства предприятия по качеству (как правило, директора по качеству). Типичной ошибкой является то, что эти функции выполняет начальник службы качества, так как в этом случае он частично проверяет и свою работу [1].

Конечной целью проведения внутренних аудитов на предприятии является поддержание или повышение его конкурентного статуса за счет повышения качества продукции.

Внутренние проверки преследуют также следующие цели:

- оценка результативности и эффективности функционирования СМК и определение возможностей и путей ее улучшения, способствующих повышению качества продукции;
- выявление несоответствий в СМК (процедурах, процессах, продукции) установленным на предприятии требованиям;
- определение всех причин выявленных несоответствий (основных, дополнительных, сопутствующих);

- проверка и оценка результативности и эффективности корректирующих мероприятий по результатам предыдущих проверок.

Проверки могут осуществляться как персоналом службы качества (это характерно для крупных предприятий, где в структуре службы качества имеется отдел внутренних проверок), так и специально создаваемыми группами с привлечением подготовленных и аттестованных аудиторов по внутренним проверкам. На машиностроительных предприятиях в состав команд аудиторов необходимо включать конструкторов, технологов, экономистов, работников службы качества и др.

Основным организационным этапом проведение аудитов является - планирование проверок. Проверки СМК подразделяются на плановые и внеплановые (оперативные). Плановые проверки проводятся по утвержденному годовому графику. Он должен составляться с таким расчетом, чтобы все элементы системы качества и все подразделения предприятия были проверены в течение года. В графике указываются подразделения, сроки проверки, элементы и темы проверок, нормативные документы, выполнение которых подлежит проверке.

Внеплановые проверки проводятся по указанию руководства предприятия, как правило, при совершении каких-то серьезных отклонений, например, поступивших рекламаций на партию изделий.

Каждая проверка включает в себя следующие этапы:

- издание приказа на проведение проверки, которым назначается руководитель и состав группы;
- составление и утверждение плана проверки;
- проведение совещания с членами группы проверки;
- уведомление проверяемого подразделения;
- предварительное совещание с представителями проверяемого подразделения;
- проведение проверки;
- итоговое совещание с коллективом проверяемого подразделения;
- составление, утверждение и рассылка отчета (акта) о результатах проверки;
- разработка мероприятий по устранению замечаний с указанием исполнителей, сроков и предполагаемых результатов и эффектов;
- разработка бюджетов;
- контроль реализации мероприятий.

Внутренние проверки можно строить по общесистемным элементам ИСО 9000 или по структурным подразделениям. Оба варианта имеет свои достоинства и недостатки, поэтому при выборе исходят из поставленных целей. В первом случае проверяется выполнение требований документации всех уровней, соответствующей определенному элементу. Во втором – проверке подвергаются все элементы системы качества, присущие тому или иному подразделению. Следует отметить, что на практике более половины причин несоответствий находится в пространстве между структурными подразделениями.

Руководитель группы экспертов составляет план проверки, утверждает его у директора по качеству и передает копию плана руководителю проверяемого подразделения, давая возможность подготовиться к проверке.

На организационном совещании руководитель знакомит членов группы с целями и планом проверки, правилами поведения, правами и обязанностями аудиторов. Здесь же обсуждаются требования к оформлению документов (протоколов несоответствий, отчета и др.), распределяются обязанности и объекты контроля, устанавливаются сроки представления результатов проверки для составления общего отчета.

Самостоятельная подготовка аудиторов состоит в изучении нормативных документов в соответствии с планом проверки, знакомстве с результатами и корректирующими мероприятиями предыдущей проверки, подготовке контрольных вопросов.

Следующим этапом проведения внутреннего аудита является организация и проведение проверки.

После окончания проверки ее результаты анализируются, составляется отчет, делаются выводы и разрабатываются мероприятия.

После окончания проверки и до подготовки отчета проводится итоговое совещание. Его основная цель - представить и разъяснить все заносимые в отчет результаты проверки, согласовать сроки проведения необходимых мероприятий. Протокол совещания приобщается к материалам проверки.

Результаты анализа директор по качеству докладывает на ежегодном совещании по качеству. Также результаты анализа используются службой качества и другими подразделениями при разработке текущих и перспективных планов, программ по повышению качества продукции и услуг [2].

Продукция машиностроения является сложной как конструктивно, так и в производстве и эксплуатации. В процессе производства опытного образца конструктор наблюдает за производственным процессом и вносит необходимые изменения в конструкцию и технологический процесс.

Для создателей машиностроительной продукции важным является то, как машина ведет себя в период ее эксплуатации. То есть проведение авторского надзора, который можно рассматривать как внутренний аудит, в процессе эксплуатации позволяет учесть все недостатки в следующей конструкции.

#### Список литературы

1. Огвоздин В.Е. Управление качеством. Основы теории и практики.— М.: Дело и Сервис, 2002. с.134-135
2. Лапидус В.А. Статистические методы, всеобщее управление качеством, сертификация // Стандарты и качество.— 2006.— №4–7. с.96-103

# АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕХАНИЗМОВ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ПО ПРОИЗВОДСТВУ ПРОДУКЦИИ ИЗ ПЛАСТМАСС

*Истомин М.А.*

*ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»,  
e-mail: [istominm@list.ru](mailto:istominm@list.ru)*

На промышленных предприятиях по производству труб из пластмасс существует потребность в современных экономико-организационных механизмах повышения качества продукции. Однако перед разработкой и внедрением соответствующих механизмов необходимо проанализировать ситуацию внутри предприятий.

Проанализируем механизмы повышения качества продукции на ОАО «Тамбовмаш» и ОАО «Казаньоргсинтез».

Основой политики качества на ОАО «Тамбовмаш» в соответствии с документацией выступает ориентация на качество продукции с учетом конкретных требований и ожиданий потребителя.

Качество продукции и процессов системы менеджмента качества рассматривается, как главное условие завоевания и расширения рынков сбыта, основа получения прибыли, стабилизации экономического положения и собственного благополучия всех работающих. Качество продукции является основой доверия к предприятию.

Главная цель в области качества - удовлетворение запросов и ожиданий потребителей за счет проектирования, изготовления и утилизации продукции в точном соответствии с утвержденной документацией в заключенными контрактами».

Остальные цели в области качества:

- Завоевание и поддержание репутации поставщика продукции высокого качества, за счет создания новых видов продукции и постоянного совершенствования серийно выпускаемых изделий с целью удовлетворения требований и желаний потребителей.

- Укрепление позиций и авторитета среди российских организаций.

- Обеспечение стабильного качества путем предупреждения и выявления несоответствий с устранением причин их возникновения и постоянного совершенствования процессов управления.

- Обеспечение максимального удовлетворения претензий потребителей в оговоренный срок. Отсутствие рекламаций от потребителей считать стратегическим показателем выполненной работы, залогом привлечения новых заказчиков, а, следовательно, улучшения благосостояния всех работающих.

- Поддержание и развитие инфраструктуры организации.

- Воспитание у работников предприятия чувства высокой ответственности за качество изготавливаемой продукции путем материального стимулирования работников, выпускающих качественную продукцию.

• Построение взаимоотношений с поставщиками на основе взаимопонимания и сотрудничества.

Функции руководства ОАО «Тамбовмаш» в сфере управления качеством:

- несение ответственности за реализацию политики и поставленных целей в области, а также за их соответствие установленным требованиям по СМК;
- постоянное повышение результативности СМК;
- доведение политики и поставленных целей в области качества до каждого работника предприятия;
- принятие мер к выполнению требований заказчиков и снижению риска для заказчиков при выполнении оборонного заказа и заказа на продукцию производственно-технического назначения;
- эффективное использование выделяемых финансовых и других ресурсов для качества на всех стадиях жизненного цикла продукции.

Внедрение и функционирование СМК в основных видах деятельности (кроме бухгалтерской) на дочернем предприятии осуществляется как одно целое с головным предприятием. Полномочиями представителя руководства ОАО «Тамбовмаш» наделен технический директор, который несет ответственность за организацию разработки и внедрения СМК и эффективное функционирование и соответствие требованиям ГОСТ Р ИСО 9001. Заместитель технического директора по качеству координирует и контролирует деятельность подразделений по СМК и несет ответственность за организацию и проведение внутренних проверок по всем процессам СМК. Персонал ОАО «Тамбовмаш» и ЗАО «Тамбовмаш-Защита» несет ответственность за реализацию и соблюдение требований ГОСТ Р ИСО 9001 с целью обеспечения действия СМК.

ОАО «Тамбовмаш» за годы своего становления и развития прошло путь от организации традиционных методов контроля до разработки и внедрения системы качества, отвечающей требованиям ГОСТ Р ИСО 9001 и ГОСТ РВ 15.002.

На ОАО «Тамбовмаш» создана служба качества, которая организационно входит в состав отдела технического контроля (рис. 1). Структуру и штатную численность службы качества утверждает генеральный директор предприятия по представлению заместителя технического директора по качеству – начальника ОТК и по согласованию с отделом кадров, бюро по труду и заработной плате.

Перед данной службой стоит основная задача – сертификация, контроль, проведение аудитов СМК, а также координация деятельности организации по постоянному улучшению качества продукции на всех этапах её жизненного цикла.



Рисунок 1. Структура управления качеством на ОАО «Гамбовмаш»

Функции службы качества на ОАО «Гамбовмаш»:

1. Разработка и доработка стандартов по системе менеджмента качества.
2. Организация проведения сертификации и инспекционного контроля сертифицированной СМК и продукции.
3. Осуществление контроля:
  - за выполнением годовых планов мероприятий по улучшению качества оборонной продукции и продукции производственно-технического назначения;
  - за выполнением решений руководства, направленных на повышение качества продукции и улучшение процессов СМК;
  - за проведением мероприятий, направленных на предупреждение появления несоответствующей продукции;
  - за разработкой и выполнением подразделениями предприятия мероприятий, направленных на устранение несоответствий и замечаний (уведомлений), выявленных в ходе проведения внутренних и внешних аудитов.

4. Участие в выработке рекомендаций или решений по устранению и регистрация выявленных отклонений и несоответствий.

5. Сбор информации и участие в составлении отчета о функционировании СМК для высшего руководства.

6. Ведение учета и отчетности по функционированию СМК. Учету подлежат:

- освоение новой продукции;
- выполнение годовых планов мероприятий по улучшению качества оборонной продукции и производственно-технического назначения;
- брак, претензии и рекламации готовой продукции;
- данные по верификации сырья, материалов и комплектующих изделий;
- результаты сертификации и инспекционного контроля продукции;
- результаты внутренних и внешних аудитов СМК;
- выполнение требований и указаний руководства.

Для реализации этих функций служба качества наделена следующими правами:

1. Привлекать отделы и подразделения предприятия к разработке планов по повышению качества.

2. Требовать всю необходимую информацию от других подразделений предприятия о качестве выпускаемой продукции и поступающих сырья, материалов и комплектующих.

3. Требовать от подразделений предприятия выполнения мероприятий и решений руководства по повышению качества.

4. Участвовать в проведении анализа отказов и неисправностей выпускаемой продукции и причин их возникновения;

5. Осуществлять контроль работы подразделений ОАО «Тамбовмаш» по вопросам:

- соответствия запланированным мероприятиям;
- соблюдение требований ГОСТ Р ИСО 9001-2001, ГОСТ РВ 15.002-2003, документов по СМК, разработанных организацией;
- проведения анализа и предоставления данных, предусмотренных указанными ГОСТами;
- разработки и выполнения мероприятий, направленных на повышение качества и надежности выпускаемой продукции и результативности СМК.

Управление качеством на ОАО «Тамбовмаш» имеет давние традиции принятия и исполнения решений. Однако на сегодняшний день эти традиции воплощаются в следующем:

1. Прimitивная линейная структура управления качеством не предусматривает механизмы управления и повышения качества продукции и процессов.

2. Взаимоотношения службы качества с другими подразделениями сводятся к сертификации и инспекционному контролю продукции.

3. К основным задачам службы качества относятся сертификация, контроль и мониторинг СМК, однако отсутствуют четко выделенные процессы.

4. Отсутствуют принципы вовлеченности персонала в процессы управления качеством.

Несколько иная картина на ОАО «Казаньоргсинтез».

Стратегия в области качества: качество процессов и качество продукции являются определяющими факторами для достижения ОАО «Казаньоргсинтез» уровня ведущих мировых нефтехимических компаний по основным финансово-экономическим показателям деятельности.

Цели:

- повышение конкурентоспособности ОАО «Казаньоргсинтез» и улучшение финансово-экономических показателей организации для обеспечения устойчивой прибыли и дальнейшего развития производства в интересах наших потребителей, акционеров, инвесторов и общества.

- производство продукции стабильного качества, соответствующей требованиям потребителей.

- укрепление лидерства предприятия в области производства пластмасс на российском рынке за счет увеличения производственных мощностей существующих производств и создания новых производственных мощно-



стей; освоение производства новых видов продукции за счет внедрения инновационных энерго- ресурсосберегающих технологий.

- обновление основных фондов предприятия;
- постоянное улучшение и повышение результативности системы менеджмента качества и качества процессов.
- развитие взаимовыгодного и долгосрочного сотрудничества с потребителями, поставщиками, инвесторами и всеми заинтересованными сторонами.
- мотивация и стимулирование инициативы персонала, направленной на развитие общества, совершенствование процессов и улучшение качества продукции.

Для повышения спроса на продукцию за счет подтверждения качества продукции, ее безопасности продукция предприятия сертифицируется в системе добровольной сертификации, как российскими, так и зарубежными органами по сертификации.

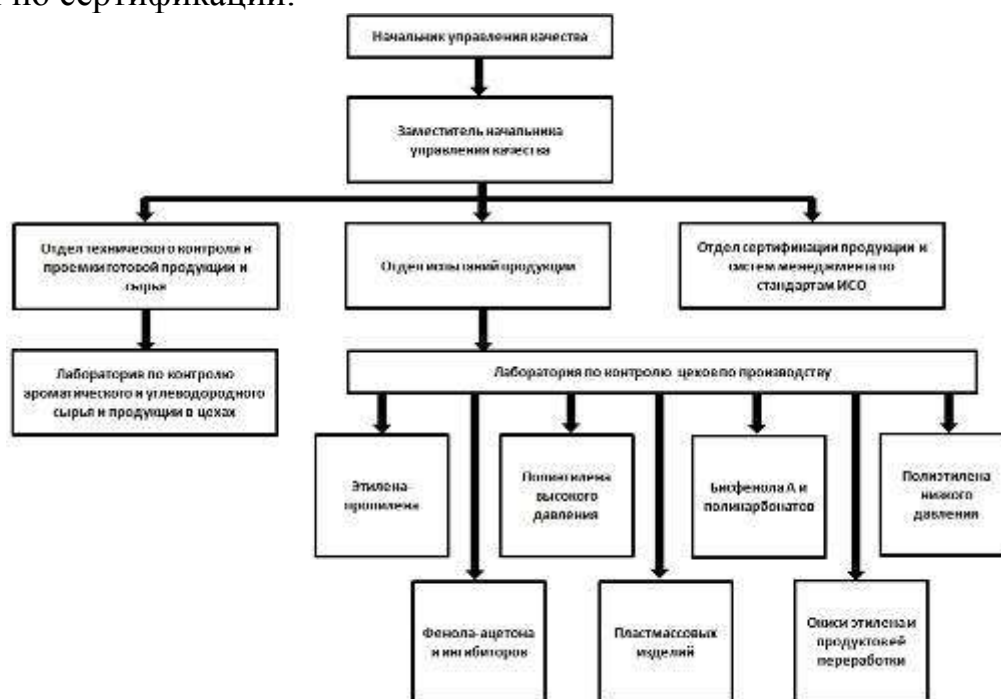


Рисунок 2. Структура управления качеством на ОАО «Казаньоргсинтез»

На рисунке 2 приведена структура управления качеством на ОАО «Казаньоргсинтез».

Вследствие больших объемов производства и широкой диверсификации продукции система управления качеством на данном предприятии более функциональная и разветвленная, чем на ОАО «Тамбовмаш». Следует отметить, что все современные требования к управлению качеством обозначены в целях по качеству и реализованы на практике.

# ДВОЙСТВЕННОСТЬ ВНЕШНИХ АУДИТОВ, КАК ЕДИНСТВО ОЦЕНКИ СМК МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

*Жариков В.Д., д.э.н., профессор, Бабайцева Е.А., соискатель  
Тамбовский государственный технический университет*

Внешний аудит качества имеются две разновидности: аудит поставщика (SECOND-PARTY-AUDIT) и сертификационный аудит (THIRD-PARTY-AUDIT). При аудите поставщика потребитель проверяет способности поставщика в отношении качества. В этом аудите участвуют две стороны, а именно – потребитель и поставщик. Поэтому аудит поставщика называется также SECOND-PARTY-AUDIT. Сертификационный аудит является так же внешним аудитом. Он проверяет, выполняет ли СМК предприятия требования нормы. Он проводится не потребителем (второй стороной), а замещающими потребителя сотрудниками (аудиторами) независимого уполномоченного (аккредитованного) органа сертификации, независимым третьим лицом. Отсюда и название THIRD-PARTY-AUDIT (аудит третьей стороны).

Аудит второй стороны - это аудит, при котором заказчик или потенциальный заказчик проверяет своего поставщика услуг (товаров или работ). В данном случае заказчиком аудита является не сама проверяемая организация, а ее клиент. Основная цель такого аудита состоит в подтверждении гарантий клиенту. Клиент заказывает аудит своего поставщика, чтобы быть уверенным, что поставщик сможет выполнить обязательства по поставке продукции, выполнению работ или оказанию услуг. В ситуации аудита второй стороны понятие заказчик аудита может иметь значение отличное от употребляемого в договорных отношениях. Клиент может присылать на аудит потенциального поставщика своих аудиторов, может заключить договор со сторонней организацией на проведение аудитов потенциальных поставщиков – в этих случаях заказчиком аудита будет клиент. Бывают ситуации, когда клиент ставит для поставщиков обязательные условия о проведении аудита сторонней организацией – тогда формально, исходя из договорных отношений, заказчиком аудита становится поставщик [1].

Аудит третьей стороны это аудит, выполняемый независимой организацией (органом по сертификации систем качества). Аудит третьей стороны проводится с целью сертификации системы качества организации.

Когда организация готовится к сертификации своей системы качества по стандарту ИСО 9001:2008 обычно проводятся аудиты первой стороны, чтобы проверить готовность организации к сертификации, и аудит третьей стороны, чтобы сертифицировать систему качества.

В свою очередь потребитель товара является аудитором получаемой продукции и он может высказать свое отношение к качеству продукции. Менеджерами по качеству было проведено анкетирование потребителей продукции ОАО «Борхиммаш» (рис. 1).

Для повышения удовлетворенности потребителей необходимо улучшать качество поставляемого оборудования, стремиться улучшить его эксплуатационные характеристики, уменьшать сроки изготовления.

Средняя оценка в 2008 году составила по пятибальной системе – 3,67, а в 2010 году – 4,34. Улучшение среднего балла показывает выросшую лояльность потребителей к продукции машиностроительного предприятия ОАО «Борхиммаш». По сравнению с 2008 годом снизилось общее количество поступивших заявок, и уменьшилась их реализация на 6%.

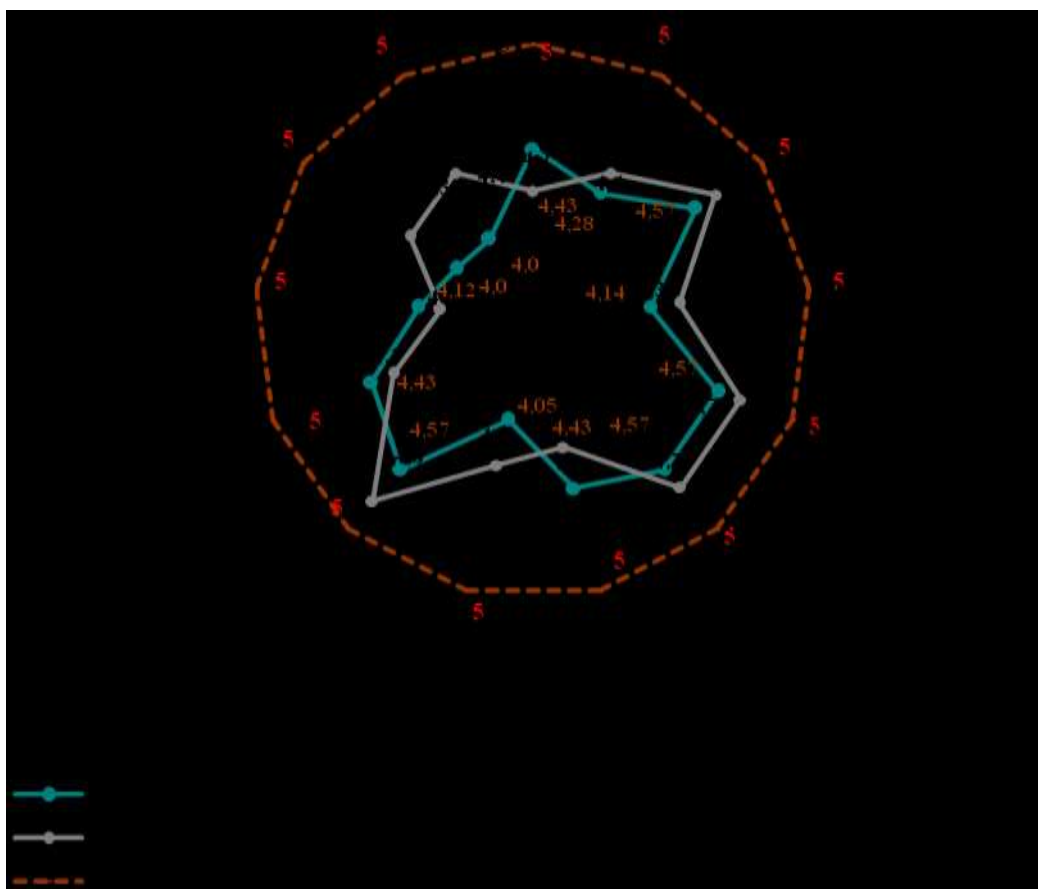


Рисунок 1. Позиции анкетирования и их средняя оценка потребителями за 2008 - 2010 годы

При этом качество продукции выросло по всем показателям, что видно из диаграмм (рис. 2).

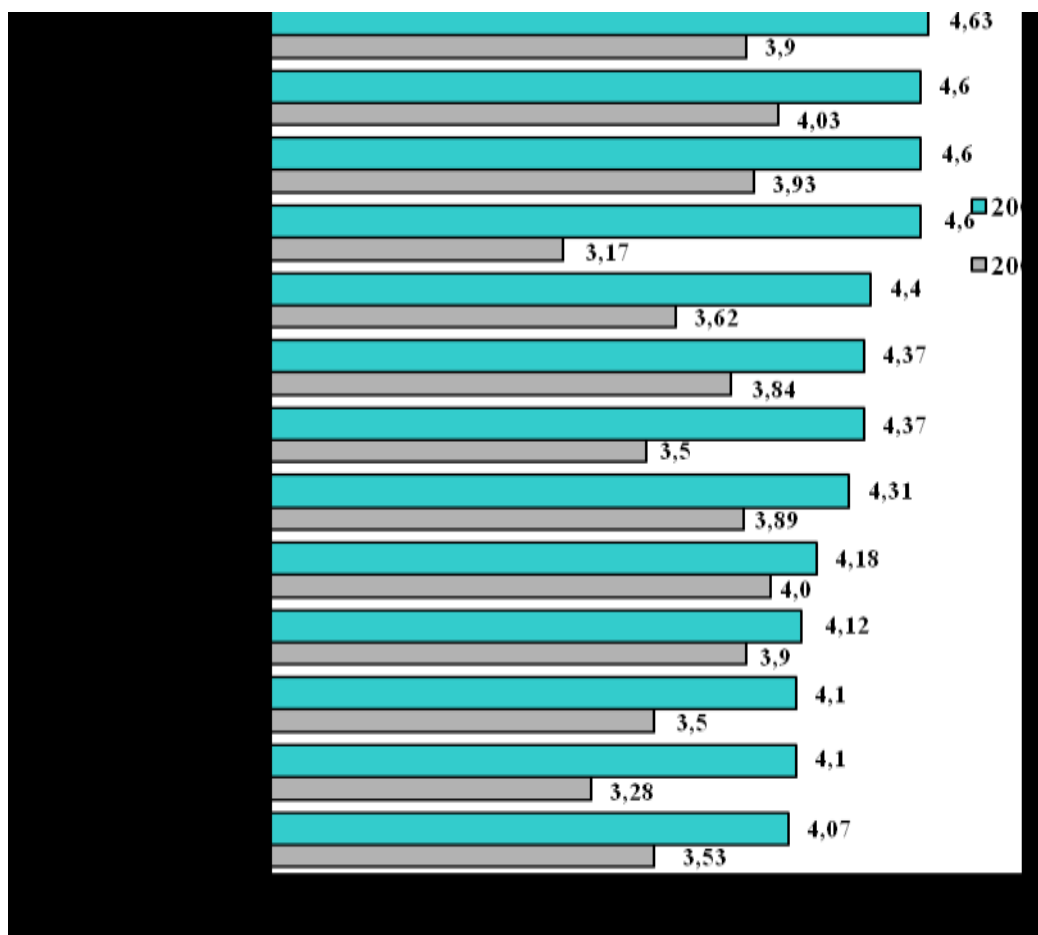


Рисунок 2. Улучшение показателей по качеству

Таким образом, двойственность внешних аудитов заключается в оценке результативности и эффективности СМК и качества продукции, с одной стороны, а, с другой стороны, во-первых, третьей стороной (аудиторской компанией по заданию потребителя), а, во-вторых, потребителем продукции. При этом все виды аудита сводятся к одной цели – к оценке качества СМК и продукции. Таким образом, двойственность внешних аудитов заключается в оценке результативности и эффективности СМК и качества продукции, во-первых, третьей стороной (аудиторской компанией по заданию потребителя), а, во-вторых, потребителем продукции. При этом все виды аудита сводятся к одной цели – к оценке качества СМК и продукции.

#### Список литературы

1. Лapidус В.А. Система статистического управления процессами. Система Шухарта //Надежность и контроль качества. 1999. №5–7. с.74-76

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ МАРКЕТИНГОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ УРОВНЯ КАЧЕСТВА ЖИЗНИ

*К.В. Завражина*

*Кафедра «Сервис и маркетинг» ФГБОУ ВПО «ТГТУ», Тамбов*

*[Zavrazhina-kv@yandex.ru](mailto:Zavrazhina-kv@yandex.ru)*

При рассмотрении комплексной категории качества жизни можно выделить следующие ее элементы: медицина и образование, социальные услуги и трудоустройство, отдых и быт, культурная и духовная жизнь, а также многих других сфер жизнедеятельности. Все многочисленные элементы категории качества жизни можно представить в виде рынка (системы рыночных отношений), т.к. на каждый из перечисленных элементов есть потребительский спрос и существует предложение. А если при рассмотрении данных категории мы говорим о рыночных отношениях, значит, основной задачей производителей является эффективная, выгодная продажа своего специфического конечного продукта. Решение поставленной задачи является функцией маркетинга, а следовательно, можно говорить о том, что управление комплексной категорией качества жизни также относится к задачам маркетинга.

Значит, можно говорить о возможности применения маркетинговых инструментов в исследовании и управлении качеством жизни.

Для определения уровня качества жизни могут быть использованы методы маркетинговых исследований. Маркетинговое исследование – это систематический сбор информации о конкретной группе людей, в результате чего появляется возможность понять, кому что требуется получить и кому о чем нужно знать – так, чтобы люди знали о новых предложениях и его преимуществах. Удовлетворенность от обладания каким-либо товаром основывается на субъективном опыте владения материальным имуществом (например, квартирой, домом, мебелью, автомобилем, одеждой, сбережениями), и чувстве общей удовлетворенности от обладания этим имуществом. Поэтому в данной работе предложен вариант исследования на основе субъективного подхода, подразумевающий определение качества жизни на основе социологических опросов.

Выбор субъективного метода обусловлен также современными тенденциями развития экономики в целом и маркетинга в частности. Сервизация экономики и развитие концепции социально-этичного маркетинга предполагают обращение, в первую очередь, к конечному потребителю, к человеку. Центральной задачей экономики становится установление нужд, потребностей и интересов целевых рынков и обеспечение желаемой удовлетворенности более эффективными и более продуктивными способами с одновременным сохранением или укреплением благополучия потребителя и общества в целом. Поэтому актуальность именно субъективного подхода становится очевидной.

Проведение социальных опросов позволяет раскрыть субъективное мнение людей о собственном уровне качества жизни, выявить недовольства и отметить благополучные стороны.

Прежде всего, надо определить, в чем состоит проблема, на кого и как она влияет. Определение проблемы – это начало всей программы маркетинга. Просчеты на этом этапе могут свести на нет все последующие усилия. Неполное определение проблемы ведет к упрощенным и неполным программам. Главная цель исследований заключается в сборе общественно доступной информации о ситуации и группах людей, которых она затрагивает. На основании полученной информации определяются ключевые проблемы и целевые аудитории. Для получения необходимой информации проводятся маркетинговые исследования

Далее необходимо выявить существующие возможности по удовлетворению потребительского спроса и перспективы «наращивания оборота по выпуску востребованного товара» (говорим об этом в кавычках, т.к. конечный продукт рассматриваемых видов деятельности весьма специфичен, как и процесс его выпуска). Иначе говоря, выявляем объем и качество возможного предложения товара.

Особенностью анализа спроса и предложения на рассматриваемых рынках является его масштабность. Если в случае рынка производственных товаров или услуг одно конкретное предприятие исследует спрос конкретных потребителей на предоставляемый товар, то в рассматриваемом нами случае область исследований значительно расширяется. Здесь потребителем выступает все население конкретного города, области, региона, страны, производителем – государство и множество коммерческих предприятий, конечным продуктом – вся область предоставляемых ими услуг. Затем находится оптимальное сочетание спроса и предложения, т.е. достигается рыночное равновесие (причем ценой предоставляемых государством услуг является величина налогов и сборов, которое потребитель будет согласен платить не только за количество, но и качество оказываемых услуг).

Непосредственно процедура оценки качества жизни складывается из ряда операций и этапов:

Выбор метода и источника информации обусловлен субъективным подходом к определению уровня качества жизни. Данный метод предполагает проведение полевых исследований с целью определения качества жизни на основе социологических опросов. В данной работе предложено проведение анкетирования – письменного, структурированного (с помощью анкеты) количественного опроса, когда респонденту предлагается лично заполнить анкету. При этом данный опрос можно отнести к потребительских опросов, а регулярное его проведение на протяжении исследуемого периода говорит о многообразности.

Что касается определения номенклатуры показателей, то это возможно сделать только с учетом всех компонентов качества в их взаимосвязи.



Рисунок 1. Этапы маркетингового исследования качества жизни

Определившись с номенклатурой исследуемых показателей, можно перейти к разработке анкеты. Процедура разработки опросного листа начинается с определения шкалы измерения характеризуемых показателей. Для характеристики качественных показателей в количественном исчислении наиболее удобна балльная шкала оценки. Анкета в данном случае будет представлять перечень всех элементов качества жизни, которые респондентам предлагается оценить по 10-балльной системе.

Данный опрос осуществляется методом анкетирования и проводится по традиционным требованиям к технологии проведения подобных опросов, когда респондент является единственным источником информации об изучаемых явлениях и процессах. Данный опрос предусматривает непосредственное участие интервьюера, в обязанности которого входили следующие задачи:

- поиск и вовлечение респондентов;
- раздача опросных листов;
- разъяснение техники заполнения анкет;
- контроль точности и полноты заполнения анкет.

В качестве респондентов выступают случайно отобранные люди: мужчины и женщины разных возрастов с различным уровнем образования, родом деятельности, материальной обеспеченности и т.п.

В качестве формы отчета могут быть использованы опросные листы, заполненные лично респондентами.

Обработка полученных сведений осуществляется методами экономической статистики, позволяющими выявить наиболее слабые и сильные факторы качества жизни, степень их влияния, спрогнозировать будущие значения и определить методы оперативного, тактического и стратегического управления.

Таким образом, можно говорить не только о возможности, но и о эффективности применения маркетинговых инструментов в оценке и управлении качеством жизни.

# ЛОГИСТИКА ПОСТАВОК МЕДИЦИНСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

*Фролова М.С. аспирант*

*Тамбовский государственный технический университет,  
frolova@mail.gaps.tstu.ru*

Оказание полноценной медицинской помощи населению не может быть решено без комплексного оснащения лечебно-профилактических учреждений (ЛПУ) медицинским оборудованием (МО) [1].

Для решения задач модернизации и технического перевооружения ЛПУ необходимо создавать научные основы комплексного подхода к оснащению ЛПУ МО, рассмотреть этот процесс с позиции системного анализа и логистики.

Логистика – есть процесс планирования, выполнения и контроля потоков сырья, материалов, готовой продукции, связанной с ними информацией, финансами в определенной микро-, мезо- или макроэкономической системе для достижения поставленных перед нею целей с оптимальными затратами ресурсов [2].

Логистическая система – устойчивая совокупность взаимосвязанных логистических звеньев, выполняющая те или иные логистические операции, имеющая развитые связи с внешней средой, целью которой является выполнение единого логистического процесса.

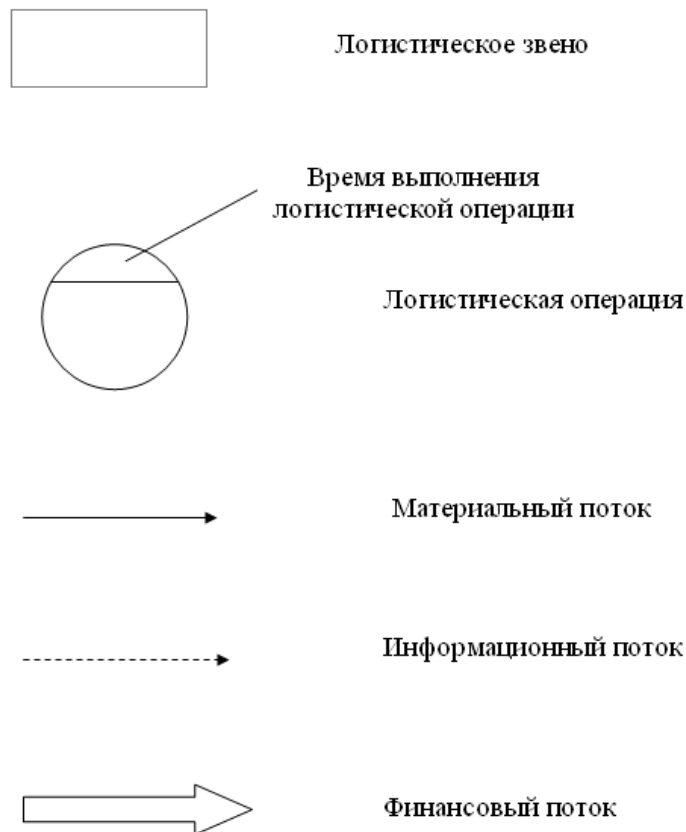


Рисунок 1. Основные обозначения в логистической схеме



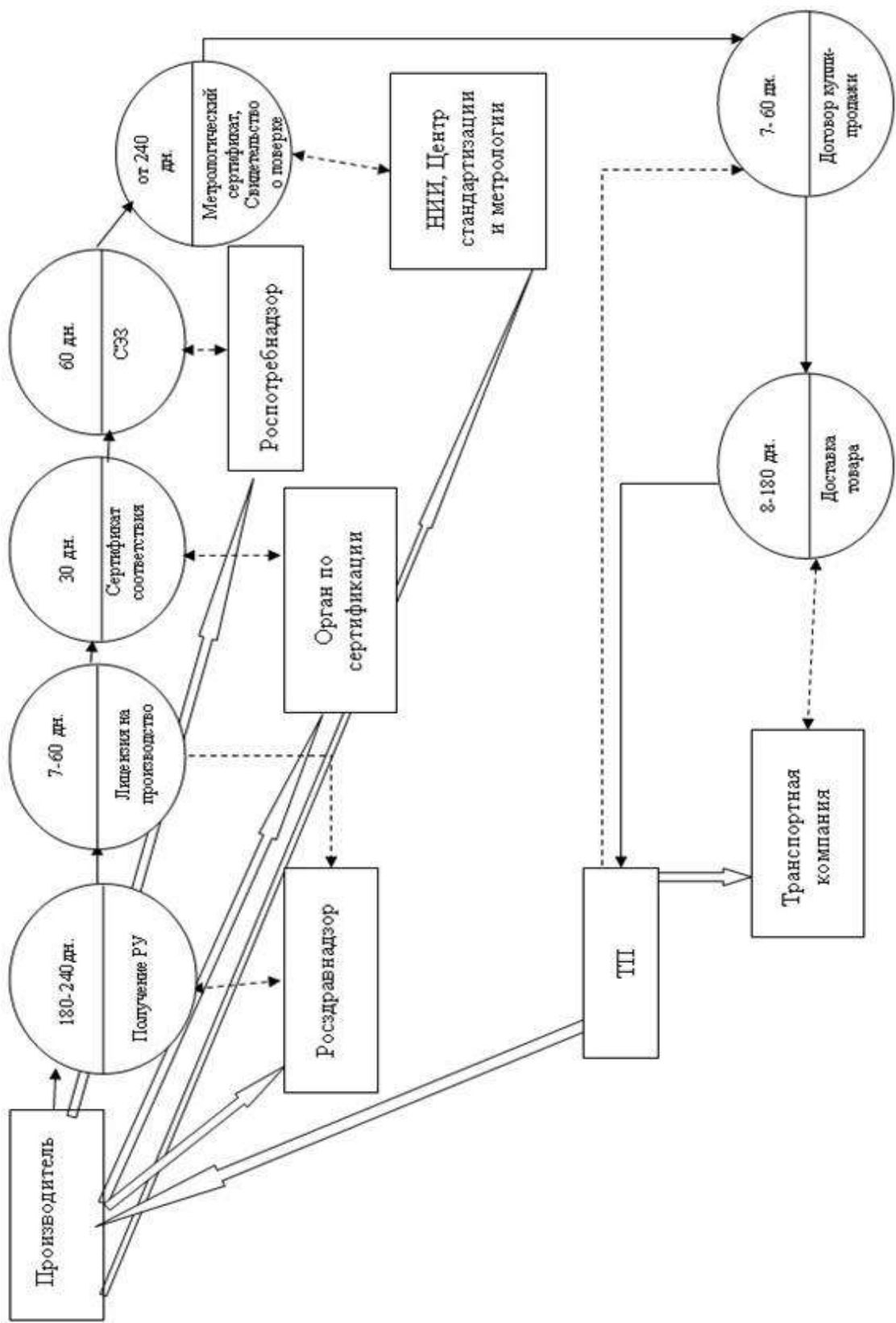


Рисунок 2. Логистическая система процесса поставок МО от отечественного Производителя к ТП

На рис. 1 показаны основные обозначения, которые принимаются нами для построения логистической системы. Здесь в обозначении логистической операции знак логистической операции разделен чертой, где в верхней части записывается время в днях, затрачиваемое на выполнение логистической операции.

В обороте МО промежуточным звеном между ЛПУ, которое необходимо оснастить, и производителем МО является торговый посредник (ТП). Такое положение имеет место по многим причинам. Во-первых, большое количество ЛПУ - государственных и негосударственных ЛПУ в РФ около 40 тыс. Производитель МО не в состоянии строить взаимоотношения с таким большим количеством ЛПУ. Поэтому происходит декомпозиция задачи поставок МО от производителя к потребителю через ТП. Специализируется ТП по работе с конкретным регионом и по видам МО. Во-вторых, процесс поставок МО связан со сложной процедурой сертификации, закупок на конкурсной основе, маркетингом, доставкой продукции и т. п.

Управлять таким процессом для предприятия-производителя чрезвычайно сложно.

На рис. 2 показана логистическая система процесса поставок МО от отечественного производителя к ТП.

Система поставок включает в себя следующие этапы:

- Разработка технических условий производства.
- Получение регистрационного удостоверения.
- Получение лицензии на производство.
- Получение других отраслевых документов (сертификат соответствия; СЭЗ; сертификат внесения в реестр средств измерения, Метрологический сертификат и Свидетельство о проверке.

После того, как на товар были получены все отраслевые документы, МО может быть продано на рынке. Заключается договор купли-продажи между отечественным производителем и ТП. Происходит доставка товара ТП.

#### Список литературы

1. Фролова, М.С. Постановка задачи выбора оптимальной модели медицинского оборудования / М.С.Фролова // Биотехнические, медицинские и экологические системы и комплексы: материалы XXIII Всеросс. научно-техническ.конф. студентов, молодых ученых и специалистов, РРТУ. - Рязань. 2010.-С.329-332.

Гаджинский, А. М. Логистика / А.М. Гаджинский.- М.: Информационно-внедренческий центр "Маркетинг", 1999.-376 с.

*Научное издание*

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

*Материалы III Международной научно-инновационной молодежной конференции  
31 октября – 2 ноября 2011 г.*

---

**Издательство ИП Чеснокова А.В.  
392020, г. Тамбов, ул. О. Кошевого 14. Тел. 53-60-84.**

Подписано в печать 18.10.2011 г. Формат 60x84<sup>1</sup>/16.  
Объем – 24,60 усл. печ. л. Тираж 200 экз. Заказ №329