

Совет молодых ученых российской академии наук  
Координационный совет по делам молодежи в научной и образовательной сферах  
при Совете при Президенте Российской Федерации по науке и образованию

ШЕСТОЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ  
УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ"

**СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ**

**ТОМ II**

Секция 5 «Неорганические функциональные материалы»

Секция 6 «Органические функциональные материалы»

Секция 7 «Перспективные процессы в металлургии»

Секция 8 «Материалы и технологии для зеленой химии»

Секция 9 «Аддитивные технологии»

Секция 10 «Здоровьесбережение населения: управленческие технологии»

Секция 11 «Новые материалы и технологии в нефтегазовой промышленности. Газ, нефть, энергетика»

Секция 12 «Материалы и технологии для сельского хозяйства»

Москва

23-27 ноября 2020 г.

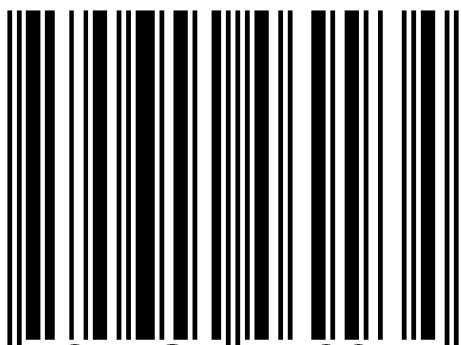
УДК 669.01.

ББК 34.24

Н 76

**Н76** ШЕСТОЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ". Москва. 23-27 ноября 2020 Г./ Сборник материалов. ТОМ 2 – М: ЦЕНТР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ (АНО ЦНТР), 2020 г., 789 с.  
ISBN 978-5-6044699-3-4

ISBN 978-5-6044699-3-4



9 785604 469934

© Коллектив авторов

## **ОРГАНИЗАТОРЫ ФОРУМА**

Совет молодых ученых Российской академии наук

Координационный Совет по делам молодежи в научной и образовательной сферах при Совете при Президенте Российской Федерации по науке и образованию

## **СООРГАНИЗАТОРЫ ФОРУМА**

Российская академия наук

Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии

Московский областной научно-исследовательский клинический институт им. М.Ф. Владимирского

Национальный научно-исследовательский институт общественного здоровья имени Н.А. Семашко

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Московский государственный областной университет

Россотрудничество

## **ИНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРТНЁРЫ**

Российский научный фонд

АНО «Центр научно-технических решений»

Журнал неорганической химии (ООО «ИКЦ «Академкнига»)

Журнал «Нефтегазохимия» (ООО "ОБРАКАДЕМНАУКА")

Журнал «Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеродного сырья»

(ООО "ОБРАКАДЕМНАУКА")

Журнал «Промышленное производство и использование эластомеров»

(ООО "ОБРАКАДЕМНАУКА")

Журнал «История и педагогика естествознания» (ООО "ОБРАКАДЕМНАУКА")

Журнал «Цветы» (ООО "Издательство Фантазия")

Журнал «Энергия» (Издательство «Наука»)

Журнал «Природа» (Издательство «Наука»)

Журнал «Земля и вселенная» (Издательство «Наука»)

Журнал «Московский журнал. История государства Российского.» (Акционерное общество "Редакция газеты "Вечерняя Москва")

Журнал «Вокруг Света» (ООО «Издательство «ВОКРУГ СВЕТА»)

Федеральное интернет-издание «Капитал страны»

Журнал «Дилетант» (ООО "Образование - 21 век")

Журнал «Питомник и частный сад» (ООО "Научно-исследовательский институт селекции овощных культур")

Журнал «Макет Москвы» (Журнал «Макет Москвы»)

Журнал "АПК Эксперт" (ООО «СД Групп»)

Журнал "АПК Эксперт. Растениеводство" (ООО «СД Групп»)

Журнал "АПК Эксперт: Животноводство. Птицеводство" (ООО «СД Групп»)

Журнал "ПищеПромЭксперт" (ООО «СД Групп»)

Журнал «Газовая промышленность» (ООО «Камелот Паблишинг»)

Журнал «Территория НЕФТЕГАЗ» (ООО «Камелот Паблишинг»)

Журнал «Коррозия Территории НЕФТЕГАЗ» (ООО «Камелот Паблишинг»)

Журнал «Аграрная наука» (ООО «ВИК – здоровье животных»)

Журнал «Контроль. Диагностика» (Издательский дом «Спектр»)

Журнал «Справочник. Инженерный журнал» (Издательский дом «Спектр»)

Журнал «Территория NDT» (Издательский дом «Спектр»)

Журнал «Вестник компьютерных и информационных технологий» (Издательский дом «Спектр»)

Журнал «В мире науки» (Некоммерческое Партнерство "Международное партнерство распространения научных знаний")

Интернет портал «Научная Россия»

Журнал «Стандарты и качество» (РИА «Стандарты и качество»)

Журнал «Методы менеджмента качества» (РИА «Стандарты и качество»)

Журнал «Контроль качества продукции» (РИА «Стандарты и качество»)

Журнал «Мир измерений» (РИА «Стандарты и качество»)

Журнал «Менеджмент качества в медицине» (РИА «Стандарты и качество»)

Журнал «Картофельная система» (ООО Компания "Агротрейд")

Музей «Истории огранки алмазов» (Государственное автономное профессиональное образовательное учреждение города Москвы "Колледж предпринимательства № 11")

Журнал «Знание-сила» (АНО «Редакция журнала «Знание – сила»)

Журнал «Наука и жизнь» (АНО Редакция журнала «Наука и жизнь»)

Журнал «Фотоника» (РИЦ «Техносфера»)

Журнал «Станкоинструмент» (РИЦ «Техносфера»)

Журнал «Первая миля» (РИЦ «Техносфера»)

Журнал «Наноиндустрия» (РИЦ «Техносфера»)

Журнал «Аналитика» (РИЦ «Техносфера»)

Журнал «Электроника» (РИЦ «Техносфера»)

## **ПОПЕЧИТЕЛЬСКИЙ СОВЕТ**

**Академик РАН Егоров Михаил Петрович**

Академик-секретарь Отделения химии и наук о материалах РАН;

Директор Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

**Хлунов Александр Витальевич**

Генеральный директор Российского научного фонда

**Академик РАН Хохлов Алексей Ремович**

Вице-президент РАН

**Академик РАН Цивадзе Аслан Юсупович**

Научный руководитель Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН;

Президент Российского химического общества им. Д.И. Менделеева

## **ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ**

### **СОПРЕДСЕДАТЕЛИ:**

академик РАН Егоров Михаил Петрович

академик РАН Солнцев Константин Александрович

академик РАН Хохлов Алексей Ремович

академик РАН Цивадзе Аслан Юсупович

### **ЧЛЕНЫ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА:**

академик РАН Абакумов Глеб Арсентьевич

академик РАН Алфимов Михаил Владимирович

академик РАН Берлин Александр Александрович

академик РАН Иевлев Валентин Михайлович

академик РАН Леонтьев Леопольд Игоревич

академик РАН Музафаров Азиз Мансурович

академик РАН Синяшин Олег Герольдович

академик РАН Чурбанов Михаил Федорович

член-корреспондент РАН Алымов Михаил Иванович

член-корреспондент РАН Бачурин Сергей Олегович

член-корреспондент РАН Варфоломеев Сергей Дмитриевич

член-корреспондент РАН Глинушкин Алексей Павлович

член-корреспондент РАН Громов Сергей Пантелеймонович

член-корреспондент РАН Джемилев Усеин Меметович

член-корреспондент РАН Иванов Владимир Константинович

член-корреспондент РАН Колмаков Алексей Георгиевич

член-корреспондент РАН Комлев Владимир Сергеевич

член-корреспондент РАН Лукашин Алексей Викторович

член-корреспондент РАН Люлин Сергей Владимирович

член-корреспондент РАН Максимов Антон Львович

член-корреспондент РАН Панарин Евгений Федорович

член-корреспондент РАН Пономаренко Сергей Анатольевич

член-корреспондент РАН Озерин Александр Никифорович

член-корреспондент РАН Федюшкин Игорь Леонидович

член-корреспондент РАН Юртов Евгений Васильевич

д.м.н. Александрова Оксана Юрьевна

д.х.н. Буланов Андрей Дмитриевич

д.х.н. Карасик Андрей Анатольевич

д.х.н. Каргин Юрий Федорович

д.х.н. Киселев Михаил Григорьевич

д.б.н. Козырев Сослан Германович

д.х.н. Курочкин Илья Николаевич

д.х.н. Сафиуллин Рустам Лутфуллович

д.х.н. Щербина Анна Анатольевна

к.ф.-м.н. Иванов Дмитрий Анатольевич



## **ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ**

### **Сопредседатели:**

**Севостьянов М.А.** – к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
зам. председателя СМУ РАН

**Демин Д.В.** – к.б.н., Институт фундаментальных проблем биологии РАН,  
зам. председателя СМУ РАН

**Кирсанкин А. А.** – к.ф.-м.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

**Лысенков А.С.** – к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

### **Заместитель председателя:**

**Степанова Е.В.** – к.ф.-м.н., Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН,  
уч. секретарь СМУ РАН

### **Учёный секретарь:**

**Мельникова И.С.**

## **ЧЛЕНЫ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА:**

**Анисонян К.Г.** – к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

**Бажин П.М.** – д.т.н., Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

**Баикин А.С.** – к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

**Бойцова О.В.** – к.х.н., Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН

**Васильева Т.Н.** – д.м.н., главный научный сотрудник ФГБНУ Национальный научно-исследовательский институт общественного здоровья имени Н.А.Семашко,

**Вомпе Т.А.** – к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

**Геров М.В.** – к.т.н., АО «Корпорация «МИТ»

**Гируц М.В.** – д.х.н., Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина

**Зиновеев Д.В.** – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

**Каплан М.А.** – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

**Конущкин С.В.** – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

**Сударчикова М.А.** – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

**Куликов Д.А.** – к.м.н., Московский государственный областной университет

**Курьяков В.Н.** – к.ф.-м.н., Институт проблем нефти и газа РАН

**Лемешев Д.О.** – к.т.н., Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

**Масленникова Т.П.** – к.х.н., Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

**Насакина Е.О.** – к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

**Прожега М.В.** – к.т.н., Институт машиноведения им. А.А. Благоднарова РАН

**Просвирнин Д.В.** – к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

**Сергиенко К.В.** – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

**Татусь Н.А.** – к.т.н., Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН  
**Тюрнина Н.Г.** – к.х.н., Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН  
**Тюрнина З.Г.** – к.х.н., Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН  
**Хватов А.В.** – к.х.н., Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН  
**Ярёменко И.А.** – к.х.н., Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН  
**Морозова Я.А.** – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН  
**Мельников М.Д.** – Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

## ОГЛАВЛЕНИЕ:

<b>СЕКЦИЯ V: НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ</b> .....	27
<b>ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ (Ti + C) + XN1 В ОТСУТСТВИИ ВНЕШНЕГО ГАЗОВОГО ПОТОКА</b>	
Абзалов Н.И., Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г. ....	28
<b>ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ GЕТЕ ПУТЕМ ПОНИЖЕНИЯ ИХ ТЕМПЕРАТУРЫ ТАММАНА НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КЮРИ (<math>T_T &lt; T_C</math>)</b>	
Авилев Е.С., Коржув М.А., Кретова М.А. ....	30
<b>РАЗРАБОТКА НИКЕЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЖИДКОСОЛЕВЫХ РЕАКТОРОВ</b>	
Агуреев Л.Е., Иванов Б.С., Лаптев И.Н., Канушкин А.И. ....	34
<b>АДСОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ ГАЛЛУАЗИТ/МАГНЕТИТ ПО ОТНОШЕНИЮ К МЕТИЛЕНОВОМУ ГОЛУБОМУ</b>	
Алексеева О.В., Смирнова Д.Н., Багровская Н.А., Носков А.В. ....	35
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ДЕФОРМАЦИОННЫХ РЕЖИМОВ ОБРАБОТКИ ЛИТЫХ ЗАГОТОВОК, С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПРУТКОВ ИЗ СПФ СИСТЕМЫ Ti-Ni-Nf</b>	
Андреев В.А., Карелин Р.Д., Юсупов В.С., Перкас М.М. <sup>1</sup> Лайшева Н.В. <sup>136</sup>	
<b>ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ И ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА В СУБ-ТГЦ ДИАПАЗОНЕ</b>	
Бадьин А.В., Дорожкин К.В., Кулешов Г.Е. ....	39
<b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СТЕКОЛ GE-S-VI</b>	
Балуева К.В., Кутьин А.М., Плехович А.Д., Суханов М.В. ....	42
<b>ВОССТАНОВЛЕНИЕ И СОРБЦИЯ ИОНОВ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА С УЧАСТИЕМ РЕНТГЕНОАМОРФНОГО ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРОДУКТОВ</b>	
Благова Т.А., Викулова М.А., Саунина С.И., Шевченко А.А., Третьяченко Е.В., Гороховский А.В. ....	43
<b>ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПАКТНЫХ СВС-МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ</b>	
Болоцкая А.В., Михеев М.В., Бажин П.М. ....	47
<b>СИНТЕЗ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА(VI) ПУТЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ПЕРОКСОВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ</b>	
Бушкова Т. М., Иванова О. С., Баранчиков А. Е. ....	48
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ <math>SM_{1.2}NO_{0.8}FE_{17}</math>, ЕГО ГИДРИДА, НИТРИДА И ПОРОШКОВ НИТРИДА ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ</b>	
Веселова С.В. ....	52
<b>СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ <math>LN_2(Fe/CR)TAO_7</math>, ГДЕ LN=PЗЭ И Y</b>	
Веселова В.О., Попова Е.Ф., Гайтко О.М., Егорышева А.В. ....	55
<b>ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА FE-28%CR-10%CO-0.5%W</b>	
Вомпе Т.А., Милев И.М. ....	56
<b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЁХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИД ГАФНИЯ, ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ</b>	
Ворожцов В.А., Столярова В.Л. ....	57
<b>СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ <math>K_{0.5}NA_{0.5}NBO_3</math> И <math>SR_2NB_2O_7</math></b>	
Глазунова Е. В., Вербенко И. А., Никулина А. А., Резниченко Л.А. ....	66

<b>СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ СО СТРУКТУРОЙ РОЗИАИТА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО</b>	
Голодухина С.В., Либерман Е.Ю., Арапова О.В., Эллерт О.Г., Егорышева А.В.....	68
<b>ВАРЬИРОВАНИЕ СОСТАВОВ СЦИНТИЛЛЯТОРА (GD,Y)3(GA,AL)5O12:(LN)+3 ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ СВОЙСТВ</b>	
Гордиенко Е.В., Досовицкий Г.А., Карпюк П.В., Дубов В.В., Ващенко Е.С., Кузнецова Д.Е., Мечинский В.А., Федоров А.А., Коржик М.В. ....	70
<b>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОЛЛАНДИТА СОСТАВА <math>K_{1.5}Fe_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}</math> С УГЛЕРОДНЫМ ПОКРЫТИЕМ</b>	
Горшков Н.В., Михайлова Д.А., Викулова М.А., Горбунов М.В., Гороховский А.В. ....	71
<b>КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ <math>SRSCCUS_3</math></b>	
Григорьев М.В., Русейкина А.В., Молокеев М.С., Остапчук Е.А. ....	77
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИБЕЛИ ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ЛЕГИРОВАННЫХ ПОРОШКАХ CDTE</b>	
Грицева А.П., Рабенко Е.В., Гапанович М.В., Новиков Г.Ф. ....	78
<b>ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕХАНОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЛИНОПТИЛОЛИТОВЫХ ПОРОД</b>	
Дабижа О.Н., Дербенева Т.В. ....	79
<b>ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОЛИТА НА МОРФОЛОГИЮ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ (CU-ZN) ПОКРЫТИЙ</b>	
Денисова А.Г., Тюрков М.Н., Данилов В.А. ....	85
<b>ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА (I)</b>	
Денисова К.О., Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Ильин А.П. ....	90
<b>ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РУТЕНАТА И ОКСИДА ВИСМУТА, ПОЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ИЗ ЧАСТИЧНО РАСПЛАВЛЕННОГО СОСТОЯНИЯ</b>	
Дергачева П.Е., Кульбакин И.В., Федоров С.В., Белоусов В.В. ....	92
<b>МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СЛОЖНООКСИДНЫЕ СРЕДЫ – ОСНОВЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ</b>	
Дудкина С.И., Шилкина Л.А., Вербенко И.А., Резниченко Л.А. ....	93
<b>НОВЫЕ СКАНДИЙ СОДЕРЖАЩИЕ КРИСТАЛЛЫ.</b>	
Ермоченков И.М., Кутовой С.А., Загуменный А.И., Гасанов А.А., Юрасова О.В., Василенко С.А. ....	95
<b>РЕЛАКСОРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ КЕРАМИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ 0.5BFO–0.5PFN</b>	
Жидель К.М., Павленко А.В. ....	97
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ САМАРИЕМ</b>	
Загайнов И.В. ....	100
<b>УСЛОВИЯ АЗОТИРОВАНИЯ СМЕШАННЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ ИЗ АЛКОКСИДОВ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ</b>	
Ивичева С.Н., Климашин А.А., Овсянников Н.А., Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф. ....	101
<b>ВЫДЕЛЕНИЕ <math>LiGa_5O_8</math> В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ <math>Li_2O-Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2-GeO_2</math></b>	
Игнатъева Е.С., Тюрин И.Д., Маурис А.А., Козлова Е.О., Голубев Н.В., Сигаев В.Н. ....	103
<b>ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА НАТРИЯ-ВИСМУТА (<math>Na_{0.5}Bi_{0.5}(Ti_{1-x}W_x)O_3</math> (<math>x = 0 - 0.1</math>))</b>	
Калева Г.М., Политова Е.Д., Белькова Д.А., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю. ....	104
<b>УФ-ЗАЩИТНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ НАНОДИСПЕРСНЫМ ДИОКСИДОМ ЦЕРИЯ</b>	
Каменева С.В., Попков М.А., Лугинина А.А., Япрынцев А.Д., Щербakov А.Б., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. ....	108

<b>МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ</b>	
Киселевич В.В. ....	109
<b>СТАБИЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОБНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА</b>	
Коннова С.А., Нигаматзянова Л.Р., Фахруллин Р.Ф. ....	111
<b>ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СДВИГОВОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Тl-В</b>	
Константинов А.С., Бажин П.М., Чижиков А.П., Прокопец А.Д. ....	113
<b>КАРБИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА Nb- И Tl-ЛЕНТАХ И ЖАРОПРОЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ, ПРИГОТОВЛЕННЫЕ ИЗ НИХ ПО ТВЕРДОФАЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ</b>	
Коржов В.П., Прохоров Д.В., Желтякова И.С. ....	114
<b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СЕМЕЙСТВА <math>[(Ge, Sn, Pb)Te]_m[(Bi, Sb)_2(Te, Se)_3]_n</math> (<math>M, N = 0, 1, 2, \dots</math>) ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ <math>H</math> В КОНТУРАХ КОРОТКОЗАМКНУТЫХ ТЕРМОПАР</b>	
Коржув М.А., Авилов Е.С., Кретьова М.А. ....	115
<b>ОБ УСТОЙЧИВОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ К ВОДОРОДНОМУ РАЗРУШЕНИЮ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДЫ</b>	
Кретьова М.А., Коржув М.А., Катин И.В., Авилов Е.С. ....	118
<b>ФОРМИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ ДЛЯ РАСПЫЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ</b>	
Куншина Г.Б., Бочарова И.В. ....	124
<b>КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ LiF-PuF<sub>3</sub>-KF</b>	
Ламуева М.В., Зеленая А.Э., Луцык В.И. ....	128
<b>СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Se:YAG С РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ЦЕРИЯ (0,5-10 АТ.%) И РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНОЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА НИХ ИМПУЛЬСНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ</b>	
Лукьяшин К.Е., Чепусов А.С., Соломонов В.И. ....	134
<b>ХАРАКТЕРНЫЕ ДЕФЕКТЫ ПОВЕРХНОСТИ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ CVD-СИНТЕЗЕ АЛМАЗА ИЗ МЕТАН-ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ</b>	
Мартынова Т.В., Полушин Н.И., Лаптев А.И., Захарова Е.С., Маслов А.Л. ....	135
<b>ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО CVD-АЛМАЗА НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ ИЗ МЕТАН-ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ</b>	
Маслов А.Л., Полушин Н.И., Лаптев А.И., Высотина Е.А., Мартынова Т.В. ....	140
<b>ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА ЛИТИЯ И ОКСИДА ВИСМУТА: СИНТЕЗ, ТЕРМОДИНАМИКА, ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ</b>	
Мацкевич Н.И., Шлегель В.Н., Трифонов В.А., Григорьева В.Д., Семерикова А.Н., Зайцев В.П., Кузнецов В.А. ....	144
<b>МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВОГО МАГНИТОТВЕРДОГО СПЛАВА Fe-30Cr-8Co</b>	
Миляев И.М., Алымов М.И., Абашев Д.М., Юсупов В.С., Зеленский В.А., Миляев А.И., Лайшева Н.В. ....	147
<b>ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА КАРБИДА ВОЛЬФРАМА РЕАКЦИЕЙ ВОЛЬФРАМА С ЭТАНОЛОМ</b>	
Мирошниченко М.Н., Колосов В.Н., Орлов В.М. ....	149
<b>СИНТЕЗ И ХЕМОРЕЗИСТИВНЫЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	
Мокрушин А.С., Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. ....	151
<b>ОБ ЭВОЛЮЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ Cu-Cr-Zr СПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИИ</b>	
Морозова А.И., Ткачев М.С., Луговская А., Пелипенко А. ....	153

<b>ИМПУЛЬСНОЕ ПЕРЕПЛАВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА <math>Fe_{77}Nb_3Cu_1Si_{13}B_6</math> МОЩНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ</b>	
Назипов Р.А., Лядов Н.М., Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Новиков Г.А., Шустов В.А., Дулов Е.Н.....	158
<b>НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ TBSV И SMSB</b>	
Никифоров Д.В., Волков М.П., Степанов Н.Н.....	165
<b>ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ КЕРАМИК <math>MGO-Y_2O_3</math> И <math>MGO-GD_2O_3</math>, ПРОЗРАЧНЫХ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ</b>	
Новикова А.В., Пермин Д.А., Беляев А.В., Болдин М.С., Попов А.А., Мурашов А.А.....	167
<b>БЕТА-ДИКЕТОНАТЫ И КАРБОКСИЛАТЫ МЕТАЛЛОВ (GD, IN, ND, ZR) ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭЛЕМЕНТ-СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ</b>	
Новикова Г.Я., Безруков Л.Б., Моргалюк В.П., Янович Е.А.....	169
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ <math>CO^{2+}</math> НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ <math>ZrO_2 - Al_2O_3</math></b>	
Оболкина Т.О., Гольдберг М.А., Смирнов С.В., Антонова О.С., Баринов С.М., Комлев В.С.....	173
<b>ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ</b>	
Палий Н.А., Белоусов О. К.....	177
<b>СИНТЕЗ ВОЛЛАСТОНИТА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ЭКСТРАКТОВ СОЛОМЫ РИСА</b>	
Панасенко А.Е., Ярусова С.Б., Терминов С.А., Телушко М.С., Гордиенко П.С., Земнухова Л.А.....	181
<b>ВЛИЯНИЕ СОВМЕСТНОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ КЛИНОПТИЛОЛИТОВЫХ ПОРОД И СОЛЕЙ НА ИХ ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА</b>	
Патейук Т.П., Дабиха О.Н.....	184
<b>МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО ПРОЦЕССОВ НАМАГНИЧИВАНИЯ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ RE-GD</b>	
Пашуева И.М., Бондарев А.В., Батаронов И.Л.....	187
<b>КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРАНСПОРТА ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ PD-AG МЕМБРАНЫ С ПОВЕРХНОСТНЫМ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИ НЕТИПИЧНЫМ МОДИФИКАТОРОМ ТИПА «НАНОЦВЕТЫ»</b>	
Петриев И.С., Пушанкина П.Д., Луценко И.С., Глазкова Ю.С., Мальков Т.И., Барышев М.Г.....	189
<b>ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЛОКАЛЬНЫЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КЕРАМИК НИОБАТА КАЛИЯ-НАТРИЯ</b>	
Политова Е.Д., Калева Г.М., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю., Садовская Н.В., Киселев Д.А., Ильина Т.С., Кислюк А.М.....	191
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ НАНЕСЕННОГО ОКСИДА СЕРЕБРА НА МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХЛОРСЕРЕБРЯНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ЯЧЕЙКЕ ХАРНЕДА</b>	
Прокунин С.В., Щипунов А.Н., Добровольский В.И., Веньгина Д.А.....	195
<b>СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВКЛЮЧАЮЩЕГО ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЙ СПЛАВ С МАРТЕНСИТНЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ</b>	
Русинов П.О., Бледнова Ж.М., Юркова А.П.....	198
<b>МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ЭФФЕКТ ХОЛЛА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ЛЕНТ СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА <math>Mn_2CoAl</math></b>	
Середина М.А., Карпенков Д.Ю., Базлов А.И., Железный М.В., Ховайло В.В.....	199
<b>ПОРИСТАЯ ПЬЕЗОКЕРАМИКА ДЛЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ПРИМЕНЕНИЙ</b>	
Ситало Е.И., Смотряков В.Г., Еремкин В.В.....	200
<b>ХОЛОДНОЕ СПЕКАНИЕ ОКСИДА ЦИНКА В ВОДНОЙ СРЕДЕ</b>	
Смирнов А.В., Ивакин Ю.Д., Холодкова А.А., Корнюшин М.В., Кормилицин М.Н., Васин А.А., Тарасовский В.П., Рыбальченко В.В.....	205

<b>ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОМОДУЛЬНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ SIALON–BN МЕТОДАМИ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ И ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ</b>	
Смирнов К.Л., Григорьев Е.Г.....	210
<b>РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОЧАСТИЦАХ БОРАТА ЖЕЛЕЗА FEBO<sub>3</sub></b>	
Снегирёв Н.И., Любутин И.С., Ягупов С.В., Чувев М.А., Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Стругацкий М.Б., Старчиков С.С.....	214
<b>О ГИДРОСТАТИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ</b>	
Соболева Е.Б.....	216
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА AL<sub>12</sub>MG<sub>17</sub></b>	
Соколов С.Д., Жуков И.А.....	220
<b>ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД</b>	
Сомова С.Н., Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Харченко У.В., Беленева И.А. ....	223
<b>СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ И ГРУНТОВОК НА ИХ ОСНОВЕ</b>	
Степин С.Н., Карандашов С.А.....	226
<b>КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ФЕРРИТА ЦИНКА</b>	
Стороженко В.Ю., Петров В.В., Баян Е.М., Варзарев Ю.Н., Нестеренко А.В.....	232
<b>ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ СЛОЕВ ТИТАНА И НИТРИДА ТИТАНА</b>	
Сударчикова М.А., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Новикова Д.А., Каплан М.А. ....	234
<b>СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ДВУХВАЛЕНТНЫМ, ТРЕХВАЛЕНТНЫМ МЕТАЛЛАМИ И ИХ СМЕСЬЮ НА ПРИМЕРЕ MN И AL</b>	
Тарасенко О.Е., Зелепукина М.А., Цыганов А.Р., Викулова М.А., Третьяченко Е.В., Гороховский А.В. ....	236
<b>НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И СПЛАВЫ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА</b>	
Терещук В.С.....	240
<b>НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ КИСЛОРОДА САВА M<sub>2</sub>O<sub>7-Δ</sub> (M=CO, FE): КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ</b>	
Туркин Д.И., Базуев Г.В.....	245
<b>СРАВНЕНИЕ МАГНИТНЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВОГО СПЛАВА FE-30CR-8CO ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ СПЕКАНИЯ.</b>	
Устюхин А.С., Зеленский В.А., Миляев И.М., Анкудинов А.Б.....	248
<b>КОМПОЗИТ MOO<sub>3</sub>/C: СИНТЕЗ, ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА</b>	
Фаттахова З.А., Захарова Г.С.....	250
<b>КЕРМЕТНЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ Ba<sub>1.5</sub>Y<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> – Ag – In</b>	
Федоров С.В., Дергачева П.Е., Кульбакин И.В., Белоусов В.В.....	251
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ LA<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>GA<sub>0.5</sub>SB<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>, Ba<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>GE<sub>0.5</sub>SB<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub> (RE = EU, DY, TV)</b>	
Хрущалина С.А., Рябочкина П.А., Юрлов И.А., Егорышева А.В., Гайтко О.М., Голодухина С.В., Таратынова А.Д.....	252
<b>ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛАСТИН НА ОСНОВЕ AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub> МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ</b>	
Чижиков А.П., Бажин П.М., Константинов А.С.....	254

<b>СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ В СПЛАВЕ TiNi С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ Ni ПОСЛЕ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И СТАРЕНИЯ</b>	
Чуракова А.А., Каюмова Э.М., Гундеров Д.В.....	256
<b>BiFeO<sub>3</sub> С ОПРЕДЕЛЕННЫМИ МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ, СИНТЕЗИРОВАННЫЙ В ПОТОКЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ</b>	
Шерматов Ж.Э., Пайзуллаханов М.С., Ражаматов О.Т., Нодирматов Э.Э.....	258
<b>ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ГЛИНА/ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ</b>	
Шибяева В.Д., Носков А.В., Алексеева О.В., Агафонов А.В.....	262
<b>ТВЕРДОФАЗНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ SPS-RS ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ SRWO<sub>4</sub> ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ <sup>90</sup>Sr</b>	
Шичалин О.О., Белов А.А., Папынов Е.К.....	263
<b>ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ Г-ОКСОНИТРИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ОТКЛОНЕНИЯХ ОТ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА: СИНТЕЗ, РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА</b>	
Шишилов О.Н., Ахмадуллина Н.С., Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Сиротинкин В.П., Шамрай В.Ф., Ищенко А.В., Ягодин В.В., Шульгин Б.В.....	265
<b>ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО НАНОПОРОШКОВОГО НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО С ПРИМЕНЕНИЕМ БИДИСПЕРСНОГО ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯ</b>	
Шустов В.С., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Гнедовец А.Г.....	269
<b>МЁСБЭАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ БОРАТА ЖЕЛЕЗА, ОТОЖЖЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ И АТМОСФЕРАХ</b>	
Ягупов С.В., Снегирёв Н.И., Старчиков С.С., Могиленец Ю.А., Стругацкий М.Б., Любутин И.С.....	272
<b>СЕКЦИЯ VI: ОРГАНИЧЕСКИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....</b>	<b>274</b>
<b>ДИСКОТИЧЕСКИЕ, ЗВЕЗДОБРАЗНЫЕ И ПОЛИКАТЕНАРНЫЕ МЕЗОГЕНЫ. АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ И ПРОГНОЗ МЕЗОМОРФИЗМА ДЛЯ НАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА И СОЗДАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ</b>	
Акопова О.Б., Смирнова А.И., Жарникова Н.В., Бумбина Н.В., Усольцева Н.В.....	275
<b>ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ В СОЗДАНИИ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ СВЕТОВОДОВ ОПТИЧЕСКИХ КАБЕЛЕЙ</b>	
Бабкин О.Э., Айкашева О.С., Власов М.Ю., Ильина В.В., Бабкина Л.А.....	278
<b>СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, ПРОМОТИРОВАННЫХ КАЛИЕМ И ЦЕРИЕМ, В РЕАКЦИЯХ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОАМИЛЕНОВ ДО ИЗОПРЕНА</b>	
Бочков М.А., Шинкарев А.А., Харлампыди Х.Э.....	280
<b>СЕЛЕКТИВНАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СТАБИЛЬНЫМИ ИМИНОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ</b>	
Будников А.С., Сегидя О.О., Ластвоко А.В., Крылов И.Б., Терентьев А.О.....	288
<b>ГРАДИЕНТНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ Н-БУТИЛАКРИЛАТА И СТИРОЛА – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МОДИФИЦИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА</b>	
Ваганов Е.В., Корельцев М.И., Перепелицина Е.О., Гарифуллин Н.О., Курочкин С.А.....	289
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА ЧАСТИЦ ПОИАНИЛИНА, ДОПИРОВАННЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ</b>	
Вахитов Т.Р., Степин С.Н.....	292
<b>ВЛИЯНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СТРУКТУР В ПОЛИЭТИЛЕНЕ ПРИ ТЕРМОВОЗДЕЙСТВИИ</b>	
Воробьева Е.В., Холявкина Д.Д.....	298



<b>НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЗРАЧНЫХ SiO<sub>2</sub> АЭРОГЕЛЕЙ</b>	
Гожикова И.О., Лермонтов С.А., Сипягина Н.А. ....	300
<b>НОВЫЕ ГЕТЕРОКАРКАСНЫЕ СИСТЕМЫ ДИАМАНТанОВОГО РЯДА</b>	
Голованов И.С., Семакин А.Н., Сухоруков А.Ю., Иоффе С. Л. ....	301
<b>СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ АКТИВНОСТЬЮ</b>	
Ермолинская А.Л., Дубатовка Е.И., Игнатович Ж.В., Куликовская В.И., Королева Е.В. ....	302
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР В ЛНФ ОИЯИ</b>	
Иваньшина О.Ю., Зуба И., Сумников С.В., Павлюкойч А. ....	304
<b>СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА КАК ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ К МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ.</b>	
Кельциева О.А., Горбунов А.Ю., Калнина Я.К., Рейнюк В.Л., Александрова М.Л., Бабаков В.Н., Суходолов Н.Г., Подольская Е.П. ....	305
<b>ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫЕ N-ОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ - НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ В СЕЛЕКТИВНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ</b>	
Крылов И.Б., Будников А.С., Лопатьева Е.Р., Сегида О.О., Павельев С.А., Терентьев А.О. ....	309
<b>ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК ПОЛИ[2-(2-ХЛОР-1-МЕТИЛБУТ-2-ЕН-1-ИЛ)АНИЛИНА]</b>	
Латыпова Л.Р., Андриянова А.Н., Мустафин А.Г. ....	313
<b>ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИУРЕТАНА НА ОСНОВЕ ПОЛИ-Е-КАПРОЛАКТОНА</b>	
Лелекова В.А., Горбунова М.А., Анохин Д.В., Малков Г.В., Бадамшина Э.Р. ....	315
<b>СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕМ РАСПЛАВОВ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ПОЛИСТИРОЛОМ И КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ</b>	
Малахов С.Н., Демина В.А., Чвалун С.Н. ....	316
<b>ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ АМИДНЫЕ ФРАГМЕНТЫ, НА АГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ</b>	
Махмутова Л.И., Шурпик Д.Н., Кижняев В.Н., Стойков И.И. ....	317
<b>СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ ДЕСКРИПТОРНОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК</b>	
Минибаева Г.И., Рахимбекова А., Мазитов Д., Кокорин А., Семенова А., Нугманов Р.И., Полищук П.Г., Маджидов Т.И., Варнек А. ....	320
<b>ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, СФОРМИРОВАННЫХ В СРЕДЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА С ХАОТРОПНЫМИ ДОБАВКАМИ, ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМОРАЖИВАНИЯ</b>	
Мичуров Д.А., Колосова О.Ю. ....	322
<b>1,2,3-ТРИФОСФОЛИД-АНИОНЫ: СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА</b>	
Петров А.В., Безкишко И.А., Загидуллин А.А., Милюков В.А. ....	326
<b>АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ БИЦИКЛИЧЕСКОГО ТРЕТИЧНОГО АМИНА И ПРОПИЛЕНОКСИДА</b>	
Подвальная Ю.В., Тарасов А.Е., Грищук А.А., Бадамшина Э.Р. ....	327
<b>ТАНДЕМ АЦИЛИРОВАНИЕ/[3,3]-СИГМАТРОПНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА НИТРОНАТОВ: ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В НАПРАВЛЕННОМ СИНТЕЗЕ</b>	
Поспелов Е.В., Иоффе С.Л., Сухоруков А.Ю. ....	328
<b>НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ КАРБОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫХ <math>\alpha</math>-ГИДРОКСИПИПЕРИДИНОВ</b>	
Поспелов Е.В., Иоффе С.Л., Сухоруков А.Ю. ....	329

<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ФОСФИНОКСИДОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ВЗАМЕН ИМПОРТНЫХ АНАЛОГОВ, ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ</b>	
САМИЕВА Д.А., ЮРАСОВА О.В., ТУМАНОВ В.В., ВАСИЛЕНКО С.А. ....	330
<b>СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНА МАРГАНЦА</b>	
САЧКОВ Ю.И., ТРАВКИН В.В., ЮНИН П.А., СКОРОХОДОВ Е. В. ....	333
<b>НОВЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ С РАЗВЕТВЛЯЮЩИМ УГЛЕРОДНЫМ ЦЕНТРОМ</b>	
СКОРОТЕЦКИЙ М.С., СУРИН Н.М., БОРЩЕВ О.В., СВИДЧЕНКО Е.А., ПОНОМАРЕНКО С.А. ....	336
<b>ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И Октадецилтрихлорсилана для стальных поверхностей</b>	
СОЛОМЯНСКИЙ А.Е., АГАБЕКОВ В.Е., ЧИШАНКОВ И.Г., МЕЛЬНИКОВ Г.Б., ТУ ТХИ ХУАН ХАНГ, НГУЕН ТХАН ДУОНГ, ВУ КЕ ОАНХ, ТРАН ДАИ ЛАМ. ....	337
<b>СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe(III) SALTRIEN- ТИПА</b>	
СПИЦЫНА Н.Г., ЛОБАЧ А.С., БЛАГОВ М.А., ЧАЙКИН Д.С. ....	339
<b>РАЗРАБОТКА НОВЫХ ОДНОРЕАКТОРНЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,5-ОКСАДИАЗОЛОВ</b>	
ТЕСЛЕНКО Ф.Е., ФЕРШТАТ Л.Л., МАХОВА Н.Н. ....	340
<b>СИНТЕЗ 5-ЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ФОРМАЛЬНОГО [4+1]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ.</b>	
УШАКОВ П.Ю., СУХОРОУКОВ А.Ю. ....	341
<b>ФУРОКСАНЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОБЪЕКТЫ В РЕАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЙ ДВОЙНОГО НАЗНАЧЕНИЯ</b>	
ФЕРШТАТ Л.Л., БЫСТРОВ Д.М., ЖИЛИН Е.С., ЛАРИН А.А., ЧАПЛЫГИН Д.А., МАХОВА Н.Н. ....	342
<b>ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ВОДНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ ОЛИГОИЗОЦИАНУРАТОВ ИЗОФОРОНДИИЗОЦИАНАТА</b>	
ЧЕРНЯЕВ Д.А., КАРПОВ С.В., ДЖАЛМУХАНОВА А.С., ЛОДЫГИНА В.П., БАДАМШИНА Э.Р. ....	344
<b>ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПЕРОКСИДЫ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРОТИВОРАКОВЫХ, ПРОТИВОПАЗИТАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ</b>	
ЯРЁМЕНКО И.А., РАДУЛОВ П.С., БЕЛЯКОВА Ю.Ю., ФОМЕНКОВ Д.И., ТЕРЕНТЬЕВ А.О. ....	346
<b>СЕКЦИЯ VII: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В МЕТАЛЛУРГИИ.....</b>	<b>349</b>
<b>ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И РАСХОДА ВОССТАНОВИТЕЛЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА, НИОБИЯ И МАРГАНЦА ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ РУД ЧУКТУКОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ</b>	
АГАФОНОВ Д.Г., САДЫХОВ Г.Б., КОПЬЕВ Д.Ю., ОЛЮНИНА Т.В. ....	350
<b>ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В ЖЕЛЕЗЕ, КОБАЛЬТЕ И ЖЕЛЕЗОКОБАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВАХ</b>	
АЛЕКСАНДРОВ А.А., ДАШЕВСКИЙ В.Я. ....	351
<b>ЭКСТРАКЦИЯ РЭЗ ИТТРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ</b>	
АМБУЛ Е.В., АФОНИН М.А. ....	358
<b>ВЛИЯНИЕ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОФАЗ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ РАСПЛАВОВ НИКЕЛЯ, СОДЕРЖАЩИХ ПАВ - ОЛОВО</b>	
АНУЧКИН С.Н. ....	359
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЧАСТИЦ TiB<sub>2</sub> НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА СИСТЕМЫ Al-Mg</b>	
АХМАДИЕВА А.А., ГИЗАТУЛИНА Н.Р., ПЛАТОВ В.В., ЖУКОВ И.А. ....	365

<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОУПЛОТНЯЕМОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ ПОРОШКОВОЙ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ</b>	
АХМЕТОВ А.С., ЕРЕМЕЕВА Ж.В. ....	370
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФЕЛИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА, ЩЕЛОЧНО-ХЛОРНЫМ СПОСОБОМ</b>	
ВЕТЧИНИНА Т.Н., ТУЖИЛИН А.С., БАЛМАЕВ Б.Г. ....	373
<b>МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГОСИЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ДРОБЛЕНИЯ АГЛОМЕРАТА ИЗЛОМОМ В ОДНОВАЛКОВОЙ ДРОБИЛКЕ</b>	
ВЛАСЕНКО Д.А. ....	377
<b>ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫЕ СТЕРЖНИ В СТАЛЬНОЙ ОБОЛОЧКЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ЭКСТРУЗИИ</b>	
ГАЛИЕВ Ф.Ф., САЙКОВ И.В., АЛЫМОВ М.И., БЕРБЕНЦЕВ В.Д., САЧКОВА Н.В., КОНОВАЛИХИН С.В. ....	382
<b>МНОГОФАКТОРНОЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФАТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ТЕХНОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИНК И МЕДЬ В ФОРМЕ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ФЕРРИТОВ</b>	
ГРУДИНСКИЙ П.И., ГРИГОРЬЕВА Д.Д., ЖИЛЬЦОВА Е.Е., ДЮБАНОВ В.Г. ....	384
<b>ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПАРЫ ND/PR ФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ (P507) В НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ</b>	
ДОРОЖКО В.А., АФОНИН М.А. ....	385
<b>К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АВТОКЛАВНОГО ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ ИЗВЕСТКОВЫМ МОЛОКОМ ДЛЯ ИЛЬМЕНИТ-ЛЕЙКОКСЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ</b>	
ЗАБЛОЦКАЯ Ю.В., САДЫХОВ Г.Б., ТУЖИЛИН А. С., АНИСОНЯН К.Г. ....	393
<b>ИНТЕНСИФИКАЦИЯ РОСТА ЗЕРЕН ЖЕЛЕЗА В ПРОЦЕССЕ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРАСНЫХ ШЛАМОВ.</b>	
ЗАКУНОВ А.С., ЗИНОВЕЕВ Д.В., ГРУДИНСКИЙ П.И., СЕМЁНОВ А.Ф., ПАНОВА М.О., ДЮБАНОВ В.Г., ПЕТЕЛИН А.Л. ....	395
<b>МАГНЕТИТОВЫЙ КОНЦЕНТРАТ ИЗ ЗОЛЫ КАШИРСКОЙ ГРЭС – СЫРЬЕВОЙ РЕСУРС ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛОПРОДУКЦИИ МЕТОДОМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ</b>	
ЗИНОВЕЕВ Д.В., ДЕЛИЦЫН Л.М., РЯБОВ Ю.В., КУЛУМБЕГОВ Р.В., ЗАКУНОВ А.С., ДЮБАНОВ В. Г. ....	402
<b>КОНСЕРВАЦИОННЫЕ МАСЛА «РОСОЙЛ» ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИИ</b>	
КАЗАКОВ А.М., КОРНИЛОВА О.П., ФАЗЛИАХМЕТОВ Ф.Н., ШОЛОМ В.Ю. ....	409
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ МОДИФИКАТОРОВ ALN НА МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МЛ12 ПРИ КВАЗИСТАТИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ</b>	
КАХИДЗЕ Н.И., ХРУСТАЛЕВ А.П., ЖУКОВ И.А. ....	416
<b>ОБОГАЩЕНИЕ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИЕЙ АНОСОВИТОВЫХ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА</b>	
КОПЬЁВ Д.Ю., АНИСОНЯН Г.Б., ОЛЮНИНА Т.В., САДЫХОВ Г.Б. ....	419
<b>СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СИЛ ВОЛОЧЕНИЯ СПЛОШНЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК С МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ ИНСТРУМЕНТОМ С РЕГУЛЯРНОЙ МИКРОГЕОМЕТРИЕЙ В УСЛОВИЯХ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛОПЛАКИРУЮЩИХ СМАЗОК</b>	
КОСТРЮКОВ А.А. ....	422
<b>СОРБИТИЗАЦИЯ СТАЛЬНОЙ ПРОВОЛОКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ПЛАЗМЫ</b>	
КРЫМОВ В.Н., АЛИМОВ В.И., ЕГОРОВ Н.Т. ....	429

<b>МОДЕРНИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА</b>	
Кузнецова О.Г., Левин А.М., Севостьянов М.А. ....	433
<b>АНАЛИЗ ЭВОЛЮЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ МОДЕЛИРОВАНИИ НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОКАТКИ С МАКРОСДВИГОМ</b>	
Лежнев С.Н., Найзабеков А.Б., Панин Е.А. ....	437
<b>СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФОСФОРИСТЫХ И ПРИРОДНОЛЕГИРОВАННЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ ЧУГУНОВ</b>	
Лубяной Д.А., Зиновеев Д.В., Маркидонов А.В., Пудов Е.Ю., Лубяной Д.Д., Дюбанов В.Г. ....	445
<b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА МЕХАНОАКТИВАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Теллуридов германия и свинца</b>	
Мальчев А.Г., Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Нижезина И.Ю., Криворучко С.П., Залдастанишвили М.И., Векуа Т.С., Судак Н.М. ....	447
<b>ВЛИЯНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА НЕОДИМА НА СВОЙСТВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ</b>	
Мельник Ф., Ахметов А., Ермеева Ж.В., Богатырева Е.В. ....	452
<b>ПОЛИКРИСТАЛЛИЧНОСТЬ В КРИСТАЛЛАХ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО</b>	
Павлова О.С., Югова Т.Г., Князев С.Н. ....	454
<b>КРАСНЫЙ ШЛАМ КАК ПРОДУКТ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ БОКСИТОВ: ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА</b>	
Пасечник Л.А., Скачков В.М., Медянкина И.С., Бибанаева С.А., Яценко С.П. ....	457
<b>ВЛИЯНИЕ TiB<sub>2</sub> НА СТРУКТУРУ И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПРИ КВАЗИСТАТИЧЕСКОМ И ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК7</b>	
Селиховкин М.А., Хмелева М.Г., Матвеев А.Е., Хрусталеv А.П., ....	460
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ FeCl<sub>3</sub> И AlCl<sub>3</sub></b>	
Тужилин А.С., Балмаев Б.Г., Ветчинкина Т.Н. ....	464
<b>ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЗИНТЕГРАЦИИ И ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ МАЛОСУДФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД</b>	
Хабарова И.А., Бунин И.Ж. ....	465
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА ЖЕЛЕЗИСТЫХ ЛАТЕРИТНЫХ РУД</b>	
Хасанов М.Ш., Анисонян К.Г., Заблоцкая Ю.В. ....	470
<b>СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ, ОСНОВАННЫЙ НА РАФИНИРОВАНИИ НЕЙТРАЛЬНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ</b>	
Чукреев К. Г., Дорожко В. А. ....	472
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАРЯДА КОНДЕНСАТОРОВ АППАРАТА ТОЧЕЧНОЙ СВАРКИ</b>	
Швецов А.С., Варламов Д.О., Канарейкин А.А., Тимошенко А.А., Кукса В.В. ....	480
<b>СЕКЦИЯ VIII: МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ</b>	<b>484</b>
<b>КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДО ГАММА-ВАЛЕРОЛАКТОНА С ПРИМЕНЕНИЕМ Ru/HZSM-5</b>	
Абусук Д.А., Никошвили Л.Ж. ....	485
<b>ПОЛИЛАКТИДНЫЙ ТКАНЕВЫЙ МАТЕРИАЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ БИОПРЕПАРАТАМИ НА ОСНОВЕ HIS<sub>6</sub>-ОРГАНОФОСФАТГИДРОЛАЗЫ</b>	
Асланлы А.Г., Маслова О.В., Сенько О.В., Ефременко Е.Н. ....	487

<b>ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ БИОРАЗЛАГАЕМОГО КОМПОНЕНТА НА ПРОЦЕСС БИОДЕГРАДАЦИИ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА</b>	
Варьян И.А., Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Колесникова Н.Н., Попов А.А. ....	490
<b>СВОЙСТВА НОВЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА С АЛИФАТИЧЕСКИМ ПОЛИАМИДОМ</b>	
Воронцов Н.В., Монахова Т.В., Попов А.А., Марголин А.Л. ....	495
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ПЛАНИРОВАНИЯ СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ</b>	
Говорин А.С., Коновалов Н.П., Губанов Н.Д. ....	496
<b>ИНТЕНСИФИКАЦИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ ПОЛИСУЛЬФОНАМИДНЫМИ МЕМБРАНАМИ, ОБРАБОТАННЫМИ ПЛАЗМОЙ ВОЗДУХА</b>	
Дряхлов В.О., Шайхиев И.Г., Фазуллин Д.Д. ....	500
<b>ВОЗМОЖНОСТИ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ И ПОДДЕРЖАНИЯ АКТИВНОСТИ АНАЭРОБНЫХ КОНСОРЦИУМОВ, ВКЛЮЧЕННЫХ В СОСТАВ ПОРИСТОЙ МАТРИЦЫ ПОЛИМЕРНОГО НОСИТЕЛЯ</b>	
Ефременко Е.Н., Маслова О.В., Сенько О.В. ....	506
<b>ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO<sub>2</sub> ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ</b>	
Жарков М.Н., Кучуров И.В., Фоменков И.В., Злотин С.Г., Косарева Е.К., Муравьев Н.В., Моногаров К.А., Мееров Д.Б., Пивкина А.Н. ....	508
<b>РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ БИОПЛАСТИКОВ С РАСТИТЕЛЬНЫМИ АДДИТИВАМИ</b>	
Ибрагимов А.И., Фархутдинов Р.Г. ....	513
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРУШЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ БИОПЛАСТИКОВ В ПОЧВОГРУНТЕ</b>	
Луканина Ю.К., Попов А.А., Хватов А.В. ....	515
<b>ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ КЛЕТКИ <i>CLOSTRIDIUM ACETOBUTYLICUM</i> В ПРОЦЕССАХ ЗЕЛеноЙ ХИМИИ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХ БИОМАССУ ХЛОРЕЛЛЫ</b>	
Лягин И.В., Сенько О.В., Маслова О.В., Степанов Н.А., Ефременко Е.Н. ....	518
<b>РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИЕ ПОДХОДЫ К УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ БИОКАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ПОСЛЕ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В РЕЖИМЕ ОДНОВРЕМЕННОГО ОСАХАРИВАНИЯ И ФЕРМЕНТАЦИИ</b>	
Маслова О.В., Сенько О.В., Ефременко Е.Н. ....	520
<b>ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА И МОДЕЛЬНЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЭТИЛЕНА С МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ</b>	
Перова А.Н., Усачев С.В., Коверзанова Е.В., Хватов А.В., Ломакин С.М. ....	522
<b>СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ОГНЕСТОЙКОСТИ ПОЛИЭФИРОВ ПРОДУКТОВ БИОМАССЫ ОКИСЛЕННОГО СЫРЬЯ В КОМПОЗИЦИЯХ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ АНТИПИРЕНАМИ</b>	
Сахаров П.А., Ломакин С.М., Хватов А.В., Луканина Ю.К., Миних А.А. ....	528
<b>БИОМАССА ФОТОТРОФНЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИКАТОРА ТРЕНИЯ</b>	
Сенько О.В., Степанов Н.А., Маслова О.В., Лягин И.В., Ефременко Е.Н. ....	531
<b>ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ МОЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ ПАВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ МАСЛЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ И РАЗРУШЕНИЯ УСТОЙЧИВЫХ ВОДО-НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ</b>	
Хватов А.В., Луканина Ю.К., Сахаров П.А., Беленко Е.В. ....	533
<b>СЕКЦИЯ IX: АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ</b>	<b>538</b>

<b>СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ, СФОРМИРОВАННЫХ В ПРОЦЕССЕ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ</b>	
БАЗАЛЕЕВА К.О., ЦВЕТКОВА Е.В. ....	539
<b>РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ 3D ПЕЧАТИ КОРУНДА МЕТОДОМ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ НА ОСНОВЕ DIGITAL LIGHT PROCESSING: ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ШЛИКЕРЕ</b>	
ГОЛЬДБЕРГ М.А., СМИРНОВ С.В., МАЛЮТИН К.В., ПРОЦЕНКО П.В., ОБОЛКИНА Т.О., АНТОНОВА О.С., КОЧАНОВ Г.П., ХАЙРУТДИНОВА Д.Р., КОМЛЕВ В.С., БАРИНОВ С.М. ....	545
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ИК – СПЕКТРОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НУЖД СЕЛЕКТИВНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ПЕЧАТИ</b>	
ЕРМАКОВА Е.А., АНОХИН А.С., СТРЕЛЬНИКОВА С.С., ЧУВИКИНА М.С., ПОТЕМКИНА Е.А. ....	547
<b>ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПЛАЗМЕННО НАПЫЛЕННОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ СМЕСИ Ni/Nb</b>	
ИВАННИКОВ А.Ю., КАЛИТА В. И., КОМЛЕВ Д. И., РАДЮК А. А., МИХАЙЛОВА А. Б., АЛПАТОВ А. В. ....	553
<b>СРАВНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ ИЗ СПЛАВА Ti-6Al-4V, ПОЛУЧЕННЫХ НА РАЗНЫХ ПРИНТЕРАХ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ</b>	
ИВАНОВ А.Е., СКВОРЦОВА С.В., СПЕКТОР В.С., ТРУСОВ П.А., ДУВИДЗОН В.Г. ....	554
<b>МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ИЗДЕЛИЙ ПРИ 3D-ПЕЧАТИ ПО ТЕХНОЛОГИИ FDM/FFF</b>	
КАЗБЕРОВ Р.Я., ЛОПАТИНА Ю.А. ....	560
<b>РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ</b>	
КАЛАЙДА Т.А., КИРСАНКИН А.А., КАПЛАН М.А., КОНУШКИН С.В., ИВАННИКОВ А.Ю., СЕВОСТЬЯНОВ М.А. ....	567
<b>МОРФОЛОГИЯ И ПРИМЕСНЫЙ СОСТАВ СФЕРИЧЕСКОГО ПОРОШКА КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ 12X18H10T, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАСПЫЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПРОВОЛОКИ</b>	
КАПЛАН М.А., КИРСАНКИН А.А., КАЛАЙДА Т.А., ИВАННИКОВ А.Ю., СМИРНОВ М.А., СЕВОСТЬЯНОВ М.А. ....	569
<b>3D – СКАНИРОВАНИЕ ПЛУЖНОГО КОРПУСА</b>	
КАСИМОВ Р.М. ....	571
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРОШКА СПЛАВА Ti20Nb5Ta</b>	
КИРСАНКИН А.А., КАЛАЙДА Т.А., КАПЛАН М.А., КОНУШКИН С.В., ИВАННИКОВ А.Ю., СЕВОСТЬЯНОВ М.А. ....	575
<b>ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ</b>	
КОТОВ В.С., ВОРОНИН К.П., РЕЗНИКОВА Р.К., ИЛЬИН Н.А. ....	577
<b>КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ГИДРОКСИАПАТИТА ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ</b>	
МУССКАЯ О.Н., КРУТЬКО В.К., КУЛАК А.И., ДОБЫШ В.А., ТАРАСЕВИЧ В.А., ЕВСЕЙЧИК Е.А., НАСАНЬ О.А., ХВЕСЕНЯ С.С., ШИМАНСКИЙ В.И. ....	584
<b>МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ПОРОШКА МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО РАСПЫЛЕНИЯ</b>	
ОКУЛОВ Р.А., ИЛЬИНЫХ С.А., ЗАХАРОВ М.Н., АХМЕТШИН С.М. ....	588
<b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ БЕСКИСЛОРОДНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ</b>	
ПУТЛЯЕВ В.И., ЕВДОКИМОВ П.В., ОРЛОВ Н.К., ЛЕОНТЬЕВ Н.В. ....	594
<b>АДДИТИВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ КЕРАМИКИ</b>	
СГОНОВ Н.М. ....	595
<b>ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПЛАНАРНОГО ТИПА С ПОМОЩЬЮ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ</b>	
СИМОНЕНКО Н.П., СИМОНЕНКО Т.Л., ГОРОБЦОВ Ф.Ю., МОКРУШИН А.С., ФИСЕНКО Н.А., НАГОРНОВ И.А., ВЛАСОВ И.С., ВОЛКОВ И.А., СИМОНЕНКО Е.П., ГЛУМОВ О.В., МЕЛЬНИКОВА Н.А., МУРИН И.В., СЕВАСТЬЯНОВ В.Г., КУЗНЕЦОВ Н.Т. ....	596

<b>ФОРМИРОВАНИЕ ПРОТОННЫХ ТВЁРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СОСТАВА <math>BASe_{0,8-x}ZR_xY_{0,2}O_{3-d}</math> (<math>X = 0,1; 0,3</math>) ПЛАНАРНОЙ ГЕОМЕТРИИ С ПОМОЩЬЮ МИКРОПЛОТТЕРНОЙ ПЕЧАТИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ</b>	
Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П., Горобцов Ф.Ю., Мокрушин А.С., Бочарова В.А., Шичалин О.О., Папынов Е.К., Глумов О.В., Мельникова Н.А., Мурин И.В., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. ....	597
<b>РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА И ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ СВЕТОТВЕРЖДАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОСРЕДСТВОМ DLP 3D ПЕЧАТИ.</b>	
Смирнов С.В., Малютин К.В., Проценко П.В., Оболкина Т.О., Антонова О.С., Гольдберг М.А., Кочанов Г.П., Хайрутдинова Д.Р. ....	599
<b>СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ <math>Al_2O_3-ZNO</math> И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПРОЗРАЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ AZO С ПОМОЩЬЮ ПЕЧАТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ</b>	
Фисенко Н.А., Симоненко Т.Л., Горобцов Ф.Ю., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. ....	601
<b>ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДОСТАЛЕЙ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКОЙ И МЕТОДОМ ГИП ИЗ СТРУЖКОВЫХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛОРЕЖУЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА</b>	
Хлыбов А.А., Беляев Е.С., Беляева С.С., Гетмановский Ю.А. ....	602
<b>ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ТИТАНАТА БАРИЯ ДЛЯ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА БЕССВИНЦОВОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ</b>	
Холодкова А.А., Смирнов А.В., Васин А.А., Чугунов С.С., Шишковский И.В. ....	606
<b>МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИСТОВЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ТРИЖДЫ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ С МИНИМАЛЬНОЙ ЭНЕРГИЕЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ Ti-6Al-4V ПРИ РАЗНЫХ РЕЖИМАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ПЛАВЛЕНИЯ</b>	
Храпов Д., Грубова И.Ю., Сурменева М. А., Коптюг А. В., Сурменев Р. А. ....	609
<b>ОСОБЕННОСТИ АЗОТИРОВАНИЯ СТАЛЕЙ АУСТЕНИТНОГО И МАРТЕНСИТНОГО КЛАССОВ ПОСЛЕ 3D-ПЕЧАТИ</b>	
Цветкова Е.В., Базалеева К.О. ....	613
<b>СЕКЦИЯ X: ЗДОРОВЬЕСБЕРЕЖЕНИЕ НАСЕЛЕНИЯ: УПРАВЛЕНЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ</b>	<b>618</b>
<b>ПРИЧИНЫ НЕСВОВРЕМЕННОЙ ДИАГНОСТИКИ ГИПЕРПЛАСТИЧЕСКИХ И ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ ОРГАНОВ РЕПРОДУКТИВНОЙ СИСТЕМЫ У ЖЕНЩИН</b>	
Аминодова И.П., Перминова Е.В., Речистова И.В., Сони́на Н.П. Крупина А.В., Локоть С.А. ....	619
<b>ПЕРСПЕКТИВЫ ВНЕДРЕНИЯ НЕПРЕРЫВНОГО МЕДИЦИНСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ КАК ИНСТРУМЕНТА ЗДОРОВЬЕСБЕРЕЖЕНИЯ ПРИ ПОДГОТОВКЕ КАДРОВ СРЕДНЕГО ЗВЕНА</b>	
Ивлева С.А., Касимовская Н.А. ....	622
<b>СИСТЕМА КРИТЕРИЕВ И ПОКАЗАТЕЛЕЙ В УПРАВЛЕНИИ КАЧЕСТВОМ ОКАЗАНИЯ ПАЛЛИАТИВНОЙ МЕДИЦИНСКОЙ ПОМОЩИ</b>	
Коломийченко М.Е. ....	628
<b>МЕТОДОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СКРИНИНГА НА СПИНАЛЬНУЮ МЫШЕЧНУЮ АТРОФИЮ У НОВОРОЖДЁННЫХ</b>	
Малахова А.Р., Коновалов К.В., Крысанов И.С., Васильева Т.П., Красильникова Е.Ю. ....	635
<b>МЕЖДУНАРОДНЫЕ СТАНДАРТЫ АУДИТА КАК ВАЖНЕЙШИЙ ИНСТРУМЕНТ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ФИНАНСОВО-ХОЗЯЙСТВЕННОГО КОНТРОЛЯ В РОССИИ</b>	
Морунов В.В., Алибеков Ш.И., Нурмухаметов И.Ф. ....	639
<b>ТЕХНОЛОГИИ ЗДОРОВЬЕСБЕРЕЖЕНИЯ И ДЛИТЕЛЬНОГО УХОДА ЗА ЛИЦАМИ ПОЖИЛОГО И СТАРЧЕСКОГО ВОЗРАСТА</b>	
Пак В.И., Коновалов О.Е., Волков Д.А., Якушин М.А., Линниченко Ю.В. ....	645
<b>ЭТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВНЕДРЕНИЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ И ЦИФРОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ КОНТРОЛЯ В РАБОТЕ СЕСТРИНСКОГО ПЕРСОНАЛА ПРИ УХОДЕ ЗА ТЯЖЕЛЫМИ ПАЦИЕНТАМИ</b>	
Полещук И.А., Касимовская Н.А., Фомина Е.В. ....	648

<b>МЕРОПРИЯТИЯ ПО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ МЕДИКО-ОРГАНИЗАЦИОННЫХ АСПЕКТОВ ПРОФИЛАКТИКИ РИСКА РАЗВИТИЯ САХАРНОГО ДИАБЕТА 2-ГО ТИПА У ЛИЦ РЕПРОДУКТИВНОГО ВОЗРАСТА</b>	
СТАСЕВИЧ Н.Ю., ЧИХ И.Д., ВАСИЛЬЕВ М.Д. ....	650
<b>СЕКЦИЯ XI: НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ. ГАЗ, НЕФТЬ, ЭНЕРГЕТИКА</b>	<b>654</b>
<b>РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕ ДОПУСКАЕМЫХ ДЕФЕКТОВ НЕФТЕПРОВОДА СИРИИ</b>	
АНИ ЯССЕР	
<b>ДИМАТ КАК НОВАЯ ВЫСОКООКТАНОВАЯ ДОБАВКА К АВТОМОБИЛЬНОМУ БЕНЗИНУ.</b>	
АБДЕЛЛАТИФ Т.М., ЕРШОВ М.А., ГУДКОВ М.В., КАПУСТИН В.М. ....	656
<b>ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ КАК ТЕПЛОПРОВОДЯЩИЙ КОМПОНЕНТ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША</b>	
АСАЛИЕВА Е.Ю., СИНЕВА Л.В., МОРДКОВИЧ В.З. ....	658
<b>АДСОРБЦИЯ КАК ИНСТРУМЕНТ ТОНКОГО КОНТРОЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, НА ПРИМЕРЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ</b>	
АФИНЕЕВСКИЙ А.В., СМИРНОВ Д.В., ПРОЗОРОВ Д.А., ВДОВИН Ю.А. ....	661
<b>СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ МАКРОМОЛЕКУЛ ПАВ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ СВОЙСТВ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ</b>	
БЕЛЕНКО Е.В., САХАРОВ П.А., ХВАТОВ А.В. ....	662
<b>ДОБАВЛЕНИЕ ДИОКТИЛТЕРЕФТАЛАТА В ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ МАСЛА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПРИСАДОК К МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ</b>	
ДАУДИ Д.И., БАГДАСАРОВ Л.Н. ....	665
<b>ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ НЕФТЯНЫХ ПАРАФИНОВ</b>	
КОСОБРЕЕВА А.А., КУРЬЯКОВ В.Н., ИВАНОВА Д.Д. ....	666
<b>О НОВЫХ МЕТОДАХ СИНТЕЗА СПЕЦИАЛЬНОГО ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИИ В «ИНДУСТРИИ 4.0»</b>	
КРЮЧКОВ А.В. ....	667
<b>РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НА ЗАБОЕ ГАЗОВЫХ ИЛИ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ СКВАЖИН ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ЖИДКОСТИ</b>	
КУТУШЕВА Г.Р., СИЛИН М.А., МАГАДОВА Л.А., ШИДГИНОВ З.А., ЧЕРЫГОВА М.А. ....	669
<b>СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ</b>	
МИНИКАЕВА С.Н., ХАРЛАМПИДИ Х.Э. ....	670
<b>РАЗРАБОТКА НОВОЙ ВЫСОКОПРОЧНОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ЛЕГИРОВАННОЙ АЗОТОМ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ</b>	
МУРАДЯН С.О., МУРАДЯН О.С., КОСТИНА М.В., КОСТИНА В.С., КУДРЯШОВ А.Э. ....	676
<b>АЛГОРИТМ МНОГОУРОВНЕГО АНАЛИЗА ДЛЯ КОРРЕКЦИИ ВЛИЯНИЯ МАГНИТНЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ БУРЕНИЯ НАКЛОННО-НАПРАВЛЕННЫХ СКВАЖИН (IMAG)</b>	
ОВЕЗОВ Б.А., МАШКОВА А.М., ЩЕРБАКОВА К.О., СОЛОВЬЕВ Н.В. ....	677
<b>ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОКАПСУЛИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ПРИ БУРЕНИИ И ДОБЫЧИ НЕФТИ</b>	
ОРЛОВ М.В. ....	682
<b>АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ОБРАБОТКИ ГЛИНО-КИСЛОТОЙ ОБРАЗЦОВ КЕРНА ТЕРРИГЕННОГО КОЛЛЕКТОРА МЕСТОРОЖДЕНИЯ «Х» УСТЮРТСКОГО РЕГИОНА, УЗБЕКИСТАН</b>	
ПОНОМАРЕНКО О.М., МУМИНОВ А.С., КОВАЛЕНКО К.В. ....	683



<b>ФОРМОВАННЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ ПОВЫШЕННОЙ ПЛОТНОСТИ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА</b>	
Соловцова О.В., Чугаев С.С., Меньшиков И.Е., Князева М.К., Пулин А.Л., Платонова Н.П., Школин А.В., Фомкин А.А. ....	687
<b>ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ МОРСКИЕ НЕФТЯНЫЕ ПЛАТФОРМЫ</b>	
ЩЕРБАКОВА К.О., ОВЕЗОВ Б.А., МАШКОВА А.М., СОЛОВЬЕВ Н.В. ....	689
<b>СЕКЦИЯ XII: МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА</b>	<b>696</b>
<b>РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННОГО ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКТИДА И ТИО2</b>	
АЛЕКСАНДРОВА А.Г., ЛЕОНОВА Ю.О., МОРОЗОВА Я.А., БАИКИН А.С., КОЛМАКОВ А.Г. ....	697
<b>РАННЯЯ ДИАГНОСТИКА ПРОДУКТИВНОСТИ И ДОЛГОЛЕТИЯ СЕЛЕКЦИОННЫХ ОРАЗЦОВ ЛЮЦЕРНЫ</b>	
БЕКУЗАРОВА С.А., ЛУЩЕНКО Г.В. ....	698
<b>СПОСОБ УЛУЧШЕНИЯ МЯСНОЙ ПРОДУКТИВНОСТИ И КАЧЕСТВА МЯСА МОЛОДНЯКА КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННОЙ ЗОНЫ</b>	
БУЛАЦЕВА С.В., ТЕМИРАЕВ В.Х., ШАБАНОВ М.О., ПЛИЕВА Е.А., ПСХАЦИЕВА З.В. ....	700
<b>ДИНАМИКА ЧИСЛЕННОСТИ ТЛЕЙ – ПЕРЕНОСЧИКОВ ВИРУСОВ В ВЕРТИКАЛЬНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ СЕВЕРНОГО КAVКАЗА</b>	
ГАЗДАНОВА И.О.; ГЕРИЕВА Ф.Т. ....	706
<b>ВЛИЯНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА МЯСНУЮ ПРОДУКТИВНОСТЬ И КАЧЕСТВО МЯСА ПЕРЕПЕЛОВ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННОЙ ЗОНЫ</b>	
ГАППОЕВА В.С., ГАЙТОВ Ч.Р., ТЕМИРАЕВ Р.Б., НИККОЛОВА Б.С., БАЕВА А.А. ....	708
<b>НОВЫЕ МАСЛИЧНЫЕ КУЛЬТУРЫ В ГОРНОЙ ЗОНЕ ЦЕНТРАЛЬНОГО ПРЕДКАВКАЗЬЯ</b>	
ГАРМАШ Ю.А., ПРАХОВА Т.Я. ....	712
<b>ПОЧВООБРАЗУЮЩИЕ ПОКАЗАТЕЛИ НИЖНЕГО ПОВОЛЖЬЯ</b>	
ГЛИНУШКИН А.П., СВИРИДОВА Л.Л. ....	714
<b>САПРОПЕЛЕВЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ВОЛГО-АХТУБИНСКОЙ ПОЙМЫ</b>	
ГЛИНУШКИН А.П., СВИРИДОВА Л.Л. ....	720
<b>БИОЛОГИЗИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВОЗДЕЛЫВАНИЯ КАРТОФЕЛЯ</b>	
ДЗЕДАЕВ Х.Т., ЦАРИКАВЕР З.А. БАСИЕВ С.С. ....	725
<b>ФИТОСТИМУЛЯЦИЯ В ПТИЦЕВОДСТВЕ</b>	
КОЗЫРЕВ С.Г., КАЛИЦОВ С.Е., ДЖАГАЕВ А.Ю. ....	728
<b>ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФЕРМЕНТОВ В ПЕРЕПЕЛОВОДСТВЕ</b>	
КОЗЫРЕВ С.Г., БОНДУРКО В.В. ....	731
<b>АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ РЭЭ В ФОСФАТНОЙ РУДЕ ЛАОКАЙ И ПЕРСПЕКТИВАЕЕ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ.</b>	
ЛЕ Ф.Х., ПОЧИТАЛКИНА И.А. ....	734
<b>НИТРОПИРАЗОЛЫ – НОВЫЙ СТРУКТУРНЫЙ КЛАСС ФУНГИЦИДОВ</b>	
ЛОПАТЬЕВА Е.Р., БУДНИКОВ А.С., КРЫЛОВ И.Б., ИЛОВАЙСКИЙ А.И., ТЕРЕНТЬЕВ А.О. ....	737
<b>КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ В СИСТЕМЕ Ж-Т</b>	
МАЛЬГИНОВА А.М., ПОЧИТАЛКИНА И.А., ВИНУКUROVA О.В. ....	741
<b>ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫРАЩИВАНИЕ МИНИ-КЛУБНЕЙ В БЕЗВИРУСНОМ СЕМЕНОВОДСТВЕ КАРТОФЕЛЯ.</b>	
МОРГОВЕВ Т.А., ГЕРИЕВА Ф.Т. ....	746

<b>МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ АПК</b>	
Подзорова М.В., Шибряева Л.С., Тертышная Ю.В., Чаплыгин М.Е., Баранова П.А.....	748
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА БОЛЬШИХ ДАННЫХ</b>	
Проничкин С.В.....	750
<b>ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВОЗДЕЛЫВАНИЯ КУКУРУЗЫ НА ЗЕРНО</b>	
Рогова Т.А.....	754
<b>НОВЫЕ БИОТЕХНОЛОГИИ И КОРМОВЫЕ ДОБАВКИ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМ ПТИЦЕВОДСТВА</b>	
Романов М.Н., Кочиш И.И., Селина М.В.....	756
<b>САПРОПЕЛЕВЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ КАК ФАКТОР ПОВЫШЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ РАСТЕНИЙ К БОЛЕЗНЯМ</b>	
Свиридова Л.Л., Глинушкин А.П.....	756
<b>СТЕРИЛИЗАЦИЯ ЭКСПЛАНТОВ КАРТОФЕЛЯ ПРИ КЛОНАЛЬНОМ МИКРОРАЗМНОЖЕНИИ</b>	
Севостьянова Е.П., Глинушкин А.П.....	761
<b>ОСНОВЫ БИОЛОГИЧЕСКОГО ЗЕМЛЕДЕЛИЯ В ГОРНОЙ ЗОНЕ РСО-АЛАНИЯ</b>	
Тедеева А.А., Абаев А.А. Мамиев Д.М., Тедеева В.В. Хохоева Н.Т.....	763
<b>СПОСОБ УВЕЛИЧЕНИЯ ЯИЧНОЙ ПРОДУКТИВНОСТИ КУР-НЕСУШЕК ПУТЕМ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПИТАНИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ</b>	
Тедтова В.В., Баева А.А., Чурюмова А.А., Босиева О.И., Цогоева Ф.Н.....	768
<b>СПОСОБ АКТИВИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ ПИЩЕВАРИТЕЛЬНОГО ОБМЕНА У ОТКАРМЛИВАЕМЫХ БЫЧКОВ ПРИ ДЕТОКСИКАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ</b>	
Темираев Р.Б., Хамикоева С.Р., Газзаева М.С., Кубатиева З.А., Баева З.Т.....	773
<b>ПОЛУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА.....</b>	<b>778</b>
Федотов М.А., Алпатов А.А., Фолманис Г.Э.....	778
<b>СПОСОБ УЛУЧШЕНИЯ МЯСНОЙ ПРОДУКТИВНОСТИ И КАЧЕСТВА МЯСА БРОЙЛЕРОВ ЗА СЧЕТ СКАРМЛИВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ</b>	
Цогоева Ф.Н., Кцоева И.И., Джиоева Г.Ф, Гасиева З.Б., Витюк Л.А.....	779
<b>ДЕЙСТВИЕ ГИДРОЛИЗАТА ХИТОЗАНА НА ПАТОГЕНЫ РОДА FUSARIUM</b>	
Шагдарова Б.Ц., Карпова Н.В., Ильина А.В., Зубарева А.А., Варламов В.П.....	785
<b>АДСОРБЦИЯ 4-НИТРОФЕНОЛА НА КСЕРОГЕЛЯХ ДИОКСИДА ТИТАНА, АКТИВИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ И УФ-ОБЛУЧЕНИЕМ</b>	
Шалыгина Е.С., Михаленко И.И.....	786

**СЕКЦИЯ V**  
**НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ  
ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ (Ti + C) + xNi В ОТСУТСТВИИ ВНЕШНЕГО ГАЗОВОГО ПОТОКА  
INFLUENCE OF PVB CONTENT ON THE PHASE COMPOSITION AND REGULATIONS OF BURNING OF THE  
GRANULATED MIXTURE (Ti + C) + xNi IN THE ABSENCE OF EXTERNAL GAS FLOW**

Абзалов Н.И., Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г.

Abzalov N.I., Seplyarskii B. S., Kochetkov R. A., Lisina T. G.

*Россия, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г.Мержанова РАН,  
abzalov396@mail.ru*

Материалы на основе карбида титана, благодаря их твердости и износостойкости, имеют широкий спектр применения: от абразивов и защитных покрытий до конструкционных трибологических сплавов. Для увеличения их пластичности в исходную шихту вводится металлическая связка, например, никель. СВ Синтез из гранулированных исходных смесей имеет ряд преимуществ над порошковыми составами. При синтезе из порошковой смеси, содержащей металлическую связку, получается твердый спек, размол которого до порошкообразного состояния требует значительных энергозатрат и приводит к загрязнению получаемого продукта веществом мелющих тел. При использовании же гранулированного состава, исключается образование прочного спека, гранулы сохраняют свои размеры, и их измельчение менее трудозатратно.

Для грануляции составов в исходную порошковую смесь вводится органическая связка, температура разложения которой (~200 °С) во много раз меньше температуры горения СВС составов, использованных в работе (>2000°С). Однако, экспериментально влияние количества органической связки в исходной смеси как на процесс горения, так и на фазовый состав продуктов синтеза не изучено. Поэтому в данной работе было исследовано влияние содержания органической связки на закономерности горения гранулированной смеси (Ti + C) + xNi (содержание Ni составляло 0, 5,10, 15 % и 20% от массы всей смеси) в условиях спутной фильтрации примесных газов и продуктов разложения связки.

Для гранулирования составов готовилась порошковая смесь путем перемешивания в гравитационном смесителе. Далее в порошковую смесь добавлялся раствор поливинилбутираля (ПВБ) в этиловом спирте. После смешения жидкой и твердой фазы полученная пастообразная масса протиралась через сито с размером ячейки 1,25 мм. Для придания гранулам сферической формы, полученные в результате протирания исходные гранулы окатываются, путем перемещения по вращающейся горизонтальной поверхности. Затем гранулы высушиваются на воздухе и рассеивались на вибросите (в работе использовали гранулы размера 0,6-1,6 мм). В данной работе для гранулирования использовались 4% и 10% спиртовые растворы ПВБ. Массовое содержание ПВБ в гранулах рассчитывалось из соотношения масс порошковой смеси и р-ра ПВБ при гранулировании. Использование при гранулировании раствора с различной массовой концентрацией ПВБ (4% и 10%) позволяло получать гранулированные смеси с содержанием ПВБ около 1% (мас.) и около 2% (мас.) в сухом веществе, соответственно.

Все наши предыдущие исследования гранулированных смесей проводились при использовании 4% р-ра ПВБ (содержание ПВБ в гранулах после высушивания не превышало 1% масс). Ввиду низкой температуры разложения связки, и её невысокого содержания в гранулах (<2,5% масс.) предполагалось, что повышение содержания ПВБ с ~1% до 2% существенного влияния на процессы горения не окажет. Однако, эксперименты показали, что даже такое незначительное увеличение содержания ПВБ в гранулах (на 1-1,5%) приводит к скачкообразному увеличению скорости горения (табл. 1). В рамках кондуктивной модели, согласно которой распространение фронта происходит за счет последовательного зажигания гранул друг от друга, а разложение ПВБ происходит в зоне прогрева волны горения, нельзя объяснить такой рост скорости горения. Полученные экспериментальные результаты дают основание предположить, что при повышении содержания ПВБ в смесях Ti+C, (Ti+C) +10, 15% Ni кондуктивный режим, предполагающий полный прогрев смеси в волне горения сменяется конвективным. В этом режиме поток газа поджигает с поверхности гранулы рис.1, обеспечивая высокую скорость

горения (волны воспламенения), которая значительно превышает теоретические оценки по теории фильтрационного горения [1]. Ранее в работе [2] был установлен факт существования конвективного режима горения для смесей  $Ti + xC$  ( $0,5 \leq x \leq 1$ ) в потоке азота. В рамках конвективного режима возможно попадание исходного ПВБ за фронт воспламенения, где он разлагается на газообразные продукты за счет экзотермической реакции взаимодействия титана с углеродом. Продукты разложения, фильтруясь через несгоревшую часть засыпки, обеспечивают реализацию конвективного режима. Отсутствие перехода в конвективный режим смеси  $(Ti+C) + 20\%Ni$  (содержащей 2% мас. ПВБ) может быть объяснено понижением температуры горения, которое приводит к снижению температуры фильтрующихся газов и, соответственно, невозможности реализации конвективного режима [3].

Таблица 1. Скорости горения гранулированных смесей при различном содержании органической связки в р-ре

Состав смеси	Скорость горения, мм/с	
	4% р-р ПВБ	10% р-р ПВБ
Ti+C	130	155
(Ti+C) - 5%Ni	95	-
(Ti+C) - 10%Ni	63	145
(Ti+C) - 15%Ni	62	87
(Ti+C) - 20%Ni	43	60

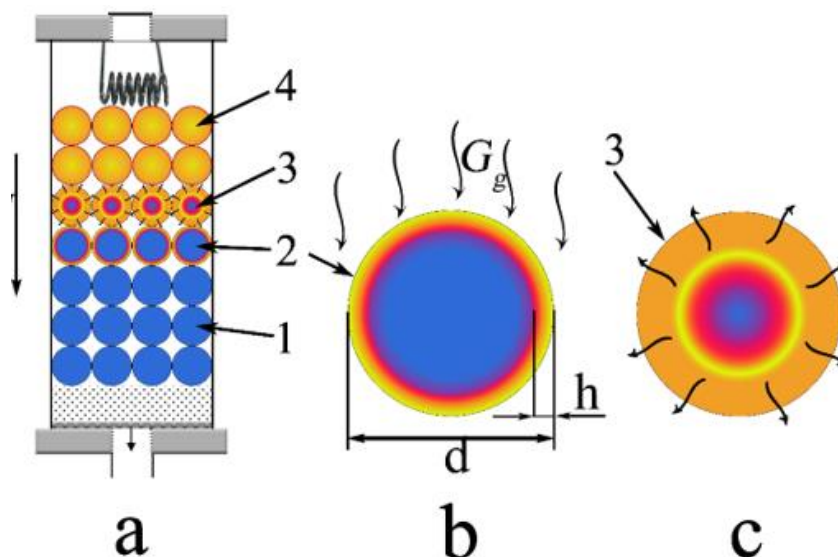


Рис. 1 Схематическое представление осевого сечения образца в процессе горения в конвективном режиме (a); разреза гранулы на стадии воспламенения (b); и горения (c): 1 – исходные гранулы; 2 – гранулы во фронте воспламенения; 3 – горящие гранулы; 4 – сгоревшие гранулы. Стрелками показано направления движения ПР ПВБ (h – толщина прогоревшего слоя).

Были определены области реализации кондуктивного и конвективного режимов горения гранулированных смесей  $(Ti+C)+xNi$  при варьировании содержания никеля и ПВБ. Установлен фазовый состав продуктов синтеза. Показано, что продукты горения состоят из двух фаз : карбида титана и никеля. Определена прибавка скорости горения гранулированных смесей за счет продуктов разложения ПВБ при варьировании содержания никеля и ПВБ в смеси. Проведено сравнение результатов расчетов по теории фильтрационного горения с данными экспериментальных исследований. Предложен экспериментально расчетный метод определения параметрической области реализации конвективного режима горения, что позволило дать способ определения состава шихты для устойчивого и безопасного получения карбидов с металлической связкой из гранулированной шихты при масштабировании процесса.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90114 Аспиранты.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Алдушин А.П., Мержанов А.Г. Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Новосибирск: Наука, 1988. С. 9.
2. Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков. Исследование закономерностей горения порошковых и гранулированных составов  $Ti+xC$  ( $x>0.5$ ) в спутном потоке газа // Химическая физика. – 2017. – Т.36. – № 9. – С.23-31 DOI: 10.7868/S0207401X17090126
3. Б. С. Сеплярский, Р. А. Кочетков, Т. Г. Лисина. Экспериментально-теоретический метод расчета условий реализации конвективного режима горения // Химическая физика. – 2019. – Т.38. – № 3. – С.24-29 DOI: 10.1134/S0207401X19030063

### ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ GETE ПУТЕМ Понижения их температуры таммана ниже температуры Кюри ( $T_T < T_C$ ) PLASTICIZATION OF POLYCRYSTALLINE THERMOELECTRIC MATERIALS ON THE BASIS OF GETE BY FALLS THEIR TAMMAN TEMPERATURES BELOW CURIE TEMPERATURE ( $T_T < T_C$ )

Авилов Е.С.<sup>1</sup>, Коржуев М.А.<sup>1</sup>, Кретьова М.А.<sup>1</sup>

Avilov E.S., Korzhuev M.A., Kretova M.A.

<sup>1</sup> Российская Федерация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), 119334, Москва, Ленинский пр., 49, E-mail: mkorzhuev@imet.ac.ru

В настоящее время термоэлектрические преобразователи энергии (ТЭП) (генераторы (ТЭГ), охладители (ТЭО) и нагреватели (ТЭН)) находят все большее применение в электронной технике. Преимущества ТЭП связаны с использованием ими в своей работе принципа прямого («безмашинного») преобразования тепловой энергии в электрическую энергию и наоборот с помощью эффектов Зеебека и Пельтье [1]. Все ТЭП состоят из термопар (ТП), образованных ветвями  $p$ - и  $n$ - типа проводимости, изготовленными из термоэлектрических материалов (ТЭМ). При отборе ТЭМ, пригодных для изготовления ТП, используется универсальный параметр безразмерной термоэлектрической добротности

$$ZT = \alpha^2 \cdot \sigma \cdot T / \kappa \sim N (m^* T^{5/2}) e^{-r/2} \mu^{3/2} / \kappa_{ph},$$

определяющий КПД  $\eta$  преобразования энергии в ТП при оптимальных значениях  $\lambda(p)$ . (Здесь  $\alpha$  - дифференциальная термо-э.д.с.,  $\sigma$  и  $\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_e$  - удельные электропроводность и теплопроводность,  $\kappa_e$  и  $\kappa_{ph}$  - электронная и фононная (решеточная) составляющие теплопроводности,  $N$  - число эквивалентных экстремумов в зоне,  $m^*$  - эффективная масса проводимости,  $r$  - параметр рассеяния,  $\mu$  - подвижность носителей тока,  $T$  - абсолютная температура) [1- 2]). Лучшими ТЭМ, работающими в интервале температур выше комнатной, являются вырожденные полупроводники (примесные полуметаллы) ( $p$ - $Ge_{1-x}Te$ ,  $p$ -  $Sn_{1-x}Te$ ,  $p$ - и  $n$ -  $PbTe$ ,  $p$ -  $Cu_{2-x}Se$  и др.) с оптимальной концентрацией носителей электронов (дырок)  $\lambda(p) \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$  [3- 8]. Все эти материалы в силу своего переходного от полупроводников к металлам характера имеют пониженную структурную устойчивость и в рабочих интервалах температур испытывают полиморфные ФП различной природы (температура Кюри  $T_C \sim 600$ - $700 \text{ K}$ ), приводящие к растрескиванию ветвей и сокращению ресурса работы ТП [2 - 7]. Для повышения термической стабильности сплавов  $GeTe$  применяются следующие приемы: 1) понижение и вывод  $T_C$  за пределы рабочего интервала температур ТЭМ; 2) размытие интервала ФП по шкале температур путем перехода к

многокомпонентным системам и 3) повышение пластичности ТЭМ вблизи  $T_c$  различными методами [8]. Ранее нами была показана возможность пластификации ТЭМ путем введения в твердый раствор быстродиффундирующих примесей («суперионных агентов (СА)» - Cu, Ag, Au и др.) [9]. Недостатком СА является их неустойчивость в твердых растворах ТЭМ. В настоящей работе для пластификации сплавов GeTe вблизи  $T_c$  использованы редкоземельные (РЗМ) легирующие добавки, не обладающие суперионной проводимостью в ТЭМ. Мы предположили, что некоторые легирующие добавки в сплавах типа GeTe могут выделяться по границам кристаллических зерен, активировать межзеренное проскальзывание и таким образом приводить к пластификации ТЭМ. Указанный механизм, в целом, подобен известному механизму увеличения жаропрочности сплавов при легировании (например, стали - добавками Mo, W, Ni, Ti, Co и др.), но противоположен ему по знаку [10-11]. В сталях указанные добавки приводят к повышению температуры Таммана  $T_T$  легированного материала, которая ответственна за активацию диффузионных процессов на границах кристаллических зерен, соответственно, рост  $T_T$  приводит к росту жаропрочности материалов. Наоборот, в случае GeTe мы искали легирующие добавки, не влияющие сильно на величину  $T_c$ , однако, приводящие к снижению  $T_T < T_c$  и соответственно к пластификации сплава в районе фазового перехода [12]. В настоящей работе было исследовано влияние редкоземельных (РЗМ) элементов на механические свойства теллурида германия GeTe вблизи  $T_c$  (рис.1).

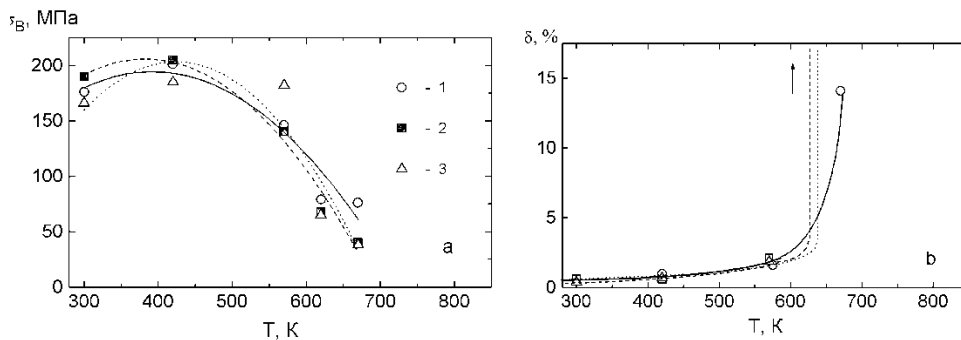


Рис. 1. Температурные зависимости условного предела прочности  $\sigma_B$  (a) и относительной пластической деформации при сжатии  $\delta$  (b). Сплавы: 1 - GeTe; 2 -  $Ge_{0,99}TeY_{0,01}$ ; 3 -  $Ge_{0,995}e_{1,01}Y_{0,01}$ .

Показано, что введение иттрия (Y) и лантана (La) в твердый раствор на основе GeTe делает материал сверхпластичным вблизи температуры Кюри  $T_c \sim 630-700$  K

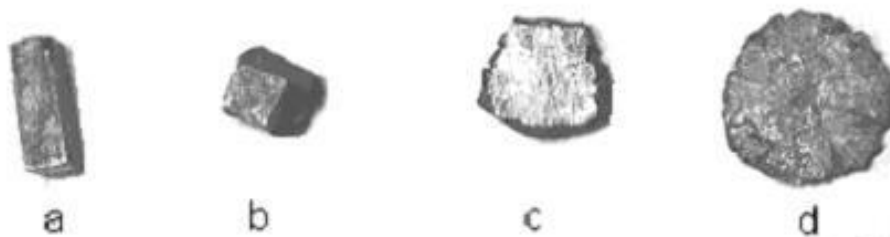
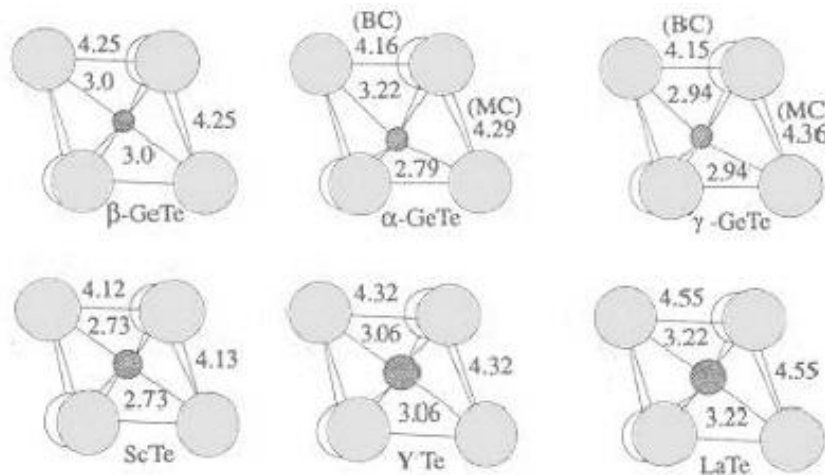


Рис.2. Общий вид исследованных образцов  $Ge_{0,99}TeY_{0,01}$  до (a) и после (b - d) испытаний на сжатие. (a - вид сбоку; b - d - вид с торца образца). Температуры испытаний, T, K: b - 420; c - 570; d - 670. Пластическая деформация образцов  $(l_0 - l)/l_0$ : a - 0; b - 0,4; c - 0,8; d - 0,97.

В то же время, замещение ионов  $Ge^{2+}$  на ионы  $Sc^{3+}$  вызывает рост упругих напряжений в кристаллической решетке, что ведет к упрочнению сплавов. Различие в пластических свойствах сплавов мы связываем с тем, что Y и La в GeTe являются гетерофильными примесями, концентрирующимися на границах зерен и ослабляющими межзеренное взаимодействие в поликристаллах вблизи  $T_c$ . При этом температура Таммана  $T_T$ , выше которой

активируются межзеренные процессы в поликристаллах, снижается, и пластичность сплавов увеличивается. С другой стороны, Sc, видимо, является горюфобной примесью, располагающейся преимущественно в объеме кристаллических зерен и не выходящей на их поверхность из-за своей относительно малой величины. Высокая пластичность поликристаллов обычно является следствием пластифицирующего действия свободных носителей тока (случай металлов, где  $\rho \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ), либо связана с активацией диффузионных процессов на границах кристаллических зерен материала при температуре  $T > T_f$ . В случае полуметаллических сплавов GeTe<Y> имеем  $\rho \sim 10^{20} \text{ см}^{-3} \ll 10^{22} \text{ см}^{-3}$  (табл.1), соответственно первый из указанных механизмов пластификации неэффективен. С другой стороны, «собственная» температура Таммана сплавов GeTe составляет  $T_c < T_f \sim 0,8 \cdot T_m = 800 \text{ К}$ , что также не может объяснить эффект сверхпластичности поликристаллов GeTe<Y> при  $T \sim 600 \text{ К}$ . Мы предположили, что за эффект сверхпластичности GeTe<Y> ответственна поверхностная диффузия Y и La по границам кристаллических зерен, активирующаяся при температуре  $T > T_f^* \sim 600 \text{ К}$ . Действительно, отмеченная выше низкая эффективность Y как донора указывает на то, что часть атомов иттрия находятся в сплавах GeTe<Y> в нейтральном состоянии, в том числе они могут выделяться на поверхности зерен. Кроме того, в сплавах GeTe<Y>, богатых германием, переход в высокотемпературную фазу имеет характер эвтектоидного превращения  $\alpha \rightarrow \beta + \text{Ge}<Y>$ , при этом из твердого раствора на поверхность зерен поликристаллов может выделяться дополнительное количество Y. Эти предположения подтверждаются кристаллохимическим анализом структур исследованных сплавов GeTe <Sc, Y, La>, проведенным в рамках теории плотнейших шаровых упаковок [6, 12].

*Кристаллохимический анализ.* На рис. 3 показаны координационные полиэдры катионов в структурах  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - GeTe и сплавов (Sc, Y, La) Te ( $T = 300 \text{ К}$ ).



*Рис.3. Концентрационные полиэдры катионов в структурах  $\beta$ -,  $\alpha$ - и  $\gamma$ - GeTe, ScTe, YTe и LaTe [6, 12].  
Пространственные группы симметрии:  $\beta$ - GeTe, YTe и LaTe -  $Fm \bar{3}m$ ;  $\alpha$ -GeTe -  $R\bar{3}m$ ;  $\gamma$ - GeTe -  $Pnma$ ; ScTe -  $R\bar{6}_3/m\bar{2}c$ . Обозначения межатомных расстояний, Å: BC - внутри слоя; MC - между слоями. Температура T, К: 1 - 730 К; 2- 6 - 300 К.*

Согласно рис.3, основой кристаллической структуры  $\beta$ - GeTe является плотная упаковка ионов  $\text{Te}^{2-}$  ( $r_{\text{Te}^{2-}} = 2,11 \text{ Å}$ ), в октаэдрических пустотах которой ( $r_0 = 0,41 r_{\text{Te}^{2-}} \sim 0,87 \text{ Å}$ ) размещаются катионы  $\text{Ge}^{2+}$  ( $r = 0,65 \text{ Å}$ ) [22]. Расстояние между ионами в слоях Te в  $\beta$ - GeTe приблизительно равна сумме радиусов ионов  $\text{Te}^{2-}$ , так что подрешетка Te образует базовый каркас GeTe. Малые ионы  $\text{Ge}^{2+}$  могут свободно перемещаться в пределах октаэдрической пустоты, при их перемещении по направлению [111] происходит фазовый переход  $\beta \rightarrow \alpha$ , а при перемещении по направлению [110] –  $\beta \rightarrow \gamma$ , при этом структура сплавов становится слоистой [2]. Слои, образующиеся в  $\alpha$ - GeTe, являются плоскими, а слои  $\gamma$ - GeTe - гофрированными (рис.3 [2]). В легированных сплавах GeTe<Sc, Y, La> большие по размеру ионы  $\text{Sc}^{3+}$  ( $r = 0,83 \text{ Å}$ ),  $\text{Y}^{3+}$  ( $r = 0,97 \text{ Å}$ ) и  $\text{La}^{3+}$  ( $r = 1,04 \text{ Å}$ ) [12] вытесняют



ион  $\text{Ge}^{2+}$  из октаэдрических пустот. Таким образом размерные соотношения в кристаллической структуре  $\text{GeTe}$  нарушаются, соответственно изменяются термоэлектрические и механические свойства сплавов.

*Выводы.* 1. Малые добавки иттрия и лантана приводят к развитию эффекта «сверхпластичности» поликристаллических образцов  $\text{GeTe}$  при температурах выше «примесной» температуры Таммана  $T > T_1^* \sim 600$  К.

2. Пластифицирующее свойство иттрия может быть использовано при разработке новых термоэлектрических материалов на основе  $\text{GeTe}$ , пригодных для длительной эксплуатации в режимах термоциклирования вблизи температуры Кюри  $T_c = 630\text{-}700$  К.

3. В процессе разработки новых сплавов на основе  $\text{GeTe}$  с высокой термоэлектрической добротностью  $ZT > 1$  и с пониженными значениями  $T_c$  для сохранения механической стабильности материала необходимо придерживаться ограничения  $T_1^* < T_c$ .

*Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-19-00.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца. М.: Наука. 1968. 384 с.
2. Sootsman J.R., Chung D.Y., Kanatsides M.G. New and old concepts in thermoelectric materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009.V.48. P. 8616- 8639.
3. Коржуев М.А. Теллурид германия и его физические свойства. М.: Наука, 1986. 104 с.
4. Авиллов Е.С., Шелимова Л.Е., Кретова М.А. Механические свойства и характер разрушения образцов теллурида германия, легированного лантаном // *Неорганические материалы*, 1993. Т.29. №7. С.905 – 909.
5. Авиллов Е.С., Шелимова Л.Е., Кретова М.А. Механические свойства твердых растворов на основе  $\text{GeTe}$  в системе  $\text{GeTe} - \text{ScTe} - \text{PbTe}$  // *Неорганические материалы*, 1993. Т.29. №7. С.910 – 914.
6. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Авиллов Е.С., Кретова М.А. Кристаллическая структура, фазовые переходы и механические свойства твердых растворов на основе  $\text{GeTe}$  в системах  $\text{GeTe} - \text{PbTe} - \text{MTe}$  (M – Mn, Sc, La) // *Неорганические материалы*, 1993. Т.29. №11 С. 1449 – 1457.
7. Zhang X., Zhao L.-D. Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity // *Journal of Materiomics* V. 1. 2015. P. 92-105.
8. Сирота Н.Н., Коржуев М.А., Лобзов М.А., Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф. Сверхпластичность  $\beta$ - фазы селенида меди, обладающей суперионной проводимостью // *ДАН СССР*. 1985. Т.281. №1. С.75- 77.
9. Коржуев М.А., Кретова М.А., Авиллов Е.С. Полиморфизм, сверхпластичность и ресурс работы термоэлектрических материалов // В сб. «Механические свойства современных конструкционных материалов». Научные чтения им. И.А.Одинга. М. : ИМЕТ РАН ООО «ИД Меркурий»: 2018. С. 71- 73.
10. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. М.: Металлургия. 1972. 480 С.
11. Осипов К.А. Вопросы теории жаропрочности металлов и сплавов. М.: АН СССР. 1960. 286 с.
12. Абрикосов Н.Х., Авиллов Е.С., Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е. Свойства твердых растворов на основе  $\text{GeTe} - \text{ScTe}$  и  $\text{GeTe} - \text{ScTe} - \text{PbTe}$  // *Неорганические материалы*. 1988. Т.24. №1. С.55 - 58.

**РАЗРАБОТКА НИКЕЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЖИДКОСОЛЕВЫХ РЕАКТОРОВ  
DEVELOPMENT OF NICKEL COMPOSITE MATERIALS FOR LIQUID SALT REACTORS**

Агуреев Л.Е.<sup>1</sup>, Иванов Б.С.<sup>1</sup>, Лаптев И.Н.<sup>1</sup>, Канушкин А.И.<sup>2</sup>

Agureev L.E., Ivanov B.S., Laptev I.N., Kanushkin A.I.

<sup>1</sup> Россия, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», [trynano@gmail.com](mailto:trynano@gmail.com)

<sup>2</sup> Россия, ООО «РусАТ», [kanushkin.andrey@icloud.com](mailto:kanushkin.andrey@icloud.com)

Создание новых энергетических установок на основе жидкосолевых ядерных реакторов требует разработки композиционных материалов для их конструкций, устойчивых к воздействию расплавов солей и радиоактивного топлива [1-3]. Материалы на основе никеля могут в этой связи могут оказаться довольно перспективными. Применение сплавов, упрочнённых малыми добавками тугоплавких наночастиц может существенно повысить механические, функциональные свойства и ресурс работы узлов реакторов, изготовленных из таких материалов. Порошковая технология изготовления материалов, включающая механическое легирование и искровое плазменное спекание, способствует сохранению мелкого размера зерна и упрочнению композитов.

Ниже представлены снимки структур исследуемых сплавов, полученные методом электронной микроскопии.

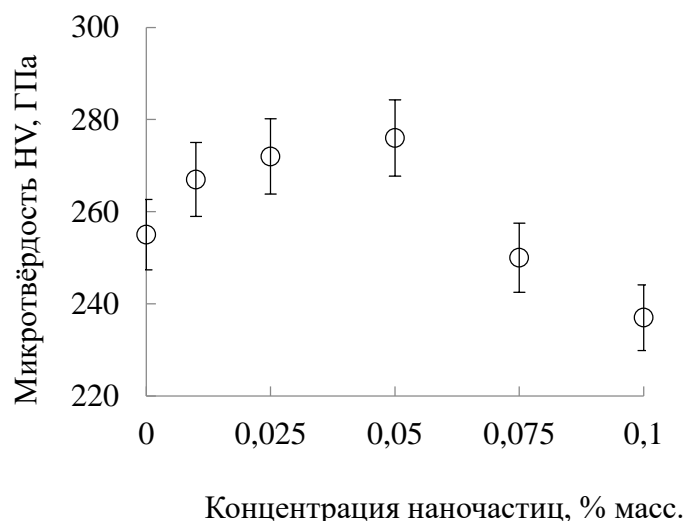


Рис. 1. Изменение микротвёрдости никеля в зависимости от концентрации наночастиц.

Максимальная твёрдость соответствует концентрации наночастиц 0,05 % масс.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70009\19.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении А.В.Иванову.

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Ганжур О. Жидкосолевой реактор на ГКК планируют запустить к 2031 году. //Страна РОСАТОМ. 12 мая. 2020. [Электронный ресурс] <http://strana-rosatom.ru/2020/05/12/жидкосолевой-реактор-в-разрезе/> (дата обращения 13.06.2020)
2. Elsheikh B.M. Safety assessment of molten salt reactors in comparison with light water reactors// journal of radiation research and applied sciences, 6, 2013, p. 63-70.

3. V. V. Ignatiev, M. V. Kormilitsyn, A. A. Lizin, A. V. Zagnitko, S. A. Konakov, A. V. Merzlyakov, S. V. Tomilin, A. A. Khokhryakov, A. G. Osipenko. "Key Experimental Results of the PYROSMANI Project," *Procedia Chemistry* 21, 417–424.

### АДСОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ ГАЛЛУАЗИТ/МАГНЕТИТ ПО ОТНОШЕНИЮ К МЕТИЛЕНОВОМУ ГОЛУБОМУ

#### ADSORPTION ACTIVITY OF THE HALLOYSITE/MAGNETITE COMPOSITES WITH RESPECT TO METHYLENE BLUE

Алексеева О.В., Смирнова Д.Н., Багровская Н.А., Носков А.В.

Alekseeva O.V., Smirnova D.N., Bagrovskaya N.A., Noskov A.V.

*Россия, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, avn@isc-ras.ru*

Получение многофункциональных композитов нового поколения для создания материалов медицинского назначения и решения экологических задач является актуальной проблемой современного материаловедения. Одним из перспективных направлений при создании композитов подходов может стать модификация глинистых минералов различными наполнителями. Такая модификация позволяет целенаправленно регулировать структуру композиционных материалов, изменять физико-химические характеристики и придавать новые свойства. В частности, известна способность минеральной глины эффективно извлекать ионы тяжелых металлов и органические соединения. Поэтому можно ожидать, что модифицированные алюмосиликаты могут быть использованы в качестве матриц при получении медицинских препаратов и адсорбентов для выделения органических и токсичных веществ из различных водных сред.

В настоящей работе получен композиционный материал галлуазит/магнетит, исследованы его поверхностная морфология, пористость, кристаллическая структура и адсорбционная активность по отношению тиазиновому красителю метиленовому голубому (МГ).

Композит галлуазит/магнетит был синтезирован методом химического соосаждения солей железа в порах галлуазита. С этой целью глину диспергировали в растворе гексагидрата хлорида железа  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и тетрагидрата хлорида железа  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  при молярном соотношении ионов  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  в растворе 2:1 в условиях интенсивного перемешивания и воздействии ультразвука. В соответствии с данными низкотемпературной адсорбции-десорбции паров азота исследуемые галлуазит и магнетизированный галлуазит можно отнести к мезопористым материалам. На рентгеновских дифрактограммах композита наблюдаются пики, характерные для его отдельных компонентов, такие как рефлекс (001), соответствующий межплоскостному расстоянию 0.734 нм в галлуазите, и рефлекс (311), соответствующий магнетиту.

Адсорбционно-кинетические характеристики галлуазита и композита были определены при исследовании влияния времени контакта фаз адсорбента и раствора МГ на количество красителя, перешедшего в фазу адсорбента. Установлено, что кинетика адсорбции метиленового голубого на галлуазите и композите описывается уравнением реакции псевдопервого порядка. Определены: равновесные концентрации красителя, поглощенного галлуазитом и композитом, время установления адсорбционного равновесия и константы скорости процесса. Установлено, что процесс адсорбции красителя на обоих адсорбентах проходит с большой скоростью. Время достижения равновесия составляет не более 25 минут при высокой степени извлечения МГ, (свыше 90%). Адсорбционная активность композита галлуазит/магнетит по отношению к МГ на 20% выше по сравнению с аналогичной характеристикой для немодифицированного галлуазита. Этот эффект может быть обусловлен тем, адсорбция МГ на композите осуществляется не только за счет адсорбционно-активных центров галлуазита Si–OH и Si–O–Si, но и донорно-акцепторного взаимодействия неподеленной электронной пары атома азота МГ и незавершенного d-подуровня атома железа магнетита

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ДЕФОРМАЦИОННЫХ РЕЖИМОВ ОБРАБОТКИ ЛИТЫХ ЗАГОТОВОК, С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПРУТКОВ ИЗ СПФ СИСТЕМЫ TI-NI-HF**  
**STUDY OF TEMPERATURE-DEFORMATION REGIMES FOR PRODUCING OF THIN BARS FROM TI-NI-HF SMA CAST BILLETS**

Андреев В.А.<sup>1,2</sup>, Карелин Р.Д.<sup>1,3</sup>, Юсупов В.С.<sup>1</sup>, Перкас М.М.<sup>1</sup>, Лайшева Н.В.<sup>1</sup>

Andreev V.A., Karelin R.D., Yusupov V.S., Perkas M.M., Laysheva N.V.

<sup>1</sup>Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, andreev.icmateks@gmail.com

<sup>2</sup>Россия, ООО Промышленный центр «МАТЭК-СПФ», andreev.icmateks@gmail.com

<sup>3</sup>Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», rdkarelin@gmail.com

Сплавы с эффектом памяти формы (СПФ) на основе никелида титана активно используются в различных областях науки, техники и медицины, благодаря уникальному комплексу механических и функциональных характеристик. Технологическое развитие общества приводит к формированию новых требований к основным функциональным свойствам СПФ на основе Ti-Ni. На сегодняшний день существует необходимость получения сплавов с высокотемпературным эффектом памяти формы. На данный момент существует целый ряд исследований, посвященных группе высокотемпературных сплавов на основе никелида титана, таких как Ti-Ni-X, где X - Pd, Pt, Zr, Hf [1-4]. Первая группа сплавов позволяет значительно повысить температурный интервал мартенситных превращений (ТИМП), однако отличаются слишком высокой стоимостью (Ti-Ni-Pd, Ti-Ni-Pt) из-за наличия драгоценных металлов. Вторая группа сплавов также позволяет изменять ТИМП в сторону более высоких температур, и является наиболее перспективной с точки зрения обеспечения необходимого комплекса свойств при сравнительно низкой себестоимости Zr и Hf. Из этих двух систем наиболее предпочтительны сплавы Ti-Ni-Hf, поскольку они обладают большей стабильностью получаемых свойств в отличие от сплавов Ti-Ni-Zr (например, в сплавах с цирконием при циклических нагрузках не происходит стабилизации температурного интервала восстановления формы, и он неуклонно растет) [5]. При этом группа сплавов на основе Ti-Ni-Hf является труднодеформируемой, и проблемы получения образцов из данной группы сплавов методами пластической деформации не была полностью решена. В ранее проводимых исследованиях в основном удавалось получать только экспериментальные образцы (микрообразцы) для проведения научных исследований, направленных на определения влияния содержания гафния на характер протекания мартенситных превращений и некоторые функциональные свойства [6-7]. При этом заготовки в основном получали методами литейного производства при отсутствии, либо с незначительным использованием пластической деформации (чаще всего экструзии). Несмотря на то, что перспективность использования Hf уже доказана, комплексные исследования влияния содержания гафния в объемных образцах, на возможность применения термомеханической обработки, а также конечный комплекс механических и функциональных свойств, отсутствуют.

Цель работы – разработка технологии получения длинномерных полуфабрикатов из сплавов с памятью формы (СПФ) на основе никелида титана легированных гафнием. Сплавы системы Ti-Ni-Hf позволяют получить температуру конца обратного мартенситного превращения  $A_c$  в исполнительных элементах готовых изделий выше 130 °С, что востребовано в ряде отраслей промышленности при производстве сигнально-пусковых устройств.

Из серии сплавов с различным химическим составом был исследован сплав с 5 вес. % Hf. Исходные слитки получали методом электронно-лучевой плавки в печи мощностью 60 кВт при вакууме  $1 \times 10^{-5}$  в медном-водоохлаждаемом кристаллизаторе. Размер слитков после выплавки составлял  $11 \times 16 \times 162$  мм, масса 102 г (рис.1).



Рис. 1 Слиток сплава Ti-Ni-Hf с 5 вес. % Hf после выплавки в электронно-лучевой печи

Для получения прутков диаметром 3,5 мм использовали горячую ротационную ковку (рис.2). Ковку проводили при температуре 900-1000 °С с относительной степенью деформацией за проход 5-25 %. Длина прутков после применения ротационной ковки составляла 900 мм.

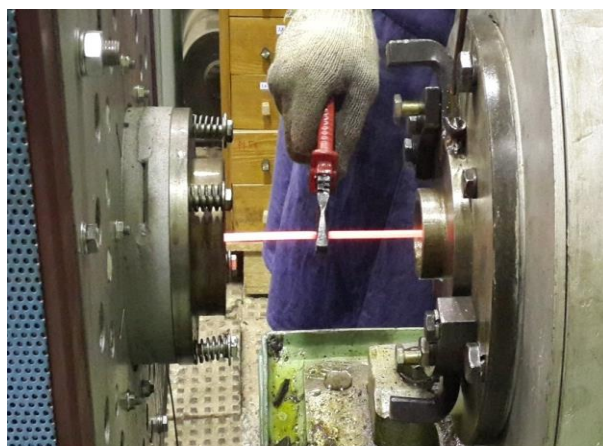


Рис. 2 Пруток из сплава Ti-Ni-Hf с 5 вес. % Hf в процессе ротационной ковки

Механические свойства полученных прутков определяли с помощью испытаний на растяжение при комнатной температуре (рис. 3). Температурный интервал восстановления формы (ТИВФ) определяли с использованием термомеханического метода при испытании на изгиб. Испытания проводили для образцов непосредственно после ротационной ковки, а также после применения последеформационного отжига (ПДО) при температуре 550 °С в течение 2 часов с охлаждением в воде для определения механических характеристик и при 1000 °С в течение 1 часа для определения ТИВФ.

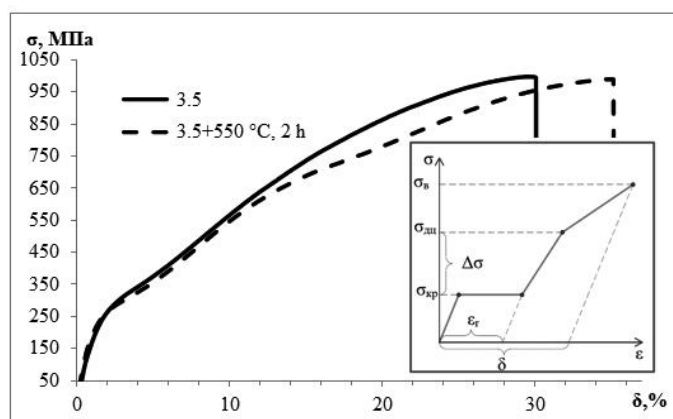


Рис. 3 Диаграммы растяжения прутков из сплава Ti-Ni-Hf с 5 вес. % Hf диаметром 3,5 мм. — - после ротационной ковки; - - - - после ковки и ПДО при 550°С

Исследуемые прутки имеют высокие прочностные характеристики:  $\sigma_B = 1000$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 800$  МПа после ротационнойковки и  $\sigma_B = 990$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 840$  МПа после ПДО, при этом имеют достаточную пластичность ( $\delta = 24$  % после ротационнойковки и 29 % после ПДО) (табл.1). В результате определения ТИВФ было установлено, что температура  $A_n = 70$  °С,  $A_k = 125$  °С непосредственно после ротационнойковки, и  $A_n = 120$  °С,  $A_k = 155$  °С после применения ПДО.

Таблица 1. Результаты испытаний на растяжение прутков  $\varnothing 3,5$  мм

ТМО	$\sigma_{кр}$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\Delta\sigma$ , МПа	$\epsilon_{пл}$ , %	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
$\varnothing 3,5$ мм	214	800	586	8,0	1000	24
$\varnothing 3,5$ мм + 550 °С, 2 ч	202	840	638	9,0	990	29

Таким образом в ходе проведения работы были получены качественные длинномерные заготовки диаметром 3,5 мм и длиной 870 мм из СПФ на основе никелида титана с содержанием Hf 5 % (вес.).

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 075-00947-20-00.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Shape memory alloys: fundamentals, modeling and applications / Brailovski V., Prokoshkin S., Terriault P., Trochu F., et. al., Montreal, EST Publishing, 2003, 844 p.
2. Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities / Resnina N. and Rubanik V., Ed., Trans Tech Publications, Praffikon, 2015 642 p.
3. Сплавы никелида титана с памятью формы. Часть 1. Структура, фазовые превращения и свойства / В.Г. Пушин и др., Екатеринбург: Уро РАН, 2006, 438 с.
4. Материалы с эффектом памяти формы. Справ. изд. Т.2 / Под ред. Лихачева В.А. СПб.: Изд-во НИИХ СПбГУ, 1998, 374 с.
5. Noebe R., Biles T., Padula S. Advanced structural materials: properties, design optimization, and applications', in: W. Soboyejo, T. Srivastan (Eds.) // Advanced Structural Materials: Properties, Design Optimization, and Applications', CRC Press, 2007, P.145-187.
6. M. Zarinejad, Y. Liu, T.J. White, The crystal chemistry of martensite in NiTiHf shape memory alloys // Intermetallics, 2008, V.16, P.876-883.
7. V.G. Pushin, N.N. Kuranova, A.V. Pushin, A.N. Uksusnikov, N.I. Kourov, T.E. Kuntsevich Structural and Phase Transformations, Mechanical Properties, and Shape-Memory Effects in Quasibinary Ni50Ti38Hf12 Alloy Obtained by Quenching from the Melt // The Physics of Metals and Metallography, 2016, V.117(12), P.1251-1260.

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ И ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА В СУБ-ТГц ДИАПАЗОНЕ**  
**STUDY OF DIELECTRIC PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON POLYMERIC MATRIXES AND HIGH-DISPERSED CARBON AT SUB-THZ RANGE**

Бадьин А.В., Дорожкин К.В., Кулешов Г.Е.

Badin A.V., Dorozhkin K.V., Kuleshov G.E.

*Россия, Томский государственный университет, thzlab@mail.tsu.ru*

Совершенствование современных радиоэлектронных технологий неизбежно связано с продвижением в область крайневисоких и гипервысоких частот. На текущий момент техника, работающая в области частот ниже 100 ГГц, активно производится и применяется в системах телекоммуникации [1]. Продвижение в субтерагерцовую область (100-300 ГГц) частот сопряжено с необходимостью разработки новых материалов, эффективно взаимодействующих с электромагнитным излучением. Кроме того, повышение рабочих частот требует использования прецизионных систем в производственном процессе, таких как аддитивные технологии, 3D-печать [2]. Представляет интерес исследование композиционных материалов для 3D-печати на основе полимерных матриц и углеродного наполнителя с целью изменения диэлектрических свойств относительно исходного полимера. Традиционно в качестве матрицы применяют химические полимеры (лаки, смолы), в том числе акрилонитрилбутадиенстирол (АБС) и полиэтилентерафталат-гликоль (ПЭТГ), обладающий высокой химической стойкостью к растворителям. В качестве наполнителя используют углеродные наноструктуры: одностенные и многостенные углеродные нанотрубки [3-5], нановолокна [6, 7], графен [8]. К недостаткам данных наполнителей стоит отнести высокую стоимость. Альтернативным наполнителем может выступать высокодисперсный углерод (ВДУ), перспективный для создания композитов с повышенной диэлектрической проницаемостью.

Для исследования были изготовлены плоскопараллельные образцы на основе ВДУ и полимерных матриц из АБС и ПЭТГ. В таблице 1 представлены параметры образцов материалов.

Таблица 1. Параметры исследуемых образцов композитов

Образец	Материал матрицы	Наполнитель	Толщина (мкм)
1	АБС	Отсутствует	1970
2		20% ВДУ	630
3	ПЭТГ	Отсутствует	815
4		20% ВДУ	840

Изготовление образцов в виде однородных пластин производилось при помощи аддитивной технологии послойного наплавления из композиционного филамента. Композиционный материал для филамента на основе АБС и ВДУ изготавливался ультразвуковым химическим методом [\*]. Ввиду стойкости ПЭТГ к большинству растворителей композит на основе ПЭТГ и ВДУ производился методом горячего смешения. В качестве наполнителей полимерной матрицы во всех образцах использовался ВДУ со средним размером частиц 5-20 мкм. Формирование филамента диаметром 1,75 мм для 3D-принтера производилось ручным экструдером. Процесс печати образцов происходил соплом 1 мм при температуре 230 °С, температуре стола 60 °С в режиме перекрёстного чередования слоев при 100% заполнении объекта. В качестве эталонных образцов были использованы напечатанные исходными полимерами (АБС и ПЭТГ) пластины.

Измерения коэффициента прохождения и фазового сдвига производились с использованием квазиоптического ЛОВ-спектрометра (рисунок 1), основанного на интерферометре Маха-Цандера. Генерация непрерывного Суб-ТГц излучения производилась лампой обратной волны (ЛОВ), перекрывающий диапазон

частот 115-258 ГГц. Детектирование прошедшего через исследуемый образец осуществлялось ячейкой Голея (акусто-оптическим преобразователем).

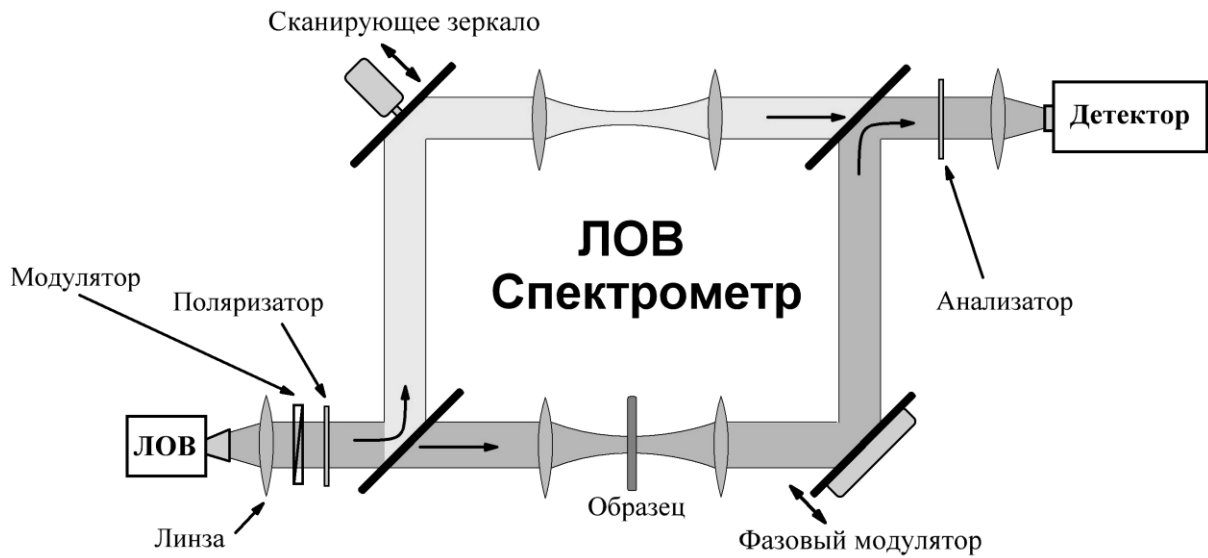


Рис. 1 ЛОВ-спектрометр терагерцового диапазона.

На основе измеренных коэффициента прохождения и фазового сдвига с использованием плоскотоволнового приближения были рассчитаны частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости (рисунок 2 и 3).

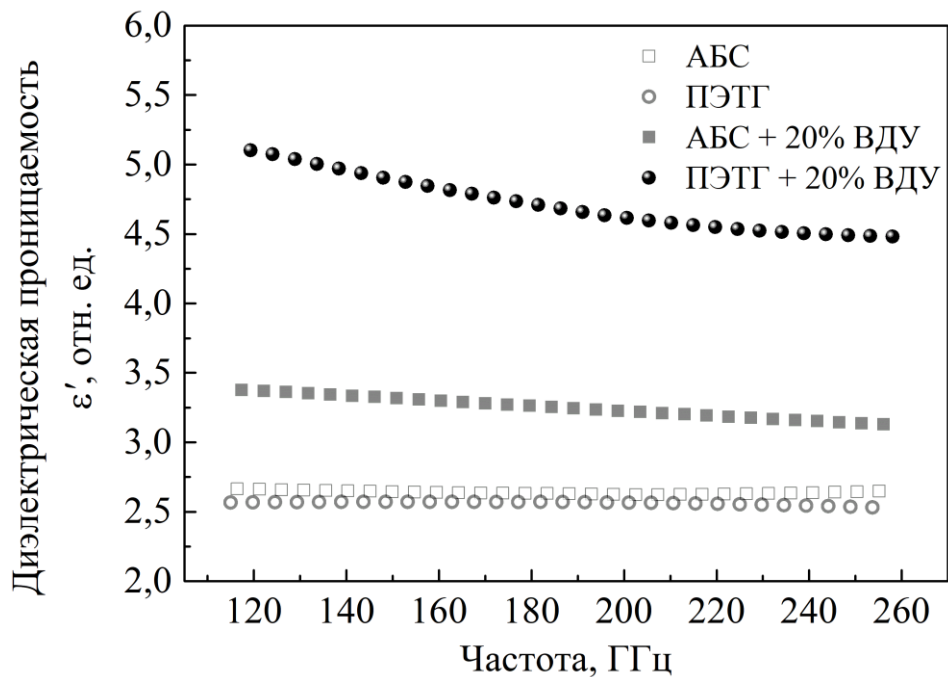


Рис. 2 Частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости композитов на основе ABS, ПЭТГ и ВДУ.



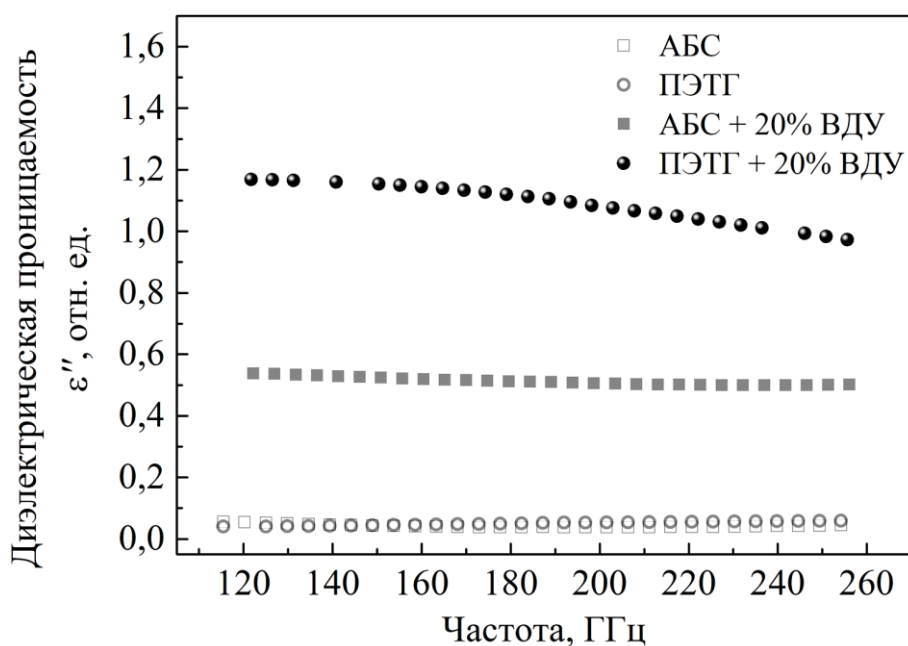


Рис. 3 Частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости композитов на основе АБС, ПЭТГ и ВДУ.

Полученные результаты показывают повышение в 1,4 раза действительной части диэлектрической проницаемости композита на основе ПЭТГ и ВДУ относительно композита на основе АБС и ВДУ. Мнимая часть диэлектрической проницаемости в то же время увеличивается в 2 раза. Такое различие, вероятно, связано с химической технологией изготовления исходного материала для 3D принтера, когда под действием ультразвуковой обработки мощностью 75 Вт в течении 10 минут агломераты ВДУ разбиваются.

*Исследование выполнено при поддержке совета по грантам Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых № МК-1709.2020.8.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Усанов Д.А., Салдина Е.А. Перспективы и тенденции развития терагерцовых технологий: патентный ландшафт // Экономика науки, 2017, С.189-202.
2. Ngo T. et al. Additive manufacturing (3D printing): a review of materials, methods, applications and challenges // Composites part b-engineering, 2018, vol. 143, P.172-196.
3. Glazyrin A. et al. Electrically conductive polymer materials for 3D printing // Bulletin of Bashkir University, 2016, vol. 21. № 1. P. 81-85.
4. Sedelnikova O. et al. Iron-filled multi-walled carbon nanotubes for terahertz applications: effects of interfacial polarization, screening and anisotropy // Key engineering materials, 2018, vol. 29. № 17. P.174003-1-174003-9.
5. Sezer H.K., Eren O. FDM 3D printing of MWCNT reinforced ABS nano-composite parts with enhanced mechanical and electrical properties // Journal of manufacturing processes, 2019, vol. 37. № 7. P.339-347.
6. Кремзер Р.А., Зубцов С.С., Бадьин А.В. Электрофизические свойства филаментов для 3D-печати в диапазоне частот 115-258 ГГц // Труды пятнадцатой всероссийской конференции студенческих научно-исследовательских инкубаторов, 2018, С.35-39.
7. Zlobina I.V., Bekrenev N.V., Pavlov S. P. Study of the strength of 3D printing objects modified in the microwave electromagnetic field, reinforced with a carbon fiber composite // Bulletin of the South Ural state University. Series: Mechanical Engineering, 2017, vol. 17. № 4. P.70-81.

8. Singh R. et al. Investigations for thermal and electrical conductivity of ABS-graphene blended prototypes // Materials (Basel), 2017, vol. 10. № 8. P.1-13.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СТЕКОЛ GE-S-BI THERMODYNAMIC ANALYSIS OF CRYSTALLIZATION STABILITY OF GE-S-BI GLASSES

Балуева К.В., Кут'ин А.М., Плехович А.Д., Суханов М.В.

Balueva K.V., Kut'in A.M., Plekhovich A.D., Sukhanov M.V.

*Россия, Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук, Нижний Новгород,  
balueva.kris@yandex.ru*

Халькогенидные стёкла системы Ge-S-Bi представляют интерес в оптических приложениях не только благодаря высокому показателю преломления, прозрачности и нелинейной восприимчивости, но и наличию ультраширокой полосы люминесценции (1.2 – 2.3 мкм), обусловленной активными центрами висмута, природа которых взаимосвязана со степенью его окисления. При этом данные о соотношении активности висмута и его степени окисления весьма противоречивы. Использование метода минимизации энергии Гиббса для прогнозирования условий получения наиболее устойчивых к кристаллизации стёкол и задача по определению степени окисления висмута требуют знания термодинамических данных.

Цель работы:

- определение стандартных термодинамических функций стёкол  $\text{GeS}_x\text{:Bi}$  ( $1 < x < 2$ ), включая взаимосвязанную со степенью окисления висмута энтальпию образования;
- термодинамический анализ возможных продуктов кристаллизации.

В результате калориметрического исследования высокочистых образцов стёкол системы  $\text{GeS}_x\text{:Bi}$  ( $1 < x < 2$ ) методом дифференциальной сканирующей калориметрии (Netzsch DSC 404 F1 *Pegasus*) и последующей обработки экспериментальных данных были рассчитаны теплоёмкость  $C_p(T)$ , изменение энтальпии  $H(T) - H_i(0)$ , энтропии  $S(T) - S_i(0)$  и энергии Гиббса  $G(T) - H_i(0)$  в диапазоне  $T \rightarrow 0$  до 750 К. Стандартные энтальпии образования стёкол, взаимосвязанные с распределением зарядов на атомах, были определены методом валентно-орбитальной аппроксимации (ВОА) по электронным характеристикам атомов Ge, S и Bi. Это позволило оценить степень окисления висмута в исследованной стеклообразующей системе (СС) в зависимости от её состава, исходя из пропорциональности степеней окисления найденным зарядам на атомах [1]. Сопоставление найденных в результате прямого калориметрического эксперимента термодинамических функций стёкол  $\text{GeS}_x\text{:Bi}$  ( $1 < x < 2$ ) с рассчитанными методом Гиббса термодинамическими функциями ассоциативной модели расплава в соответствующем температурном интервале показало хорошее соответствие полученных стандартных энтальпий образования стёкол с их предварительной оценкой.

Пересыщение на кристаллизацию, определяемое разностью химических потенциалов кристаллических и экстраполированных на область переохлаждённого расплава жидких компонентов, дало возможность установить соотношения Ge/S, при которых термодинамически выгодна кристаллизация GeS и  $\text{GeS}_2$  соответственно.

Полученные данные способствуют выбору состава стёкол  $\text{GeS}_x\text{:Bi}$  ( $1 < x < 2$ ), с одной стороны, максимально устойчивых к кристаллизации, а с другой - с требуемой степенью окисления висмута, и таким образом ускоряют разработку технологии получения перспективных для практики висмутсодержащих стёкол и вытяжки из них волоконных световодов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90220.*

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Kut'in A.M., Plekhovich A.D., Balueva K.V., Sukhanov M.V., Skripachev I.V., Standard thermodynamic functions of  $\text{GeS}_x\text{Bi}$  ( $1 < x < 2$ ) glasses//J. Non-Cryst. Solids, 2019, 509. P.74–79.

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ И СОРБЦИЯ ИОНОВ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА С УЧАСТИЕМ РЕНТГЕНОАМОРФНОГО ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРОДУКТОВ  
REDUCTION AND SORPTION OF HEXAVALENT CHROMIUM IONS BY AMORPHIC POTASSIUM POLYTITANATE AND THERMAL BEHAVIOR OF THE PRODUCTS FORMED**

Благова Т.А.<sup>1</sup>, Викулова М.А.<sup>1</sup>, Саунина С.И.<sup>2</sup>, Шевченко А.А.<sup>1</sup>, Третьяченко Е.В.<sup>1</sup>, Гороховский А.В.<sup>1</sup>  
Blagova T.A., Vikulova M.A., Saunina S.I., Tretyachenko E.V., Gorokhovskiy A.V.

<sup>1</sup>Россия, ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,  
*blagova-ta@yandex.ru*

<sup>2</sup>Россия, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», *sauninasi@mail.ru*

Попадая в природные водоемы с промышленными сточными водами, ионы хрома присутствуют в них в двух основных валентных состояниях: шестивалентном и трехвалентном. При этом известно, что ионы шестивалентного хрома являются более токсичными из-за канцерогенного и мутагенного действия на живые организмы. В зависимости от pH раствора, концентрации Cr(VI) и окислительно-восстановительного потенциала наиболее распространенными видами Cr(VI), присутствующими в водном растворе, являются  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{HCrO}_4^-$ . В этом состоянии Cr(VI) чрезвычайно подвижен как в воде, так и в почве.

Одним из наиболее предпочтительных методов очистки сточных вод от Cr(VI) является восстановление Cr(VI) до Cr(III), поскольку Cr(III) считается менее токсичным и при определенном pH может быть осажден из раствора в форме  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  с последующим удалением в виде твердых отходов [1].

Наиболее распространенными промышленными восстановителями являются газообразный диоксид серы или бисульфит натрия, а также соли Fe(II), работающие в кислых условиях. Однако данные подходы имеют свои ограничения. Когда используется сульфат железа (II), в виде твердых отходов дополнительно образуется гидроксид железа, который требует последующей утилизации. При использовании сульфита натрия происходит выделение токсичного и летучего диоксида серы, что может вызвать загрязнение воздуха. Электрохимические методы восстановления Cr(VI), несмотря на высокую эффективность, требуют специальной установки, во многих случаях продолжительны и дорогостоящи. Известно об удалении хрома из сточных вод с использованием бактерий, грибов, водорослей и различных растений, но хотя эти материалы демонстрируют хорошие характеристики в лабораторных условиях, их использование для крупномасштабных очистных сооружений неприемлемо из-за недостаточного количества [2].

Быстро развивающейся альтернативой представленных методов является фотовосстановление Cr(VI) с использованием полупроводниковых материалов. Ультрафиолетовый и видимый свет обладают достаточной энергией для образования электронно-дырочных пар. Эти носители заряда, которые мигрируют на поверхность полупроводника, способны восстанавливать или окислять частицы в растворе. Фотокаталитическое восстановление хрома с использованием полупроводниковых частиц широко изучено на примере CdS, ZnS,  $\text{WO}_3$ , различных типов  $\text{TiO}_2$ , ZnO. Однако их основным ограничивающим фактором является высокая эффективность в УФ области спектра. В дополнение активность фотокаталитического восстановления в присутствии  $\text{TiO}_2$  или другого полупроводника сильно зависит от межфазной реакции, поэтому перед фотокаталитическим восстановлением Cr(VI) должен адсорбироваться на поверхности полупроводниковой частицы. Отсюда многие

исследования направлены на улучшение адсорбционной способности и фотокаталитической активности материалов [3].

Полититанат калия в отличие от диоксида титана обладает развитой внешней и внутренней поверхностью с высокой сорбционной емкостью, показанной на примере ионов других переходных металлов. Кроме того, переменная валентность титана в составе ПТК ( $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ ), обусловленная дефектной структурой и регулируемая условиями синтеза, может способствовать восстановлению шестивалентного хрома до трехвалентного состояния.

В связи с этим цель работы является исследование восстановительных свойств и сорбционной способности рентгеноаморфного полититаната калия по отношению к ионам шестивалентного хрома, а также термического поведения образующихся продуктов.

Исследовано влияние pH раствора на экспериментальную сорбционную емкость рентгеноаморфного полититаната калия (ПТК) и степень восстановления Cr(VI) в Cr(III) с его участием. Для этого суспензия ПТК с концентрацией 10 г/л смешивается с раствором  $K_2Cr_2O_7$  с концентрацией 2,5 ммоль/л, корректируется pH полученной системы до необходимого значения (2,0; 4,0; 6,0; 8,0) добавлением раствора KOH (1 моль/л) и выдерживается при перемешивании в течение 4 часов с целью установления равновесия протекающих процессов. Остаточная концентрация ионов шестивалентного хрома в растворе определена спектрофотометрическим методом по реакции с дифенилкарбазидом. Пересчет полученных значений в сорбционную емкость произведен по формуле:

$$Q = \frac{(C_{исх.} - C_{ост.}) \cdot V}{m} \quad (1)$$

где Q – сорбционная емкость ПТК, ммоль/г;  $C_{исх.}$  – исходная концентрация ионов шестивалентного хрома в растворе, ммоль/л;  $C_{ост.}$  – остаточная концентрация ионов шестивалентного хрома в растворе, ммоль/л; V – объем раствора, л; m – масса ПТК, г.

Степень восстановления шестивалентного хрома в трехвалентное состояние определена по разнице между содержанием общего хрома и Cr(VI) по формуле:

$$\mu, \% = \frac{(C_{общ.} - C_{Cr(VI)})}{C_{общ.}} \cdot 100\% \quad (2)$$

где  $\mu$  – степень восстановления шестивалентного хрома в трехвалентное состояние, %;  $C_{общ.}$  – общая концентрация ионов хрома в растворе, ммоль/л;  $C_{Cr(VI)}$  – остаточная концентрация ионов шестивалентного хрома в растворе, ммоль/л.

Полученные после сорбционного взаимодействия ПТК с раствором бихромата калия продукты подвержены температурной обработке при температуре 900 °C и исследованы методом рентгеновского фазового анализа с использованием дифрактометра ARL X'TRA фирмы Thermo Scientific (Швейцария).

На рисунке 1 представлено влияние pH на экспериментально определенную сорбционную емкость рентгеноаморфного полититаната калия по отношению к ионам шестивалентного хрома. Видно, что до pH = 6,0 сорбционная емкость ПТК в пределах погрешности находится на одном уровне для всех исследованных растворов. При достижении pH = 8,0 данная величина резко уменьшается. Такое сорбционное поведение полититаната калия можно связать с изменением его поверхностного заряда в зависимости от кислотности среды. pH точки нулевого заряда ПТК составляет  $6,60 \pm 0,25$ . В кислой среде поверхность полититаната калия имеет преимущественно положительный заряд, что обеспечивает удаление ионов  $Cr_2O_7^{2-}$  из раствора. При переходе в щелочную область pH, в которой поверхность ПТК становится отрицательно заряженной, сорбционное взаимодействие с анионами становится менее эффективным.

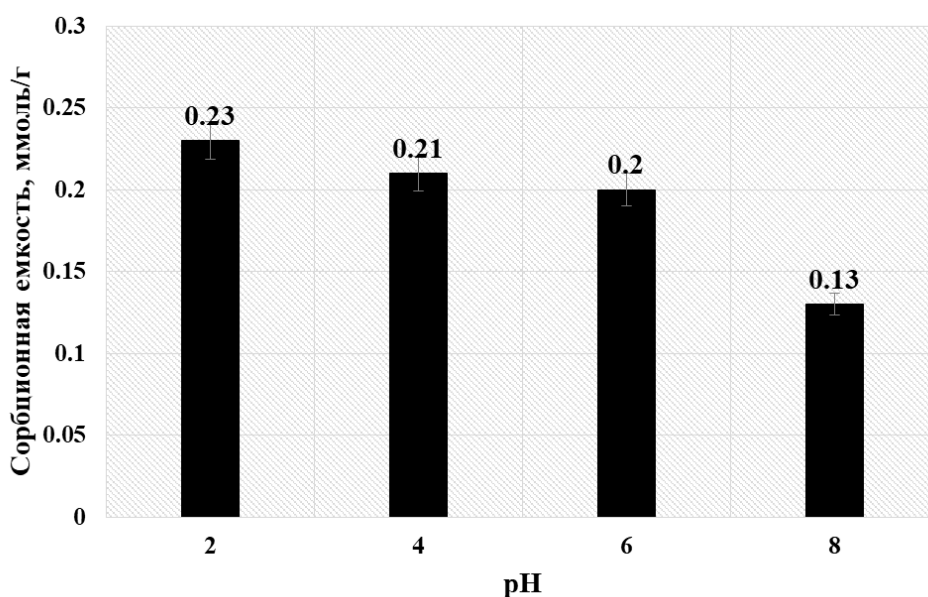


Рис. 1 Сорбционная емкость полититаната калия по отношению к ионам шестивалентного хрома при различном значении pH

Согласно рисунку 2, степень восстановления шестивалентного хрома в трехвалентное состояние в присутствии полититаната калия с увеличением pH в диапазоне от 2 до 8 также снижает. Данный факт можно объяснить тем, что восстановительные процессы протекают на поверхности ПТК и величина степени восстановления напрямую зависит от количества сорбированных бихромат-ионов. Отсюда, чем ниже сорбционная емкость ПТК, тем ниже процент перевода ионов Cr(VI) в Cr(III).

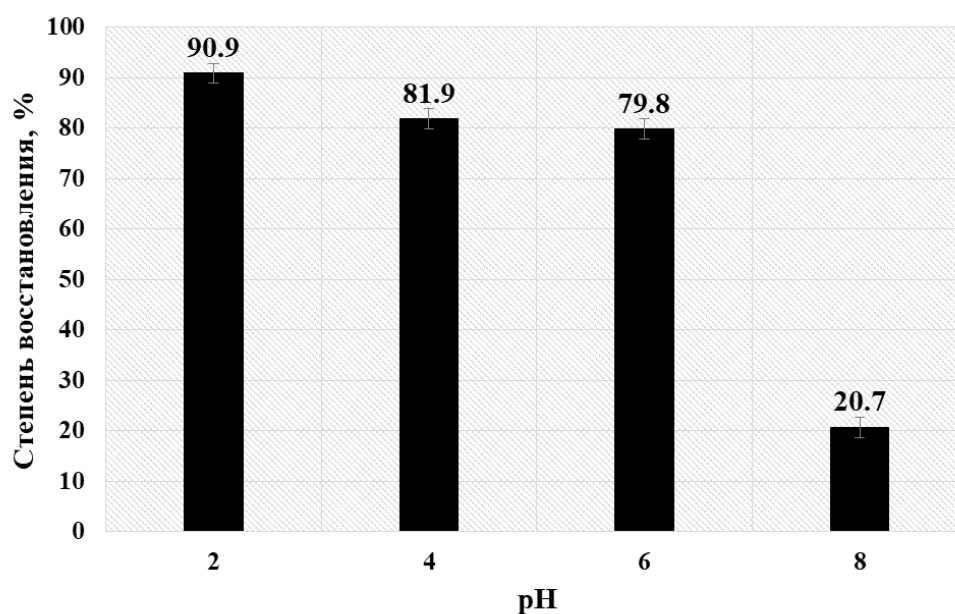


Рис. 2 Степень восстановления шестивалентного хрома в трехвалентное состояние при различном значении pH

Термическое поведение полученных хромосодержащих продуктов представлено в виде рентгеновских дифрактограмм на рисунке 3.

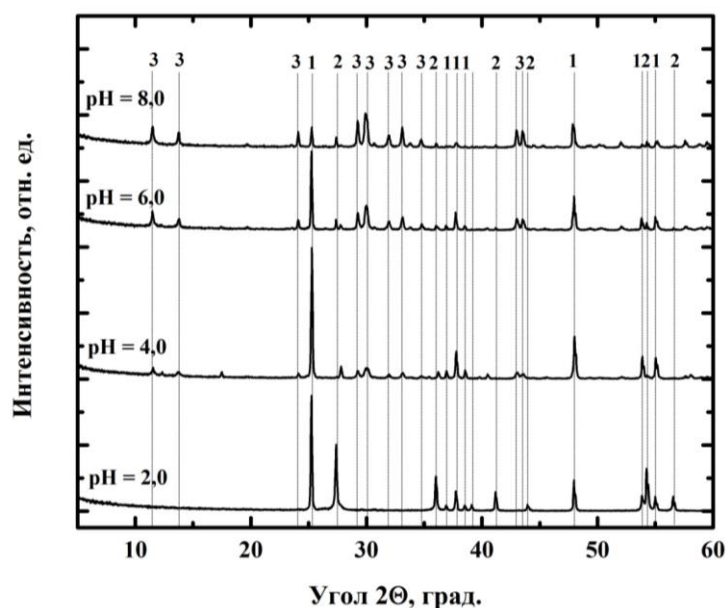


Рис. 3 Рентгеновские диффрактограммы продуктов взаимодействия полититаната калия с ионами хрома, отожженные при 900 °С

(1 –  $TiO_2$  (анатаз); 2 –  $TiO_2$  (рутил); 3 –  $K_2Ti_6O_{13}$ )

Температурная обработка порошков в виде полититанатов калия, обработанных в растворах бихромата калия, вызывает образование многофазных гетероструктурных материалов, состав которых зависит от pH раствора при проведении сорбции. Так, фазовый состав отожженного образца, полученного в результате взаимодействия ПТК с кислым хромсодержащим раствором, представляет собой совокупность кристаллических фаз простых оксидов титана (II) в двух модификациях (анатаз и рутил). По мере увеличения pH раствора наблюдается постепенная замена фаз оксидов на рентгенограммах на гексатитанат калия. Описанное термическое поведение обусловлено химическим составом порошков, подвергающихся отжигу. При недостатке калия кристаллизуются  $TiO_2$ , при избытке – калийсодержащая фаза  $K_2Ti_6O_{13}$ . Обращают на себя внимание рефлексы низкой интенсивности (на рентгенограмме образца, полученного при pH = 4,0), относящиеся к фазе голландитоподобного твердого раствора. Структура таких материалов вызывает большой научный интерес и перспективы для дальнейших исследований по подбору условий его синтеза в рассматриваемой реакционной смеси в рамках данной работы.

Таким образом, сорбционная емкость полититаната калия определяется величиной pH раствора, в котором осуществляется взаимодействие, и достигает максимального значения  $0,23 \pm 0,03$  ммоль/г при pH = 2,0. Аналогичная зависимость наблюдается для степени восстановления шестивалентного хрома в трехвалентное состояние. В кислой среде данная величина превышает 90%. Температурная обработка полученных при разном pH хромсодержащих продуктов приводит к кристаллизации материалов различного фазового состава, которые привлекают внимание и требуют детального исследования.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Debnath S., Ghosh U.C., Kinetics, isotherm and thermodynamics for Cr (III) and Cr (VI) adsorption from aqueous solutions by crystalline hydrous titanium oxide // The Journal of Chemical Thermodynamics, 2008, Vol. 40(1). P.67-77.
2. Miretzky P., Cirelli A.F., Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review // Journal of hazardous materials, 2010, Vol. 180(1-3). P.1-19.

3. Das D.P., Parida K., De B.R., Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solution over titania pillared zirconium phosphate and titanium phosphate under solar radiation // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, Vol. 245(1-2). P.217-224.

**ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПАКТНЫХ СВС-МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ**  
**INFLUENCE OF NANOSIZED ALUMINUM NITRIDE PARTICLES ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPACT SHS-MATERIALS BASED ON TITANIUM DIBORIDE OBTAINED BY THE SHS-EXTRUSION METHOD**

Болоцкая А.В., Михеев М.В., Бажин П.М.

Bolotskaia A.V., Mikheev M.V., Bazhin P.M.

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

На данном этапе развития промышленного комплекса, производство износостойких материалов и защитных покрытий на их основе, обладающих уникальными свойствами, является актуальной задачей материаловедения. Известно, что диборид титана  $TiB_2$ , являющийся сверхтвёрдым, жаропрочным и тугоплавким материалом отвечает данному требованию. Сочетание таких свойств делает  $TiB_2$  перспективной составляющей металлокерамического композиционного материала. В основном, получение материалов на основе диборида титана производится искровым плазменным спеканием и карботермическим или магнийтермическим методом. Данные технологии имеют ряд недостатков, связанных со сложностью, малой производительностью и дороговизной процессов [1].

Получение электродных керамических материалов на основе диборида титана, с минимальной пористостью возможно осуществлять методом СВС-экструзии. Благодаря сочетанию процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования материал претерпевает сильные структурные изменения [2,3]. За счет технологичности и энергоэффективности метод СВС – экструзии выгодно отличается от промышленных способов получения металлокерамических композиционных материалов.

В ранних работах [4,5] было представлено получение компактных керамических электродных материалов на основе диборида титана и модифицирование состава небольшим количеством (до 5 масс. %) наноразмерных частиц нитрида алюминия. Было установлено, что добавление наноразмерных частиц в исходный состав оказывает сильное влияние на размер и морфологию зёрен диборида титана. Полученные компактные керамические электродные материалы обладали более высокими показателями микротвёрдости, в сравнении с не модифицированным составом. Установлено, что данное повышение микротвёрдости связано с образованием новых фаз и уменьшением среднего размера зерна диборида титана.

В данной работе методом СВС – экструзии получали компактные керамические материалы на основе диборида титана, с увеличенным содержанием добавки наноразмерных частиц нитрида алюминия в исходную шихту (до 15 масс. %), а также проводили изучение структуры и свойств полученных материалов и сопоставляли полученные результаты с результатами прошлых работ.

Было установлено, что модифицирование наноразмерными частицами нитрида алюминия системы  $Ti-B-Fe$  приводит к измельчению зёрненной структуры материала и повышает микротвёрдость на 10 %, по сравнению с материалами без добавок. Также добавление наноразмерных частиц нитрида алюминия повышает содержание боридной и нитридной фаз в конечном продукте.

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Liu Y. et al. The influence of  $TiB_2$  content on high temperature flexural strength and reliability of the developed titanium carbonitride based ceramic tool material //Ceramics International. – 2020.
2. Бажин П. М. и др. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в условиях совместного действия давления со сдвигом //П.М. Бажин, А.М. Столин, М.В. Михеев, М.И. Алымов. Доклады академии наук. – 2017. – С. 568-571.
3. Stolin A. M., Bazhin P. M. Manufacture of Multipurpose Composite and Ceramic Materials in the Combustion Regime and High-temperature Deformation (SHS Extrusion). Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014, Vol. 48, № 6, pp. 751-763.
4. Bolotskaia A. V. et al. The effect of aluminum nitride nanoparticles on the structure, phase composition and properties of materials of the Ti-B-Fe system obtained by SHS-extrusion //Letters on Materials. – 2020. – Т. 10. – №. 1. – С. 43-47.
5. Bolotskaia A. V. et al. The Influence of Aluminum Nitride Nanoparticles on the Structure, Phase Composition, and Properties of TiB/Ti-Based Materials Obtained by SHS Extrusion //Inorganic Materials: Applied Research. – 2019. – Т. 10. – №. 5. – С. 1191-1195.

**СИНТЕЗ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА(VI) ПУТЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ПЕРОКСОВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ**

**TUNGSTEN TRIOXIDE(VI) SYNTHESIS BY HYDROTHERMAL TREATMENT OF PEROXO TUNGSTIC ACID**

Бушкова Т. М., Иванова О. С., Баранчиков А. Е.

Bushkova T. M., Ivanova O. S., Baranchikov A. E.

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,  
Россия 119991, Москва, Ленинский пр-кт, д. 31, a.baranchikov@yandex.ru*

Благодаря своим уникальным электрофизическим свойствам триоксид вольфрама является основой для создания широкого круга функциональных материалов, включая фотокатализаторы для очистки воды и воздуха от токсичных веществ, компоненты фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии, высокочувствительные газовые сенсоры. Вольфрам может обратимо изменять свою степень окисления ( $W^{6+} \leftrightarrow W^{5+}$ ), что приводит к значительным изменениям оптических свойств  $WO_3$  и обуславливает возможность использования данного соединения для создания широкого круга фотохромных устройств (в частности, «умных окон»). С точки зрения практического применения в биомедицинских приложениях важной характеристикой материалов на основе  $WO_3$  является их выраженная селективная фотоцитотоксичность по отношению к нормальным и малигнизованным клеткам. Триоксиду вольфрама также свойствен богатый полиморфизм, что открывает дополнительные возможности конструирования функциональных материалов на основе данного соединения, например, газовых сенсоров с гетеропереходом.

Целью настоящей работы является анализ влияния температуры гидротермальной обработки в диапазоне 70–200°C суспензий пероксовольфрамовой кислоты на фазовый состав получаемого при этом триоксида вольфрама.

Высокодисперсный  $WO_3$  был синтезирован в несколько этапов. Пероксовольфрамовую кислоту, использованную в качестве исходного вещества, получили путем растворения металлического вольфрама в 30% перекиси водорода. Для синтеза оксида вольфрама навеску высушенной пероксовольфрамовой кислоты смешивали с дистиллированной водой и подвергли гидротермальной обработке при температурах 70–200°C в



течение 24 ч. Полученный осадок отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при 70°C в течение 12 ч.

Показано, что продуктами гидротермальной обработки суспензий пероксвольфрамовой кислоты при температурах до 100°C является однофазный  $\beta$ -WO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O с орторомбической структурой, при температуре 200°C – однофазный  $\gamma$ -WO<sub>3</sub> с моноклинной структурой. В промежуточном диапазоне температур (120–180°C) формируется смесь  $\gamma$ -WO<sub>3</sub> и  $\delta$ -WO<sub>3</sub> (гексагональная сингония). Таким образом, в данной работе представлена простая методика получения различных модификаций триоксида вольфрама из прекурсора, в состав которого входит только вольфрам, кислород и водород.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (18-73-10150) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.*

Таблица 1. Содержание минеральных компонентов в составе рисовой шелухи и золы рисовой

	Содержание, %											
	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Na	Mn	Fe	Zn
РШ	0,37	0,27	71,86	1,28	1,55	3,34	14,71	4,08	-	0,74	0,53	0,7
ЗРШ 350 °C	0,70	0,28	76,27	2,61	1,04	1,35	11,95	4,66	0,14	0,49	0,51	-
ЗРШ 800 °C	0,63	0,41	76,78	2,35	1,04	0,75	13,02	3,67	0,12	0,55	0,68	-

Из результатов, представленных в таблице следует, что элементный состав минеральной части РШ при сжигании при температурах 350 °C, и 800 °C, почти не изменяется, отличие в содержаниях всех элементов находится в пределах ошибки метода ( $\pm 3\%$ ). Химический состав полученной ЗРШ свидетельствует о том, что термообработка РШ не изменяет состава минеральной части рисовой шелухи, а влияет только на ее органическую составляющую.

Результаты проведенных лабораторных экспериментов по определению химических и механических свойств приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристика свойств наполненных 10 мас.ч. ЗРШ эпоксидных композиций

Тип наполнителя	Жизнеспособность, мин	Содержание гель – фракции, % масс.	Твердость, HD	Износ, 10 <sup>-6</sup> м	Коэффициент трения
-	45	86,8	42,2	15,2	0,425
ЗРШ 350 °C	41	86,1	51,5	12,5	0,185
ЗРШ 800 °C	38	87,4	48,1	13,0	0,09

Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствуют о том, что введение в состав эпоксидных композиций золы ЗРШ снижает их износ. Снижение износа можно объяснить тем, что частицы ЗРШ, используемые в качестве наполнителей, препятствуют развитию деформаций в полимерной матрице, играя роль «шипов», скрепляющих структурные элементы сетчатого полимера, что затрудняет скольжение вдоль плоскостей сдвига. В результате, для того чтобы произошел сдвиг, требуется больше усилий, что является следствием возрастания

твердости и жесткости наполненного ЗРШ материала. Стоит отметить, что износостойкость наполненных ЗРШ эпоксидных материалов практически не зависит от температуры сжигания рисовой шелухи.

Рост износостойкости и твердости эпоксидных покрытий при наполнении их золой рисовой шелухи обусловлен тем, что ЗРШ имеет пористую структуру и большую площадь поверхности, что способствует хорошему взаимодействию ее с полимерной матрицей.

При этом температура переработки РШ, влияет на активность и химический состав получаемой золы [5], в частности степень ее кристалличности и содержание углерода. Зола рисовой шелухи, полученная при 350 °С, обуславливает больший модифицирующий эффект, что связано с кристаллизацией диоксида кремния при повышенных температурах.

Зола рисовой шелухи, как и большинство силикатных наполнителей, имеет гидроксильные или силанольные группы на поверхности. По данным работы [5], именно наличие этих реакционно-способных групп обуславливает повышение твердости эпоксидных материалов, благодаря влиянию их на процессы отверждения.

Данные золь-гель анализа свидетельствуют о том, что густота пространственной сетки эпоксидной композиции, при наполнении ее 10 мас.ч золы рисовой шелухи растет. Это явление объясняется увеличением содержания геля при применении в качестве наполнителя ЗРШ, полученной сжиганием при температуре 800 °С.

Не смотря на уменьшение содержания геля в эпоксидных материалах, наполненных ЗРШ, полученной при 350 °С, учитывая нерастворимость в ацетоне золы, также можно сделать вывод о повышении плотности сетчатой структуры. Это объясняется активацией процесса раскрытия эпоксидного кольца за счет присутствия на поверхности золы РШ гидроксилсодержащих групп.

Взаимодействие эпоксидного полимера с кремнийсодержащими наполнителями характеризуется образованием водородных связей по схеме (рис. 1), поскольку ЭД-20 содержит значительное количество ОН-групп и мостиковых атомов кислорода [6].

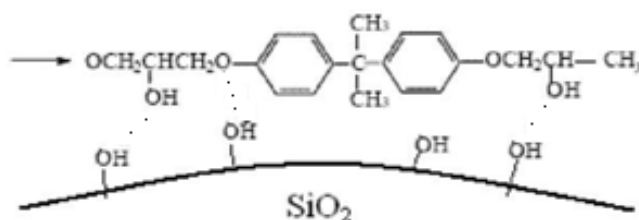


Рис.1 Образование водородных связей

Это тоже вносит свой вклад в рост твердости и износостойкости покрытий при наполнении их золой рисовой шелухи.

Исследования показали, что ЗРШ несколько уменьшает время гелеобразования композиций, то есть оказывает каталитический эффект на процесс отверждения (табл. 1). Это связано с наличием на поверхности диоксида кремния, полученного из ЗРШ, силанольных групп.

Из приведенного ниже графика видно, что исследуемые наполнители значительно снижают коэффициент статистического трения эпоксидных материалов. Этот показатель имеет достаточно низкие значения, что позволяет использовать эпоксидные композиции, наполненные ЗРШ, в качестве антифрикционных покрытий. Следует обратить внимание на то, что ЗРШ, полученная при 800 °С, обеспечивает меньший коэффициент трения наполненных композиций.

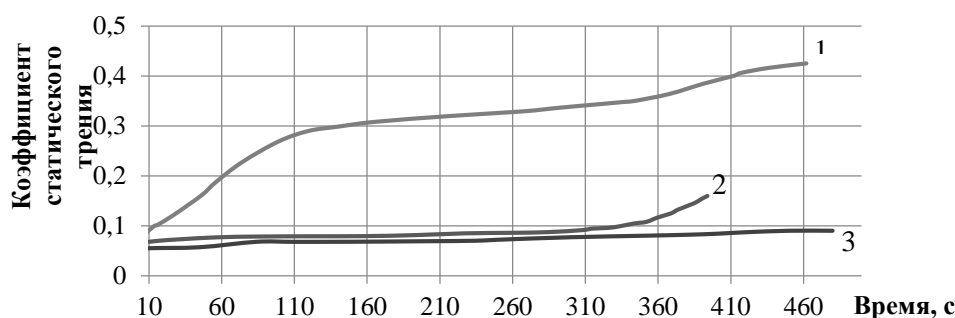


Рис. 2 Зависимости коэффициента статического трения от времени формирования контакта с отвержденным АФ-2 эпоксиполимером:

1 - не модифицированным; 2 - с 10 мас.ч. ЗРШ, полученной при 350 °С;

3 - с 10 мас.ч. ЗРШ, полученной при 800 °С

**Заключение** Добавление золы рисовой шелухи в качестве наполнителя эпоксидных композиций способствует улучшению химико-механических свойств покрытий, так как зола рисовой шелухи на поверхности имеет силанольные группы, которые активирует раскрытие эпоксидного кольца в эпоксидной смоле. Благодаря этому процессу происходит снижение жизнеспособности композиций, увеличение густоты их пространственной структуры, то есть происходит повышение степени отверждения образцов, а также повышение твердости на 12 – 18 %, износостойкости на 14 – 18 % и снижение коэффициента трения на 56 – 79 %.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Колесников, В.И. Эффективные упругие характеристики антифрикционных композитов на эпоксидной основе / В.И. Колесников, В.В. Бардушкин, А.В. Лапицкий, А.П. Сычев, В.Б. Яковлев // Вестник Южного научного центра РАН. – 2010. – Т.6. - № 1. – С.5-10.
2. Ефремова С.В. Физико-химические основы и технология термической переработки рисовой шелухи: монография / С.В. Ефремова. – Алматы: [б. и.], 2011. – 149 с.
3. Rout K. Development and characterization of rice husk-filled glass fiber-reinforced epoxy biocomposites / K. Rout, A. Satapathy // Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal. – 2012. - Vol. 3. №. 2. P. 95 – 106.
4. Готлиб Е.М. Отходы сельскохозяйственного производства - перспективное сырье для химической промышленности: монография, / Е.М. Готлиб, А.П. Рахматуллина, А. Нгуен, Х.Т. Чан, Ха Фыонг. - Lambert Academic Publishing, 2019. - 209 с.
5. Kumar S. Utilization of Rice Husk and Their Ash: A Review / S. Kumar, P. Sangwan, R. Dhankhar. V. Mor, S Bidra // Res. J. Chem. Env. Sci., Vol. 1 Is. 5 December - 2013. - P. 126-129.
6. Eiss N.S. Tribological studies on rubber-modified epoxies: influence of material properties and operating conditions / N.S. Eiss, H. Czichos. - 1986. - P. 347-361.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ  $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$ , ЕГО ГИДРИДА, НИТРИДА И ПОРОШКОВ НИТРИДА ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**  
**INVESTIGATION OF STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF  $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$ , ITS HYDRIDE, NITRIDE AND NITRIDE POWDERS AFTER MECHANICAL ACTIVATION**

Веселова С.В.

Veselova S.V.

*Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, sv\_veselova@mail.ru*

Известно, что интерметаллические соединения редкоземельных и 3d - переходных металлов являются весьма перспективными для разработки на их основе новых магнитотвердых материалов в виду наличия высоких значений намагниченности насыщения, температуры Кюри и константы магнитокристаллической анизотропии. Формирование этих фундаментальных характеристик обусловлено как действием кристаллического поля на редкоземельные ионы, так и сильными внутри- и междоузельными обменными взаимодействиями [1,2]. В частности, соединения на основе  $R_2Fe_{17}$  на сегодняшний день являются очень перспективными высокоэнергетическими магнитами находят широкое применение в различных отраслях науки и техники [3,4]. Нитриды  $Sm_2Fe_{17}N_y$  демонстрируют высокие магнитные параметры среди всех соединений  $R_2Fe_{17}N_x$ . В последние годы были проведены исследования структуры и магнитных свойств соединений  $Sm_2Fe_{17}(N,C,H)_x$  на предмет выяснения влияния на них различных замещений как в подрешетке РЗМ, так и в подрешетке Fe [5-7]. Установлено, что использование таких многокомпонентных систем открывает возможность создания новых магнитных материалов с необходимым комплексом магнитных свойств в заданной области температур и полей, что крайне важно для их дальнейшего прикладного применения.

Целью работы - синтез и изучение структуры и магнитных свойств замещенного соединения  $(Sm_{0.6}Ho_{0.4})_2Fe_{17}$ , его гидрида, нитрида и измельченных порошков нитрида.

Сплав  $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$  был впервые приготовлен методом индукционной плавки из исходных металлов высокой чистоты с пониженным содержанием металлических и газообразующих примесей (Sm, Ho - 99.5 %, Fe - 99.9 %) в атмосфере аргона. Затем образец подвергался гомогенизирующему отжигу при температуре 1273 К в течение 8 суток в вакууме. В целях контроля химического состава проводился количественный анализ литого сплава на рентгенфлуоресцентном спектрометре PRIMUS II. Микроструктуру и химический состав фаз до и после гомогенизации исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «LEO EVO 50 XVP» (СЭМ). Анализ фазового состава и параметров кристаллической структуры порошка проводился методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре ДРОН-4-07 с  $CoK\alpha$  фильтрованным излучением. Уточнение дифракционных профилей проводилось по методу Ритвельда с использованием программы RIETAN-2000.

Гидрид был синтезирован прямой реакцией измельченного порошка сплава массой 10 г с водородом высокой чистоты (содержание примесей  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  масс. %) на специальной для этих целей установке. Синтез нитрида проводили абсорбцией азота образцом (измельченный порошок сплава диаметром менее 50 мкм; навеска массой до 25 г) после предварительного цикла гидрирования-дегидрирования. После чего на неокисленную поверхность образца воздействовали газом  $N_2$  высокой чистоты под давлением до 35 МПа и температуре  $450 \pm 5^\circ C$ . Количество поглощенного водорода/азота определяли уравнением Ван-дер-Ваальса. В результате приготовлены стабильные соединения  $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}H_{4.4}$  и  $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}N_{2.4}$ .

Механоактивационная обработка нитрида была выполнена в высокоэнергетической планетарной мономельнице "Пульверизетте 6" ("Fritsch", Германия) в течение 15, 30, 45 и 60 минут (скорость вращения барабана составляла 300 об/мин). Ультразвуковые устройства были применены к измельченным порошкам для их диспергирования и деагломерации.

Магнитные свойства образцов исследовались как в статических, так и в импульсных магнитных полях в широком диапазоне температур с помощью вибрационного магнитометра типа VSM-250, установки измерения

физических свойств материалов PPMS-9 (Quantum Design) и в лаборатории сильных магнитных полей в Центре Гельмгольца (Дрезден-Россендорф, Германия).

Согласно данным РФА и СЭМ, после проведения высокотемпературной гомогенизации исходный образец состоит из основной фазы 2:17 на 92 масс. и магнитомягкой фазы  $\alpha$ -Fe. Основная фаза  $(\text{Sm, Ho})_2\text{Fe}_{17}$  в исходном образце кристаллизуется в ромбоэдрической структуре типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ).

Взаимодействие исходного образца с водородом и азотом привело к увеличению параметров и объемному расширению решетки по сравнению с  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ . В табл. 1 приведены рентгенографические данные для исходного образца  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ , гидрида  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.4}$ , нитрида  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.4}\text{N}_{2.4}$  и его измельченных порошков после механической обработки. Установлено, что абсорбция водорода, как и в случае азота, сопровождается анизотропным расширением ячейки, которое происходит преимущественно в базисной плоскости. Полученные результаты в целом хорошо согласуются с данными для гидрида и нитрида с высоким содержанием водорода и азота соответственно, полученными на основе соединения  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  [8,9]. Сопоставляя структурные характеристики гидридов и нитридов на основе интерметаллического соединения  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  и  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ , можно предположить, что замещение атомов самария более тяжелыми атомами гольмия в фазе 2:17 несколько снижает растворение как водорода, так и азота, поскольку абсорбционная емкость  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  максимально составляет 5 атомов водорода и 3 атома азота на формульную единицу соответственно.

Таблица 1. Рентгенографические характеристики исходного образца  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ , гидрида  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.4}$ , нитрида  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.4}\text{N}_{2.4}$  и его порошков после различных режимов механоактивационной обработки

Образец	Время помола	Содержание фазы $\alpha$ -Fe в образце, %	$a$ , Å	$c$ , Å	$d/a$	$V$ , Å <sup>3</sup>	$\Delta V/V$ , %
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ [8]	-	следы	8.55	12.43	1.454	786.9	-
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.7}$ [9]	-	не указано	8.682	12.550	1.446	819.2	3.9
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.3}$ [8]	-	не указано	8.73	12.64	1.448	833.7	6.3
$\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$	-	8	8.522(0)	12.429(6)	1.458	782	-
$\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.4}$	-	7	8.644(3)	12.521(5)	1.449	810.5	3.6
$\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.4}\text{N}_{2.4}$	0	7	8.702(7)	12.698(9)	1.459	832,9	-
	15	7	8.692(7)	12.701(3)	1.461	831,9	
	30	7	8.710(6)	12.711(0)	1.459	833,6	
	45	7	8.699(4)	12.709(5)	1.461	833,1	
	60	7	8.696(3)	12.704(6)	1.461	832,4	

Внедрение атомов водорода и азота в кристаллическую решетку соединений  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$  оказало влияние также и на магнитные свойства. Частичное замещение атомов самария гольмием в подрешетке РЗМ в сочетании с эффектом внедрения легких атомов в кристаллическую решетку исходного соединения увеличивают такие магнитные характеристики, как удельная намагниченность, коэрцитивная сила. Азот оказывает гораздо более сильное влияние на намагниченность насыщения, чем водород. Сравнительный анализ магнитных гистерезисных свойств порошков образцов, измеренных в магнитных полях напряженностью до 2 и 9 Тл при комнатной температуре, показал, что увеличение длительности измельчения порошков Sm-Ho-Fe-N с помощью высокоэнергетического помола способствует повышению основных магнитных характеристик (в частности, увеличивается коэрцитивная сила материалов) и появлению агломератов [10].

Механообработанные порошки изучаемого нитрида обладают высокой устойчивостью к окислению независимо от продолжительности времени измельчения. С увеличением длительности помола появляются

агломераты, образованные мелкими и очищенными частицами, контактирующими друг с другом (рис. 1), что способно приводить к снижению магнитных характеристик.

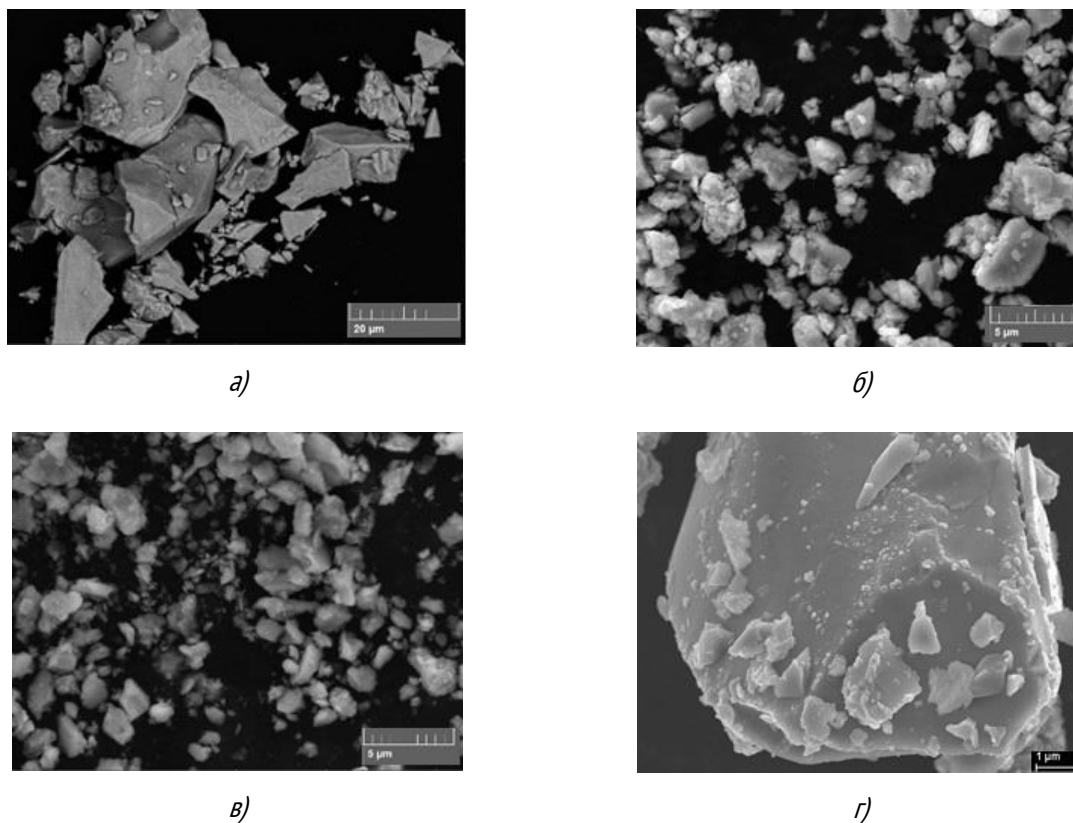


Рис. 1 СЭМ изображения порошков нитрида  $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}H_{4.4}N_{2.4}$  в течение 15 (а), 30 (б), 45 (в) и 60 (г) минут с последующей стадией ультразвукового дробления.

Впервые проведены исследования образца  $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$ ,  $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}H_{4.4}$  и  $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}N_{2.4}$  при температуре 4.2 К в сильных магнитных полях до 60 Тл. Измерение полевых зависимостей намагниченности позволило выявить, что переход отсутствует в исходном соединении  $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$  до полей 60 Тл, но в гидриде критическое поле перехода составляет 55 Тл, в то время как в нитриде он начинается в поле 43 Тл [11].

Также были проведены исследования свойств порошков  $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}N_{2.4}$ , имеющих различную дисперсность в результате различного времени помола в планарной шаровой мельнице. Обнаружено, что дисперсность частиц не оказывает заметного влияния на индуцированный полем спин-переориентационный фазовый переход и, как следствие, на обменное взаимодействие R-Fe в нитридах Sm-Ho-Fe-N. Функциональные характеристики, полученные для порошков Sm-Ho-Fe-N до и после их измельчения, являются важными для разработки на их основе новых высококоэрцитивных магнитов.

Автор выражает благодарность за помощь в д.ф.-м.н. Терешинной И.С. Отдельная благодарность за помощь в проведении высокополевых измерений образцов в лаборатории сильных магнитных полей в Центре Гельмгольца в г. Дрезден.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Дегтерев П.В., Бардин К.К., Сидоров С.С., Кристаллическое и аморфное состояния в сплавах TiTaCu при среднем давлении//Название первого журнала, 2003, том 59. № 5. С. Skomski R. Permanent magnets: history, current research, and outlook. In: Zhukov A., editor. Novel functional magnetic materials. Cham: Springer International Publishing AG. 2016. P. 359–395.

2. Kostyuchenko N.V., Zvezdin A.K., Tereshina E.A., Skourski Y., Doerr M., Drulis H., Pelevin I.A., Tereshina I.S. High-field magnetic behavior and forced-ferromagnetic state in an ErFe<sub>11</sub>TiH single crystal // Physical Review B. 2015. V. 92. P. 104423-1-104423-5.
3. Hirosawa S., Nishino M., Miyashita S. Perspectives for high-performance permanent magnets: applications, coercivity, and new materials // J. Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2017. V. 8. P. 013002.
4. Tereshina I.S., Kudrevatykh N.V., Ivanov L.A., Politova G.A., Tereshina E.A., Gorbunov D., Doerr M., Rogacki K. Magnetic Properties of the Nanocrystalline Nd-Ho-Fe-Co-B Alloy at Low Temperatures: The Influence of Time and Annealing // J. Mat. Eng. Perf. 2017. V. 26. P. 4676-4680.
5. Lu Yi., Tegus O., Li Q.A., Tang N., Yu M.J., Zhao R.W., Kuang J.P., Yang F.M., Zhou G.F., Li X., de Boer F.R. Magnetic anisotropy of (Sm,Y)<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>y</sub> compounds // J. Physica B. 1992. V. 177. P. 243-246.
6. Kubis M., Gutfleisch O., Gesel B., Müller K.-H., Harris I.R., Schultz L. Influence of M = Al, Ga and Si on microstructure and HDDR-processing of Sm<sub>2</sub>(Fe, M)<sub>17</sub> and magnetic properties of their nitrides and carbides // J. Alloys Compd. 1999. V. 283. P. 296-303.
7. Rama Rao K.V.S., Ehrenberg H., Markandeyulu G., Varadaraju U.V., Venkatesan M., Suresh K.G., Murthy V.S., Schmidt P.C., Fuess H. On the structural and magnetic properties of R<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>(A,T)<sub>x</sub> (R – rare earth; A – Al, Si, Ga; T = transition metal) compounds // J. Phys. Stat. Sol. (a). 2002. V. 189. № 2. P. 373-388.
8. Fujii H., Sun H. In: Handbook of Magnetic Materials. / Ed. K.H.J. Buschow. Elsevier Science (1995). V. 9, 405 pp.
9. Isnard O., Miraglia S., Soubeyroux J.L., Fruchart D., l'Héritier P. A structural analysis and some magnetic properties of the R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>H<sub>x</sub> series // J. Magn. Magn. Mat. 1994. V. 137. P. 151-156.
10. Веселова С.В., Терёшина И.С., Вербетский В.Н., Карпенков А.Ю., Савченко А.Г. Влияние режимов измельчения порошковых материалов (Sm,Ho)<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub> (x = 0; 2.4) на их структуру и магнитные свойства // ЖТФ. – 2020. – Вып. 7. – С. 1159-1167.
11. Veselova S.V., Tereshina I.S., Verbetsky V.N., Neznakhin D.S., Tereshina-Chitrova E.A., Kaminskaya T.P., Karpenkov A.Yu., Akimova O.V., Gorbunov D.I., Savchenko A.G. Structure and magnetic properties of (Sm,Ho)<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub> (x = 0; 2.4) // J. Magn. Magn. Mater. – 2020. – T. 502. – С. 166549.

### СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ LN<sub>2</sub>(FE/CR)TAO<sub>7</sub>, ГДЕ LN=PЗЭ И Y

### SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF NEW HIGH-TEMPERATURE COMPOUNDS LN<sub>2</sub>(FE/CR)TAO<sub>7</sub>, LN=REE OR Y

Веселова В.О., Попова Е.Ф., Гайтко О.М., Егорышева А.В.

Veselova V.O., Popova E.F., Gajtko O.M., Egorysheva A.V.

*Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, ibvarvara@yandex.ru*

Sm<sub>2</sub>FeTaO<sub>7</sub> – новое соединение с пироклороподобной структурой, которое по своим функциональным характеристикам превосходит хорошо известный материал для термобарьерных покрытий, стабилизированный иттрием оксид циркония, YSZ. Механические свойства Sm<sub>2</sub>FeTaO<sub>7</sub> изучены достаточно хорошо, однако, в остальном это соединение, как и соединения ряда Ln<sub>2</sub>FeTaO<sub>7</sub>, следует отнести к малоизученным. В данной работе был проведен поиск и разработка методов синтеза, исследование физико-химических и термодинамических свойств сложных танталатов РЗЭ с общей формулой Ln<sub>2</sub>(Fe/Cr)TaO<sub>7</sub>.

Была разработана новая методика получения Ln<sub>2</sub>(Fe/Cr)TaO<sub>7</sub> соосаждением с последующим отжигом. Методами ДТА/ТГ, РФА и РЭМ изучено влияние условий синтеза на фазовый состав и микроструктуру соединений.

Исследованы температурные зависимости теплоемкости, магнитные свойства и структурные особенности полученных образцов.

В результате проведенного исследования нами было показано, что пирохлороподобные соединения  $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$  реализуются в широком ряду лантаноидов ( $\text{Ln} = \text{Pr}-\text{Yb}$ , включая  $\text{Y}$ ). Соединения с  $\text{Ln}=\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$  синтезированы впервые. Показано, что синтез пирохлороподобной фазы протекает через образование нанокристаллической метастабильной фазы флюорита, которая необратимо переходит в пирохлороподобную фазу при увеличении времени или температуры кристаллизации. Установлено, что все соединения ряда  $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$  имеют гексагональную структуру (пр. гр. R-3), в том числе и фаза  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ , относимая ранее к пр. гр. C2/c. На примере  $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ ,  $\text{Ln}=\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Y}$ , установлено, что температурная зависимость теплоемкости не имеет особенностей вплоть до температуры 1300 К, за исключение области 2-25 К, в которой обнаружена аномалия. Рассчитаны термодинамические функции  $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ ,  $\text{Ln}=\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Y}$  в диапазоне 15-1300 К. Исследование магнитных свойств  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  и  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  показало, что соединения являются парамагнетиками, в которых присутствуют взаимодействия ближнего порядка, а при низких температурах наблюдается переход в состояние спинового стекла.

Впервые, показано существование ранее неизвестных фаз  $\text{Ln}_2\text{CrTaO}_7$  в системе  $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$ , ( $\text{Ln} = \text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Y}$ ). В отличие от  $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ , они имеют кубическую структуру типа пирохлора, пр. гр. Fd-3m. Установлено, что магнитные свойства  $\text{Ln}_2\text{CrTaO}_7$  определяются ферромагнитными (ФМ) взаимодействиями  $\text{Cr}^{3+}$  подрешетки, для которой характерно наличие ФМ перехода в области 150 К. Ниже этого перехода возможно проявление магнитоупругих эффектов, в частности отрицательного коэффициента расширения, как в случае  $\text{Y}_2\text{CrTaO}_7$ . Внесение в решетку пирохлора магнитного РЗ катиона (наряду с хромом) приводит к конкуренции АФМ и ФМ взаимодействий двух подрешеток, что существенно меняет магнитное поведение пирохлоров. При этом вероятность деформации решетки, связанной со спонтанной намагниченностью в области ФМ перехода, а также появление отрицательного термического расширения снижается. Определены значения теплоемкости соединений  $\text{Ln}_2\text{CrTaO}_7$  в интервале 300 - 1300 К и показано отсутствие полиморфных переходов в  $\text{Ln}_2\text{CrTaO}_7$  вплоть до 1450°C.

Таким образом, были разработаны синтетические подходы, проведено комплексное исследование физико-химических, структурных, магнитных и термодинамических свойств впервые синтезированных и малоизученных оксидов на основе танталатов РЗЭ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 18-13-00025.*

## **ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА FE-28%CR-10%CO-0.5%W**

### **THE HEAT TREATMENT INFLUENCE ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF THE FE-28%CR-10%CO-0.5%W ALLOY**

Вомпе Т.А., Миляев И.М.

Vompe T.A., Milyaev I.M.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, tvompe@imet.ac.ru*

Постоянные магниты применяют в электромобилях, ветряных мельницах, устройствах памяти, магнитолевитационных транспортных системах и в биомедицине [1]. Особый интерес для исследования ученых представляют магнитные материалы для изготовления постоянных магнитов без содержания редкоземельных металлов. Привлекательными качествами являются низкая стоимость, высокая коэрцитивная сила и возможность



применения при высоких рабочих температурах [2]. Использование метода порошковой металлургии для производства магнитотвердых сплавов обеспечивает высокий коэффициент использования материала и прецизионность в формовании изделий, значительно уменьшает объемы механической обработки и снижает трудозатраты [3].

Целью данной работы было изучение влияния режимов термической обработки на уровень магнитных свойств магнитотвердого сплава Fe-Cr-Co, легированного вольфрамом.

В качестве исследуемого сплава был выбран магнитотвёрдый сплав Fe-28%Cr-10%Co-0.5%W. Образцы исследуемого сплава получали методом порошковой металлургии в ИМЕТ РАН. Спекание проводили в вакуумной шахтной печи СШВ-1,25/24-И1. Также проводили исследование процессов спекания. Магнитные свойства образцов изучали в анизотропном и изотропном состоянии. Термомагнитную обработку проводили в лабораторной печи с панцирным электромагнитом в магнитном поле напряженностью  $H = 320$  кА/м. Термическую обработку проводили в лабораторных печах муфельного типа. Магнитные гистерезисные свойства изучали на гистерезисграфе Permagraph L EP-3. Оптимизацию режимов термической обработки проводили методом планирования эксперимента с построением центрального композиционного плана  $2^3$  + звездные точки.

Для исследуемого сплава Fe-28%Cr-10%Co-0.5%W были получены уравнения регрессии в виде зависимости магнитных гистерезисных свойств ( $B_r$ ,  $H_c$ ,  $(BH)_{max}$ ) от режимов термической обработки. На сплаве получен уровень магнитных свойств, который не уступает промышленным магнитотвердым сплавам Fe-Cr-Co.

*Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00947-20-00. Исследование режимов спекания исследованных сплавов выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00666.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Mohapatra J., Liu J.P. Rare-Earth-Free Permanent Magnets: The Past and Future // Handbook of Magnetic Materials. 2018. P. 1–57.
2. Li D. et al. Prospect and status of iron-based rare-earth-free permanent magnetic materials // J. Magn. Mater. 2019. Vol. 469. P. 535–544.
3. Устюхин А.С., Вомпе Т.А., Миляев И.М., Зеленский В.А. Исследование магнитных гистерезисных свойств Fe-26Cr-16Co порошковых сплавов в зависимости от условий спекания и термообработки // Ученые записки Забайкальского государственного университета. Серия: Физика, математика, техника, технология. – 2015. – № 3. – С. 112-119.

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЁХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИД ГАФНИЯ, ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

#### THERMODYNAMIC PROPERTIES OF TERNARY SYSTEMS CONTAINING HAFNIA AT HIGH TEMPERATURES

Ворожцов В.А.<sup>1,2</sup>, Столярова В.Л.<sup>1,2</sup>

Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L.

<sup>1</sup>Россия, Санкт-Петербургский государственный университет, st011089@student.spbu.ru

<sup>2</sup>Россия, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, vorozhtsov.va@iscras.ru

Информация о термодинамических свойствах оксидных систем при высоких температурах представляет значительный интерес для разработки современных методов получения и эксплуатации материалов высшей огнеупорности [1-3]. Многокомпонентные системы, содержащие оксид гафния, являются в настоящее время

наиболее перспективными для получения широкого спектра высокотемпературных материалов, в частности термобарьерных покрытий для авиационной и космической техники, а также керамических форм для литья деталей газотурбинных двигателей [4, 5]. В настоящее время для разработки материалов высшей огнеупорности используется в основном керамика на основе стабилизированного оксидом иттрия оксида циркония (7-8 масс %  $Y_2O_3$ ). Однако в такой керамике протекают фазовые превращения при температурах выше 1473 К, которые приводят, в частности, к растрескиванию высокотемпературных защитных покрытий. Замещение части оксида циркония оксидом гафния потенциально позволяет повысить интервалы рабочих температур материалов высшей огнеупорности, включая повышение температуры отмеченного фазового перехода [4, 5].

Следует особенно подчеркнуть, что повышение температуры синтеза и эксплуатации высокотемпературных материалов, как правило, приводит к избирательному испарению компонентов тугоплавкой керамики, вследствие этого может наблюдаться значительное изменение комплекса физико-химических свойств. Именно по этим причинам разработка высокотемпературных материалов невозможна без достоверной информации о процессах испарения и термодинамических свойствах керамики на основе рассматриваемых трехкомпонентных систем, содержащих оксид гафния. Наличие этих данных позволяет не только корректно проводить высокотемпературный синтез, но и прогнозировать физико-химические характеристики изучаемых систем, включая фазовые равновесия, с использованием различных модельных подходов. Именно указанными обстоятельствами была продиктована целесообразность изучения процессов испарения и термодинамических свойств трехкомпонентных систем на основе оксида гафния и оксидов редкоземельных элементов при высоких температурах.

В качестве объектов настоящего исследования выбраны следующие системы, содержащие оксиды редкоземельных элементов и гафния:  $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ ,  $La_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ ,  $Y_2O_3-ZrO_2-HfO_2$  и  $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ . Указанные системы наиболее перспективны как основа для разработки широкого спектра новых материалов, в частности сенсоров, люминесцентных покрытий, термобарьерных покрытий и форм для литья лопаток газотурбинных двигателей из современных жаропрочных сплавов [4, 5].

Изучение процессов испарения и термодинамических свойств образцов керамики на основе указанных систем при высоких температурах выполнено, как и ранее, методом высокотемпературной масс-спектрометрии [6, 7]. Задачи данного исследования включали:

- синтез и характеризацию химического и фазового состава образцов в рассматриваемых системах;
- идентификацию состава пара над образцами рассматриваемых систем;
- определение парциальных давлений молекулярных форм пара над образцами рассматриваемых систем;
- определение термодинамических свойств в изучаемых системах при высоких температурах;
- рассмотрение возможности применения полуэмпирического метода Колера для расчёта термодинамических характеристик трёхкомпонентных систем, содержащих  $HfO_2$ , на основе соответствующих величин в бинарных системах.

Образцы керамики в системах  $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ ,  $La_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ ,  $Y_2O_3-ZrO_2-HfO_2$  и  $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$  синтезированы твёрдофазным методом на основе соответствующих индивидуальных оксидов. Исходные реагенты в заданных соотношениях перетирались в агатовой ступке и прессовались в таблетки на стальном прессе под давлением 200 бар с последующей термической обработкой, а также с повторным перетиранием и термической обработкой [8-11].  $La_2Hf_2O_7$  и  $Gd_2Hf_2O_7$  были синтезированы также гликоль-цитратным методом [12, 13].

Определение количественного химического состава полученных образцов выполнено методом рентгеновского флуоресцентного анализа на волнодисперсионном спектрометре S8 Tiger (Bruker AXS, Карлсруэ, Германия). Фазовый состав синтезированных образцов идентифицирован методом рентгеновского фазового

анализа на дифрактометре EMPYREAN (PANalytical, Алмело, Нидерланды) и базы данных PDF-2 2014 (Международный центр дифракционных данных). Количественный анализ содержания фаз выполнен методом Ритвельда. Подтверждено [8-11] соответствие фазового состава синтезированных образцов принятым в настоящее время в литературе фазовым равновесиям в рассматриваемых системах на основе оксида гафния [14].

Изучение процессов испарения и термодинамических свойств в рассматриваемых системах выполнено методом высокотемпературной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301 (Институт аналитического приборостроения АН СССР, Ленинград, СССР), предназначенном для изучения процессов испарения и термодинамических свойств труднолетучих веществ [15]. Испарение образцов в рассматриваемых системах выполнено из сдвоенной вольфрамовой эффузионной камеры, позволяющей в одном и том же эксперименте наблюдать переход в газовую фазу как образца системы заданного состава, так и стандарта. Для определения активностей компонентов изученных систем в качестве стандартов были выбраны индивидуальные оксиды соответствующих редкоземельных элементов. Молибденовый блок с двумя эффузионными камерами нагревался электронной бомбардировкой. Масс-спектры пара над образцами рассматриваемых систем были получены при энергии ионизирующих электронов 30 эВ. Интенсивности ионных токов в масс-спектрах пара над образцами рассматриваемых систем регистрировались вторичным электронным умножителем.

При рассмотрении равновесий конденсированная фаза-пар метод высокотемпературной масс-спектрометрии позволяет идентифицировать состав пара над исследуемыми образцами, получать величины парциальных давлений молекулярных форм пара и значения термодинамических свойств изучаемой системы такие, как активности компонентов, энергии Гиббса образования из оксидов и избыточные энергии Гиббса [6, 15]. Интенсивности ионных токов в масс-спектрах пара над образцами рассматриваемых систем прямо пропорциональны парциальным давлениям молекулярных форм пара над изучаемыми образцами, при испарении из эффузионной камеры Кнудсена [6, 15]. Активности компонентов в изученных системах определены в настоящей работе методом дифференциальной масс-спектрометрии при сопоставлении парциальных давлений молекулярных форм пара над образцом системы заданного состава и над индивидуальным компонентом как стандартом для определения активности соответствующего компонента конденсированной фазы [6, 15].

В результате анализа состава газовой фазы над изученными образцами методом высокотемпературной масс-спектрометрии установлено, что в интервале температур 2000-2660 К испарение образцов в системах  $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ ,  $La_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ ,  $Y_2O_3-ZrO_2-HfO_2$  и  $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$  протекает по аналогии с переходом в пар соответствующих индивидуальных оксидов с образованием монооксида и кислорода, а также  $ZrO_2$ . Наблюдалось соответствие масс-спектров пара над изученными трехкомпонентными системами с масс-спектрами пара над соответствующими индивидуальными оксидами  $Gd_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  [16].

Следует отметить, что наибольшая летучесть в указанных системах была характерна для оксидов лантаноидов, которые испарялись с диссоциацией по следующей схеме как и индивидуальные оксиды лантаноидов [16]:



где квадратные и круглые скобки соответствуют конденсированному и газообразному состоянию соответственно,  $M = La, Gd, Sm, Y$ . Для  $Sm_2O_3$  характерна также реакция диссоциации до атомарных самария и кислорода:



Среди оксидов редкоземельных элементов наименьшей летучестью обладал  $Y_2O_3$ , испарение которого протекало согласно схеме (1). Переход в газовую фазу  $HfO_2$  и  $ZrO_2$  наблюдался при температурах выше 2500 К:



где Me = Hf, Zr.

Над изученными образцами указанных трехкомпонентных систем определены парциальные давления следующих молекулярных форм пара:

GdO, YO и O над системой  $Gd_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$  при температуре 2500 К [8];

LaO, YO и O над системой  $La_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$  при температуре 2337 К [9];

YO, ZrO, ZrO<sub>2</sub>, HfO и O над системой  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ - $HfO_2$  при температуре 2660 К [10] и SmO, Sm, YO и O над системой  $Sm_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$  при температуре 2373 К [11].

Отметим, что температурные интервалы изучения рассматриваемых систем оксида гафния были выбраны согласно условию, при котором общее давление пара в эффузионной камере Кнудсена не превышало 13 Па, необходимого для реализации молекулярного истечения пара и установления в камере динамического равновесия. Выбор верхнего предела температурного интервала исследований был также продиктован необходимостью сохранения изменений состава конденсированной фазы изученных систем в изотермических условиях в процессе испарения со скоростью, не превышающей (0.2±0.1) мол. % в мин, обеспечивающей равновесие между заданным составом конденсированной и газовой фаз.

Таким образом, при более высокой летучести образцов исследуемых систем испарение образцов проводилось при более низкой температуре, что обеспечивало наиболее достоверное определение термодинамических свойств. На основе определения парциальных давлений пара над изученными системами в изотермических условиях установлено, скорости испарения рассматриваемых систем уменьшались в следующем порядке для образцов с равным соотношением компонентов в конденсированной фазе:  $La_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$  >  $Sm_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$  >  $Gd_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$  >  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ - $HfO_2$ .

Следует отметить, что неотъемлемой частью настоящей работы явилось также изучение процессов испарения и термодинамических свойств следующих бинарных систем на основе оксида гафния и редкоземельных элементов:  $Gd_2O_3$ - $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ - $HfO_2$ ,  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ ,  $Sm_2O_3$ - $Y_2O_3$  и  $Sm_2O_3$ - $HfO_2$ . Результаты изучения указанных бинарных систем приведены в работах [17-20] и таблице 1. В исследованных бинарных системах наблюдались отрицательные отклонения от идеального поведения в интервале температур 2373-2660 К. Показано, что значения избыточных энергий Гиббса и активностей компонентов в системах  $Gd_2O_3$ - $Y_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ ,  $Sm_2O_3$ - $Y_2O_3$  и  $Sm_2O_3$ - $HfO_2$  могут быть описаны в рамках модели субрегулярных растворов [21] при температурах 2630 К, 2660 К, 2373 К и 2373 К соответственно. При указанных температурах получены следующие концентрационные зависимости избыточных энергий Гиббса в изученных системах согласно модели субрегулярных растворов [21]:

$$\frac{\Delta G_{GY}^E}{RT} = x_{Gd_2O_3} x_{Y_2O_3} [-6.41 + 1.20(x_{Gd_2O_3} - x_{Y_2O_3})], \quad (5)$$

$$\frac{\Delta G_{YZ}^E}{RT} = x_{Y_2O_3} x_{ZrO_2} [-4.44 + 1.52(x_{Y_2O_3} - x_{ZrO_2})], \quad (6)$$

$$\frac{\Delta G_{SY}^E}{RT} = x_{Sm_2O_3} x_{Y_2O_3} [-7.41 + 1.63(x_{Sm_2O_3} - x_{Y_2O_3})], \quad (7)$$

$$\frac{\Delta G_{SH}^E}{RT} = x_{Sm_2O_3} x_{HfO_2} [-7.08 - 2.32(x_{Sm_2O_3} - x_{HfO_2})], \quad (8)$$

где  $x_i$  – мольная доля компонента  $i$ ;  $T$  – абсолютная температура;  $\Delta G_{GY}^E$ ,  $\Delta G_{YZ}^E$ ,  $\Delta G_{SY}^E$ ,  $\Delta G_{SH}^E$  – избыточные энергии Гиббса в системах  $Gd_2O_3$ - $Y_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ ,  $Sm_2O_3$ - $Y_2O_3$  и  $Sm_2O_3$ - $HfO_2$ .

Отметим наиболее значимые результаты изучения бинарных систем на основе оксида гафния [17-20]. В системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$  проиллюстрирована корреляция найденной концентрационной зависимости активностей  $\text{La}_2\text{O}_3$  при температуре 2373 К и имеющихся данных о фазовых равновесиях [19]. В системе  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  установлено существование азеотропа при температуре 2660 К и содержании в конденсированной фазе  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , равном  $(28 \pm 2)$  мол. % [20], как подтверждение более ранних исследований [22]. С привлечением метода высокотемпературной калориметрии [23] найдены термодинамические свойства гафнатов лантаноидов  $\text{M}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ , где  $\text{M} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Sm}$ . Определены температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара  $\text{LaO}$  над  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{GdO}$  над  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ , а также  $\text{SmO}$  и  $\text{Sm}$  над  $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  в температурных интервалах 2190-2447 К, 2154-2392 К и 2222-2650 К соответственно, а также энергии Гиббса, энтальпии и энтропии образования указанных гафнатов из оксидов при температурах 298 К и 2445 К [23]. Показано [23], что термодинамические свойства гафнатов лантаноидов изменяются в соответствии с эмпирическим правилом об уменьшении устойчивости гафнатов лантаноидов со структурой пирохлора при уменьшении радиуса иона лантаноида.

Таблица 1. Состав пара и термодинамические свойства бинарных систем на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов и гафния, изученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии [17-20]: парциальные давления молекулярных форм пара ( $p_i$ ), активности ( $a_i$ ) и химические потенциалы компонентов ( $\Delta\mu_i$ ), парциальные молярные энтальпии испарения ( $\Delta_v H_i$ ), энергии Гиббса образования из оксидов ( $\Delta G$ ) и избыточные энергии Гиббса ( $\Delta G^E$ )

Система	T, К	Состав пара	Полученные значения термодинамических свойств	Литература
$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	2630	$\text{GdO}, \text{YO}, \text{O}$	$p_i, a_i, \Delta\mu_i, \Delta G, \Delta G^E$	[17]
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	2190-2447	$\text{LaO}, \text{O}$	$p_i, \Delta_v H_i, a_i, \Delta\mu_i, \Delta G, \Delta G^E$	[18]
	2337	$\text{LaO}, \text{O}$	$p_i, a_i, \Delta G, \Delta G^E$	[19]
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	2349-2660	$\text{YO}, \text{O}, \text{ZrO}, \text{ZrO}_2$	$p_i, \Delta_v H_i, a_i, \Delta\mu_i, \Delta G, \Delta G^E$	[20]
$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	2373	$\text{SmO}, \text{O}, \text{Sm}, \text{YO}$	$p_i, a_i, \Delta G, \Delta G^E$	-
$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	2222-2650	$\text{SmO}, \text{Sm}, \text{O}$	$p_i, \Delta_v H_i, a_i, \Delta\mu_i, \Delta G, \Delta G^E$	-

Основные итоги изучения процессов испарения и термодинамических свойств в системах  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$  приведены в таблице 2. Полученные данные позволили визуализировать на треугольниках Гиббса-Розебома тенденции изменения содержания компонентов в конденсированных фазах изученных трехкомпонентных систем как следствие избирательного испарения компонентов при высоких температурах, рис. 1. Установлено, что в процессе избирательного испарения оксидов редкоземельных элементов конденсированные фазы образцов в системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$  обогащаются наименее летучим компонентом ( $\text{HfO}_2$ ) при температурах 2337 К, 2660 К и 2373 К соответственно, рис. 1. Следует подчеркнуть, что при равных молярных соотношениях оксидов в рассматриваемых трехкомпонентных системах в изотермических условиях относительная летучесть понижается в ряду систем:  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2 > \text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2 > \text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2 > \text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ .

Таблица 2. Состав пара и термодинамические свойства в системах  $Gd_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$ ,  $La_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$ ,  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ - $HfO_2$  и  $Sm_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$ , изученных методом высокотемпературной масс-спектрометрии [8-11]: парциальные давления молекулярных форм пара ( $p_i$ ), активности ( $a_i$ ) и химические потенциалы компонентов ( $\Delta\mu_i$ ), парциальные молярные энтальпии испарения ( $\Delta H_i$ ), энергии Гиббса образования из оксидов ( $\Delta G$ ) и избыточные энергии Гиббса ( $\Delta G^E$ )

Система	T, K	Состав пара	Полученные значения термодинамических свойств	Литература
$Gd_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$	2500	GdO, O, YO	$p_i, a_i, \Delta G, \Delta G^E$	[8]
$La_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$	2337	LaO, O, YO	$p_i, a_i, \Delta G, \Delta G^E$	[9]
$Y_2O_3$ - $ZrO_2$ - $HfO_2$	2660	YO, O, ZrO, $ZrO_2$ , HfO	$p_i, a_i, \Delta\mu_i, \Delta G, \Delta G^E$	[10]
$Sm_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$	2373	SmO, O, Sm, YO	$p_i, a_i, \Delta G, \Delta G^E$	[11]

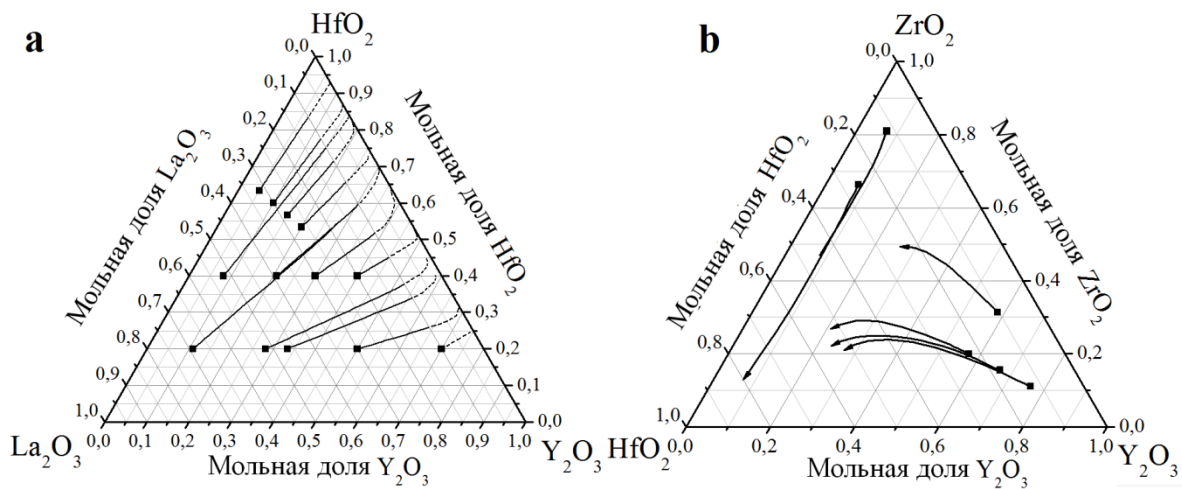


Рис. 1 Тенденции концентрационных изменений в конденсированных фазах систем

$La_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$  [9] и  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ - $HfO_2$  [10] вследствие избирательного испарения компонентов при температурах 2373 К и 2660 К соответственно

Значения избыточных энергий Гиббса, полученные в настоящей работе в системах  $Gd_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$ ,  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ - $HfO_2$  и  $Sm_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$  при температурах 2500 К, 2660 К и 2373 К соответственно, были аппроксимированы следующими уравнениями:

$$\frac{\Delta G_{GYH}^E}{RT} = \frac{\Delta G_{GY}^E}{RT} + \frac{\Delta G_{GH}^E}{RT} + \frac{\Delta G_{YH}^E}{RT} + x_{Gd_2O_3} x_{Y_2O_3} x_{HfO_2} [17.50 - 17.78_1(x_{Y_2O_3} - x_{HfO_2}) + 28.74(x_{Y_2O_3} - x_{HfO_2})^2 - 63.75(x_{Y_2O_3} - x_{HfO_2})^3], \quad (9)$$

$$\frac{\Delta G_{YZH}^E}{RT} = \frac{\Delta G_{YZ}^E}{RT} + \frac{\Delta G_{YH}^E}{RT} + x_{Y_2O_3} x_{ZrO_2} x_{HfO_2} [-22.41 + 85.45(x_{ZrO_2} - x_{HfO_2})^3 + 196.35(x_{Y_2O_3} - x_{HfO_2})^3], \quad (10)$$

$$\frac{\Delta G_{SYH}^E}{RT} = \frac{\Delta G_{SY}^E}{RT} + \frac{\Delta G_{SH}^E}{RT} + \frac{\Delta G_{YH}^E}{RT} + x_{Sm_2O_3} x_{Y_2O_3} x_{HfO_2} [27.40 + 50.81(x_{Sm_2O_3} - x_{HfO_2}) + 19.93(x_{Sm_2O_3} - x_{Y_2O_3})^2], \quad (11)$$

где  $\Delta G_{GYH}^E$ ,  $\Delta G_{YZH}^E$ ,  $\Delta G_{SYH}^E$  – избыточные энергии Гиббса в системах  $Gd_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$ ,  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ - $HfO_2$  и  $Sm_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$ . Необходимо отметить, что отклонение значений избыточных энергий Гиббса, найденных по уравнениям (9)-(11), от соответствующих величин, определённых экспериментально, не превышало 2 кДж/моль или 13 %.

Полученные в настоящей работе значения избыточных энергий Гиббса в системах  $Gd_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$ ,  $La_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$ ,  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ - $HfO_2$  и  $Sm_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$  сопоставлены с соответствующими величинами, рассчитанными с использованием полуэмпирического метода Колера [24] по данным о равновесиях в соответствующих в бинарных системах с привлечением значений избыточных энергий Гиббса:

$$\Delta G_{ijk}^E = [\Delta G_{ij}^E]_{x_i/x_j} (x_i + x_j)^2 + [\Delta G_{ik}^E]_{x_i/x_k} (x_i + x_k)^2 + [\Delta G_{jk}^E]_{x_j/x_k} (x_j + x_k)^2, \quad (12)$$

где  $\Delta G_{ijk}^E$  – избыточная энергия Гиббса в трёхкомпонентной системе,  $\Delta G_{ij}^E$ ,  $\Delta G_{ik}^E$ ,  $\Delta G_{jk}^E$  – избыточные энергии Гиббса в бинарных системах при том же соотношении содержаний соответствующих компонентов, что и в трёхкомпонентной системе.

Установлено, что наилучшее соответствие рассчитанных и экспериментальных значений избыточной энергии Гиббса в рассмотренных трехкомпонентных системах наблюдалось в концентрационных областях, близких к бинарным системам (при содержании третьего компонента до 20 мол. %). При увеличении содержания третьего компонента более 20 мол. % в данном случае метод Колера позволяет проводить лишь оценку величин термодинамических свойств в твердых растворах систем  $Gd_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$ ,  $La_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$ ,  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ - $HfO_2$  и  $Sm_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$  с погрешностью, превышающей 50 %. В качестве иллюстрации в таблице 3 сопоставлены данные, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии [9], и результаты расчета значений избыточных энергий Гиббса в твёрдом растворе со структурой пирохлора в системе  $La_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$  при температуре 2337 К. Показано, что среднее отклонение рассчитанных и экспериментальных значений избыточной энергии Гиббса в этом случае равно 9 кДж/моль.

Таблица 3. Значения избыточной энергии Гиббса ( $\Delta G^E$ ) в твёрдом растворе системы  $La_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$ , определенные экспериментально методом высокотемпературной масс-спектрометрии (I) [9] и рассчитанные методом Колера (II) [24] при температуре 2337 К

Содержание оксидов в образцах, мол. %			- $\Delta G^E$ , кДж/моль		-III, кДж/моль
$La_2O_3$	$Y_2O_3$	$HfO_2$	I	II	
31.7	5.0	63.3	33	39	6
30.0	10.0	60.0	30	39	9
28.3	15.0	56.7	27	38	11
26.7	20.0	53.3	27	36	9

Таким образом, изучение процессов испарения и термодинамических свойств в системах  $Gd_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$ ,  $La_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$ ,  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ - $HfO_2$  и  $Sm_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$  методом высокотемпературной масс-спектрометрии позволило сделать следующие основные выводы.

1. Установлено, что при температурах выше 2000 К наблюдалось селективное диссоциативное испарение оксидов редкоземельных элементов из образцов изученных систем, а оксидов циркония и гафния при температурах более 2500 К.

2. Найденные значения термодинамических свойств, таких как активности компонентов и избыточные энергии Гиббса, в системах  $Gd_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$ ,  $La_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$ ,  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ - $HfO_2$  и  $Sm_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$  при температурах

2500 К, 2337 К, 2660 К и 2373 К соответственно свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеальности.

3. Подтверждено существование азеотропа в системе  $Y_2O_3-ZrO_2$  при температуре 2660 К и содержании  $Y_2O_3$  ( $28 \pm 2$ ) мол. %.

4. Показана возможность расчёта избыточных энергий Гиббса в изученных твердых растворах трехкомпонентных систем, содержащих оксид гафния, по данным о равновесиях в соответствующих бинарных на основе метода Колера [24].

5. Установлено, что термодинамические свойства твердых растворов бинарных систем  $Gd_2O_3-Y_2O_3$ ,  $Y_2O_3-ZrO_2$ ,  $Sm_2O_3-Y_2O_3$  и  $Sm_2O_3-HfO_2$  могут быть рассмотрены в рамках модели субрегулярных растворов [21].

В заключении отметим, что результаты настоящей работы с одной стороны, представляют значительный интерес для выбора концентрационных областей с наименьшей летучестью в изученных системах, которые наиболее перспективны для разработки керамики высшей огнеупорности, и для оптимизации технологий получения высокотемпературных материалов, в частности, методами осаждения из газовой фазы. С другой стороны, найденные значения термодинамических свойств позволяют проводить оптимизацию фазовых равновесий в рассмотренных системах в рамках различных модельных подходов и имеющихся экспериментальных данных.

Авторы благодарны Ф.Н. Карачевцеву, ФГУП «ВНИИ авиационных материалов», за синтез и идентификацию образцов данного исследования, а также С.И. Лопатину, Институт химии СПбГУ, за помощь в проведении экспериментов методом высокотемпературной масс-спектрометрии.

*Авторы выражают благодарность за поддержку проведения данного исследования Российскому фонду фундаментальных исследований согласно проектам №№ 16-03-00940 и 19-03-00721.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Kuznetsov N.T., The 80th anniversary of the Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2014, том 59. № 7. С. 643-646.
2. Каблов Е.Н., Становление отечественного космического материаловедения // Вестник РФФИ, 2017. № 3 (95). С. 97-105.
3. Samokhin A.V., Sinayskiy M.A., Alexeev N.V., Rizakhanov R.N., Tsvetkov Y.V., Litvinova I.S., Barmin A.A., Synthesis of nanoscale zirconium dioxide powders and composites on their basis in thermal DC Plasma // Inorganic Materials: Applied Research, 2015, том 6. № 5. С. 528-535.
4. Глушкова, В.Б. Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов / В.Б. Глушкова, М.В. Кравчинская, А.К. Кузнецов, П.А. Тихонов; под ред. Э.К. Келера. - Ленинград: Наука, 1984. - 176 с.
5. Wang J., Li H.P., Stevens R., Hafnia and hafnia-toughened ceramics // Journal of Materials Science, 1992, том 27. № 20. С. 5397-5430.
6. Семёнов, Г.А. Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем / Г.А. Семёнов, В.Л. Столярова. - Ленинград: Наука, 1990. - 300 с.
7. Stolyarova V.L., Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials // Russian Chemical Reviews, 2016, том 85. № 1. С. 60-80.
8. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A., Karachevtsev F.N., Folomeikin Y.I., High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties in the  $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$  system // Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2017, том 31. № 13. С. 1137-1146.



9. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Fabrichnaya O.B., Ilatovskaya M.O., Karachevtsev F.N., Vaporization and thermodynamics of ceramics based on the  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$  system studied by the high-temperature mass spectrometric method // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2018, том 32. № 9. С. 686-694.
10. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Karachevtsev F.N., Vaporization and thermodynamics of ceramics in the  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$  system // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2019, том 33. № 19. С. 1537-1546.
11. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Karachevtsev F.N., Medvedev P.N., Vaporization and thermodynamics of ceramics in the  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$  system // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2020, том 34. № 8. С. e8693.
12. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kuznetsov N.T., Synthesis, vaporization and thermodynamic properties of superfine  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  and  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  // *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, том 2013. № 26. С. 4636-4644.
13. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sakharov K.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T., Vaporization and thermodynamic properties of lanthanum hafnate // *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, том 735. С. 2348-2355.
14. Andrievskaya E.R., Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides // *Journal of European Ceramic Society*, 2008, том 28. № 12. С. 2363-2388.
15. Семёнов, Г.А. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии / Г.А. Семёнов, Е.Н. Николаев, К.Е. Францева. - Москва: Химия, 1976. - 152 с.
16. Казенас, Е.К. Термодинамика испарения оксидов / Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков. - Москва: ЛКИ, 2008. - 480 с.
17. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A., Karachevtsev F.N., Folomeikin Y.I., Mass spectrometric study of thermodynamic properties in the  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  system at high temperatures // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2017, том 31. № 6. С. 538-546.
18. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sakharov K.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T., Vaporization and thermodynamic properties of lanthanum hafnate // *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, том 735. С. 2348-2355.
19. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shilov A.L., Thermodynamic properties of the  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$  system at high temperatures // *Thermochimica Acta*, 2018, том 668. С. 87-95.
20. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Karachevtsev F.N., Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  system studied by KEMS // *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, том 794. С. 606-614.
21. Hardy H.K., A "sub-regular" solution model and its application to some binary alloy systems // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1953, том 1. № 2. С. 202-209.
22. Казенас, Е.К. Термодинамика испарения двойных оксидов. - Москва: Наука, 2004. - 551 с.
23. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Chislov M.V., Zvereva I.A., Simonenko E.P., Simonenko, N. P., Thermodynamic properties of lanthanum, neodymium, gadolinium hafnates ( $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ): Calorimetric and KEMS studies // *Journal of Materials Research*, 2019, том 34. № 19. С. 3326-3336.
24. Kohler F., Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen // *Monatshefte für Chemie*, 1960, том 91. № 4. С. 738-740.

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  И  $Sr_2Nb_2O_7$**   
**STRUCTURE AND PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS OF MULTICOMPONENT SYSTEM BASED ON  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  AND  $Sr_2Nb_2O_7$**

Глазунова Е. В., Вербенко И. А., Никулина А. А., Резниченко Л.А.

Glazunova E.V., Verbenko I.A., Nikulina A.A., Reznichenko L.A.

*Россия, НИИ физики Южного федерального университета, kate93g@mail.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется разработке бессвинцовых пьезоматериалов [1]. Основой для их создания, например, могут служить твердые растворы (ТР) ниобата калия-натрия  $(K,Na)NbO_3$  (KNN), которые в последние десятилетия очень интенсивно исследуются, благодаря близости пьезоэлектрических свойств данной системы к используемым в промышленности  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  (ЦТС) материалам [3]. Однако получение качественной высокоплотной керамики KNN сопряжено с рядом трудностей, таких как гидролиз исходных веществ, узкий интервал оптимальных температур синтеза и спекания, нарушение стехиометрического состава из-за высокой летучести щелочных компонентов при относительно невысоких температурах и, как следствие низкая экспериментальная плотность и высокая проводимость керамик. Указанные трудности могут быть устранены путем введения в систему различных модификаторов [3].

Так как пирониобат стронция  $Sr_2Nb_2O_7$  имеет очень высокие значения температуры фазового перехода  $T_c \approx 1615$  К [4], а ТР системы KNN обладают относительно высокими значениями пьезоэлектрической активности, в сочетании друг с другом они могут обеспечить необходимое сочетание свойств для разработки нового поколения высокотемпературных устройств.

Таким образом, актуальным является установление закономерностей в ряду фазообразование-структура-свойства в системе ТР  $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-xSr_2Nb_2O_7$ .

Объектами исследования стали ТР многокомпонентной системы  $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-xSr_2Nb_2O_7$ ,  $0,0 \leq x \leq 0,1$ ,  $\Delta x = 0,025$ , изготовленные путем двухстадийных твердофазных реакций с последующим спеканием по обычной керамической технологии. В качестве реагентов были использованы:  $Nb_2O_5$  (ч.), гидрокарбонаты  $NaHCO_3$  (х.ч.) и  $KHCO_3$  (ч.д.а.) и предварительно синтезированный пирониобат стронция  $Sr_2Nb_2O_7$ .

В работе была проведена оптимизация условий получения керамики на серии экспериментальных образцов по результатам рентгенофазового анализа (РФА) и измерений относительной плотности образцов. Содержание примесных фаз оценивалось по формуле  $I/I_1 \cdot 100$ , где  $I$  - относительная интенсивность линии примесной фазы,  $I_1$  - относительная интенсивность сильной линии основной фазы. Рентгенофазовый анализ проводили методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3. Исследование микроструктуры сколов образцов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390L. Диэлектрические спектры измеряли в интервале  $T = (300-900)$  К с помощью специально сконструированного стенда, включающего LCR-meter Agilent 4980A, на частотах 1кГц-1МГц.

Рентгенофазовый анализ ТР системы  $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-xSr_2Nb_2O_7$ ,  $0,0 \leq x \leq 0,1$ ,  $\Delta x = 0,025$ , показал, что все образцы имеют структуру типа перовскита. При увеличении концентрации  $Sr_2Nb_2O_7$  в интервале  $0,0 \leq x \leq 0,1$  в системе возникает ряд фазовых переходов:  $P(M) \rightarrow P(M) + P_{ск} \rightarrow P_{ск} + T$ .

Введение в систему пирониобата стронция также способствует уменьшению размера зерен и разрыхлению микроструктуры, что сказывается на плотности объектов. Кроме того, на микрофотографиях полученной керамики обнаружены некоторые включения второй фазы (предположительно обогащенной ниобием), имеющей, более светлую окраску.

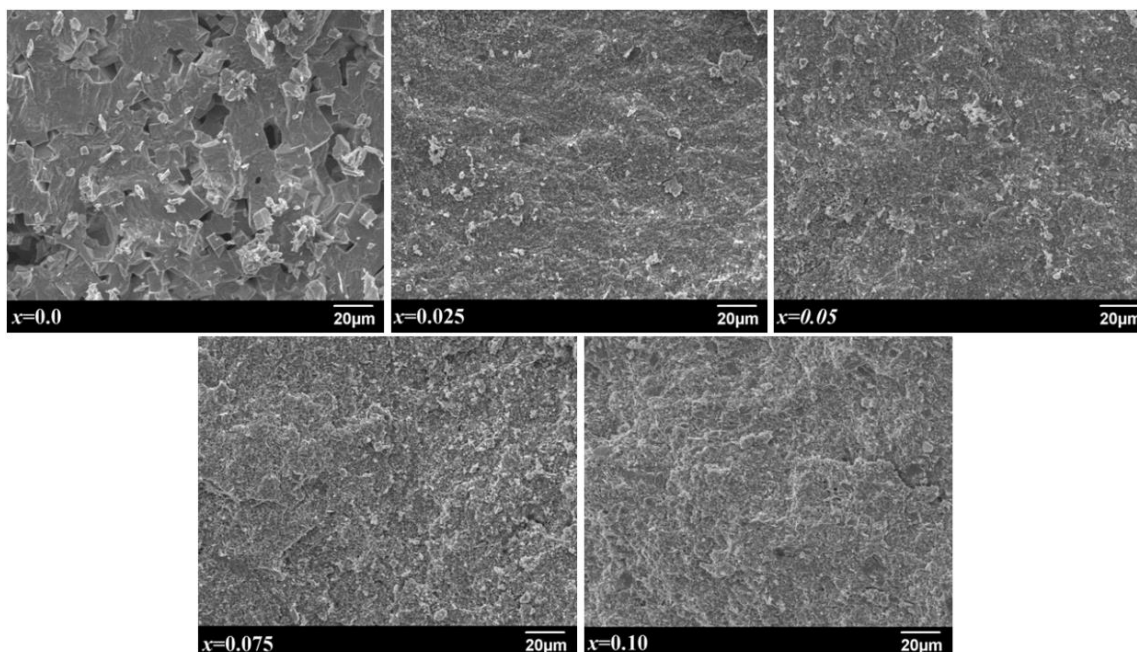


Рис. 1 Фрагменты микроструктуры керамик TP системы  $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - xSr_2Nb_2O_7$

Для диэлектрических спектров исследуемых объектов, характерна сильная частотная дисперсия диэлектрической проницаемости и увеличение температур ее максимумов с ростом частоты, что свойственно сегнетоэлектрикам-релаксорам. При введении более 5 мол.%  $Sr_2Nb_2O_7$  резко возрастает электропроводность материала, что может быть связано с увеличением количества свободных носителей заряда на границах доменов, за счет добавления в систему двухвалентного стронция. Заряженные границы зерен взаимодействуют с переменным электрическим полем, что приводит к возникновению поляризации по типу Максвелл-Вагнера. Дополнительный вклад в поляризационный механизм может оказываться за счет возникновения межфазных границ керамика-воздух при порообразовании.

В дальнейшей работе планируется исследование пьезоэлектрических и сегнетоэластических характеристик изучаемых объектов.

*Research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State assignment in the field of scientific activity, Southern Federal University, 2020) topics № 0110/20-3-07 IP" using the equipment of the Collective Use Center "Electromagnetic, Electromechanical and Thermal Properties of Solids" of the Research Institute of Physics.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Xiuli Chen, Xiao Yan, Xiaoxia Li, Gaofeng Liu, Jie Sun, Xu Li, Huanfu Zhou Excellent temperature stability on relative permittivity, and conductivity behavior of  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  based lead free ceramics // Journal of Alloys and Compounds, 2018, Vol.762. PP. 697-705.
2. Lee M.-K., Yang S.-A., Park J.-J., Lee G.-J. Proposal of a rhombohedral-tetragonal phase composition for maximizing piezoelectricity of (K,Na)NbO<sub>3</sub> ceramics // Scientific Reports, 2019, Vol. 9. № 1. P. 4195.
3. B. Malic, J. Bernard, J. Holc, D. Jenko, M. Kosec Alkaline-earth doping in (K,Na)NbO<sub>3</sub> based piezoceramics // Journal of the European Ceramic Society, 2005, Vol. 25. PP. 2707–2711.
4. Alanis J., Rodríguez-Aranda M.C., Rodríguez Á.G., Ojeda-Galván H.J., Mendoza M.E., Navarro-Contreras H.R. Temperature dependence of the Raman dispersion of  $Sr_2Nb_2O_7$ : Influence of an electric field during the synthesis. J. of Raman Spectroscopy, 2019, Vol. 50. № 1. PP. 102–114.

**СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ СО СТРУКТУРОЙ РОЗИАИТА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО**  
**COMPLEX OXIDES WITH ROSIAITE STRUTURE IN CO OXIDATION REACTION**

Голодухина С.В.<sup>1</sup>, Либерман Е.Ю.<sup>2</sup>, Арапова О.В.<sup>3</sup>, Эллерт О.Г.<sup>1</sup>, Егорышева А.В.<sup>1</sup>  
 Golodukhina S.V., Liberman E.Yu., Arapova O.V., Ellert O.G., Egorysheva A.V.

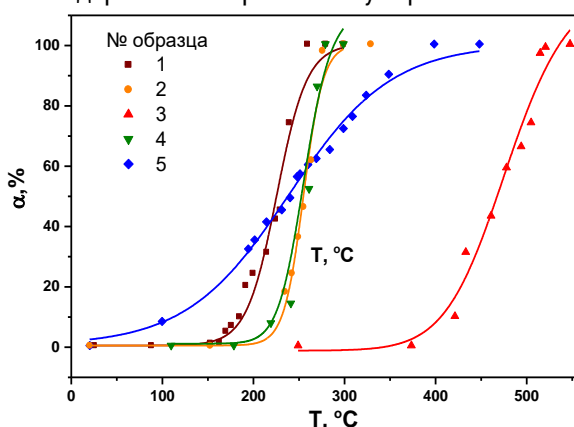
<sup>1</sup> Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

<sup>2</sup> Россия, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

<sup>3</sup> Россия, Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

Выхлопные газы автомобилей являются одними из основных загрязнителей атмосферы. Помимо углекислого газа выхлопные газы содержат продукты неполного сжигания топлива: оксид углерода (II), углеводороды  $\text{C}_n\text{H}_m$ . Количество этих побочных продуктов уменьшают, за счет их окисления кислородом на катализаторах. Соединения ряда  $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  ( $\text{Ln}=\text{La}-\text{Sm}$ ), имеющие структуру розиаита ( $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ , пр. гр. P-31m), проявляют высокую активность в реакции окисления СО, причем наилучшие результаты продемонстрировали La, Pr и Ce-содержащие образцы [1]. Структура этих оксидов образована отрицательно заряженными слоями из соединенных гранями октаэдров  $(\text{Sb,Fe})\text{O}_6$  в плоскости [001] и ионами РЗЭ в октаэдрических пустотах между этими слоями. С увеличением порядкового номера РЗЭ расстояние между слоями уменьшается. Монотонное увеличение температуры окисления СО с ростом порядкового номера Ln, свидетельствует о схожести механизма реакции, несмотря на то, что в данном ряду для соединений  $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  и  $\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  можно ожидать возможного влияния изменения степени окисления Ln на механизм протекания реакции. Целью данного исследования стало изучение особенностей протекания каталитической реакции окисления СО на поверхности  $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ .

Изучено влияние на каталитическую активность  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  метода синтеза и морфологии частиц. Наименьшую активность проявляет катализатор 3, синтезированный в расплаве эвтектики  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ , а наибольшую активность показал образец 1, синтезированный твердофазным методом (рис. 1). Уменьшение активности оказалось обусловлено не только с возможным отравлением активных центров катализатора сульфатами, поскольку активность образца 4, синтезированного методом соосаждения с последующим отжигом незначительно изменилась после выдерживания в расплаве сульфатов.



*Рис. 1 Температурная зависимость конверсии СО для образцов  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ , синтезированных методами (1 – твердофазный синтез, 2 – соосаждение гидроксидов с последующим отжигом, 3 – синтез в расплаве  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ , 4 – выдержка образца 2 в расплаве сульфатов, 5 – обработка соосажденных осадков в гидротермально-микроволновых условиях выдержка в расплаве сульфатов.*

При синтезе в расплаве сульфатов частицы оксида состояли из пластинок, ориентированных перпендикулярно направлению [001] (рис. 2б). Несопоставимость величин латерального размера и толщины привела к тому, что вклад плоскости [001] в площадь поверхности частицы близок к 100%. Поэтому можно предположить, что активность данной плоскости в каталитическом процессе меньше, чем у других, связав

ухудшение каталитической активности с изменением морфологии. С этим предположением согласуется более высокая активность образца 5 (рис. 1), полученного также в расплаве солей, но с предварительной обработкой в гидротермально-микроволновых условиях. Частицы этого образца также имеют форму пластин, но доля плоскости [001] в площади поверхности существенно меньше (рис. 2в). Таким образом, наилучшие показатели конверсии CO у образцов  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ , полученных твердофазным синтезом и соосаждением с последующим отжигом, состоящих из квазисферических частиц. Также малая активность грани [001] позволяет сопоставить увеличение температур окисления CO в ряду  $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  ( $\text{Ln}=\text{La}-\text{Sm}$ ) с уменьшением расстояния между слоями октаэдров  $(\text{Sb,Fe})\text{O}_6$  в структуре.

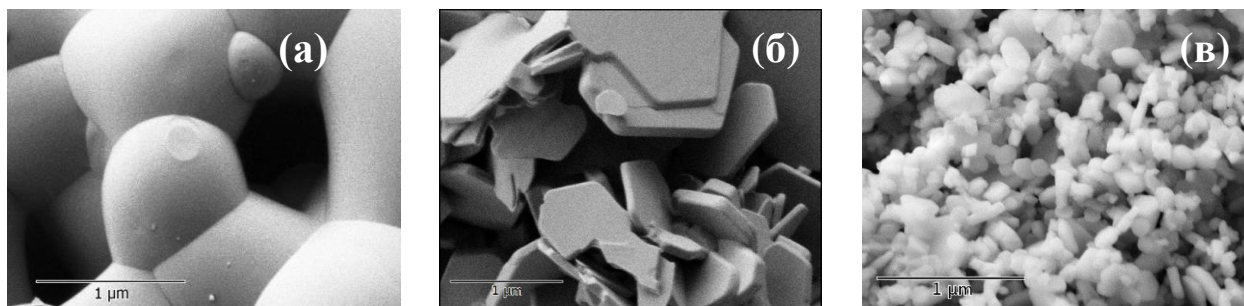


Рис. 2 Микрофотографии  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ , синтезированные из оксидов методом твердофазного синтеза (а), в расплаве солей (б) и гидротермально-микроволновой обработкой гидроксидов с последующей выдержкой в расплаве солей (в).

Для образцов  $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  и  $\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  были определены состав и степени окисления элементов на поверхности сложных оксидов до и после каталитических испытаний в реакции  $\text{CO} + \text{O}_2$ . Показано, что после проведения указанной реакции степень окисления  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  не меняется. В то же время наблюдаемые изменения соотношения катионов Sb и Fe в разных степенях окисления до и после реакции указывают на то, что наиболее вероятно, на поверхности катализатора в процессе реакции происходят окислительно-восстановительные процессы с участием катионов  $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$  и  $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ , а также решеточного кислорода и вакансий. Участие ионов железа как активных центров подтверждается снижением активности катализаторов при замещении  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Ga}^{3+}$ . При этом на поверхности катализаторов наблюдается повышенное содержание сурьмы, поскольку соотношение элементов  $\text{Ln}:\text{Fe}:\text{Sb}$  на поверхности оксидов составило  $1:(0.4-0.5):(2.15-2.3)$ .

Методом ИК-спектроскопии диффузного отражения *in situ* показано, что реакция окисления CO на поверхности розиантов  $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ,  $\text{Ln}=\text{La}-\text{Pr}$  протекает с участием промежуточных комплексов карбониллов металлов. В то же время установлены отличия протекания реакции в присутствии лантансодержащих образцов и образцов с другими РЗЭ. На основании результатов *in situ* можно предположить, что в случае лантансодержащих образцов промежуточные комплексы карбониллов металлов образуются после подачи реакционной смеси  $\text{CO}-\text{O}_2$  и нагревания. На поверхности образцов, содержащих Ce и Pr, карбонилы металла присутствуют до проведения каталитического теста. Эти карбонилы, по-видимому, имеют другое строение, отличаются устойчивостью и не участвуют в реакции окисления CO. Присутствие этих карбониллов, вероятно, препятствует образованию активных промежуточных комплексов карбониллов металлов, существующих в случае лантансодержащих образцов. Это приводит к снижению активности катализаторов.

В результате проделанной работы показано, что высокая каталитическая активность розиантов  $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  ( $\text{Ln}=\text{La}-\text{Sm}$ ) в реакции окисления CO обеспечивается благодаря окислительно-восстановительным процессам с участием ионов железа и сурьмы, а также благодаря образованию реакционноспособных промежуточных карбонильных соединений на поверхности катализатора. При этом доказано, что наибольшую активность имеют образцы катализаторов с квазисферической морфологией, с наименьшим вкладом плоскости [001] в поверхность.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-03-00470.*

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. A.V. Egorysheva, O.G. Ellert, E.Y. Liberman, et. al. // J. Alloys Compd., 2019, V. 777. P.655–662  
DOI:10.1016/j.jallcom.2018.11.008

**ВАРЬИРОВАНИЕ СОСТАВОВ СЦИНТИЛЛЯТОРА  $(Gd,Y)_3(Ga,Al)_5O_{12}:(Ln)^{+3}$  ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ СВОЙСТВ**

Гордиенко Е.В.<sup>1,2</sup>, Досовицкий Г.А.<sup>1,2</sup>, Карпюк П.В.<sup>1,2</sup>, Дубов В.В.<sup>1</sup>, Ващенко Е.С.<sup>1,2</sup>, Кузнецова Д.Е.<sup>1,2</sup>,  
Мечинский В.А.<sup>1,3</sup>, Федоров А.А.<sup>1,3</sup>, Коржик М.В.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, г. Москва, Богородский Вал 3, gordi1244@gmail.com

<sup>2</sup> НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Площадь акад. Курчатова 1

<sup>3</sup> НИИ Ядерных проблем БГУ, г. Минск, Беларусь

Поликристаллические сцинтилляционные материалы находят применения практически во всех областях, использующих регистрацию ионизирующего излучения. В частности, в оборудовании для интроскопии в медицинской диагностике, например, для компьютерной томографии (КТ), характеристики детекторного материала в значительной степени определяют возможности прибора – время сканирования, качество изображения, дозовую нагрузку. Сложные оксиды со структурой граната и общей формулой  $(Gd,Y)_3(Ga,Al)_5O_{12}:(Ln)^{+3}$  являются одним из наиболее перспективных семейств сцинтилляционных материалов, активно исследуемым последнее десятилетие. Керамические сцинтилляторы этого состава являются материалами-кандидатами для КТ-сканеров нового поколения. В качестве шихты для сцинтилляционной керамики используются порошки данного состава, состоящие из наноразмерных частиц, и характеристики порошков определяют возможность получения и функциональные свойства материала.

Эта работа посвящена изучению возможности изменения элементного состава, с целью получения заданных сцинтилляционных характеристик. После получения керамических образцов из предварительно синтезированной наноструктурированной шихты выбранных составов, образцы были исследованы следующими методами: СЭМ, РСМА, РФА, фотолюминесцентная спектроскопия и измерения, кинетики затухания, а также измерения сцинтилляционных измерений.

Следует так же отметить, что получение наноразмерных порошков для создания сцинтиллятора, это отдельная и сложная технологическая задача, частично освещена в данной работе. Для оценки полноты соосаждений компонентов и контроля размера частиц использовали масс-спектральный анализ и лазерную дифракцию.

В процессе изучения вариаций состава, выбранного семейства  $(Gd,Y)_3(Ga,Al)_5O_{12}:(Ln)^{+3}$  со структурой граната, и изучения их свойств, была установлена зависимость люминесцентных характеристик от соотношения элементов (Gd/Y, Ga/Al) в составе.

На основе полученных данных, была подтверждена гипотеза о влиянии на длительную фосфоресценцию небольших отклонений содержания галлия от стехиометрического состава. Было показано, что увеличение содержания иттрия в интервале от 2,5 до 1,2 формульных единиц относительно гадолиния приводит к увеличению световыхода. Обратное соотношение между иттрием и гадолинием приводит к сдвигу пика фотолюминесценции.

*Работа поддержана грантом № 14.W03.31.0004 Правительства Российской Федерации*

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОЛЛАНДИТА СОСТАВА  $K_{1.5}Fe_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$  С УГЛЕРОДНЫМ ПОКРЫТИЕМ**  
**ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF  $K_{1.5}Fe_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$  HOLLANDITE WITH CARBON COATING**

Горшков Н.В.<sup>1</sup>, Михайлова Д.А.<sup>2</sup>, Викулова М.А.<sup>1</sup>, Горбунов М.В.<sup>2</sup>, Гороховский А.В.<sup>1</sup>  
Gorshkov N.V.<sup>1</sup>, Mikhailova D.A.<sup>2</sup>, Vikulova M.A.<sup>1</sup>, Gorbunov M.V.<sup>2</sup>, Ph.D. Gorokhovskiy A.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Россия, ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,  
gorshkov.sstu@gmail.com

<sup>2</sup> German, Leibniz Institute for Solid State and Materials Research (IFW) e.V., Dresden, d.mikhailova@ifw-dresden.de

Суперконденсаторы, как электрохимический накопитель энергии, имеют ряд применений, благодаря которым можно с уверенностью сказать о росте потребности к подобным изделиям. Несмотря на простоту исполнения симметричные суперконденсаторы не могут обеспечить достаточные показатели по удельной энергии и мощности. Рост энергетических параметров суперконденсаторов достигаются, в том числе за счет создания асимметричных суперконденсаторов, которые характеризуются расширенным окном напряжений до ~2,2 В в водных электролитах, а также разработки наноструктурных электродных материалов с высокой емкостью. При этом существующие анодные материалы по-прежнему имеют низкую емкость, что не соответствует большим емкостным катодам. Поэтому для асимметричных суперконденсаторов остается проблемой сочетание высокой плотности энергии и высокой плотности мощности. Электродные материалы для асимметричных суперконденсаторов представляют собой развитый углеродный материал с одной стороны и трехфазный композит (проводящие материалы, полимеры или оксиды переходных металлов) с другой. В качестве потенциальных материалов для электрохимических конденсаторов интенсивно исследуются оксиды переходных металлов, такие как оксиды марганца, железа, никеля и кобальта. Несмотря на то, что достигнуты существенные результаты в разработке и получении наноструктурированных электродов  $Fe_2O_3$ , композитных электродов  $Fe_2O_3$  и кислородноиндуцированных электродов  $Fe_2O_3$  различных модификаций, ограниченная электронная и ионная проводимость, а также сложность синтеза высокоэффективных оксидных электродов остается важнейшей проблемой [1-4].

Калий (К) как один из щелочных металлов, имеющий сходные физико-химические свойства и обильные запасы, обладает превосходными интеркалирующими / деинтеркалирующими свойствами иона в / из различных электроактивных материалов. Более того, потенциал калиевого анода является наиболее близким к потенциалу литиевого анода среди щелочных металлов в отличие от натрия. Следовательно, калийные батареи могут быть кандидатом в качестве устройства накопления альтернативной энергии. Становится важным исследовать и разрабатывать новые и эффективные электродные материалы для них [5-7].

Для электрохимических накопителей энергии применяются различные полупроводниковые сложные оксиды щелочных, щелочно-земельных и переходных металлов с различной морфологией, в том числе столбчатой. Для материалов со столбчатой морфологией при соотношениях длины к диаметру более 10, задача равномерного распределения электронного контакта по объему трехкомпонентного (активный материал - электронный проводник - полимерное связующее) электродного материала становится технологически сложной. Известны применения углеродных нанотрубок, сложный и многостадийный помол и другие решения. В рамках данной работы предлагается использовать гетероструктурированный материал на основе core-shell структурированных наноматериалов, где ядро - голландит  $K_{1.5}Fe_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$ , а оболочка - углерод (Carbon Black).

В связи с этим целью работы является исследование электрохимических свойств голландита состава  $K_{1.5}Fe_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$  (KFTO(H)) с углеродным покрытием (CB).

Синтез голландита KFTO(H) осуществлен по методике, описанной в работе [8]. Изучение структуры и состава синтезированного голландита проведено при помощи рентгенодифракционного анализа на дифрактометре ARL X'tra марки Thermo Scientific. Для получения core-shell покрытий произведена обработка сухой смеси порошка KFTO(H) (90 % по массе) и сажи (10 % по массе) в атмосфере сухого аргона в кварцевой

трубке со скоростью потока 10 л/мин в течение 10 часов при температуре 600 °С. Полученные материалы исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгено-фазового анализа и ИК-спектроскопии. Суперконденсаторы на их основе собраны в полуячейки с металлическим калием в корпусе CR2025. Электродная масса состояла из 8 частей голландита, 1 части углерода и 1 части ПВДФ и нанесена на стальные сетки методом подпрессовки. Сепаратор пропитан электролитом 1М раствором KPF<sub>6</sub>. Электрохимическое тестирование образцов: циклические вольтамперограммы и гальваностатические заряд-разрядные кривые получены с помощью потенциостата Bio-logic по двухэлектродной схеме. Из результатов циклических вольтамперограмм оценена удельная емкость одного электрода по уравнению (1):

$$C_{эл} = \frac{\int I dv}{mV\Delta v}, \Phi/\Gamma \quad (1)$$

где  $\int I dv$  – интеграл кривой тока графика циклической вольтамперограммы;  $m$  – активная масса одного электрода (г);  $V$  – окно потенциала кривой циклической вольтамперограммы (В);  $\Delta v$  – скорости сканирования (мВ/с);  $I$  – величина тока гальваностатического разряда (мА);  $\Delta t$  – время разряда (с);  $\Delta V$  – падение напряжения за цикл разряда (В).

Для расчета плотности мощности (Вт/кг) и плотности энергии (Вт/кг) использованы уравнения (2) и (3), соответственно, с учетом ранее рассчитанной удельной емкости (Ф/г).

$$E = \frac{C_{эл} \cdot \Delta V^2}{7.2}, \text{ Вт ч/кг} \quad (2)$$

$$P = \frac{3600 \cdot E}{\Delta t}, \text{ Вт/кг} \quad (3)$$

где  $C_{эл}$  – удельная емкость (Ф/г);  $\Delta V$  – окно потенциала (В).

Состав и структура синтезированного голландита подтверждены методом рентгеновского фазового анализа (рис. 1).

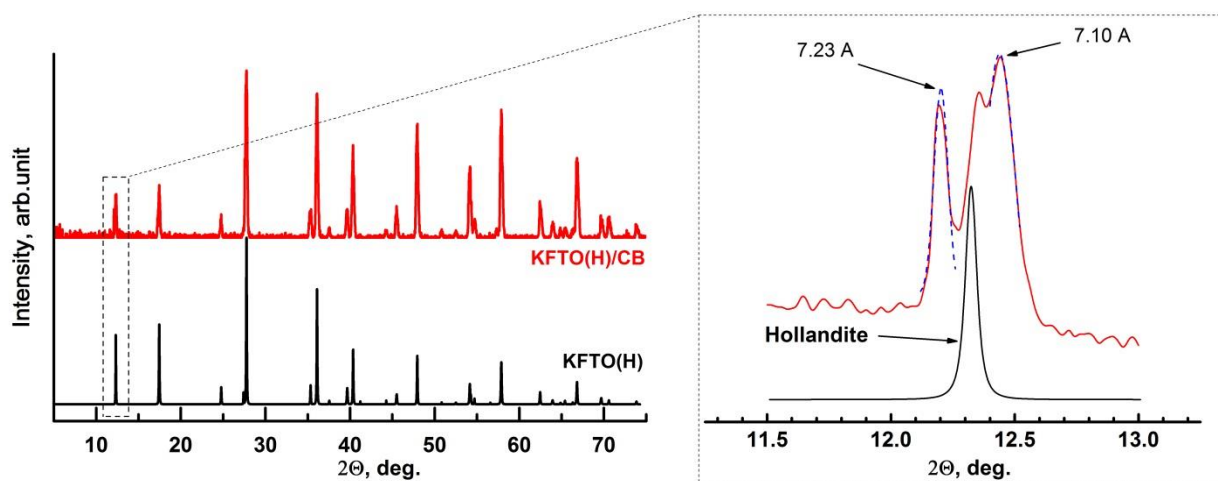


Рис. 1 Рентгеновская дифрактограмма голландита состава KFTO(H)

На дифрактограмме полученного образца присутствуют все голландитные пики характерные для 87 пространственной группы (I 4/m). Присутствующие примеси относятся к оксидам титана (рутил) величина которых оценена около 2 %. На дифрактограмме KFTO(H)/CB имеются два пика между 12.0 и 12.5 углов  $2\theta$ , которые можно отнести к образовавшемуся слою углеродного покрытия на поверхности голландита. При этом пик на меньших углах, соответствующий межслоевому расстоянию 7.23 Å, может быть отнесен к внешним слоям углерода и соответствует увлажненному оксиду графена, а пик на больших углах, видимо относится к слоям



непосредственно контактирующими с голландитом, имеющими более плотную структуру и меньшее межслоевое расстояние  $7.10 \text{ \AA}$  (001).

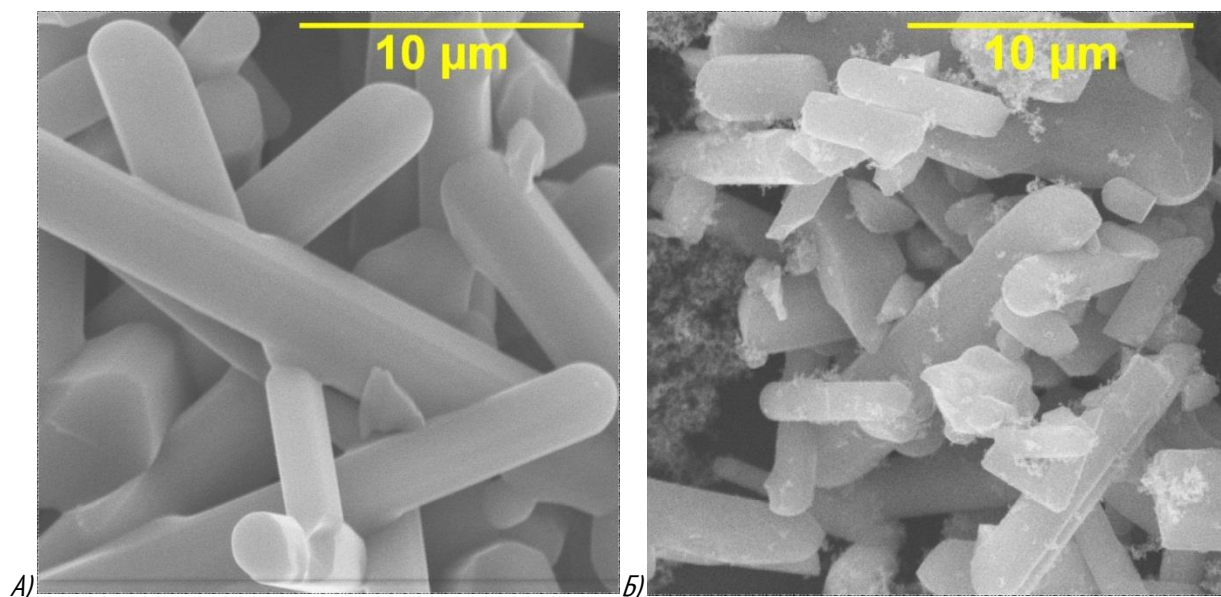


Рис. 2 Морфология голландита KFTO(H) (А) и core-shell KFTO(H)/CB (Б)

Морфология базового материала голландита KFTO(H) представляет собой столбчатые частицы с диаметром от 100 нм до 1,5 мкм и длину от 3 до 15 мкм при этом отношение длины к диаметру составляет около 15. После нанесения покрытий углерода морфология базового материала сохраняется за исключением увеличения частиц меньшего размера. Это связано с активным ростом площади покрытия углерода по поверхности голландита, вследствие чего происходит разрушение крупных агломератов на более мелкие (рис. 2).

На рисунке 3 представлены ИК-Фурье спектры титаната калия со структурой голландита, смеси с углеродным материалом и core-shell композита в диапазоне волновых чисел  $760-440 \text{ см}^{-1}$ .

Полоса поглощения при  $\sim 458 \text{ см}^{-1}$  на ИК спектре пропускания core-shell композита соответствует колебаниям Ti – O – C связям, подтверждая образование core-shell структуры.

Результаты дифференциального термического анализа (ДТА) в режимах ТГ/ДСК в атмосфере аргона для core-shell структурированного наноматериала показаны на рисунке 4.

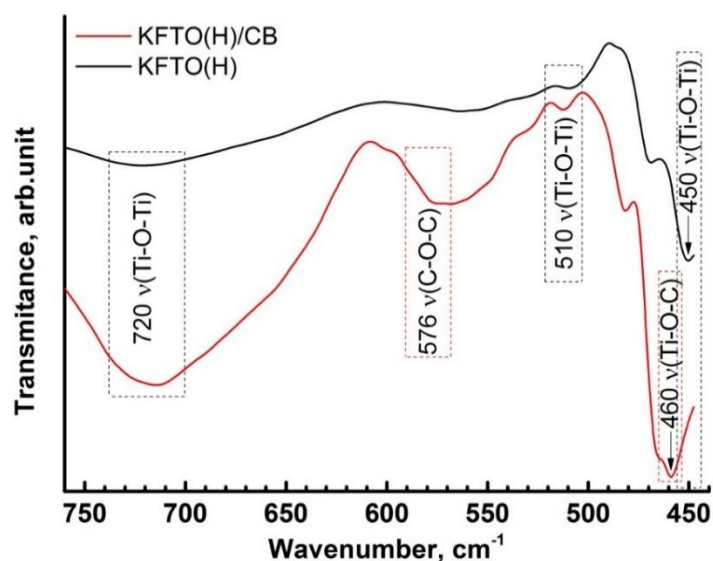


Рис.3 ИК-спектры пропускания голландита KFTO(H) и KFTO(H)/CB

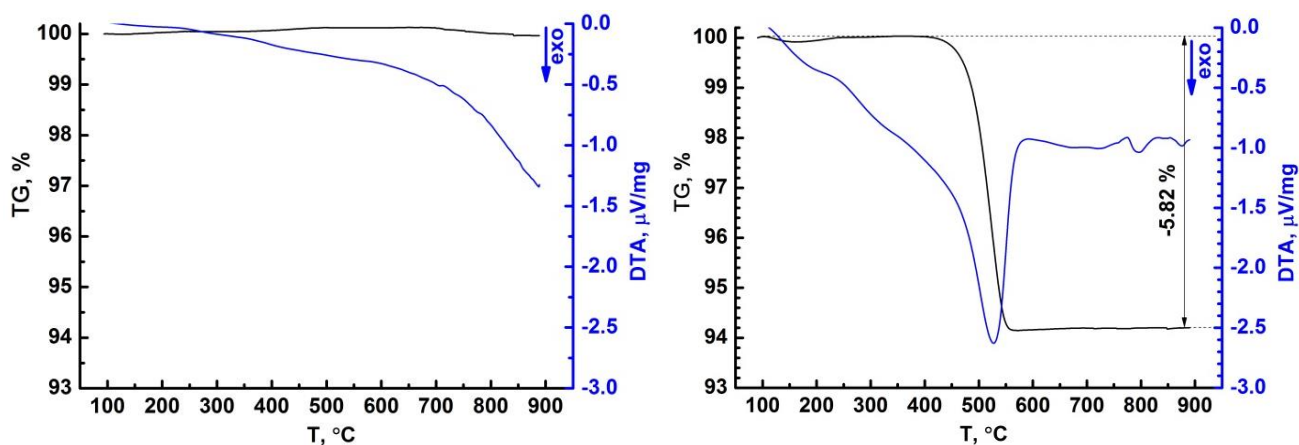
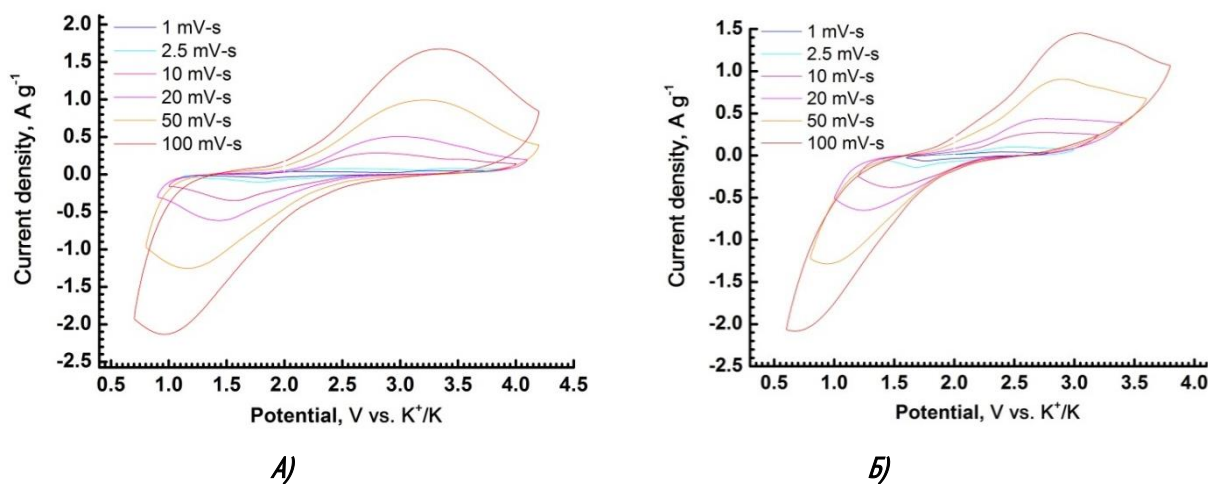


Рис. 4 Кривые ТГ/ДСК термического поведения а - KFTO(H) и б - KFTO(H)/CB core-shell структурированного наноматериала



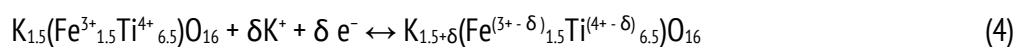
А - KFTO(H); Б - KFTO(H)/CB

Рис. 5 Кривые ВАХ для СК при скорости развертки 100 мВ/с

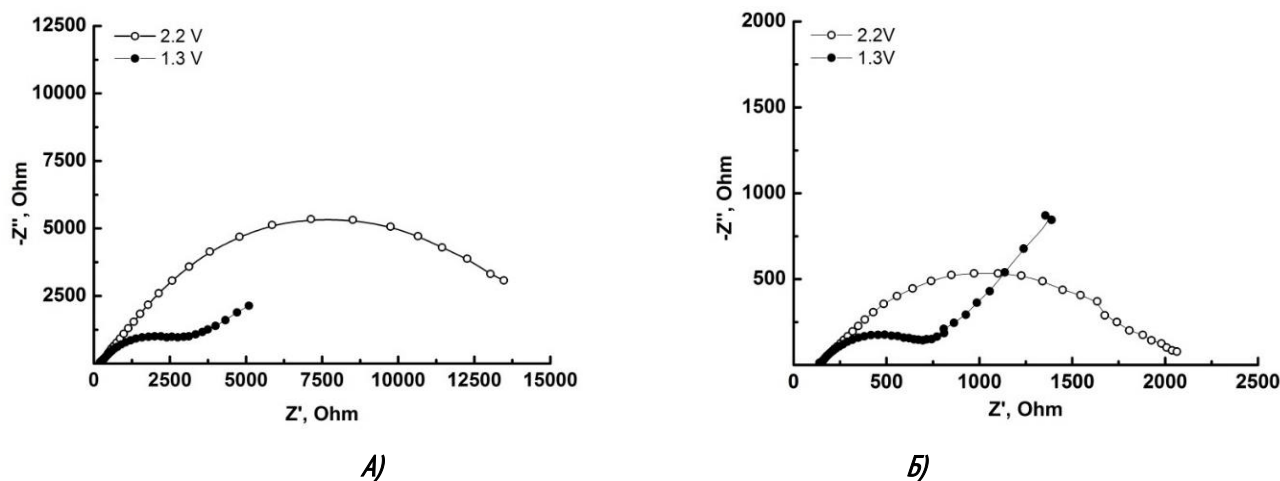
На кривой ДТА наблюдается эндотермический пик при  $\sim 530$  °С, которому соответствует потеря массы 5,82%, что указывает на отсутствие потерь массы СВ в процессе формирования core-shell покрытия.

Окно потенциала ВАХ составляет 3,6 В, скорость развертки варьируется от 1 мВ/с до 100 мВ/с. Кривые ВАХ для суперконденсатора представлены на рис. 5.

Вольтамперограммы имеют форму, характерную для обратимых процессов заряда и разряда двойного электрического слоя. Пики на ВАХ ниже потенциала 2,0 В относительно K<sup>+</sup>/K относятся к интеркаляции калия в состав голландита и восстановления железа и титана. При этом обратный процесс протекает при потенциалах выше 2,0 В, смещение пиков в зависимости от скорости развертки указывает на наличие диффузионной составляющей, что логично для интеркаляционных процессов. При этом электродную реакцию можно записать следующим образом:



На рисунке 6 приведены годографы импеданса электродов на основе голландитов титаната калия, допированного железом, при потенциалах относительно K<sup>+</sup>/K 2,2 В – электрод разряжен и 1,3В – электрод насыщен калием, а железо и титан восстановлены.



A – KFTO(H); Б – KFTO(H)/CB

Рис. 6 Годографы импеданса при потенциалах относительно  $K^+/K$  2.2 и 1.3 В

Для потенциалов 2,2 В годографы имеют две полуокружности: малую при высоких частотах и с большим диаметром на средних и низких частотах. Импеданс электродов в разряженном состоянии соответствует эквивалентной схеме с двумя последовательными участками параллельных емкостей и сопротивлений, при этом лимитирующим является сопротивление переноса заряда через границу электрод-электролит.

Для годографов при потенциале 1,3 В контактное сопротивление уменьшается в 5 раз для электрода без core-shell покрытия и в 3,5 раза для электрода с core-shell покрытием. При этом уменьшение потенциала приводит к появлению диффузионного участка на годографах, что указывает на лимитирующий характер диффузионных процессов после насыщения электродного материала ионами калия.

На рисунке 7 представлена зависимость удельной емкости электродов на основе титаната калия, модифицированного железом, с покрытием core-shell и без него в зависимости от скорости развертки ВАХ.

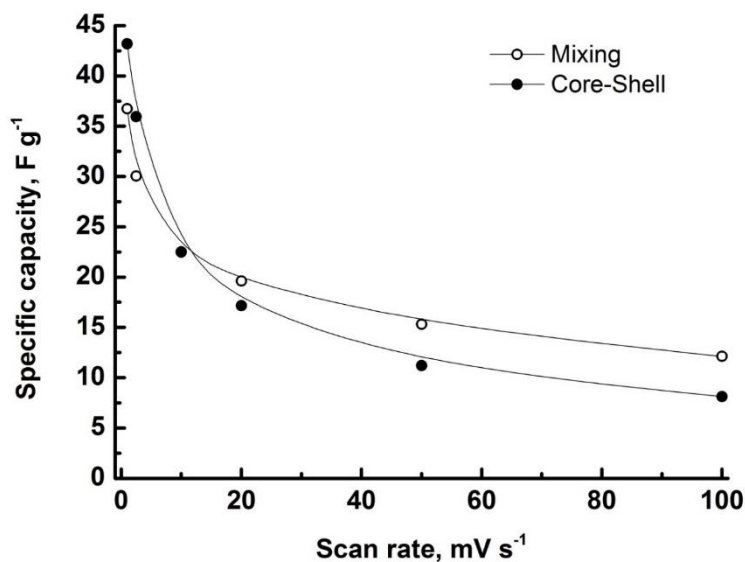


Рис. 7 Зависимость удельной емкости от скорости развертки для смеси голландита и углеродного материала и core-shell структурированного наноматериала

Для малых скоростей развертки: 1 и 3 мВ/с удельная емкость электрода с покрытием core-shell выше на 10-15%, для 10 мВ/с – значения удельной емкости близки для двух типов электродов, а для высоких скоростей 20, 50 и 100 мВ/с удельная емкость электродов без покрытия на 10-20 % выше.

На рисунке 8 отражены достигнутые в работе результаты, а именно увеличение удельной энергии с 9 до 30 Втч/кг и мощности с 400 до 1000 Вт/кг при применении покрытий core-shell.

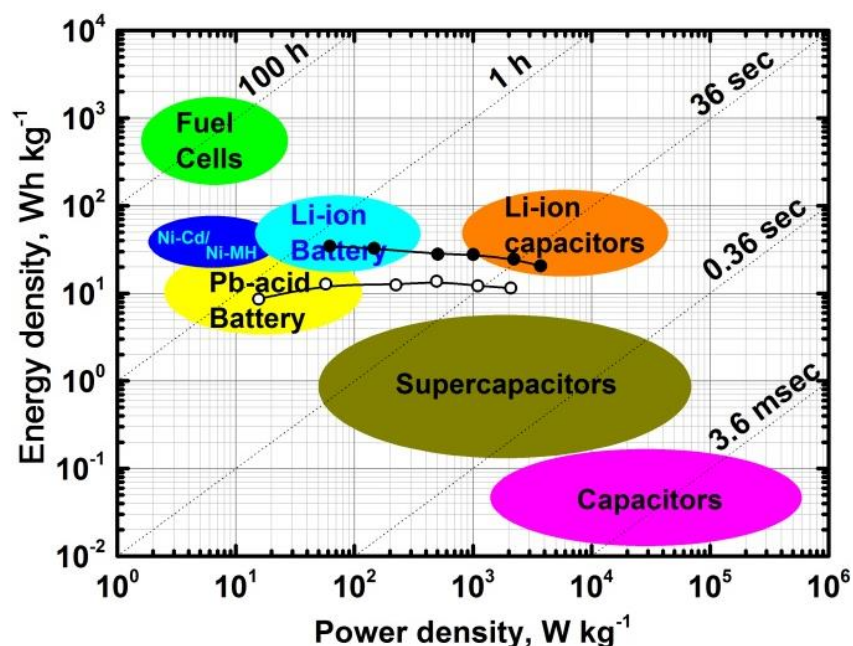


Рис. 8 Диаграмма Рагоне с указанием результатов работы

Таким образом, получены core-shell покрытия на основе титаната калия со структурой голландита состава  $K_{1.5}Fe_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$  и углеродного материала, которые способствуют увеличению удельной энергии до 30 Втч/кг и мощности до 1000 Вт/кг.

Работа выполнена при поддержке РФФИ соглашение № 19-73-10133.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ma Z., Huang X., Dou S., Wu J., Wang S., One-pot synthesis of  $Fe_2O_3$  nanoparticles on nitrogen-doped graphene as advanced supercapacitor electrode materials // The Journal of Physical Chemistry C, 2014, V. 118(31). P.17231-17239.
2. Yue L., Zhang S., Zhao H., Wang M., Mi J., Feng Y., Wang D., Microwave-assisted one-pot synthesis of  $Fe_2O_3/CNTs$  composite as supercapacitor electrode materials // Journal of Alloys and Compounds, 2018, V. 765. P.1263-1266.
3. Long C., Wei T., Yan J., Jiang L., Fan Z., Supercapacitors based on graphene-supported iron nanosheets as negative electrode materials // ACS nano, 2013, V. 7(12). P.11325-11332.
4. Кулова Т.Л., Скундин А.М. От литий-ионных к натрий-ионным аккумуляторам // Электрохимическая энергетика, 2016, том 16. № 3. С.122-150.
5. Tunnel structured hollandite  $K_{0.06}TiO_2$  microrods as the negative electrode for 2.4 V flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors with high performance / Li D. et al. // Journal of Power Sources. – 2019. – V. 413. – P. 34-41.
6. Metal-ion batteries meet supercapacitors: high capacity and high rate capability rechargeable batteries with organic cathodes and a Na/K alloy anode / R.R. Kapaev et al. // Chemical Communications. – 2019. – V. 55, № 78. – P. 11758-11761.
7. A highly ordered multi-layered hydrogenated  $TiO_2-II$  phase nanowire array negative electrode for 2.4 V aqueous asymmetric supercapacitors with high energy density and long cycle life / Y. Tang et al. // Journal of Materials Chemistry A. – 2018. – V. 6, № 2. – P. 623-632.

8. Moetakef P., Larson A.M., Hodges B.C., Zavalij P., Gaskell K.J., Piccoli P.M., Rodriguez E.E., Synthesis and crystal chemistry of microporous titanates  $K_x(Ti, M)_8O_{16}$  where  $M = Sc-Ni$  // Journal of Solid State Chemistry, 2014, V. 220. P.45-53.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ SRSCCUS<sub>3</sub>**  
**CRYSTALL STRUCTURE OF SRSCCUS<sub>3</sub>**

Григорьев М.В.<sup>1</sup>, Русейкина А.В.<sup>1</sup>, Молокеев М.С.<sup>2</sup>, Остапчук Е.А.<sup>1</sup>

Grigoriev M.V., Ruseikina A.V., Molokeev M.S., Ostapchuk E.A.

<sup>1</sup> Россия, Тюменский государственный университет, *adeschina@mail.ru*

<sup>2</sup> Россия, Институт физики им. Л.В. Киренского, *msmolokeev@sfu-kras.ru*

По данным порошковой рентгеновской дифракции определена кристаллическая структура впервые синтезированного сульфида  $SrScCuS_3$ . Кристаллы соединения ромбической сингонии, пр. гр. Стст, структурный тип  $KZrCuS_3$  с параметрами э. я.:  $a = 3.83413(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.8625(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.72654(8) \text{ \AA}$  (рис.1). Кристаллическая структура уточнена методом Ритвельда с использованием TOPAS 4.2. В качестве исходной модели использованы данные для изоструктурного соединения  $SrLuCuS_3$  [1]. Координаты атомов и тепловые параметры структуры приведены в таблице 1. Факторы достоверности составляли:  $R_{wp} = 3.77\%$ ,  $R_p = 2.97\%$ ,  $R_{exp} = 2.61\%$ ,  $RB = 1.45\%$ .

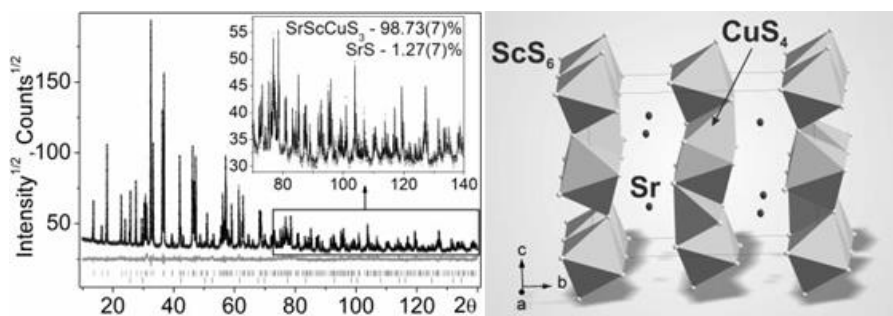


Рис.1 Дифрактограмма образца состава  $1Cu_2S:1Sc_2S_3:2SrS$  после уточнения структуры методом Ритвельда и структура  $SrScCuS_3$ .

Таблица 1. Координаты атомов и тепловые параметры ( $\text{Å}^2$ )  $SrScCuS_3$

Атом	x	y	z	$B_{iso}^*/B_{eq}$
Sr	0	0.74744 (7)	0.25	0.247(7)
Cu	0	0.53004 (10)	0.75	1.35 (5)*
Sc	0	0	0	1.04 (5)*
S1	0	0.36612 (12)	0.05590 (14)	0.97 (5)*
S2	0	0.07237 (15)	0.25	1.08 (7)*

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Ruseikina A.V., Solovyov L.A., Grigoriev M.V., Andreev O.V., Crystal structure variations in the series  $SrLnCuS_3$  ( $Ln = La, Pr, Sm, Gd, Er, Lu$ ) // Acta Cryst, 2019, C75, 584–588.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИБЕЛИ ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ЛЕГИРОВАННЫХ ПОРОШКАХ CDTE**

**STUDY OF LOSS KINETICS OF PHOTOGENERATED CURRENT CARRIERS IN DOPPED POWDERS CDTE**

Грицева А.П.<sup>1</sup>, Рабенюк Е.В.<sup>2</sup>, Гапанович М.В.<sup>2</sup>, Новиков Г.Ф.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Россия, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, *alisa.gr.1999@yandex.ru*

<sup>2</sup> Россия, Институт проблем химической физики РАН, *jane.rabenok@gmail.com*

Теллурид кадмия является довольно перспективным кандидатом для применения в тонкопленочных солнечных элементах. Эффективность таких СЭ к настоящему времени достигла рекордные 22,1%. [1]. Однако она еще не достигла своего теоретического предела. В данной работе проведено исследование кинетики гибели фотогенерированных носителей тока в порошках теллурида кадмия, легированного последовательно хлором и йодом.

Порошки CdTe, легированные CdCl<sub>2</sub> и CdI<sub>2</sub>, синтезировались ампульным методом при температуре 1100 °С в течение 100 часов. Измерения проводились при комнатной температуре методом СВЧ-фотопроводимости (диапазон частот 36 ГГц, разрешение 5 нс) [2]. Фотопроводимость возбуждали азотным лазером ЛГИ 21 (λ = 337 нм, τ<sub>имп</sub> = 8 нс, I<sub>max</sub> = 2,4·10<sup>14</sup> квант/см<sup>2</sup> за импульс).

Анализ экспериментальных данных показал, что все измеренные фотоотклики удовлетворительно описывались одной экспоненциальной компонентой. Зависимости от интенсивности падающего света (I) были линейны, а характеристические времена спадов не зависели от I. Это может говорить о том, что в эксперименте наблюдались процессы первого порядка (например, захват носителей тока на ловушки). Полученные времена спадов СВЧ фотоотклика для порошков: CdTe, Cd<sub>2,7</sub>Te<sub>2,2</sub>Cl и Cd<sub>9,96</sub>Te<sub>8,75</sub>Cl<sub>1,4</sub>I были соответственно равны ~14, 40 и 10 нс. Однако, рассчитанное время до электрон-дырочной рекомбинации равно  $\tau_{rec} = \frac{1}{k_{rec}k_B\beta I} = 1.2$  нс, где k<sub>rec</sub> = 2·10<sup>-11</sup> см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup> – константа скорости реакции электрон-дырочной рекомбинации [2], k<sub>B</sub> – коэффициент поглощения, β – квантовый выход. В связи с вышеизложенным, можно сделать вывод о том, что процессы захвата носителей тока на ловушки происходят на временах, меньших 1.2 нс, тогда как в эксперименте, вероятно, наблюдаются «вторичные» процессы, вклад в которые вносят повторновышедшие из ловушек заряды.

Таким образом, в процессе легирования хлором происходит увеличение времени спада в теллуриде кадмия, обусловленное, по-видимому, образованием по механизму самокомпенсации ассоциатов, являющихся ловушками с меньшей глубиной и меньшим сечением захвата электрона [3], а дополнительно легирование йодом приводит к образованию дополнительных более глубоких центров. Это говорит о том, что дополнительное легирование слоя CdTe может привести к ухудшению характеристик СЭ.

*Работа выполнена с использованием УНУ «Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц» и в рамках госзадания №АААА-А19-119070790003-7.*

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. E. Artagiani, J. D. Major, H. Shiel et al., Solar Energy Materials & Solar Cells 204 (2020).
2. Новиков Г.Ф. Радычев Н.А. // Известия Академии Наук, серия химическая, 2007, №5, С. 856-860
3. Рабенюк Е.В., Гапанович М.В., Новиков Г.Ф., Один И.Н. // Физика и техника полупроводников, 2009, Т. 43. № 7. С. 878-883.

**ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕХАНОХИМИЧЕСКИ  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЛИНОПТИЛОЛИТОВЫХ ПОРОД**  
**INFLUENCE OF GRANULOMETRIC COMPOSITION ON SORPTION PROPERTIES OF MECHANOCHEMICALLY MODIFIED  
CLINOPTILOLITE ROCKS**

Дабижа О.Н.<sup>1,2</sup>, Дербенева Т.В.<sup>3</sup>

Dabizha O. N., Derbeneva T. V.

<sup>1</sup>Россия, Забайкальский институт железнодорожного транспорта,

<sup>2</sup>Россия, Институт химии силикатов Российской академии наук, [dabiga75@mail.ru](mailto:dabiga75@mail.ru)

<sup>3</sup>Россия, ООО «Забайкальское агентство технической экспертизы», [tatyana.derbeneva.87@mail.ru](mailto:tatyana.derbeneva.87@mail.ru)

Открытая пористая микроструктура цеолитов определяет их адсорбционные свойства [1, 2]. Авторы [3] показали, что уменьшение размеров частиц клиноптилолитовой породы до 0,63-1,00 мм дает лучшие результаты по сорбции нефтепродуктов, чем такой же сорбент со средними размерами частиц 1,5-3,0 мм. Вместе с тем установлено [4], что максимальную сорбционную способность имеют порошки клиноптилолита после механоактивации в течение определенного времени, которое является оптимальным.

В работе использовали высококремнистые клиноптилолит-стильбитовую породу Холинского и клиноптилолитовую породу Шивиртуйского месторождений (Забайкальский край). По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии мольное отношение Si/Al для этих пород составляет 5 и 4 соответственно. В качестве органических модификаторов применяли синтетические полимеры: полиакриламид (ПАА, 130617, Китай) и поливиниловый спирт (ПВС, 02-1799, Китай).

Органоминеральные механокомпозиаты [5] получали механической активацией воздушно-сухой смеси цеолитовой породы и полимера в лабораторном истирателе вибрационном чашевом ИВЧ-3 в течение 3 минут. Маркировка образцов указана в таблице 1.

*Таблица 1. Обозначения органоминеральных сорбентов*

Органоминеральные сорбенты	Полимеры	Содержание полимера, мас. %	Минералы (содержание, %)	Месторождения цеолитов
I-5	ПАА	5	клиноптилолит (40); стильбит (20); микроклин (30); кварц (10)	Холинское
I-10		10		
I-20		20		
II-5		5	клиноптилолит (80); кварц (20)	Шивиртуйское
II-10		10		
II-20		20		
I'-5	ПВС	5	клиноптилолит (40); стильбит (20); микроклин (30); кварц (10)	Холинское
I'-10		10		
I'-20		20		
II'-5		5	клиноптилолит (80); кварц (20)	Шивиртуйское
II'-10		10		
II'-20		20		

Морфологию органоминеральных механокомпозиатов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-6510LV-JEOL (Япония). На непроводящий образец напыляли тонкий слой платины установкой JFC-1600 (Великобритания). Размеры 10 ÷ 30 частиц на СЭМ изображениях анализировали с помощью программы Image-Pro Plus v3.0. Дисперсный состав образцов изучали ситовым методом, рассчитывая содержание фракции порошка с определенным размером X, в %. Нефтеемкость (K, г/г) измеряли гравиметрическим методом, погружая в сетке 1 г порошка в нефть и выдерживая 15 минут.

На рис. 1 и 2 приведены микрофотографии сканирующей электронной микроскопии, гистограмма и кривые распределения частиц клиноптилолитовых пород, механоактивированных в лабораторном истирателе вибрационном чашевом ИВЧ-3 в течение 3 минут без добавок полимера.

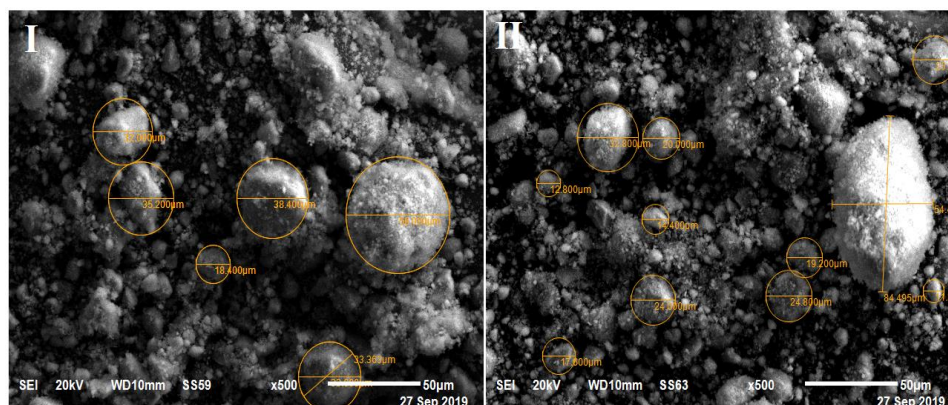


Рис. 1 Микрофотографии СЭМ клиноптилолитовых пород, механоактивированных без добавок полимера: I - клиноптилолит-стильбитовая порода; II - клиноптилолитовая порода; масштабная линия составляет 50 мкм; увеличение  $\times 500$

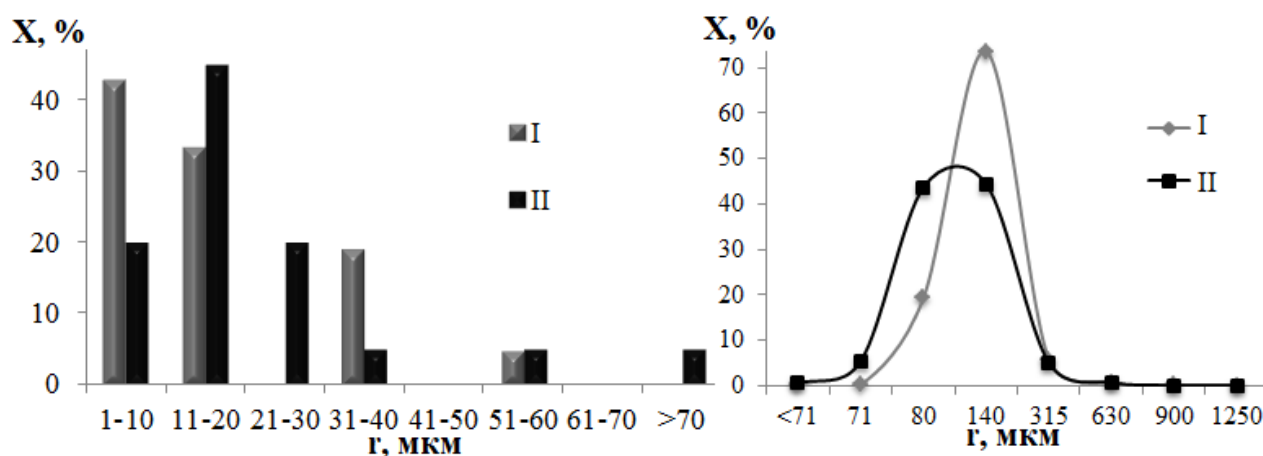


Рис. 2 Гистограмма (слева) и кривые распределения частиц (справа) клиноптилолитовых пород, механоактивированных без добавок полимера, полученные методами обработки микрофотографий СЭМ и ситовым анализом, соответственно

Обнаружено, что вследствие механической активации минеральных пород образуются квазисферические агрегаты частиц (рис. 1). Это объясняется повышенной реакционной способностью образованных при механическом истирании частиц и их самопроизвольной агрегацией. Следует отметить, что различие в фазовом составе пород (наличие стильбита) не приводит к видимым морфологическим отличиям поверхностей образцов I и II. Однако распределение частиц анализируемых минеральных порошков различается (рис. 2) – в случае клиноптилолитовой породы (II) оно более широкое.

Результаты микроскопического анализа механохимически модифицированных клиноптилолитовых пород представлены на рисунках 3 и 4. На изображениях рисунка 3 видно, что в результате модифицирования клиноптилолитовых пород полиакриламидом образуются агрегаты полидисперсных частиц неизометрической шарообразной формы. При этом увеличение содержания полимера приводит к образованию плотных окатанных агрегатов частиц (I-20) и не вносит существенный вклад в морфологию поверхности сорбентов на основе клиноптилолитовой породы (II-5; II-10; II-20). В последнем случае наблюдается «подстройка» [6] структуры «гостя» – полиакриламида под структуру «хозяина» – клиноптилолита.



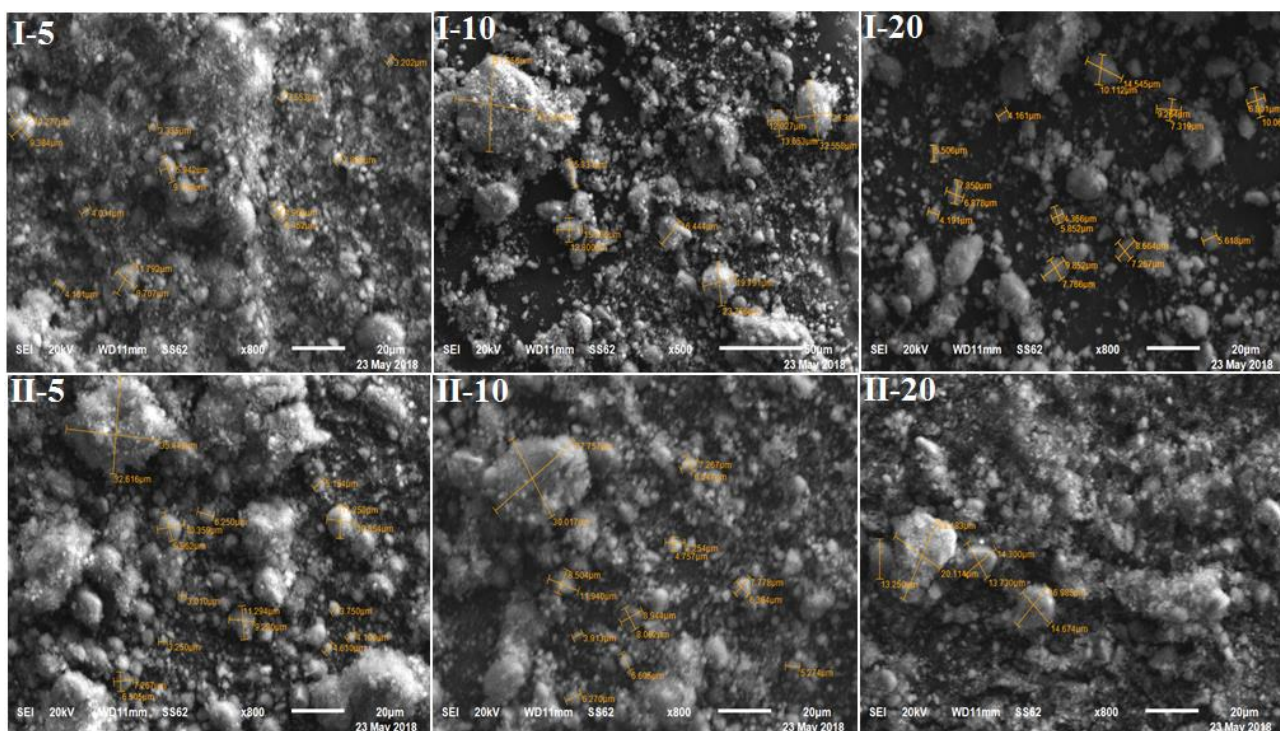


Рис. 3 Микрофотографии СЭМ клиноптилолитовых пород, модифицированных полиакриламидом: I- клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 5, 10, 20 – содержание полиакриламида, мас. %, масштабная линия составляет 20 мкм; увеличение  $\times 800$

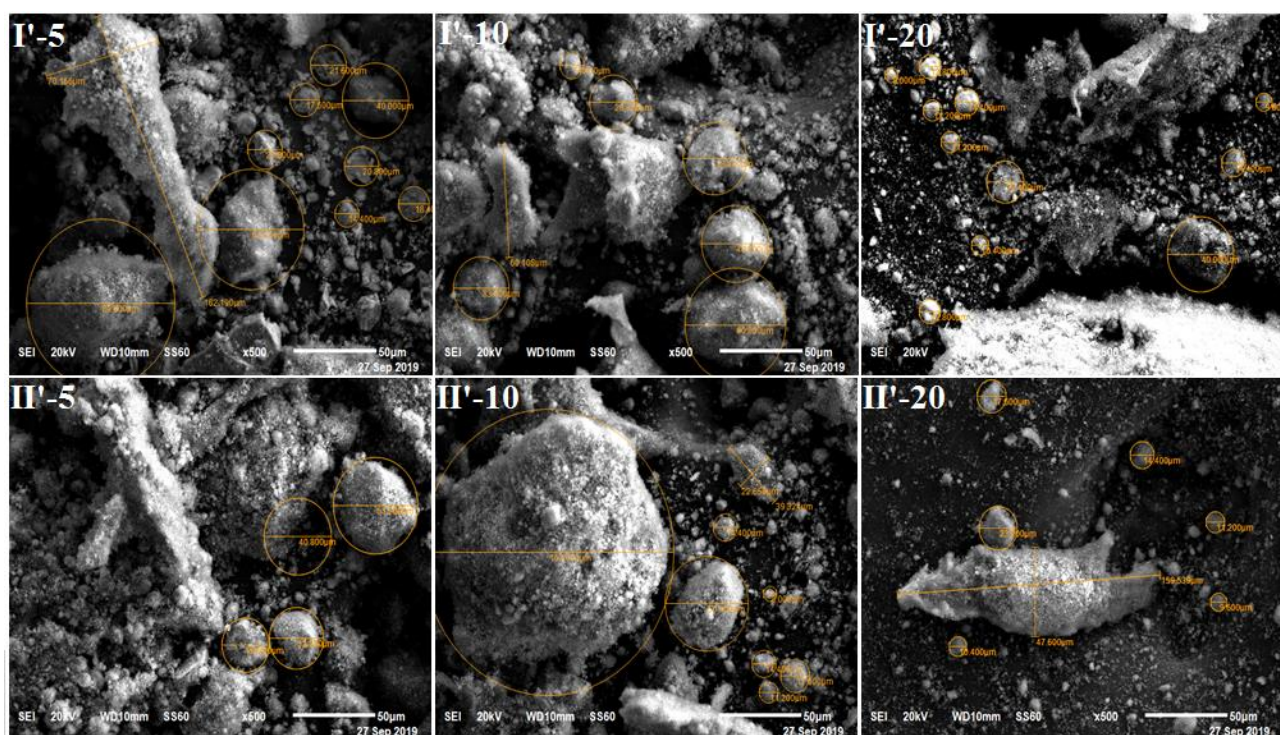


Рис. 4 Микрофотографии СЭМ клиноптилолитовых пород, модифицированных поливиниловым спиртом: I- клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 5, 10, 20 – содержание поливинилового спирта, мас. %; масштабная линия составляет 50 мкм; увеличение  $\times 500$

Анализ изображений, приведенных на рисунке 4, показал гетерофазные органоминеральные системы. Светлые агрегаты частиц сферической либо продолговатой форм распределены неравномерно на рассматриваемых темных участках поверхности образцов. При содержании поливинилового спирта 20 мас. % на микрофотографии наблюдается фаза высокодисперсных частиц и одиночные включения пластинчатых светлых

конгломератов размером до 160 мкм. Следовательно, модификация клиноптилолитовых пород полиакриламидом и поливиниловым спиртом приводит к образованию морфологически разных поверхностей органоминеральных сорбентов с очевидной гетерофазностью системы во втором случае.

Распределение частиц размерами менее 70 мкм показано на гистограммах рисунка 5.

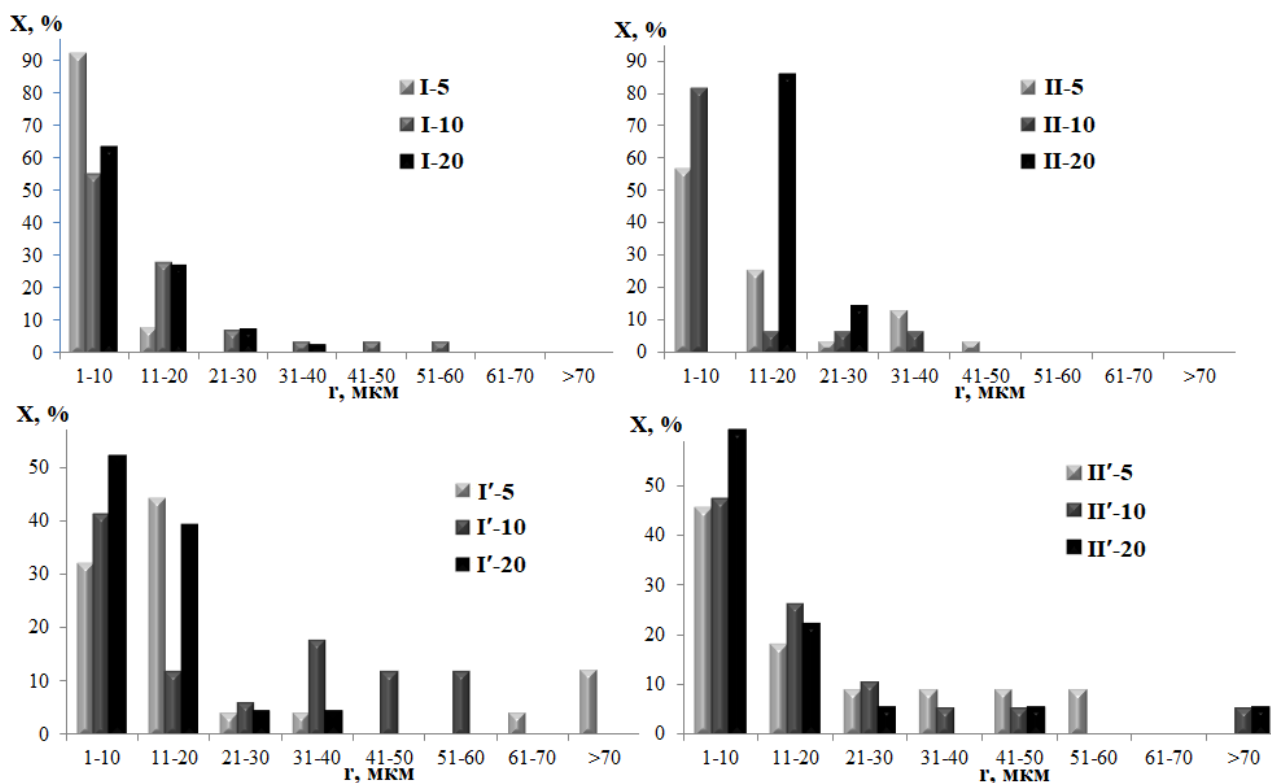


Рис. 5 Гистограмма распределения частиц, измеренных на микрофотографиях СЭМ в зависимости от их размера

Найдено, что сорбенты четко различаются содержанием частиц тонких фракций. Из рисунка 5 видно, что с увеличением содержания поливинилового спирта наблюдается повышение содержания частиц от 1 до 10 мкм у двух типов цеолитовых пород. При модифицировании полиакриламидом клиноптилолит-стильбитовой породы, напротив, регистрируется уменьшение частиц указанного размера, а у клиноптилолитовой породы – сначала увеличение, а следом исчезновение частиц фракции 1-10 мкм.

Ситовый анализ механокомпозиатов позволил установить, что для основной массы частиц характерны размеры от 80 до 315 мкм (рис. 6). Выявлено, что фазовый состав минеральных пород и содержание полимера в органоминеральных сорбентах оказывают влияние на их дисперсный состав. При модификации клиноптилолитовой породы полиакриламидом кривые распределения практически совпадают и ~75 % частиц имеют размеры 80 и 140 мкм (рис. 6). Эти результаты согласуются с данными, полученными методом СЭМ. В случае модифицирования полиакриламидом клиноптилолит-стильбитовой породы имеет место более узкое распределение с максимумом при 140 мкм при содержании полиакриламида 5 и 20 мас. %. Для органоминеральных сорбентов на основе клиноптилолит-стильбитовой породы и поливинилового спирта при содержании полимера 5 и 10 % примерно 85 % частиц имеют размер 80 и 140 мкм, а при 20 % модификатора – размерность 74 % частиц составляет уже 140 и 315 мкм.

Секция V: Неорганические функциональные материалы

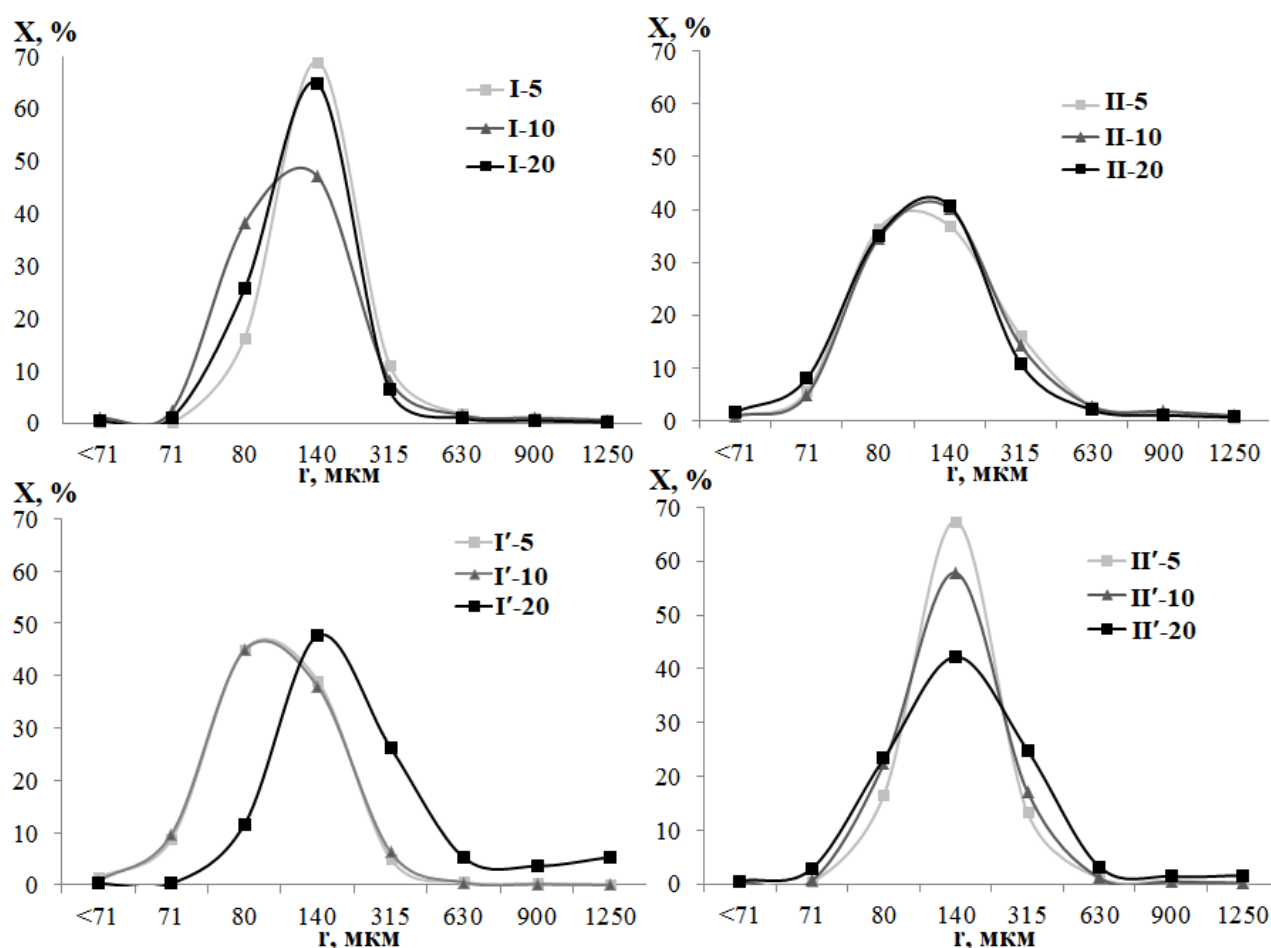


Рис. 6 Содержание частиц органоминеральных механокомпозитов как функция размеров частиц по данным ситового анализа

В таблице 2 приведены данные величин нефтеёмкости для исследуемых сорбентов в сравнении с контрольными образцами – механоактивированными цеолитовыми породами без добавок полимера (I и II).

Таблица 2. Величины нефтеёмкостей и содержания отдельных фракций порошковых сорбентов

Образцы	Нефтеёмкость, К, г/г	Содержание частиц фракций размером r, %				
		r = 1-10 мкм	r = 11-20 мкм	r = 80 мкм	r = 140 мкм	r = 315 мкм
I	1,30	43	33	19	74	6
I-5	1,14	93	7	16	69	11
I-10	1,07	52	31	38	47	8
I-20	1,31	61	29	26	65	6
II	1,31	20	45	44	44	5
II-5	1,23	47	31	36	37	16
II-10	1,13	81	6	35	40	14
II-20	1,33	0	86	35	41	11
I'-5	1,42	28	40	45	39	5
I'-10	1,41	41	12	45	38	6
I'-20	1,49	52	39	12	48	26
II'-5	1,37	45	18	16	67	13
II'-10	1,45	47	26	22	58	17
II'-20	1,55	61	22	23	42	25

Обнаружено, что с возрастанием содержания полимера, увеличивается и значение нефтеёмкости органоминеральных механокомпозитов. Для образцов, активированных с поливиниловым спиртом при

повышении массовой доли полимера до 20 %, наблюдается увеличение содержания частиц размером 315 мкм, однако, для клиноптилолитовых пород активированных с полиакриламидом прослеживается снижение содержания частиц данного размера.

Таким образом, механохимическая модификация клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород полиакриламидом и поливиниловым спиртом приводит к образованию морфологически разных поверхностей органоминеральных сорбентов с очевидной гетерофазностью системы во втором случае.

Фазовый состав цеолитовых пород и содержание полимера в органоминеральных сорбентах оказывают влияние на их дисперсный состав. При модификации клиноптилолит-стильбитовой породы 10 мас. % полиакриламида наблюдается уширение кривой распределения, а ее сдвиг в сторону уменьшения дисперсности имеет место при воздействии 20 мас. % поливинилового спирта. Модификация клиноптилолитовой породы 5-20 мас. % полиакриламида не изменяет вид кривых распределения, а 5-20 мас. % поливинилового спирта обуславливают уширения этих кривых.

Найдено, что увеличение доли частиц размерами 10 и 315 мкм в составе органоминеральных сорбентов, содержащих поливиниловый спирт сопровождается увеличением нефтеемкости. Однако для аналогичных материалов, содержащих полиакриламид такой зависимости не выявлено.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
2. Uygur Veli, Celik C.S., Enise sokuşu, Mujdeci M. The effect of particle size on phosphorus adsorption kinetic and desorption by Turkish natural zeolites // Fresenius Environmental Bulletin, 2017, 26. P. 6253-6260.
3. Mažeikiene A., Rimeika M., Valentukevičiene M., Oškinis V., Paškauskaitė N., Brannvall E. Removal of petroleum products from water using natural sorbent zeolite // Journal of Environmental Engineering and Landscape Management, 2005, V. XIII. N 4. P. 187 – 191.
4. Бебия А.Г., Гуляев П.Ю., Милюкова И.В. Исследование сорбционных свойств цеолитов разноуровневого залегания в зависимости от удельной поверхности частиц // Вестник Югорского государственного университета, 2014, Выпуск 2 (33). С. 15–23.
5. Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами / [А.И. Анчаров и др.]; отв. ред. О.И. Ломовский. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. 424 с. (Интеграционные проекты СО РАН; вып. 26).
6. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004. 442 с.

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОЛИТА НА МОРФОЛОГИЮ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ (CU-ZN) ПОКРЫТИЙ**  
**EFFECT OF ELECTROLYTE TEMPERATURE ON MORPHOLOGY AND CHEMICAL COMPOSITION OF TWO-COMPONENT (CU-ZN) COATINGS**

Денисова А.Г., Тюрков М.Н., Данилов В.А.  
Denisova A.G., Tyurkov M.N., Danilov V.A.

*Россия, Тольяттинский государственный университет, aliona.denisova.tlt@gmail.com*

Ускорение процесса химической реакции в катализе возможно благодаря присутствию катализаторов. Среди нанесённых гетерогенных катализаторов (которые содержат активный компонент, нанесённый на каталитически инертное тело-носитель) перспективными выделяют цельнометаллические [1-6], в которых в качестве основы-носителя используется металлическая сетка или фольга. Такая основа обладает хорошей теплопроводностью, высокой механической прочностью и хорошими гидродинамическими характеристиками, однако она имеет малую удельную поверхность [4,5]. В этом случае целесообразно увеличивать удельную поверхность катализатора за счет нанесения каталитически активного покрытия с уже развитой поверхностью.

Анализ существующих на сегодняшний день разработок цельнометаллических катализаторов показал, что большинство из них имеет в своем составе благородные металлы, а нанесение активного компонента идет в несколько этапов, как в работе [3] через промежуточный слой оксида алюминия. Всё это ведет к повышению их стоимости и удорожанию химического процесса, поэтому необходимо создание эффективных цельнометаллических катализаторов на основе неблагородных металлов.

В исследованиях последних десятилетий отмечают эффективность катализаторов на основе неблагородных металлов Co, Mn, Cr, Zn, Cu, Ni и др., их оксидов и сочетаний, причем большую каталитическую активность проявляют катализаторы, имеющие в своем составе от двух и более компонентов [1,2,7-10]. В научной статье [7] авторы отмечают, что гетерогенные катализаторы на основе меди могут существенно снизить общую стоимость катализатора и повысить степень очистки сточных вод, а переходные металлы обладают высокой каталитической активностью. В работе [8] авторы исследовали биметаллические катализаторы и установили, что добавление даже незначительного количества металлического Co (промотирование кобальтом) к Fe-нанесенным катализаторам синтеза Фишера-Тропша, заметно повышает общую каталитическую активность по сравнению с катализаторами, где активным центром является только один металл.

Одним из основных критериев, предъявляемым к катализаторам, является развитая поверхность. В ряде исследований отмечается [11-15], что метод электроосаждения позволяет получать различную морфологию поверхности, управлять процессом структурообразования и не нарушать подложку. Всё это говорит о перспективности данного метода для получения покрытий, обладающих развитой поверхностью. Задача совместного электрохимического осаждения двух, а тем более нескольких металлов, отвечающих при этом определенным требованиям, является очень сложной, требует строгого поддержания оптимальных условий электролиза (состава и температуры электролита, режимов электроосаждения). Хорошо изучено электроосаждение чистых металлов, а также латунирование, бронзирование, осаждение сплавов олова [11, 14], но при этом наличие развитой поверхности у таких покрытий зачастую не является обязательным критерием.

Данная работа посвящена получению методом электроосаждения двухкомпонентных медь-цинковых покрытий, обладающих развитой поверхностью, и исследованию влияния температуры электролита с различным содержанием нитрата цинка на их морфологию и химический состав.

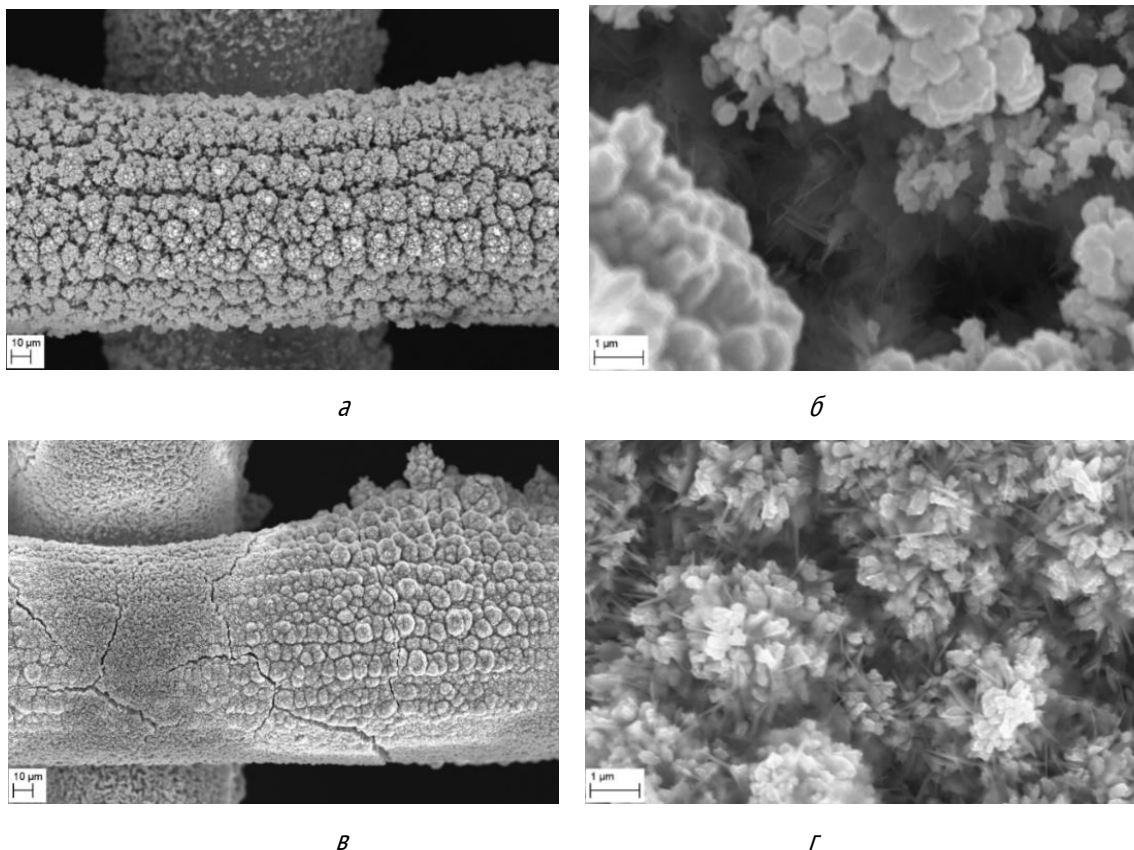
Для получения на металлическом сетчатом носителе двухкомпонентных покрытий применяли метод электроосаждения из раствора электролита. Использовались два типа электролитов, включающих  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ХЧ, ACROS ORGANICS) – 10 г/л и  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ХЧ, ЗАО «ВЕКТОН») – 100 г/л или 200 г/л для I, II электролита соответственно. Электроосаждение проводилось в двухэлектродной ячейке при гальваностатическом режиме с

плотностью тока  $20 \text{ мА/см}^2$  в течение 15 минут с использованием лабораторного потенциостата – гальваностата модели Elins ПИ-50PRO3. В качестве катода использовался сетчатый носитель из нержавеющей стали марки 12X18H10T с размером ячейки  $(228 \pm 3) \text{ мкм}$  и диаметром проволоки  $(90 \pm 2) \text{ мкм}$ . В качестве анода использовалась медная пластина марки М1. Отношение площади анода к катоду составляло 2 к 1.

Эксперименты проводились в два этапа. Сначала электроосаждение в каждом типе электролита проходило при комнатной температуре, затем при температуре электролитов  $40^\circ\text{C}$ . Для регулирования и поддержания температуры электролита применялся жидкостный термостат TERMEX BT8-2.

Электронно-микроскопические исследования полученных покрытий проводились на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Sigma, химический состав покрытий определяли при помощи энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра Shimadzu EDX-8000.

На первом этапе электроосаждение проводилось при комнатной температуре электролита. Микрофотографии поверхности образцов, полученных при электроосаждении в электролите I типа показали, что на металлической сетке-носителе образовалось покрытие толщиной примерно  $20 \text{ мкм}$ , однако оно достаточно рыхлое (рис.1 а).



*Рис.1 Морфология поверхности двухкомпонентных покрытий при электроосаждении в электролитах I (а, б) и II (в, г) с различной концентрацией нитрата цинка при комнатной температуре.*

Электронно-микроскопические исследования поверхности показали интенсивное образование кристаллов меди, а в глубине покрытия - нанопластины цинка (рис. 1 б). Хотя медь интенсивно покрывает подложку, а цинк практически не заметен на поверхности, по результатам рентгеноспектрального анализа (РСА) количество цинка в покрытии составило 51,8 масс.%, меди – 48,2 масс.% (рис.2 а).

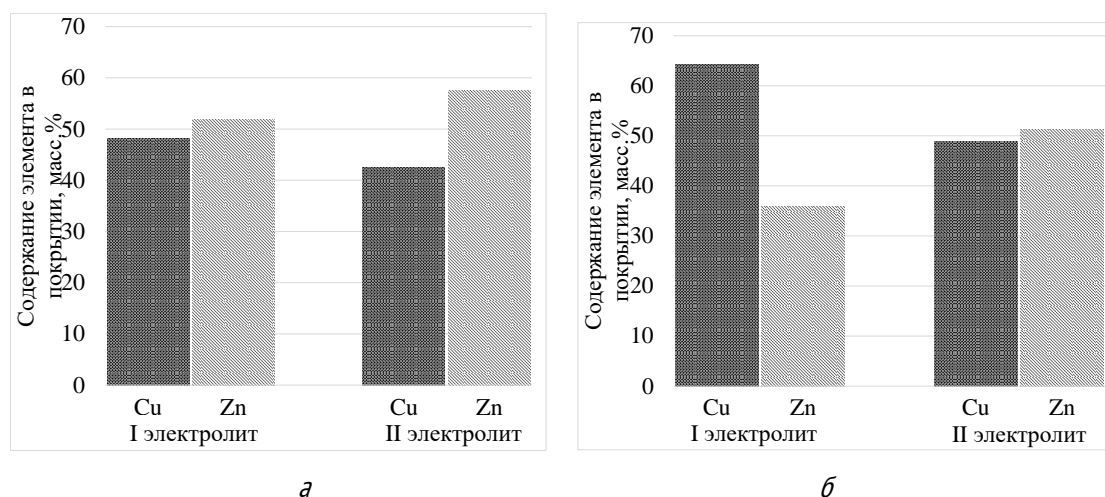


Рис.2 Химический состав покрытий, полученных при электроосаждении из электролитов I, II при комнатной температуре (а) и при температуре электролитов 40°C (б).

Микрофотографии поверхности образцов, полученных при электроосаждении в электролите II типа (рис. 1 в, г), где количество азотнокислого цинка увеличено в два раза, по сравнению с предыдущим электролитом, показали, что морфология поверхности существенно отличается от морфологии покрытий, полученных ранее. Исследования при увеличении 10000х (рис.1 г) позволяют утверждать, что поверхность покрытия развитая, благодаря наличию медных кристаллов размерами от 200 до 500 нм, которые покрыты и окружены цинковыми нанопластинами. Содержание цинка в покрытии по сравнению с образцами, полученными из электролита I типа, увеличилось на 6 масс.% (рис.2 а). Однако на поверхности таких покрытий имеются трещины, что может привести к их быстрому разрушению в процессе проведения каталитических реакций с применением их в качестве катализаторов.

На втором этапе электроосаждение проводилось из тех же электролитов, но при температуре 40°C. Морфология покрытий, полученных при электроосаждении с нагревом электролита до 40°C, имеет отличия от морфологии покрытий, полученных в ходе электроосаждения при комнатной температуре. Полученные на данном этапе покрытия более равномерные, трещины на поверхности отсутствуют.

Морфология поверхности образцов, полученных в электролите I типа с нагревом (рис.3 а, б), существенно отличается от морфологии образцов, полученных в данном типе электролита, но без нагрева. Морфология такого покрытия в виде сферических образований микронных размеров агломератов из наноразмерных медных кристаллитов, которые окружены и покрыты нанопластинами цинка. Хотя пластины цинка, отчетливо видны на СЭМ-изображениях, РСА анализ показал наличие в покрытии 35,8 масс.% цинка, что почти в 1,5 раза меньше, чем в образце, полученном в электролите I типа без нагрева, при этом количество меди соответственно возросло до 64,2 масс.%.

Микрофотографии поверхности образцов, полученных в электролите II типа при температуре 40°C (рис. 3 в, г), также показали существенное различие с морфологией покрытий, полученных при том же электролите, но без нагрева. Поверхность покрытий, полученных с нагревом электролита, представляет собой мелкие кристаллы меди, окруженные нанопластинами цинка, при этом на поверхности появилось заметно большее количество цинковых платин более крупного размера до 10 мкм в длину и толщиной от 20 до 50 нм. РСА анализ показал в покрытии около 51,2 масс.% цинка, что всего примерно на 6 масс.% меньше, чем при электроосаждении без нагрева электролита.

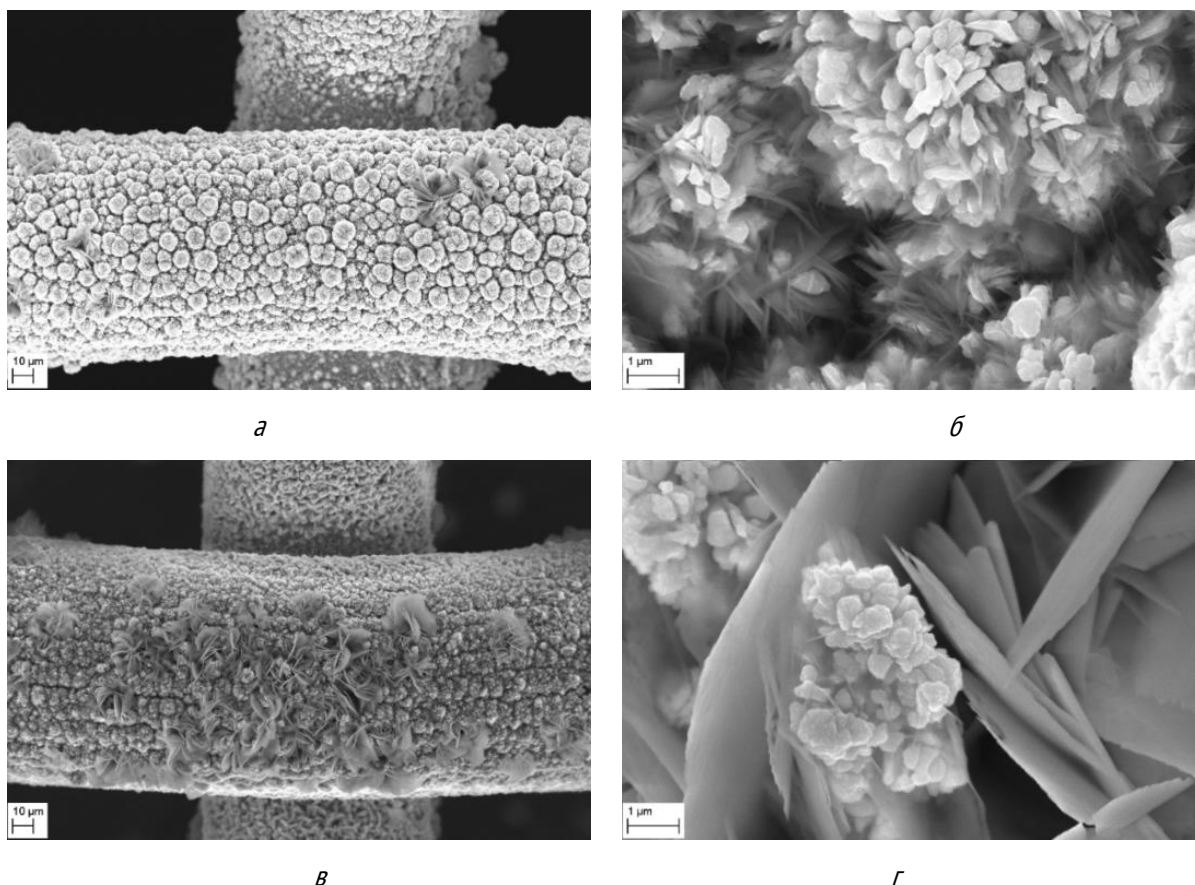


Рис.3 Морфология поверхности двухкомпонентных покрытий при электроосаждении в электролитах I (а, б) и II (в, г) с различной концентрацией нитрата цинка при температуре 40°C.

Известно [16], что стандартные электродные потенциалы цинка и меди соответственно равны  $-0,76$  В и  $+0,34$  В. В литературе отмечается [16], что повышение температуры электролита способствует увеличению содержания металла с более электроположительным потенциалом, а также более интенсивно осаждается тот металл, который является более благородным компонентом. Данные утверждения подтверждаются результатами наших исследований. Действительно, по сравнению с образцами, полученными в ходе электроосаждения в I типе электролита при комнатной температуре, получение образцов двухкомпонентных покрытий при температуре электролита 40°C, позволило увеличить содержание меди в покрытии с 48,2 масс.% до 64,2 масс.%. Химический состав покрытий, полученных при электроосаждении во II типе электролита при комнатной и повышенной температуре также изменился во втором случае в сторону увеличения количества меди в покрытии. Хотя при электроосаждении покрытий во II типе электролита с применением нагрева количество меди в покрытии увеличилось только на 6 масс.%, морфология покрытий изменилась, трещины отсутствуют.

Таким образом, повышение температуры электролита повлияло на морфологию поверхности двухкомпонентных медь-цинковых покрытий, а также изменило соотношение компонентов в сторону увеличения содержания меди. Сами покрытия имеют развитую поверхность благодаря наличию на поверхности нано- и микроразмерных кристаллов меди и пластинам цинка, что делает возможным их применение в качестве каталитически активных материалов.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Катализаторы для процессов окисления в водной среде // Башкирский химический журнал, 2010, том 17. № 5. С. 16-20.



2. Баландина А.Г., Хангильдин Р.И., Мартяшева В.А., Шундеева Е.В. Каталитические процессы очистки трудноокисляемых сточных вод и их аппаратурное оформление // Башкирский химический журнал, 2015, том 22. № 3. С. 31-40.
3. Бокий В.А. Опыт промышленной эксплуатации нанесенных сетчатых катализаторов // Катализ в промышленности, 2012. № 3. С. 62-65.
4. Платиновые катализаторы на теплопроводящей металлической подложке в реакции окисления CO / А.Н. Субботин [и др.] // Катализ в промышленности, 2005. № 3. С. 52-56.
5. Окисление CO на оксиде меди, нанесенном на металлическую фольгу / А.Н. Субботин [и др.] // Катализ в промышленности, 2005. № 5. С. 48-51.
6. Tarasov, A. L., Kustov, L. M. Partial methane oxidation into synthesis gas over catalysts supported on meshed metallic materials. *Catalysis in Industry*, 2013. Vol.5 (1). pp. 14–20.
7. He L., Chen Y., Shi L., Zhang Y. Application of copper-based heterogeneous catalysts in organic wastewater treatment // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017. Vol. 207. pp. 012088.
8. Панкина Г.В., Чернавский П.А., Лунин В.В. Биметаллические катализаторы Co-Fe/носитель: динамика гидрирования CO // Журнал физической химии, 2013, том 87. №10. С. 1647.
9. He L., Chen Y., Shi L., Zhang Y. Application of copper-based heterogeneous catalysts in organic wastewater treatment // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017. Vol. 207. pp. 012088.
10. Chen C., Yoza B. A., Wang Y., Wang P., Li Q. X., Guo S., Yan, G. Catalytic ozonation of petroleum refinery wastewater utilizing Mn-Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // *Environmental Science and Pollution Research*, 2015. Vol. 22(7). pp. 5552–5562.
11. Александрова Ю.В., Власов Е.А. Исследование свойств медьсодержащих катализаторов окисления // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 2013, № 22 (48). С. 015-020.
12. Валеева А.Х., Валеев И.Ш. Исследование покрытий SnSbCu, электроосажденных на бронзу и медь // Письма о материалах, 2016, том 6. № 2 (22). С. 122-125.
13. Григин А.П., Резникова Л.А., Томашова Н.Н., Давыдов А.Д. Влияние объемного заряда на предельный ток электроосаждения меди из раствора сульфата меди в условиях естественной конвекции // Электрохимия, 2004, том 40. № 6. С. 723-729.
14. Денисова А.Г., Викарчук А.А. Получение и исследование каталитической активности электролитических покрытий на основе цинка // В книге: Новые материалы и перспективные технологии Сборник материалов Пятого междисциплинарного научного форума с международным участием, 2019. С. 125-129.
15. Валеева А.Х., Валеев И.Ш. Электроосаждение сплава SnSbCu на медь из электролита с различным содержанием хлорида сурьмы // Известия высших учебных заведений. Физика, 2015, том 58. № 6. С. 121-124.
16. Михедова Е.В., Черник А.А., Жарский И.М. Электрохимическое осаждение меди на стальную основу // Труды БГТУ. №3. Химия и технология неорганических веществ, 2011, № 3. С. 12-14.
17. Вячеславов П.М. Новые электрохимические покрытия. Л.: Лениздат. 1972. 64 с.

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА (I)**  
**INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL FACTORS ON THE DECOMPOSITION PROCESS OF NITROUS OXIDE (I)**

Денисова К.О., Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Ильин А.П.

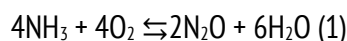
Denisova K.O., Ilyin A.A., Rumyantsev R.N., Ilyin A.P.

*153000, Ivanovo, pr. Sheremet'yevsky, 7 Ivanovo State University of Chemical Technology*  
*153000, г. Иваново, просп. Шереметевский, 7 Ивановский государственный химико-технологический*  
*университет*  
*kristi1992\_1992@mail.ru*

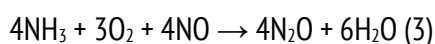
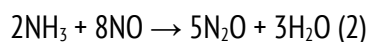
Nitric acid production represents the largest source of N<sub>2</sub>O in the chemical industry, with a global annual emission of 23.7 million tons / year N<sub>2</sub>O. The high impact of N<sub>2</sub>O on the environment as greenhouse gas and stratospheric ozone depletory [1].

In this production, the formation of nitrous oxide is possible along two chemical routes [2]:

1. During the oxidation of ammonia in the contact apparatus, nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) is formed as a non-target by-product.



2. In the process of low-temperature catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia.



The efficiency of the catalytic reduction of nitrous oxide (I) is determined primarily by the activity of the used catalyst. The active site of CoO -exchanged catalyst for N<sub>2</sub>O decomposition is well known as divalent CoO (II) cations which closely collaborate on the N<sub>2</sub>O splitting. Thus, the formation of CoO–O is a key to achieve better performance in the N<sub>2</sub>O decomposition. The catalyst preparation method plays an important role in controlling the catalyst activity [3].

The catalyst's activity towards N<sub>2</sub>O decomposition is often significantly affected by the various components such as H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> in the flue gas. The catalyst activity inhibition from H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> should be paid serious attention to.

Therefore, the effects of the components in the flue gas on the catalyst's activity have also been investigated in the study.

Catalysts based on cobalt ferrite are highly active in the decomposition of nitrous oxide in the production of nitric acid. The residual nitrous oxide content depends on the selected process conditions. On the same catalyst, catalytic activity may vary. The paper presents the dependence of the degree of conversion on almost all technological factors: temperature, pressure, water vapor and H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>.

As shown in figure 1, when the pressure increases to 1.1 MPa, the influence of the ratio of components in the catalyst causes more significant changes in the catalytic activity. So, on cobalt ferrite of stoichiometric composition, a 50% degree of decomposition of N<sub>2</sub>O is observed at 478°C, and 100% at 548°C. The increase in pressure leads to a significant decrease in the temperature range of the catalyst. So, at a temperature of 255°C, a 50% conversion of N<sub>2</sub>O occurs, and at 347 ° C, nitrous oxide is completely decomposed. An increase in the content of cobalt oxide to 44% in the catalyst makes it possible to reduce the temperature of half and complete decomposition of N<sub>2</sub>O by 36–45°C, respectively.

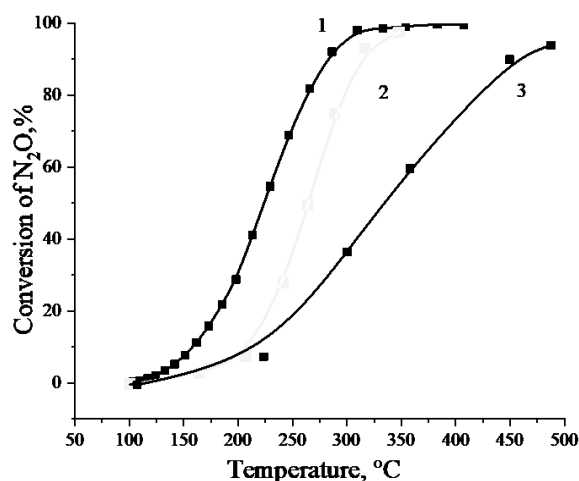


Fig.1 The catalytic activity of the catalyst based on  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

1- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :  $\text{CoO} = 1.1$ ; 2- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :  $\text{CoO} = 0.6$ ; 3- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :  $\text{CoO} = 1$ .

The reduction of nitrous oxide (I) contained in exhaust gases in various production schemes can be carried out at a pressure of from 0.4 to 1.1 MPa. For this reason, we conducted detailed studies of the effect of pressure on the decomposition of nitrous oxide. The figure shows the dependences of the degree of decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$  on temperature and pressure. It is shown that an increase in pressure from 0.1 MPa to 1.1 MPa allows to increase the degree of decomposition of nitrous oxide by 6 times. So, for example, at a temperature of 310°C and a pressure of 0.1 MPa, the degree of decomposition is only 17%, and at 1.1 MPa 99.5%.

Also, the effect of oxygen and water on the decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$  is presented. The nature of the inhibitory effect of water and oxygen is markedly different. Whereas in the case of water, it consists in simply blocking the site, the role of oxygen is presented in two stages. At the first stage of the  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition reaction, oxygen competes with nitrous oxide for active centers, and at the second stage, it mixes with the oxygen recombination stage, creating idle cycles.

#### REFERENCES:

1. Isupova L.A., Ivanova Yu.A. Removal of nitrous oxide in the production of nitric acid. Kinetics and catalysis. 2019. V.60. P.725-740.
2. Ilyin, A.P., Kunin A.V. Nitric acid production. 2013. 256 p.
3. Denisova K.O., Ilin A.A., Rumyantsev R.N. Nitrous oxide: receipt, application, protection of environmental. Russian Journal of General Chemistry. 2019. V.89. P. 37-49

*The work was carried out as part of the state assignment for the implementation of research. Theme numbers FZZW-2020-0010 and 15493ГУ/2020.*

**ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РУТЕНАТА И  
ОКСИДА ВИСМУТА, ПОЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ИЗ ЧАСТИЧНО РАСПЛАВЛЕННОГО СОСТОЯНИЯ  
TRANSPORT PROPERTIES OF COMPOSITE MEMBRANE MATERIALS BASED ON RUTHENATE AND OXIDE OF  
BISMUTH OBTAINED BY CRYSTALLIZATION FROM PARTLY MOLTEN STATE**

Дергачева П.Е., Кульбакин И.В., Федоров С.В., Белоусов В.В.

Dergacheva P.E., Kulbakin I.V., Fedorov S.V., Belousov V.V.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), polinadergacheva@mail.ru*

С каждым годом все активнее развиваются технологии селективного выделения чистого кислорода из воздуха и других кислородсодержащих газовых смесей при помощи плотных ионотранспортных мембран со смешанной ионно-электронной проводимостью [1], работающих при 600 – 1000 °С под действием разности парциальных давлений кислорода. Перспективными материалами таких среднетемпературных (730 – 820 °С) мембран могут стать керамические композиты, в которых нестабилизированный оксид висмута  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , рекордсмен по кислород-ионной проводимости, химически и термически совместим с электропроводящим компонентом, подбор которого ограничен. Кроме того, получение материалов на основе чистого  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  затруднительно из-за значительного изменения объема и растрескивания ввиду полиморфных превращений  $\delta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$  при охлаждении [2]. Данную проблему можно решить за счет реализации метастабильного равновесия  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ( $a=10,25$  Å, пространственная группа  $I23$ ) при термоциклировании благодаря принципу ориентационного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского [3]. В связи с этим, целью данной работы является получение и исследование транспортных свойств новых среднетемпературных (730 – 820 °С) материалов мембран на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{1,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ru}_2\text{O}_7$ , для которых, как установлено, могут быть удовлетворены вышеизложенные требования.

В качестве компонентов для получения композиционной мембраны использовали порошки  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ , взятые в соответствующих соотношениях и предварительно синтезированные из исходных оксидов квалификации «ос.ч.» при 800 °С в течение 48 ч с одним промежуточным помолом. Порошки одноосно прессовали при 200 МПа и спекали жидкофазным методом при 900 °С в течение 4 ч с образованием твердого  $\text{Bi}_{1,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ru}_2\text{O}_7$  ( $a=10,255$  Å, пространственная группа  $\text{Fd}\bar{3}m$ ) и расплава, равномерно заполнившего поры с формированием жидкочанальной зернограничной структуры в материале. При охлаждении данного расплавно-оксидного материала ниже 825 °С кристаллизовался высокоплотный композит на основе  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  – 50 масс.%  $\text{Bi}_{1,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ru}_2\text{O}_7$  с коэффициентом проницаемости по кислороду  $1,8 \cdot 10^{-8}$  моль·см<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> и селективностью (соотношение потоков кислорода к азоту) более 100 при 800 °С. Высокие показатели проницаемости и селективности по кислороду в сравнении с мировыми аналогами делают эти композиты перспективными для применения в качестве ионно-транспортных мембран в сепараторах чистого кислорода.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ, проект № 19-09-00361.*

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Zhu X., Yang W. Mixed conducting ceramic membranes: fundamentals, materials and applications. – Berlin: Springer, 2017. – 367 p.
2. Harwig H.A., Gerards A.G. Electrical properties of the  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , and  $\delta$  phases of bismuth sesquioxide // J. Solid State Chem. 1978. V. 26. P. 265-274.
3. Dergacheva P.E., Kulbakin I.V., Fedorov S.V. Transport properties of ceramic composites based on bismuth and indium oxides // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2019. V. 683(1). No. 012091 (5 p).

**МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СЛОЖНООКСИДНЫЕ СРЕДЫ – ОСНОВЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ**  
**FERROACTIVE MULTICOMPONENT COMPLEXOXIDE MEDIA – THE BASIS OF FUNCTIONAL MATERIALS OF  
ELECTRONIC EQUIPMENT**

Дудкина С.И., Шилкина Л.А., Вербенко И.А., Резниченко Л.А.

Dudkina S.I., Shilkina L.A., Verbenko I.A., Reznichenko L.A.

*Россия, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, s.i.dudkina@yandex.ru*

Современный этап развития науки о сегнетоэлектрических материалах и их использовании в пьезотехнике и других технических направлениях характеризуется достижением некоторой области насыщения для параметров элементов и устройств на их основе. В то же время потребности техники ставят перед материаловедением задачи, требующие не только существенного выхода ряда характеристик за «привычные» пределы, но и умения варьировать свойствами материалов, добиваясь необходимого сочетания их параметров.

Естественным шагом на пути создания новых высокоэффективных пьезокерамических материалов явился переход от двух- и трехкомпонентных к многокомпонентным системам на основе титаната-цирконата свинца (ЦТС), впервые осуществленный в нашем коллективе. Именно в этих системах удалось получить необходимые для различных областей применений сочетания параметров. Такие многокомпонентные системы можно записать в виде:  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3 - \sum_n (P b B'_{1-\alpha} B''_{\alpha} O_3)_n$ , где  $n = 2-4$ ,  $\alpha = 1/2, 1/3, 1/4$  в зависимости от валентностей  $B'$  и  $B''$ : а) при  $B'' - Mg(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Mn(II), Cd(II), Fe(II), Ca(II)$ ;  $\alpha = 1/2$  для  $B' - W(VI)$  и  $\alpha = 1/3$  для  $B' - Nb(V), Sb(V), Ta(V)$ ; б) при  $B'' - Bi(III), Sn(III)$   $\alpha = 1/2$  для  $B' - Nb(V), Sb(V), Ta(V)$ ; в) при  $B'' - Li(I)$   $\alpha = 1/4$  для  $B' - Nb(V), Sb(V), Ta(V)$ .

Компоненты четырех-, пяти- и шестикомпонентных систем были выбраны по результатам исследований трехкомпонентных систем, описанных в патентной литературе, а также полученных в ряде случаев в наших работах. На основе данных о фазовых диаграммах и физических свойствах тройных систем была составлена программа исследований наиболее перспективных многокомпонентных систем, включающая помимо выбора компонентов также и выбор областей составов с оптимальными свойствами, что позволило сократить объем экспериментальных исследований.

В развитии работ по поиску и созданию новых высокоэффективных пьезокерамических материалов важную роль сыграл разработанный метод определения границ морфотропных областей (МО) (области структурного фазового перехода, в окрестности которых электрофизические параметры экстремальны) в многокомпонентных системах сложных оксидов, который сводится к следующему. По положению МО в  $k$ - $n$  компонентных системах, составляющих исследуемую  $k$ -компонентную систему, МО последней аппроксимируется в области составов с максимальными пьезоэлектрическими параметрами частью пространства мерности  $(k-2)$ . Для составов выделенной области проводятся рентгеноструктурные исследования и измерения электрофизических параметров.

Как показали наши исследования, многокомпонентные системы имеют ряд значительных преимуществ перед составляющими их двойными и тройными системами: а) с увеличением числа компонентов системы растет мерность МО (изометрическое сечение фазовой диаграммы  $k$ -компонентной системы имеет в случае двухфазного перехода  $k-1$  мерную МО), что значительно расширяет возможности выбора твердых растворов (ТР) с заданным сочетанием параметров; б) введение новых компонентов, образующих ТР с компонентами исходной системы, позволяет в широких пределах изменять состав, а следовательно, и параметры ТР и получать большое разнообразие свойств материалов. Благодаря этому на основе одной многокомпонентной системы можно получать материалы для различных областей применений, что удобно для их производства; в) с увеличением числа компонентов системы повышается эффективность ТР; г) с ростом числа компонентов до 4-6, как правило, улучшается технологичность систем. Это, вероятно, связано с тем, что гетеровалентные замещения при

увеличении набора входящих в ТР ионов приводят к образованию дополнительной концентрации точечных дефектов, обеспечивающих интенсивное протекание диффузионных процессов, а следовательно, процесса спекания, формирования оптимальной микроструктуры и физических свойств керамики.

В исследованных многокомпонентных системах рассмотрены закономерности, связывающие электрофизические и структурные параметры как в окрестности МО, так и в более широких концентрационных интервалах и позволяющие установить связь концентрационных зависимостей параметров с областями применений пьезокерамики. В зависимости от вида катионов В, входящих в сложные оксиды, многокомпонентные системы отличаются по степени сегнетожесткости. Сегнетожесткость (СЖ) сегнетоэлектрической керамики определяется в значительной степени величиной локальных упругих напряжений, возникающих при переориентации доменов. С ростом этих напряжений СЖ возрастает, при этом растет коэрцитивная сила сегнетоэлектрика,  $E_c$ , т.е. уменьшается податливость доменов внешним воздействиям. Другой мерой СЖ керамики может служить однородный параметр деформации,  $\delta$ , характеризующий спонтанную деформацию. От нее зависит величина напряжений возникающих при переориентации доменов, т.е.  $E_c$  находится в прямой зависимости от  $\delta$ . Большинство параметров пьезокерамики можно связать с указанными ( $E_c$  и  $\delta$ ) и проводить по ним оценку сегнетожесткости (сегнетомягкости) материала. Так с ростом  $\delta$ , а следовательно, и  $E_c$ , из-за уменьшения подвижности доменных границ уменьшаются потери диэлектрические  $\text{tg}\delta$  и механические  $1/Q_m$ , а механическая добротность  $Q_m$  возрастает. Диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ , уменьшается с ростом  $\delta$ , а скорость звука  $V_1^E$  возрастает. Точка Кюри,  $T_k$ , в пределах одной системы изменяется в том же направлении что и  $\delta$ . Таким образом, с ростом СЖ, параметры  $\delta$ ,  $E_c$ ,  $Q_m$ ,  $V_1^E$ ,  $T_k$  возрастают, а  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  и  $\text{tg}\delta$  уменьшаются. Коэффициенты электромеханической связи, в частности  $K_p$ , наиболее полно характеризуют эффект преобразования энергии в пьезоматериалах и являются важнейшими параметрами, характеризующими их эффективность. Как правило они уменьшаются с ростом СЖ. Пьезомодуль  $d_{31}$ , зависящий как от  $K_p$ , так и от  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  ( $d \sim \sqrt{\epsilon^T \cdot K}$ ) также должен уменьшаться с ростом сегнетожесткости.

На основе анализа зависимостей структурных и электрофизических параметров ТР многокомпонентных систем от одной из характеристик химической связи – электроотрицательности (ЭО) ионов В различного типа при фиксированном отношении Ti/Zr установлено, что степень СЖ прямо пропорциональна ЭО катиона В'' (при В' – const). Проведенный анализ позволил классифицировать катионы В'' по степени СЖ и сформулировать правила выбора катионов В' и В'' для получения ТР различной степени сегнетожесткости (сегнетомягкости). Рассмотренные закономерности позволяют прогнозировать свойства сегнетоматериалов по их составу, или, с другой стороны, облегчают нахождение составов ТР с требуемыми свойствами, что может быть полезно при разработке новых материалов для различных областей применения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.).*

**НОВЫЕ СКАНДИЙ СОДЕРЖАЩИЕ КРИСТАЛЛЫ.  
NEW SCANDIUM CONTAINING CRYSTALS.**

Ермоченков И.М., Кутовой С.А., Загуменный А.И., Гасанов А.А., Юрасова О.В., Василенко С.А.  
Ermochenkov I.M., Kutovoi S.A., Zagumenny A.I., Gasanov A.A., Yurasova O.V., Vasilenko S.A.

*Российская Федерация, Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности "Гиредмет", ermochenkov\_i\_m@mail.ru*

Кристаллы ортосиликатов редкоземельных элементов (РЗЭ) находят широкое применение в высокотехнологичных сферах науки и техники. Например, в квантовой памяти для света, которая является важнейшим элементом в будущих квантовых коммуникационных глобальных волоконно-оптической сетях дальнего действия для банков и финансовых организаций, требующих максимальной секретности при передаче информации. Другой областью применения ортосиликатов выступают медицинские позиционно-эмиссионные томографы (ПЭТ), для задач детектирования патологий, в том числе онкозаболеваний, исследования течения болезни, а также контроля эффективности лечения. Одним из достоинств ПЭТ-томографии является полное сканирование тела пациента, что, при относительно высоком разрешении, позволяет определять заболевания на ранних стадиях, что крайне важно для эффективного своевременного лечения. На сегодняшний день в РФ количество ПЭТ-томографов крайне ограничено, все они иностранного происхождения, в связи отсутствием отечественного производства.

Госкорпорация «Росатом» инициировала работы по созданию отечественных ПЭТ-томографов. В разработке аппаратного обеспечения принимает участие АО «НИИТФА». Производством кристаллов сцинтилляторов и изготовлением пикселей для детектирующего устройства занимается АО «Гиредмет». Впервые в России АО «Гиредмет» приступил к разработке промышленного производства нового сцинтилляционного материала – лютеций-иттриевого оксиортосиликата, легированного ионами церия,  $\text{Ce:(Lu,Y)}_2\text{SiO}_5$ , для позиционно-эмиссионных томографов 5-го поколения. Кристаллы диаметром не менее 65-мм, длиной более 200-мм и весом не менее 4-5 кг будут выращиваться методом Чохральского из иридиевых тиглей диаметром более 120 мм. Открываемое производство будет основано на отечественном ростовом оборудовании. С этой целью в 2020 г. создана установка «Ника-3Л» (рис.1), разработанная с учетом опыта эксплуатации иностранных установок по выращиванию кристаллов ортосиликатов РЗЭ, на базе отечественной установки «Ника» производства ФГУП ЭЗАН. Технология производства кристаллов на отечественной установке разработана в АО «Гиредмет» и не имеет аналогов как в России, так и за рубежом. Особенности отечественной установки «Ника-3Л»:

- 1) Ростовая камера расположена внизу для удобства работы оператора с тяжелыми частями керамики и иридиевым тиглем с расплавом (12 – 20 кг)
- 2) Двустенная водо-охлаждаемая камера из нержавеющей стали размером  $\varnothing 800\text{мм} \times \text{H}1200\text{мм}$
- 3) Прямоугольное окно на двери камеры для постоянного наблюдения сбоку мениска на фронте кристаллизации между растущим кристаллом и расплавом.
- 4) Окно на верхней части камеры для наблюдения и затравления.
- 5) Обеспечение безопасности затравочного кристалла и возможности вращения штока в случае застывания расплава/ касания кристаллом стенки тигля, если диаметр кристалла сильно расширился и кристалл прирос к стенке тигля.
- 6) Автоматическое поддержание заранее заданной формы растущего кристалла (автоматический контроль диаметра), система прямого взвешивания растущего слитка, высокочастотный нагрев (до 20 кГц) с автоматической подстройкой частоты (IGBT), быстрое переключение между автоматическим и ручным типами управления.

Автоматизированная ростовая установка «Ника-3Л» обеспечивает температуру процесса выращивания кристалла не менее 2200°C, что достаточно для получения кристаллов высокотемпературных редкоземельных соединений, в том числе ортосиликата лютеция.



Рис. 1 Установка для выращивания кристаллов «Ника-3Л»

Функциональные свойства оксиортосиликатов редкоземельных элементов (Re), состава  $Re_2SiO_5$  сочетаются с очень высокой радиационной и химической стойкостью, достаточно высокой теплопроводностью и отсутствием гигроскопичности [1].

Кристаллы оксиортосиликатов лютеция  $Lu_2SiO_5:Ce$  и  $Lu_{2-x}Y_xSiO_5:Ce$  имеют температуры плавления более 2000°C. Выращивание этих кристаллов методом Чохральского возможно только из дорогостоящих иридиевых тиглей, но при этих температурах происходит медленное испарение металла с поверхности тигля, в результате после нескольких процессов роста могут возникнуть трещины, через которые происходит вытекание расплава на основе дорогостоящего оксида лютеция. Поэтому крайне актуальны исследования по поиску способов понижения температуры плавления ортосиликатов. Одним из способов решения данной проблемы является исследование фазовой диаграммы и установление состава с наименьшей температурой плавления. Так в исследованиях [2] обнаружено новое химическое соединение  $\{Y_2Sc_1\}_{0.3}(Sc)[Si]O_5$ , температура плавления которого составляет 1830°C, что ниже температуры плавления исходных веществ  $Y_2SiO_5$  и  $Sc_2SiO_5$ , составляющих 1980°C и 1890°C, соответственно.

Выращенные кристаллы  $Sc_2SiO_5$  и  $\{Y_2Sc_1\}_{0.3}(Sc)[Si]O_5$  являются сцинтилляционными веществами, они обладают внутренней люминесценцией и могут найти применений в приборах квантовой памяти [3].

С целью снижения температуры выращивания кристаллов оксиортосиликатов лютеция, авторами настоящей работы изучена фазовая диаграмма системы: ортосиликат лютеция – ортосиликат скандия (Рис.2.), и обнаружен состав с более низкой температурой плавления. Параметры новых сцинтилляционных кристаллов приведены в работе [4]. Определено, что кристаллы оксиортосиликатов лютеция, легированные скандием, кальцием и церием, имеют очень короткое время сцинтилляции 22-26 нс, которое является важнейшим параметром для новейших томографов с время пролетной технологией. Кроме того, выращивание кристаллов из расплава такого состава позволит уменьшить износ иридиевого оснащения ростовой установки.



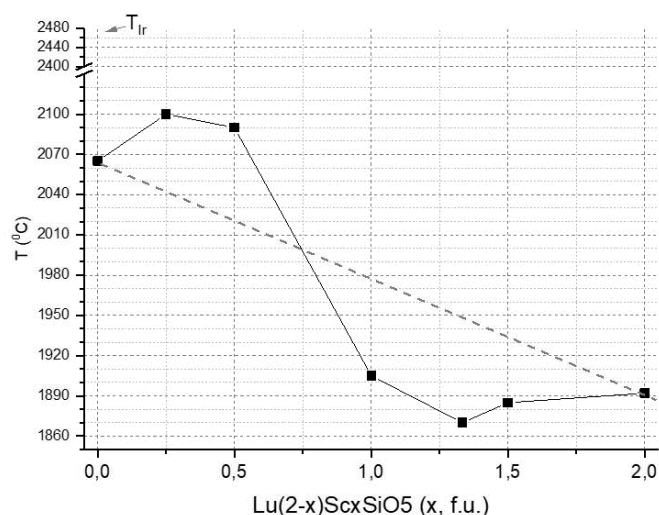


Рис. 2 Температура плавления кристаллов  $Lu_{2-x}Sc_xSiO_5$

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Felsche J. The crystal chemistry of the rare-earth silicates //Rare earths. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1973. – С. 99-197.
2. Liudmila D. Iskhakova, Andrey B. Ilyukhin, Sergey A. Kutovoi, Victor I. Vlasov, Yuri D. Zavartsev, Valerii F. Tarasov and Rushana M. Eremina. The crystal structure of new quantum memory-storage material  $Sc_{1.368}Y_{0.632}SiO_5$ . Acta Cryst. (2019). C75, 1202–1207.
3. R. M. Eremina, V. F. Tarasov, K. B. Konov, T. P. Gavrilova, A. V. Shestakov, V. A. Shustov, S. A. Kutovoi, Yu. D. Zavartsev. EPR Study of  $Sc_2SiO_5:Nd-143$  Isotopically Pure Impurity Crystals. APPLIED MAGNETIC RESONANCE. Vol. 49 Iss. (2018) p.53-60.
4. М.В. Белов, М.В. Завертяев, А. И. Загуменный, В. А. Козлов, В. А. Кондратюк, С. А. Кутовой, Н. В. Пестовский, С. Ю. Савинов. Влияние дефектов на сцинтилляционные свойства кристаллов оксиортосиликатов  $Ce:Sc:LFS$ . Краткие сообщения по физике, 2017, №8, с.25-33

### РЕЛАКСОРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ КЕРАМИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ 0.5BFO–0.5PFN RELAXOR BEHAVIOUR OF 0.5BFO–0.5PFN CERAMIC SOLID SOLUTION

Жидель К.М.<sup>1</sup>, Павленко А.В.<sup>1,2</sup>  
Zhidel K.M., Pavlenko A.V.

<sup>1</sup> Россия, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,  
*karinagidele@gmail.com*

<sup>2</sup> Россия, Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук,  
*karinagidele@gmail.com*

Сегнетоэлектрические материалы с релаксорным диэлектрическим поведением широко используются для практических применений, таких как датчики, конденсаторы, исполнительные механизмы и пьезопреобразователи, благодаря широкому диапазону температур перехода, а также благодаря своей высокой диэлектрической проницаемости. Релаксорные сегнетоэлектрики характеризуются уширением температурно-зависимого диэлектрического максимума и дисперсией диэлектрической проницаемости на различных частотах вблизи температуры диэлектрического максимума. Им свойственна спонтанная поляризация даже при

температуре, превышающей максимальную, при которой происходит структурный переход в нормальных сегнетоэлектриках. Основное внимание научного сообщества в этом плане уделяется ферриту висмута  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) и его твердым растворам, мультиферроику с высокими значениями температур сегнето-параэлектрического и магнитного фазовых переходов (температура Кюри  $T_C \sim 1103$  К, температура Нееля  $T_N \sim 643$  К). Однако широкому практическому использованию таких материалов препятствует ряд технологических факторов. Прежде всего, это структурная неустойчивость, вызванная пограничным положением  $\text{BiFeO}_3$  в структурном типе перовскита [1], а также высокая проводимость и термическая нестабильность, обусловленная появлением дополнительных аномалий (максимумов) на термочастотных характеристиках диэлектрических свойств соответствующих керамик. Перечисленные явления являются следствием как близости температур синтеза  $T_{\text{синт}}=800^\circ\text{C}$ , спекания  $T_{\text{сп}}=870^\circ\text{C}$  и инконгруэнтного (с разложением) плавления  $T_{\text{пл}}=850\div 910^\circ\text{C}$ , в зависимости от содержания примесей и времени выдержки, так и переменной степени окисления железа. Феррит висмута метастабилен и в температурном интервале  $T_{\text{синт}}-T_{\text{сп}}-T_{\text{пл}}$   $\text{BiFeO}_3$  разлагается согласно реакции с образованием примесных фаз:  $49\text{BiFeO}_3 \rightarrow 12\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  [2], устранение которых превращается в отдельную сложную технологическую задачу [3]. Решение этой задачи возможно, например, за счет создания твердых растворов (ТР) на основе феррита висмута с дополнительными компонентами.

В данной работе представлены результаты сегнетоэлектрических исследований керамики твердого раствора стехиометрического состава  $0.5\text{BiFeO}_3-0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  ( $0.5\text{BFO}-0.5\text{PFN}$ ), в котором в качестве второго компонента был выбран мультиферроик – феррониобат свинца с  $T_C \sim 97^\circ\text{C}$  и  $T_N \sim -120-160^\circ\text{C}$ .

Образцы были получены твердофазным методом. Спекание проводилось по обычной керамической технологии. Измерения относительной комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*/\epsilon_0 = \epsilon'/\epsilon_0 - i\epsilon''/\epsilon_0$  производили в диапазоне частот  $f = 20-2 \cdot 10^6$  Hz в интервале температур  $20-600^\circ\text{C}$  на автоматическом измерительном стенде на базе LCR-метра Agilent E4980A и терморегулятора Варта ТП703. Петли диэлектрического гистерезиса на частоте 50 Hz получали с помощью осциллографической установки Сойера–Тауэра. Измерения диэлектрических проницаемостей в отсутствие и в присутствии постоянной магнитной индукции  $B = 0.86$  Т проводились на механически свободных образцах  $\varnothing 10 \times 1$  mm при напряженности электрического поля  $E = 1$  V/mm на частоте 1.2 MHz. Использовался специально сконструированный автоматический измерительный стенд, включавший прецизионный LCR-метр Agilent 4980A, катушку индуктивности, создающую постоянное магнитное поле, и специально разработанный программный комплекс «Kalipso v.2.0.0.27», позволяющий снимать магнитодиэлектрические спектры в автоматическом режиме. Эти экспериментальные методы позволили оценить остаточную поляризацию  $P_r$ , коэрцитивное поле  $E_c$  и рассчитать магнитодиэлектрический коэффициент (МДЭ, MD) исследуемых образцов.

На рис. 1 представлены зависимости  $P(U)$  для керамики  $0.5\text{BFO}-0.5\text{PFN}$  при комнатной температуре, полученные при различных амплитудах внешнего напряжения и свидетельствующие о сегнетоэлектрических свойствах объекта.

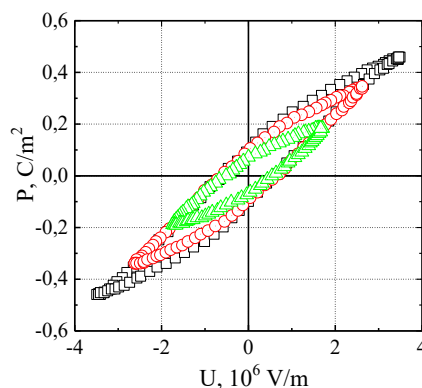


Рис.1 Петли диэлектрического гистерезиса керамики ТР состава  $0.5\text{BFO}-0.5\text{PFN}$  при комнатной температуре

Установлено, что остаточная поляризация ( $P_R$ ) равняется  $0.1 \text{ C/m}^2$ , а коэрцитивное поле  $E_C = 5 \cdot 10^5 \text{ V/m}$ .

На рис. 2 приведены результаты исследований в режиме охлаждения диэлектрических характеристик (зависимости  $\epsilon'/\epsilon_0(T, f)$  и  $\epsilon''/\epsilon_0(T, f)$ ) керамики 0.5BFO–0.5PFN.

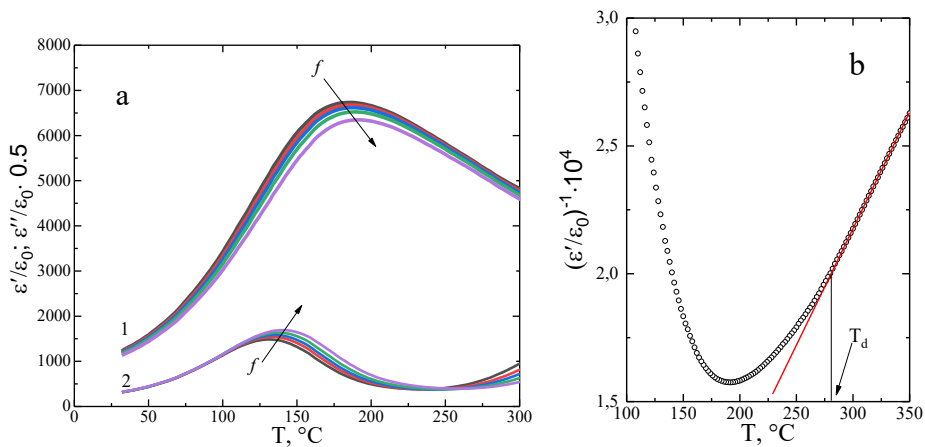


Рис.2 а) - зависимости  $\epsilon'/\epsilon_0(T)$  (1) и  $\epsilon''/\epsilon_0(T)$  (2) керамики 0.5BFO–0.5PFN в интервале температур 30–300 °C на частотах измерительного электрического поля 800 kHz, 1 MHz, 1.2 MHz, 1.5 MHz и 2 MHz (направление роста  $f$  указано стрелками).

б) - зависимость  $(\epsilon'/\epsilon_0)^{-1}(T)$  при  $f = 2 \text{ MHz}$ , прямая линия – иллюстрация выполнения закона Кюри – Вейсса

При комнатной температуре материал характеризовался достаточно высокими значениями  $\epsilon'/\epsilon_0 = 1100$ –1250 и низкими  $\epsilon''/\epsilon_0 = 155$ –160. В интервале  $T = 150$ –300 °C при понижении температуры наблюдается увеличение  $\epsilon'/\epsilon_0$  и формирование в окрестности ожидаемого сегнетоэлектрического параэлектрического фазового перехода [4] максимумов,  $T_{m1}$ , сдвигающихся в область более высоких температур по мере увеличения  $f$ . Дальнейшее понижение температуры приводит к монотонному снижению  $\epsilon'/\epsilon_0$  и уменьшению диэлектрической дисперсии. Данное поведение диэлектрических параметров свидетельствует о принадлежности исследуемого объекта к сегнетоэлектрикам-релаксорам. Релаксорные свойства в исследуемом объекте обусловлены как разупорядочением его структуры, так и спецификой дефектной подсистемы.

На рис. 3 приведены результаты исследования магнитодиэлектрического эффекта в керамике 0.5BFO–0.5PFN.

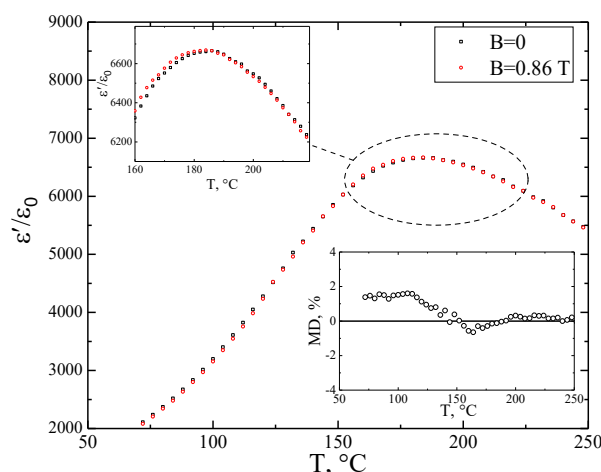


Рис.3 Температурные зависимости  $\epsilon'/\epsilon_0$  ( $f = 1.2 \text{ MHz}$ ) керамики 0.5BFO–0.5PFN при взаимно параллельной ориентации измерительного электрического и постоянного магнитного полей. На вставке показаны температурные изменения коэффициента MD

При температурах ниже 200 °C в интервале 150–200 °C в магнитном поле значения  $\epsilon'/\epsilon_0$  уменьшаются (отрицательный МДЭ,  $MD < 0$ ), а при  $T = 70$ –150 °C – увеличиваются (положительный МДЭ,  $MD > 0$ ).

Максимальная величина фиксируемого МДЭ составляет 1.64%. Факт проявления этого эффекта главным образом в смещении температуры максимума  $\varepsilon'/\varepsilon''(T)$  является подтверждением того, что объект является сегнетоэлектриком-релаксором.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в сфере научной деятельности проект № БА30110/20-3-07ИФ, Южный федеральный университет, 2020 г.).*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Разумовская О.Н. Реакции образования  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  и  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  [Текст] / О.Н. Разумовская, Т.Б. Кулешова, Л.М. Рудковская // Неорганические материалы. – 1983. – № 19(1). – С. 113–115.
2. Maitre, A. Experimental study of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pseudo-binary system [Текст] / A. Maitre, M. Francois, J.C. Gachon // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2004. – Vol. 25, № 1. – P. 59–67.
3. Valant, M. Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline  $\text{BiFeO}_3$  [Текст] / M. Valant, A.-K. Axelsson, N. Alford // Chem. Mater. – 2007. – Vol. 19. – P. 5431–5436.
4. Крайник Н.Н. О природе фазовых переходов в твердых растворах  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  [Текст] / Н.Н. Крайник, Н.П. Хучуа, А.А. Бережной, А.Г. Тутов // Физика твердого тела. – 1965. – № 7(1). – С. 132–142.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ САМАРИЕМ INVESTIGATION OF COMPLEX SAMARIUM DOPED CERIA SOLID SOLUTIONS

Загайнов И.В.

Zagaynov I.V.

*Россия, ИМЕТ РАН, igorscience@gmail.com*

Создание новых multifunctional материалов на основе твердых растворов диоксида церия, перспективных в качестве катализаторов, носителей катализаторов и электролитов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (СТ-ТОТЭ) является актуальной задачей. Поскольку применяемые на данный момент каталические системы и СТ-ТОТЭ по тем или иным причинам недостаточно производительны, энергозатратны или экономически нерентабельны, необходим поиск новых альтернативных материалов для решения вышеупомянутых задач. Преимущество таких материалов связано с тем, что  $\text{CeO}_2$  обладает большим запасом кислородной емкости (OSC) и высокой подвижностью кислорода, что может обеспечить его высокую каталитическую активность и электропроводность (а, как правило, эти данные для  $\text{CeO}_2$  коррелируют между собой для объяснений зависимостей).

Серия твердых растворов получена методом соосаждения с одновременной ультразвуковой обработкой из кислых водных растворов солей с последующим прокаливанием при температуре 500°C. Допирование проводили висмутом, гадолинием, марганцом/цирконием/медью/никелем/кобальтом. Проведена характеристика синтезированных образцов методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота и др. Показано, что все полученные порошки твердых растворов кристаллизуются в кубическую структуру типа флюорита, при этом средний размер частиц составлял 10 нм.

Данные системы  $(\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Sm}(\text{Nd})_x\text{Ce}_{0.9-x}\text{O}_2)$  были испытаны в качестве катализаторов в реакции окисления CO в модельной газовой смеси проточным методом, а также в качестве электролита для СТ-ТОТЭ. Наиболее высокая каталитическая активность проявлялась у  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Nd}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$ , а электропроводность - для

системы  $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Sm}_{0.05}\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$ , поэтому данные образцы могут быть использованы в качестве катализатора и носителя катализатора для последующего нанесения активной фазы, а также возможного электролита СТ-ТОТЭ [1-3].

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Zagaynov I.V., Shelepin I.V., Fedorov S.V., Klimashin A.A., Kulbakin I.V. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2020, v. 848, № 012098.
2. Zagaynov I.V. // Inorganic Materials: Applied Research, 2019, v. 10, p. 42-48.
3. Zagaynov I.V., Fedorov S.V., Kulbakin I.V., Klimashin A.A. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2019, v. 525, No 012093.

#### УСЛОВИЯ АЗОТИРОВАНИЯ СМЕШАННЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ ИЗ АЛКОКСИДОВ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ NITROGENING CONDITIONS FOR MIXED XEROGELS FROM SILICON AND ALUMINUM ALCOXIDES

Ивичева С.Н.<sup>1</sup>, Климашин А.А.<sup>1</sup>, Овсянников Н.А.<sup>1</sup>, Лысенков А.С.<sup>1</sup>, Каргин Ю.Ф.<sup>1</sup>

Ivicheva S.N., Klimashin A.A., Ovsyannikov N.A., Lysenkov A.S., Kargin Yu.F

<sup>1</sup> Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), [ivicheva@mail.ru](mailto:ivicheva@mail.ru)

В системе Si-Al-O-N изучены особенности синтеза сиалонов, полученных обжигом при 1600-1750°C в атмосфере азота высокодисперсных смешанных ксерогелей из алкоксидов кремния и алюминия. Следует отметить, что молекула азота крайне прочна и диссоциация молекул азота для реакций азотирования оксидов даже при температурах эксперимента 1600-1750°C без специальных активирующих процесс добавок теоретически невозможна. Азот при высоких температурах реагирует только с металлами и металлоидами, а нитриды образуются из азота и окислов металлов только в присутствии угля (реакция Серпека).

Полученные с применением алкоксотехнологий оксиды металлов отличаются по характеристикам от традиционных кристаллических разновидностей и аморфных гидроксидов, а варьированием условий гидролиза можно влиять на фазовый состав, распределение вещества, введение спекающих и легирующих добавок в объеме и дисперсность реакционных смесей [1-3].

Золь-гель процесс с участием двух алкоксидов тетраэтоксисилана  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (ТЭОС) и втор-бутоксид алюминия  $\text{Al}(\text{OR})_3$ , где OR – алкокс-группа, может рассматриваться как двухстадийная неорганическая полимеризация. Процесс инициируется гидролизом алкокс-групп, что приводит к образованию смеси спиртов ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , ROH и др.) и гидроксильных металлических центров. Затем происходит трехмерное распространение этого процесса и образование оксополимеров кремния и алюминия.  $\text{Si}(\text{OR})_4$  и  $\text{Al}(\text{OR})_3$  обладают хорошей реакционной способностью в процессах гидролиза. Поликонденсацию промежуточных продуктов можно контролировать подбором pH среды, концентрацией золя, растворителя и температурой.

Скорость полимеризации ксерогелей контролировали кислотными катализаторами, в результате чего можно получать как высокодисперсные порошки гидратированных смешанных оксидов, так и прозрачные монолитные ксерогели (полимерные стекла). На рис. 1. показана фотография монолитного образца ксерогеля (полимерного стекла) состава  $3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  для последующего азотирования. В процессе старения смешанных гелей продукты гидролиза, которые в большей части представлены спиртами, адсорбируются и хемосорбируются на поверхности порошков или в объеме полимерных ксерогелей.

Известно [4, 5], что пиролитическое разложение спиртов в атмосфере азота в присутствии глинозема предполагает образование CO, H<sub>2</sub> и предельных и непредельных углеводородов, которые могут стимулировать фазовые превращения смешанных оксидов в атмосфере азота.

Условия образования сиалонов из смешанных ксерогелей определяли по данным термогравиметрического (ДСК-ТГ) анализа в атмосфере азота и РФА. Для смешанных ксерогелей при термогравиметрии, совмещенной с масс-спектральным анализом в атмосфере азота, наблюдался высокий ионный ток водорода ( $M.m = 2$ ), а так же высокий ионный ток радикалов с  $M.m = 28$ , а при температуре порядка 500 градусов фиксировались радикалы, которые можно было отнести к разным летучим компонентам. Например, радикал с  $M.m = 44$  может быть отнесен не только к C<sub>3</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>, CO<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, но и к SiO<sup>+</sup>. Однозначно выделить составляющую радикала CO<sup>+</sup>, который так же имеет молекулярную массу 28, в атмосфере азота проблематично. Для идентификации превращений адсорбированных и хемisorбированных продуктов гидролиза на смешанном геле из вторбутоксид алюминия и тетраэтоксисилана на поверхности ксерогеля была применена газовая хроматография – метод разделения летучих компонентов, при котором подвижной фазой служит инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу с большой поверхностью. В качестве подвижной фазы был использован азот. Неподвижной фазой, твердым носителем выступал сам смешанный гель.



Рис.1 Фотография монолитного образца ксерогеля (полимерного стекла) состава  $3SiO_2 \cdot 1,5Al_2O_3 \cdot nH_2O$ .

Идентификацию газов, выделившихся из смешанного геля  $3SiO_2 \cdot 1,5Al_2O_3 \cdot nH_2O$  осуществляли по изменению сигнала во времени. В качестве сравнительного градуировочного эталона использовались не индивидуальные газы, а сертифицированная газовая смесь, состоящая из 2,5% кислорода (O<sub>2</sub>), 5% метана (CH<sub>4</sub>) и 92,5% азота (N<sub>2</sub>) в которую были добавлены водород (H<sub>2</sub>) и монооксид углерода (CO) в количествах 5-10%. Такая эталонная смесь использовалась в связи с тем, что в газовых смесях, отдельные газы могут показывать другие области проявления сигнала. Качественное определение и пересчет с учетом градуировки позволил оценить температурные интервалы образования и выделения различных газов, которые образовались в результате пиролиза в атмосфере азота. По данным газовой хроматографии в диапазоне Tк-900°C было установлено, уже при 200°C наблюдается выделение CO и метана, максимальное в процентном соотношении образование угарного газа было зафиксировано при 350°C, ближе к 400°C был зафиксирован водород, максимальное количество которого отмечено в диапазоне 550-800°C. Из чего можно сделать вывод, что пиролиз органических продуктов гидролиза алкоксидов металлов в атмосфере азота, обеспечивают образование восстановительной среды и активации поверхности аморфных гидратированных оксидов кремния и алюминия и (или) молекул азота, способствуя процессам азотирования и формированию целевого продукта (сиалона).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00455а.*

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Ивичева С.Н., Овсянников Н.А., Лысенков А.С., Климашин А.А., Каргин Ю.Ф. СИНТЕЗ ОКСОНИТРИДОАЛЮМОСИЛИКАТОВ (SiAlON) ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ//Журнал неорганической химии. 2020. Т.65. №12. С. 1614–1625. DOI:10.31857/S0044457X20120053
2. S. N. Ivicheva, A. S. Lysenkov, N. A. Ovsyannikov, D. D. Titov and Yu. F. Kargin. Features of the phase composition and morphology of the particles of sialon synthesized from silicon and aluminum nitrides// IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Volume 347. 012046. doi:10.1088/1757-899X/347/1/012046.
3. Ivicheva, S.N., Lysenkov, A.S., Ovsyannikov, N.A., Kargin, Y.F. Zol-gel synthesis of SiAlON materials dopped by rare-earth elements. 2019. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. 525(1), 012084. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012084
4. Ipatiew, W. Zur Frage Über die Zersetzung des Äthylalkohols in Gegenwart verschiedener Katalysatoren.// J. Prakt. Chem.1903,67, 420-422.
5. Ипатьев, В.Н. Глинозем как катализатор в органической химии, Л., 1927 (совм. с Н. А. Орловым и А. Д. Петровым). Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях, 1900-1933, М.-Л., 1936.

**ВЫДЕЛЕНИЕ LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub> В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ Li<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>  
FORMATION OF LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub> NANOCRYSTALS IN GLASSES OF Li<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> SYSTEM**

Игнатьева Е.С., Тюрин И.Д., Маурис А.А., Козлова Е.О., Голубев Н.В., Сигаев В.Н.

Ignat'eva E.S., Tyurin I.D., Maurus A.A., Kozlova E.O., Golubev N.V., Sigaev V.N.

*Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, elenaignateva@muctr.ru*

Структурные преобразования в процессе фазового разделения стекла позволяют придавать ему различные свойства. В частности, при вхождении красящей примеси в структуру кристаллической фазы возможно инициировать и/или улучшить спектрально-люминесцентные характеристики стеклокерамики. Изменяя объёмную долю кристаллов в стекле, их размеры и состав удастся управлять оптическими свойствами материала, что важно при разработках люминесцентных и лазерных сред [1]. Известна допированная Ni<sup>2+</sup> прозрачная стеклокерамика на основе высокогаллатных фаз, широкополосная ИК люминесценция которой делает этот материал перспективным для создания на его основе волоконных оптических усилителей и перестраиваемых лазеров [2, 3]. Среди галлатных фаз особый интерес представляет фаза LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub> благодаря высокому квантовому выходу люминесценции в ней ионов Ni<sup>2+</sup> [4]. Ранее нами была изучена последовательность выделения кристаллических фаз в стеклах системы Li<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> и показано, что кристаллы LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub> формируются за счет диффузии ионов Li<sup>+</sup> в ранее выделившиеся нанокристаллы γ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5]. Однако выделение LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub> в этих стеклах было зафиксировано лишь на поздних стадиях фазового разделения, когда стеклокерамика теряла прозрачность [5]. Применение длительной предкристаллизационной термообработки, в ходе которой, как ожидается, химическая дифференциация также будет происходить, но при более низких температурах, позволит сохранить высокое светопропускание материала.

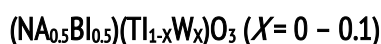
В настоящей работе исследована возможность выделения фазы LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub> в прозрачной стеклокерамике в системе Me<sub>2</sub>O-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-XO<sub>2</sub> (Me = Li, Na; X = Si, Ge). Установлено, что выделение нанокристаллов этой фазы в малощелочных галлиевосиликогерманатных стеклах происходит при использовании двухступенчатого режима термообработки, первая ступень которого за счет большой длительности (45 ч) обеспечивает диффузию ионов Li<sup>+</sup> в обогащенные Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанонеоднородности, содержащиеся в исходном стекле. Последующая кристаллизация

предварительно обработанного таким образом стекла приводит к выделению преимущественно нанокристаллов  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ , о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа.

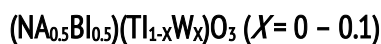
#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals / X.F. Liu, J.J. Zhou, S.F. Zhou et al. // *Progress in Materials Science*. – 2018. – Vol. 97. – P. 38-96.
2. Basore E.T., Liu X., Qiu J. Broadband near-IR photoluminescence in  $\text{Ni}^{2+}$  doped gallium silicate glass-ceramics // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2019. – Issue 19.
3. Pre-crystallization heat treatment and infrared luminescence enhancement in  $\text{Ni}^{2+}$ -doped transparent glass-ceramics / N.V. Golubev, E.S. Ignat'eva, V.M. Mashinsky et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2019. – Vol. 515. – P. 42-49.
4. The optical spectroscopy of  $\text{LiGa}_5\text{O}_8: \text{Ni}^{2+}$  / J.F. Donegan, F.J. Bergin, T.J. Glynn et. al. // *Journal of luminescence*. – 1986. – T. 35. – №. 1. – С. 57-63.
5. Diffusion-driven and size-dependent phase changes of gallium oxide nanocrystals in a glassy host / N.V. Golubev, E.S. Ignat'eva, V.N. Sigaev et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17, No. 7. – P. 5141–5150.

#### ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА НАТРИЯ-ВИСМУТА



#### DIELECTRIC PROPERTIES OF MODIFIED CERAMICS BASED ON SODIUM-BISMUTH TITANATE



Калева Г.М.<sup>1</sup>, Политова Е.Д.<sup>1</sup>, Белькова Д.А.<sup>2</sup>, Мосунов А.В.<sup>2</sup>, Стефанович С.Ю.<sup>2</sup>

Kaleva G.M.<sup>1</sup>, Politova E.D.<sup>1</sup>, Belkova D.A.<sup>2</sup>, Mosunov A.V.<sup>2</sup>, Stefanovich S.Yu.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Россия, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова, [kaleva@nifhi.ru](mailto:kaleva@nifhi.ru)

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Изучено влияние катионного замещения в подрешетке А титаната натрия-висмута на параметры кристаллической структуры и диэлектрические свойства керамик  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_3$  с  $x = 0 - 0.1$ . Установлено влияние замещений на диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамик.

Среди наиболее перспективных интенсивно исследуемых в последнее десятилетие бесвинцовых материалов - оксиды со структурой перовскита на основе ромбоэдрического сегнетоэлектрика-релаксора титаната натрия-висмута  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  (NBT) [1 - 5]. Составы на основе NBT характеризуется большой остаточной поляризацией  $P_r = 38$  мкКл/см<sup>2</sup> и довольно высокой температурой Кюри  $T_c = 320^\circ\text{C}$ , что определяет перспективы создания новых пьезокерамических материалов на их основе.

Особенностью NBT является наличие полярных кластеров, определяющих высокую подвижность границ между доменными стенками, что способствует поляризации керамик. Однако, плохо контролируемые потери высоколетучих оксидов натрия и висмута при спекании определяют плохую воспроизводимость результатов. Соответственно, функциональные свойства NBT составов зависят от стехиометрии, определяемой условиями получения [6 - 9]. Отметим, что при дефиците катионов А и при введении акцепторных добавок в позиции В для сохранения нейтральности заряда решетки образуются вакансии кислорода, способствующие значительному повышению ионной составляющей проводимости, и соответственно – созданию ионопроводящих керамик [10 - 14]. Ранее в образцах, модифицированных катионами магния, нами выявлены эффекты диэлектрической релаксации при высоких температурах (> 700 K), подтверждающие присутствие вакансий в подрешетке кислорода [15].



Выявлено также, что при введении акцепторных добавок в позиции В ( $Mg^{2+}$ ) наблюдается понижение значений диэлектрической проницаемости при комнатной температуре  $\epsilon_{rt}$ , тогда как введение донорных добавок в позиции В ( $Nb^{5+}$ ) сопровождается повышением значений  $\epsilon_{rt}$  [16].

В данной работе изучены особенности фазообразования, параметры структуры, микроструктура, диэлектрические и сегнетоэлектрические (СЭ) свойства керамик с донорными замещениями в системе  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}W_x)O_3$  с  $x = 0 - 0.1$ .

Керамические образцы  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}W_x)O_3$  с  $x = 0 - 0.15$  получали методом твердофазного синтеза двукратным обжигом при температурах  $T_1=1070$  К (6 ч) и  $T_2=1470$  (10 мин.) – 1170 К (4 ч). В качестве исходных реагентов использовали карбонат  $Na_2CO_3$  (“ч.д.а.”), оксиды  $Bi_2O_3$ ,  $W_2O_3$  и  $TiO_2$  (“ос.ч.”).

Фазовый состав и параметры кристаллической структуры определяли при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ДРОН-3М,  $Cu_{K\alpha}$ -излучение). Диэлектрические свойства керамик изучали методом диэлектрической спектроскопии (измеритель Agilent 4284 A, 1 В) в интервале температур 300 – 1000 К и частот 100 Гц – 1 МГц. Величину спонтанной поляризации  $P_s$  образцов оценивали по величине сигнала генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения (Nd:YAG лазер,  $\lambda=1.064$  мкм)  $\varphi=I_{2\omega}/I_{\omega}(SiO_2)$ , пропорционального величине  $P_s$ :  $\varphi \sim P_s^2$ .

Согласно данным РФА, однофазные образцы  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}W_x)O_3$  со структурой перовскита получены при  $x < 0.08$  (Рис. 1). При дальнейшем повышении значений  $x$  на дифрактограммах регистрируются дополнительные пики, положение которых позволяет предположить формирование примесной фазы  $(Na_{0.5}Bi_{4.5})Ti_4O_{15}$ . При указанных значениях  $x$  параметры псевдокубической решетки основной фазы практически не меняются, что согласуется с близкими значениями ионных радиусов катионов  $Ti^{4+}$  и  $W^{6+}$  (0.605 и 0.60, соответственно).

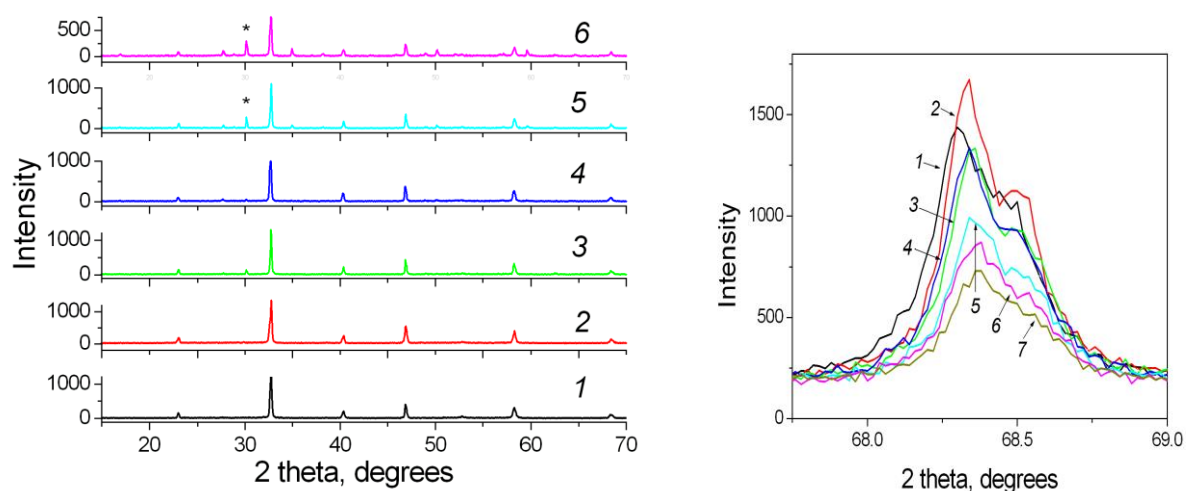


Рис. 1 Дифрактограммы (а) и участки дифрактограмм (б) образцов керамик

$(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}W_x)O_3$  с  $x=0.0$  (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.06 (4), 0.08 (5), 0.10 (6), 0.15 (7)

В результате измерений диэлектрических характеристик выявлены типичные для NBT составов СЭ фазовые переходы - аномалии диэлектрической проницаемости вблизи  $\sim 450$  К и пики при  $T_m \sim 600$  К (Рис. 2). Фазовые переходы при 390–420 К демонстрируют выраженное релаксорное поведение, характерное для составов NBT, обусловленное присутствием полярных СЭ областей в неполярной матрице [17, 18]. При высоких температурах вблизи 750 – 800 К в образцах, выявлены также аномалии диэлектрической проницаемости, подтверждающие присутствие примесных фаз в образцах (Рис. 2).

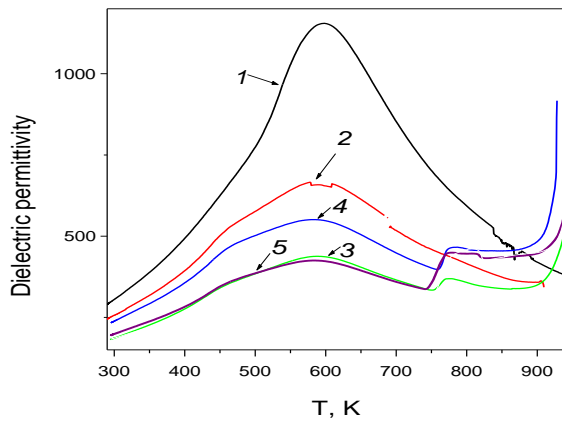
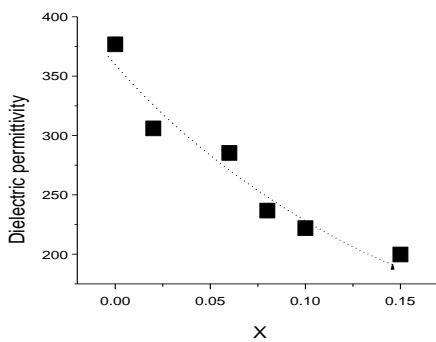
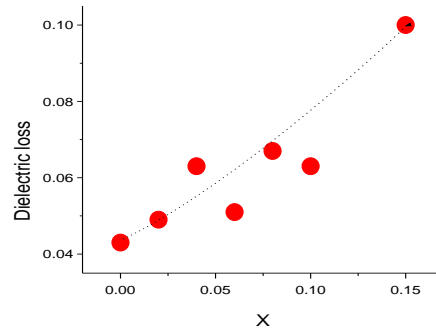


Рис. 2 Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$ , образцов керамик  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}(\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_3$  с  $x=0.0$  (1), 0.01 (2), 0.03 (3), 0.04 (4), 0.06 (5). Кривые измерены на частоте  $f=1$  МГц.

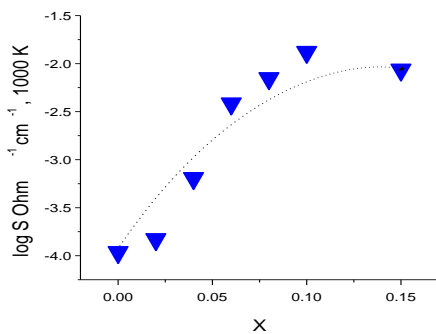
На рис. 3 показаны концентрационные зависимости диэлектрических параметров для изученных систем, измеренные при комнатной температуре. Повышение концентрации катионов вольфрама приводит к понижению значений диэлектрической проницаемости при повышении значений диэлектрических потерь. При увеличении значения  $x$  в образцах  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_3$  наблюдается понижение величины спонтанной поляризации согласно результатам измерений методом ГВГ (рис. 3г), указывающее на ухудшение СЭ свойств и изученных керамик вследствие возможного уменьшения размеров полярных областей.



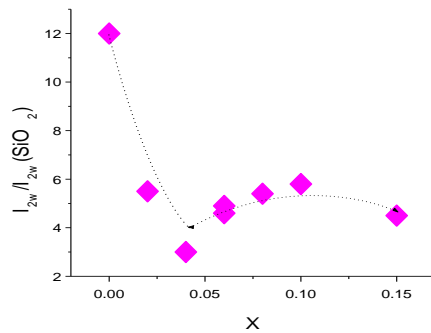
а)



б)



в)



г)

Рис. 3 Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости (а), тангенса угла диэлектрических потерь (б), электропроводности при комнатной температуре (в) и интенсивности сигнала ГВГ  $I_{2w}/I_{2w}(\text{SiO}_2)$  (г) образцов  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}(\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_3$  с  $x=0.0 - 0.15$

Таким образом, изменение диэлектрических свойств изученных керамик  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}(\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_3$  подтверждает влияние стехиометрии катионных подрешеток на их функциональные свойства.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект 17-03-00542) и Минобрнауки РФ (госзадание по теме № 45.22 (AAAA-A18-118012390045-2)).*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Takenaka T., Nagata H., and Hiruma Y. Current developments and prospective of lead-free piezoelectric ceramics. // Jpn. J. Appl. Phys., 2008. V. 47, pp. 3787-3801.
2. Rödel J., Webber K.G., Dittmer R., Wook Jo, Kimura M., Damjanovic D., Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application, J. Euro. Ceram. Soc. // 2015. V. 35 pp. 1659-1681.
3. Gupta V., Sharma M., and Thakur N. Optimization criteria for optimal placement of piezoelectric sensors and actuators on a smart structure: A Technical Review. // J. Intel. Mat. Sys. Str. 2010. V. 21, pp. 1227-1243.
4. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И., Крайник Н.Н. Новые сегнетоэлектрики сложного состава. // Физика Твёрдого Тела. 1961. Т. 2, сс. 2651-2654.
5. Vakhrushev S.B., Isupov V.A., Kvyatkovsky B.E., Okuneva N.M., Pronin I.P., Smolensky G.A., and Syrnikov P.P. Phase Transitions and Soft Modes in Sodium Bismuth Titanate. // Ferroelectrics. 1985. V. 63, pp. 153-160.
6. Li Ming, Zhang H., Cook S.N., Li Linhao, Kilner J.A., Reaney J.M., and Sinclair D.C. The dramatic influence of A-site non-stoichiometry on the electrical conductivity and conduction mechanisms in the perovskite oxide  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . // Chem. Mater. 2015. V. 27, pp. 629-634.
7. Политова Е.Д., Стребков Д.А., Мосунов А.В., Голубко Н.В., Калева Г.М., Садовская Н.В., Стефанович С.Ю. Сегнетоэлектрические фазовые переходы в нестехиометричных керамиках титаната натрия-висмута. // Изв. РАН, сер. физич. 2018, Т. 82, сс.312-315.
8. Политова Е.Д., Мосунов А.В., Стребков В.А., Голубко Н.В., Калева Г.М., Логинов Б.А., Логинов А.Б., Стефанович С.Ю. Особенности фазообразования и фазовые переходы в нестехиометричных керамиках титаната натрия-висмута. // Неорганич. Матер. 2018, Т. 54, с. 784-788.
9. Li M., Pietrowski M.J., De Souza R.A., Zhang Y., Reaney I.M., Cook S.N., Kilner J.A., Sinclair D.C., A family of oxide ion conductors based on the ferroelectric perovskite  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  // Nat. Mater. 2014. V.13 pp. 31–35.
10. He X. and Mo Y., Accelerated materials design of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  oxygen ionic conductors based on first principles calculations. // Phys.Chem.Chem.Phys. 2015. V. 17 18035.
11. Yang F.,Wu P., Sinclair D.C., Enhanced bulk conductivity of A-site divalent acceptor-doped non-stoichiometric sodium bismuth titanate. // Solid State Ionics. 2017. V. 299 pp. 38–45.
12. Политова Е.Д., Калева Г.М., Голубко Н.В., Мосунов А.В., Садовская Н.В., Белькова Д.А., Стефанович С.Ю. Особенности структуры и свойств высокотемпературных оксидных материалов на основе титаната натрия-висмута. // Кристаллография, 2018, Т. 63, сс. 288-292.
13. Политова Е.Д., Калева Г.М., Голубко Н.В., Мосунов А.В., Садовская Н.В., Белькова Д.А., Стефанович С., Киселев Д.А., Кислюк А.М. Физико-химические основы создания новых бессвинцовых материалов на основе титанатов со структурой перовскита. // Журнал Физич. химии 2018, Т.92, сс. 947-952.
14. E.D. Politova, D.A. Strebkov, D.A. Belkova, G.M. Kaleva, N.V. Golubko, A.V. Mosunov, N.V. Sadovskaya and P.K. Panda. Relaxation Effects in Nonstoichiometric NBT-Based Ceramics. // Defect and Diffusion Forum. 2019. Vol. 391, pp 95-100;
15. Калева Г.М., Политова Е.Д., Стребков Д.А., Белькова Д.А., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю., Логинов Б.А., Кашапов Д.Р., Ефремова А.А., Панда П.К. Сегнетоэлектрические фазовые переходы в модифицированных керамиках на основе титаната натрия-висмута  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$ . 5-й междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективный технологии". Москва. 30 октября – 1 ноября 2019 г // Сборник материалов. ТОМ II - М: НПП "ИСИС", 2019 г, 682 с. сс. 159 -163.

16. Kleemann W. Random-field induced antiferromagnetic, ferroelectric and structural domain states. // Int. J. Mod. Phys. B. 1993. V. 7, pp. 2469-2507.
17. Shvartsman V.V., and Lupascu D.C. Lead-Free Relaxor Ferroelectrics // J. Amer. Ceram. Soc. 2012. V. 95, pp. 1-26.

**УФ-ЗАЩИТНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ,  
МОДИФИЦИРОВАННОЙ НАНОДИСПЕРСНЫМ ДИОКСИДОМ ЦЕРИЯ  
UV-PROTECTING CERIUM DIOXIDE/CELLULOSE NANOCOMPOSITES**

Каменева С.В.<sup>1</sup>, Попков М.А.<sup>1,2</sup>, Лугинина А.А.<sup>3</sup>, Япрынцева А.Д.<sup>1</sup>, Щербаков А.Б.<sup>4</sup>, Баранчиков А.Е.<sup>1</sup>, Иванов В.К.<sup>1</sup>  
Kameneva S.V., Popkov M.A., Luginina A.A., Yapryntsev A.D., Shcherbakov A.B., Baranchikov A.E., Ivanov V.K.

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия.

*kamenevasvetlanav@gmail.com*

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>4</sup>Институт микробиологии и вирусологии им. Д.К. Заболотного Национальной академии наук, Киев, Украина

Уникальные физико-химические свойства нанокристаллического диоксида церия, в том числе низкая токсичность, выраженные антиоксидантные свойства и высокий коэффициент поглощения УФ излучения, позволяют использовать данный материал для создания новых солнцезащитных композиций [1]. Функциональные характеристики золь и порошков на основе нанокристаллического диоксида церия широко изучаются. С точки зрения практического применения перспективными представляются объемные материалы и композиты, в которых  $\text{CeO}_2$  иммобилизован в полимерной матрице. Нанокристаллическая целлюлоза – нетоксичный и биоразлагаемый полимер, прочность и гибкость материалов на ее основе делает ее удобной матрицей для создания функциональных композитов [2].

В данной работе пленки на основе нанокристаллической целлюлозы были модифицированы наночастицами  $\text{CeO}_2$  и  $\text{WO}_3$ . УФ-облучение фотохромных наночастиц  $\text{WO}_3$  вызывает протекание окислительно-восстановительных реакций с участием атомов вольфрама [3], что делает  $\text{WO}_3$  удобным модельным объектом для анализа УФ-защитных свойств  $\text{CeO}_2$ . Пленки  $\text{CeO}_2$ /целлюлоза (от 1/10 до 1/100 мольн.),  $\text{WO}_3$ /целлюлоза (1/10 мольн.) и  $\text{WO}_3/\text{CeO}_2$ /целлюлоза (от 1/1/10 до 10/1/100 мольн.) продемонстрировали высокое поглощение в УФ области спектра. УФ-защитное действие нанокристаллического  $\text{CeO}_2$ , выявлено путем анализа кинетики окрашивания фотохромных композитных пленок, содержащих оксид вольфрама. Было показано, что  $\text{CeO}_2$  оказывает УФ-защитный эффект как непосредственно в составе композита  $\text{WO}_3/\text{CeO}_2$ /целлюлоза, так и в составе покрытия  $\text{CeO}_2$ /целлюлоза на поверхности пленок  $\text{WO}_3$ /целлюлоза. Основным механизмом защитного действия диоксида церия является поглощение УФ излучения, антиоксидантные свойства  $\text{CeO}_2$  в данной системе не проявляются.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ 18-73-10150.*

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Щербаков А.Б., Иванова О.С., Спивак Н.Я., Козик В.В., Иванов В.К. Синтез и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия. Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2016, 476 с.



$$\tilde{\Phi}(\tilde{E}_{st}) = \frac{1}{4}\tilde{E}_{st}^4 - \frac{1}{2}a_{\tau}\tilde{E}_{st}^2 + b_T\tilde{E}_{st}.$$

2. Уравнение многообразия катастрофы "сборка" для тепловой формы пробоя:

$$\tilde{E}_{st}^3 - a_{\tau}\tilde{E}_{st} + b_T = 0.$$

3. Электрическая прочность и температура в точках, лежащих на бифуркационной кривой:

$$\tilde{E}_{B}^{\mp} = \mp(\tilde{\tau}_B/3)^{1/2}; \quad \tilde{T}_B^{\mp} = \mp 2(\tilde{\tau}_B/3)^{3/2}.$$

Таблица 1. Параметры математической модели электрической прочности полиизобутилена

Параметр модели	Представление параметра (размерность)	Характерная точка многообразия		
		$D$	$B-$	$B+$
Электрическая прочность	Математическое (безразмерный)	0	-0,291	+0,291
	физическое (МВ/м)	366,9	260,2	473,7
Температура	математическое (безразмерный)	0	-0,049	+0,049
	Физическое (К)	227,3	216,1	238,5

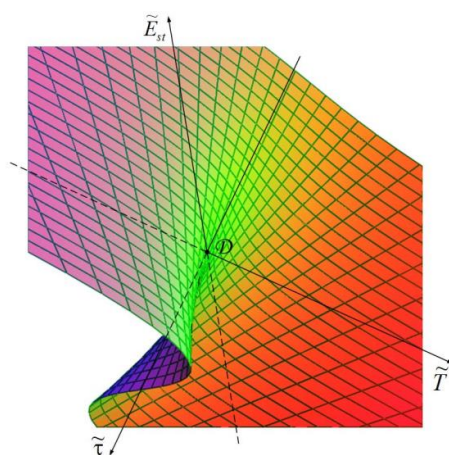


Рис. 2 Поверхность критических значений энергетической функции полиизобутилена

Результаты исследования: разработана математическая модель электрической прочности полимеров; дана количественная оценка параметров модели для образцов полиизобутилена, находившихся под действием импульсного напряжения.

Выводы: полученные результаты могут быть использованы для вскрытия механизмов электротеплового пробоя и обоснования экспериментальных закономерностей пробойных явлений, имеющих место при эксплуатации и технических испытаниях полимерных изоляционных материалов.

**СТАБИЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОБНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА**

**STABLE STRUCTURES BASED ON HYDROPHOBIC MODIFIED INORGANIC HALLOYSITE NANOTUBES**

Коннова С.А., Нигаматзянова Л.Р., Фахруллин Р.Ф.

Konnova S.A., Nigamatzyanova L.R., Fakhruллин R.F.

Россия, ФГАОУ ВО "Казанский (Приволжский) федеральный университет", *svetaka14@gmail.com*

Создание новых нанокомпозитов с использованием неорганических и полимерных материалов, вызывает повышенный научный интерес, что обусловлено широкими практическими возможностями применения данных материалов. Функционализация наноматериалов полимерами приводит к созданию материалов с новыми характеристиками и свойствами. Свойства и структура, анизотропия поверхностей, длина 500-1000 нм, диаметр 50-70 нм и полость до 20 нм, природного материала, нанотрубок галлуазита, позволяет проводить загрузку различных функциональных соединений и модификацию внешней поверхности полимерами. Кроме того, показана биосовместимость нанотрубок галлуазита с клетками млекопитающих, простейших и микроорганизмов (1; 2; 3). Поэтому, с данными неорганическими керамическими материалами связывают возможность создания ряда новых перспективных материалов для современной биологии и медицины. Нанотрубки галлуазита могут формировать самоорганизующиеся слои как на планарных (4), так и на объемных поверхностях (5).

В работе была разработана методика формирования стабильных структур путем стабилизации капель водных суспензий бактериальных культур гидрофобно-модифицированными нанотрубками галлуазита. Гидрофобный галлуазит получали функционализацией внешней поверхности нанотрубок октадецилтриметоксисиланом (ОДТМС). На рисунке 1 показано схема формирования стабилизированных нанотрубками галлуазита структур. Такие структуры были получены путем раскатывания капли водной суспензии по поверхности порошка гидрофобно-модифицированного галлуазита. Модифицированные нанотрубки формировали твердую оболочку на поверхности капель водной суспензии.

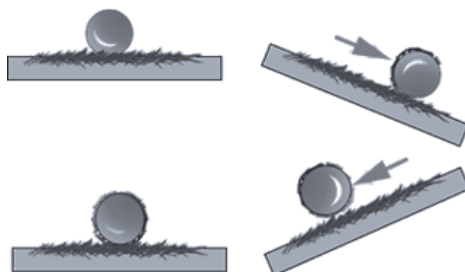


Рис.1 Схематическое изображение процесса получения структур, стабилизированных гидрофобно-модифицированным галлуазитом (6).

Размер получаемых структур зависел от объема используемой водной суспензии. Данная инкапсуляция была успешно применена для различных культур микроорганизмов: *S. cerevisiae*, *E. coli*, *A. borkumensis* и *B. subtilis*. Для повышения стабильности на внутренней поверхности структуры, образованной гидрофобным галлуазитом, была сформирована полимерная пленка из одного из полимеров, карбоксиметилцеллюлозы (СМС), поливинилпирролидона (PVP), полидиаллилдиметиламмоний хлорида (PDADMAC). Такие структуры продемонстрировали высокую стабильность, чем структуры без использования полимеров. После инкубирования с СМС и PEI инкапсулированные бактериальные клетки сохранили жизнеспособность. PDADMAC (отрицательный контроль) продемонстрировал цитотоксическую активность к бактериальным клеткам *B. subtilis*, в присутствии данного полимера клетки не росли (рисунок 2).

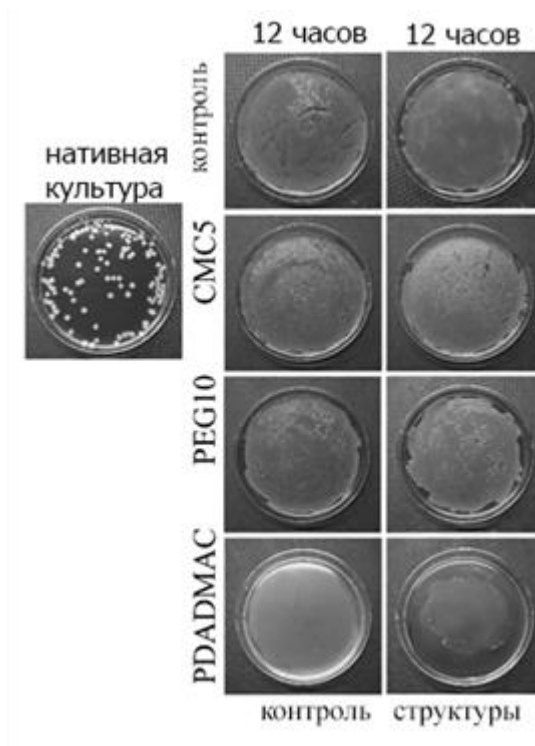


Рис. 2 Формирование колоний *Bacillus subtilis* на твердой среде после 12 часового инкубирования в структурах, стабилизированных гидрофобным галлузитом, с внутренней оболочкой из полимеров (CMC, PEG и PDADMAC). Диаметр чашки Петри – 9 см.

Рост бактерий *A. borkumensis*, инкапсулированных в структуры с полимерной оболочкой, после инкубирования на воздухе аналогичен росту культуры, инкубированной в жидкой среде, что подтверждает, что оболочка из галлузита нетоксична и биосовместима и не ингибирует рост клеток внутри структур.

Неорганические материалы используются в качестве внешней защитной оболочки для живых клеток. Инкапсуляция клеток в неорганические материалы обеспечивает внешнюю защиту клеток от окружающей среды. Структуры, полученных с использованием гидрофобно-модифицированного галлузита, перспективны для решения биотехнологических и экологических задач, таких как хранение бактериальных культур и биоремедиация нефтяных загрязнений.

Работа поддержана грантом РФФИ 18-34-20126 мол\_а\_вед.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Lvov Y., Wang W., Zhang L., Fakhruллин R., Halloysite clay nanotubes for loading and sustained release of functional compounds // *Adv. Mater.*, 2016, V. 28, P. 1227-1250.
2. Massaro M., Colletti C.G., Noto R., Riela S., Poma P., Guernelli S., Parisi F., Milioto S., Lazzara G., Pharmaceutical properties of supramolecular assembly of co-loaded cardanol/triazole-halloysite systems // *International Journal of Pharmaceutics*, 2015, V. 47, P. 476-485.
3. Kryuchkova M., Danilushkina A., Lvov Y., Fakhruллин R., Evaluation of toxicity of nanoclays and graphene oxide in vivo: a *Paramecium caudatum* study // *Environ. Sci.: Nano*, 2016, V. 3, P. 442-452.
4. Velev O.D., Prevo B.G., Bhatt K.H., On-chip manipulation of free droplets // *Nature*, 2003, V. 426, P. 515-516.
5. Fakhruллин R.F., Lvov Y.M., "Face-lifting" and "make-up" for microorganisms: layer-by-layer polyelectrolyte nanocoating // *ACS Nano*, 2012, V. 6, P. 4557-4564.
6. Panchal A., Rahman N., Konnova S., Fakhruллин R., Zhang D., Blake D., John V., Ivanov E., Lvov Y., Clay nanotube liquid marbles enhanced with inner biofilm formation for the encapsulation and storage of bacteria at room temperature // *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, V. 3, P. 1263-1271.



**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СДВИГОВОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ  
НА СТРУКТУРУ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Тi-B  
STUDYING THE INFLUENCE OF COMBUSTION PROCESSES AND HIGH-TEMPERATURE SHEAR DEFORMATION ON  
THE STRUCTURE OF LAYERED COMPOSITE MATERIALS BASED ON Tl-B**

Константинов А.С., Бажин П.М., Чижиков А.П., Прокопец А.Д.  
Konstantinov A.S., Bazhin P.M., Chizhikov A.P., Prokopets A.D.

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

В различных областях промышленности благодаря своим выдающимся свойствам, значительно превосходящим традиционные металлы, сплавы и керамики, находят все более широкое применение слоистые композиционные материалы (СКМ) [1,2]. Этому способствует высокая твердость, механическая прочность, химическая инертность и термическая стабильность [3]. Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), и разработанная на его базе технология СВС-сжатия сочетает в себе процесс горения с совместным воздействием высокотемпературного деформирования, и обеспечивает возможность получения изделий с остаточной пористостью не более 5 %. В процессе сжатия возникают осевые и радиальные напряжения, что обеспечивает высокую степень деформации материала. Как следствие, это приводит к образованию менее пористого металлокерамического композита с равномерным распределением фаз во всем объеме изделия. Для получения композитов на основе титана, упрочненных керамическими частицами, все эти факторы являются благоприятными. Процесс получения СКМ условно можно разделить на два технологических этапа: первый - получение макрослоев, второй - их консолидация под воздействием давления или за счет термической обработки. Технология свободного СВС-сжатия позволяет сочетать обе эти задачи в одном технологическом цикле, который позволяет получать СКМ с заданной структурой за десятки секунд.

В настоящей работе методом свободного СВС-сжатия [4] были получены СКМ на основе боридов титана на титановом сплаве ВТ6 (Ti6Al4V) и изучены особенности их строения. В качестве объекта исследования были выбраны материалы на основе борида титана, широко используемый в автомобильной, авиационной, металлургической промышленности, медицине и др. В качестве крайнего из слоев использовалась пластина из сплава ВТ6 (Ti6Al4V) размерами 90x40 мм и толщиной 2 мм. Для образования соединения TiB и металлической связки титана в количестве 40 масс. % использовались исходные порошки титана марки ПТС (45 мкм, 89 масс. %) и аморфного чёрного бора марки Б-99А (1 мкм, 11 масс. %). Такое соотношение позволяет придать пластичность синтезированному материалу при сжатии. На основе проведенных экспериментальных работ были получены СКМ размерами 90x40 мм с высотой керамического материала на основе борида титана 25 мм (рис.1).



*Рис. 1 Фото образцов из материала TiB-40 масс.%Ti, полученных при времени задержки 25 с с исходными размерами: а - 40x90x25 мм*

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Зелепугин С. А., Шкода О.А., ЛепакOVA О.К., Зелепугин А.С., Касацкий Н.Г., Шавнев А.А., Краснов Е.И. Синтез металло-интерметаллидного слоистого композиционного материала системы Ti-TiAl<sub>3</sub> различными методами. - М.: ВИАМ. 2016. 9 с.
2. Minatto F.D., Milak P., De Noni A., Hotza D., Montedo O. R. K. Multilayered ceramic composites - a review // , Adv. Appl. Ceram. 2015. Vol. 114. No. 3. P. 127-138.
3. Серёгин А.В., Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Каплан М.А. Коррозионные исследования слоистых композиционных материалов медицинского назначения // Металлургия машиностроения. 2017. № 6. С. 8-10.
4. Stolin A. M., Bazhin P. M., Konstantinov A. S., Alymov M. I. Production of Large Compact Plates from Ceramic Powder Materials by Free SHS Compaction // Dokl. Chem. 2018. Vol. 480. P. 136-138.

**КАРБИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА Nb- И Ti-ЛЕНТАХ И ЖАРОПРОЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ, ПРИГОТОВЛЕННЫЕ ИЗ НИХ ПО ТВЕРДОФАЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ**  
**CARBIDE COATINGS ON Nb- AND Ti-TAPES AND HEAT-RESISTANT COMPOSITES, PREPARED FROM THEM ON SOLID-PHASE TECHNOLOGY**

Коржов В.П., Прохоров Д.В., Желтякова И.С.  
Korzhev V.P., Prokhorov D.V., Zheltjakova I.S.

*Россия, Институт физики твердого тела РАН, prokhorov@issp.ac.ru*

Исследуемые покрытия относятся к категории диффузионных, различающихся нанесением материала покрытия на поверхность металла, как-то – из порошковых смесей, газовых сред, расплавов, паст и суспензий. Здесь же насыщению металла углеродом служат ленты терморасширенного графита (ТРГ – thermally expanded graphite), использующиеся в пакетах как прокладки между фольгами ниобия или Ti-сплава, то есть в «закрытой» от их окисления конструкциях. Состав Ti-сплава: Ti–10,0%Cr–7,3%Mo–2,6 мас.%Al.

Получение Ti- и Nb-лент с 2-сторонним карбидным покрытием включает: *сборку пакета из 10–20 лент*, например, из ниобия, толщиной несколько десятков мкм, и лент ТРГ, термическую обработку (ТО) под давлением до 15 МПа при 1500°C в течение 15–60 мин (рис. 1) и разборку пакета по границам между двух лент ТР-графита.

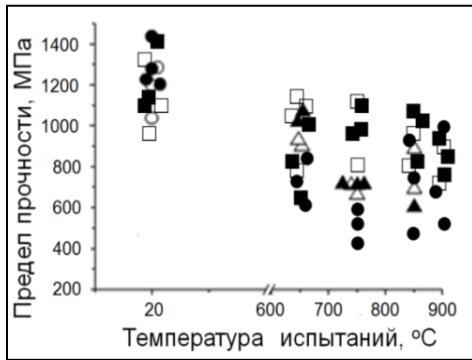
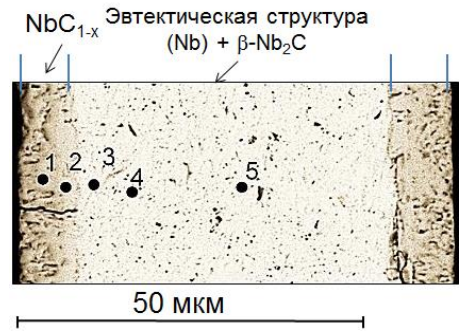
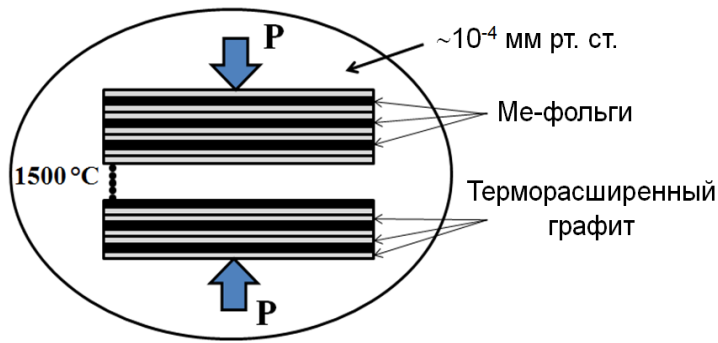


Рис.1 Схематическое изображение пакета и его ТО для получения MeC-покрытий на Me-фольгах

Рис. 2 Структура сечения Nb-фольги толщиной 60 мкм после ТО при 1500°C и 15 МПа в течение 1 ч: 1-5 – точки локального рентгеноспектрального анализа

Рис. 3 Прочность  $\sigma_B$  композитов из лент Ti-сплава (●, △, ▲) и ниобия (■, □, ○) с карбидными покрытиями после диффузионной сварки пакетов при

1250°C и 10 МПа в течение 2 ч

При ТО пакетов ТРГ/ТРГ/Nb/ТРГ/ТРГ/Nb... Nb-фольги насыщались углеродом до эвтектического состава (Nb) +  $\beta$ -Nb<sub>2</sub>C, а на поверхностях фольг формировались монокарбидные покрытия NbC<sub>1-x</sub> (рис. 2).

Из Nb-фольг и фольг Ti-сплава с покрытиями составлялись пакеты Ti/CTiC/CTiC... и Nb/CNbC/CNbC... для твердофазного получения из них слоистых композитов с карбидным упрочнением. Выбранный режим диффузионной сварки: 1250°C в течение 2 ч при ~10 МПа. Был проведен большой комплекс прочностных испытаний на 3-точечный изгиб при 20°C и температурах до 900°C (рис. 3). При комнатной температуре предел прочности композитов  $\sigma_B$  = 1000–1400 МПа, в интервале 650–900°C – от 600 до 1100 МПа.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СЕМЕЙСТВА [(GE, SN, PB)TE]<sub>M</sub>[(BI, SB)<sub>2</sub>(TE, SE)<sub>3</sub>]<sub>N</sub> (M, N= 0, 1, 2...) ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ H В КОНТУРАХ КОРОТКОЗАМКНУТЫХ ТЕРМОПАР**  
**THE USE OF THERMOELECTRIC MATERIALS OF THE FAMILY [(GE, SN, PB) TE]<sub>M</sub> [(BI, SB)<sub>2</sub> (TE, SE)<sub>3</sub>]<sub>N</sub> (M, N= 0, 1, 2 ...)**  
**FOR MAGNETIC FIELD H PRODUCTION IN COUNTOURS OF SHORT-CIRCUITED THERMOCOUPLES**

Коржуев М.А.<sup>1</sup>, Авилов Е.С.<sup>1</sup>, Кретова М.А.<sup>1</sup>  
 Korzhuev M.A., Avilov E.S., Kretova M.A.

<sup>1</sup> Российская Федерация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), 119334, Москва, Ленинский пр., 49, mkorzhuev@imet.ac.ru

Исследованы безразмерная термоэлектрическая добротность  $ZT = \alpha^2 \cdot \sigma \cdot T / \kappa$  (прямое преобразование тепловой энергии в электрическую энергию) и магнитотворная способность термоэлементов  $\mathcal{H} = j/q = Y/(1+ZT)$  (получение магнитных полей H в контурах короткозамкнутых термопар) на примере «естественных» наноструктур - слоистых тройных сплавов (ТС) семейства [(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)]<sub>m</sub>[(Bi,Sb)<sub>2</sub>(Te,Se)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>, с неэквивалентным катионным замещением (Ge, Sn, Pb ↔ Bi, Sb). (Здесь  $\alpha$  - дифференциальная термо-э.д.с.,  $\sigma$  и  $\kappa$  - удельные

электропроводность и теплопроводность,  $j$  и  $q$  – плотности тока и теплового потока в термопарах (ТП),  $Y = |\alpha| \sigma / \kappa$ ,  $T$  – абсолютная температура) (рис.1) [1-2].

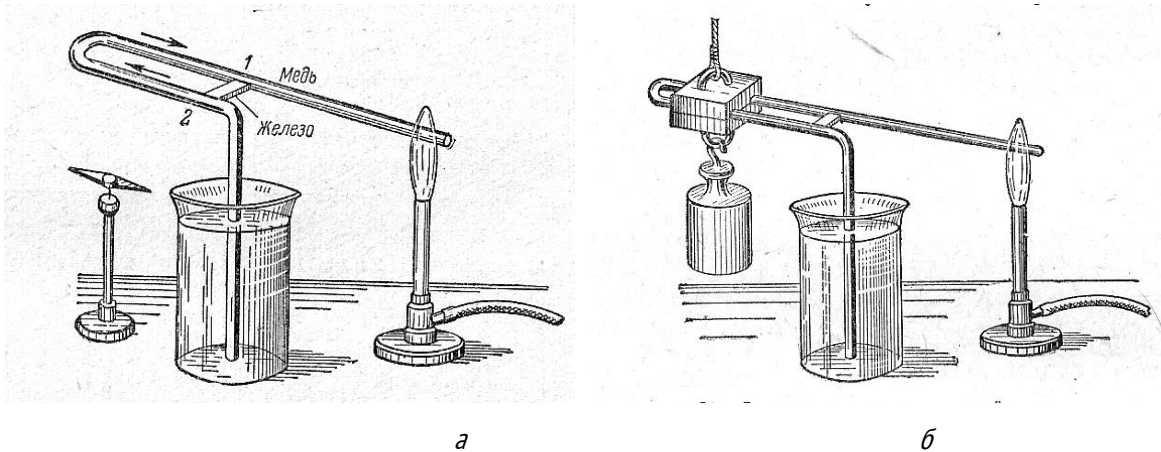


Рис. 1 Воздействие магнитных полей короткозамкнутой термопары Cu-Fe на магнитную стрелку (а) и подъем грузов с помощью магнитного поля термопары со стальным сердечником (вес груза до 10 кг и более) (б) [3]

При переходе от бинарных сплавов (БС) к ТС наблюдали образование фазы «фононное стекло - электронный кристалл» (ФСЭК) ( $1 \sim \lambda_{ph}/a \ll \lambda_e/a$ ) и ее последующее вырождение ( $1 \sim \lambda_{ph}/a \sim \lambda_e/a$ ), сопровождавшееся резким увеличением концентрации носителей тока в образцах ( $n, p = 10^{19} \rightarrow 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). (Здесь  $\lambda_e$  и  $\lambda_{ph}$  – средняя длина свободного пробега электронов и фононов,  $a \sim 0,3 \text{ нм}$  – кратчайшее межатомное состояние,  $T = 300 \text{ К}$ ). В результате величина термоэлектрической добротности  $ZT$  образцов понижалась, а величина их магнетотворной способности  $X$ , достигаемой в режиме максимального тока  $I_{max}$ , существенно увеличивалась, что связывается в работе с вырождением фазы ФСЭК в ТС при неизоэлектронном катионном замещении. Согласно [4], в режиме  $I_{max}$  эффективность преобразования теплового потока в электрический ток  $Q \rightarrow I$  при малых перепадах температуры  $\Delta T$  описывается соотношением (КТ)

$$X = j / q = \alpha / (\rho \cdot \kappa + \alpha^2 T) = (Z/\alpha) / (1 + ZT) = Y / (1 + ZT) \quad (1) \quad (2)$$

(Здесь:  $j = I/S$  и  $q = Q/2S$  – плотности электрического тока  $I$  и теплового потока  $Q$  через ТП;  $S = S_p = S_n$ ;  $S_p$  и  $S_n$  – поперечное сечение  $p$ - и  $n$ - ветвей;  $Y = |\alpha| \sigma / \kappa = Z / \alpha$  – параметр «магнетотворной» способности ТЭМ;  $\alpha = \alpha_p$  и  $\alpha = |\alpha_n|$  – для материалов  $p$ - и  $n$ - типа проводимости, и  $\alpha = \alpha_p - \alpha_n$  – для ТП в целом).

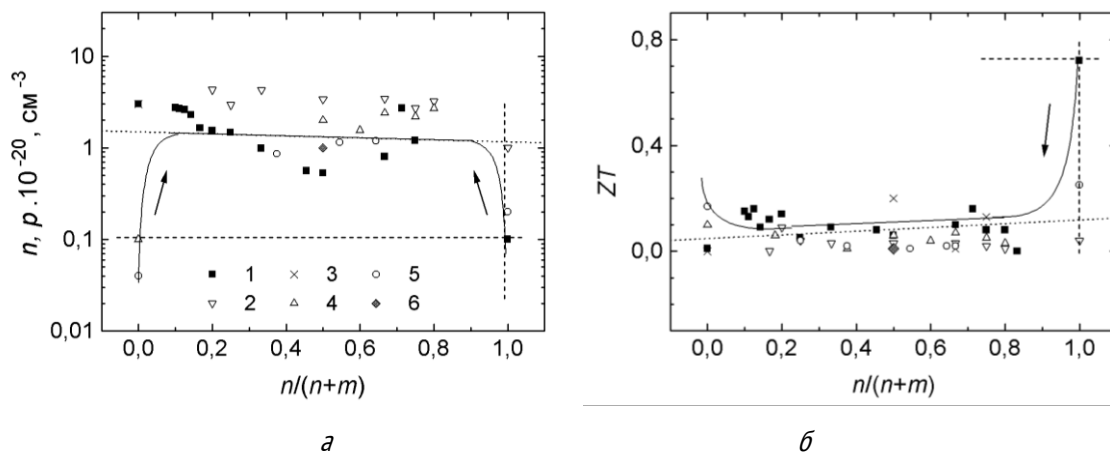


Рис. 2 Зависимость концентрации носителей тока  $n(p)$  (а) и термоэлектрической добротности  $ZT$  от состава тройных сплавов (ТС) ( $T = 300 \text{ К}$ ). 1 -  $(\text{GeTe})_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ ; 2 -  $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ ; 3 -  $(\text{SnTe})_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ ; 4 -  $(\text{PbTe})_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ ; 5 -  $(\text{PbSe})_m(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_n$ ; 6 -  $(\text{PbSe})_m(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_n$ . Тип проводимости образцов:  $p$  - 1 (при  $n/(n+m) < 0,5$ ), 2, 3;  $n$  - 1 (при  $n/(n+m) > 0,5$ ), 4, 5

В работе показано, что повышенные значения коэффициента  $X$  в ТС (Рис.3а) связаны с пониженными значениями  $\kappa_{ph}$  и  $ZT$ , и повышенной концентрации носителей  $n, p$  в образцах, характерными для вырожденной фазы ФСЭК [4-5]. Общую картину явлений, сопровождающих переход БС  $\rightarrow$  ТС и образование фазы ФСЭК в образцах, качественно объясняет Рис. 3 [6-8]. Кривая 3, рис.3 соответствует известной концентрационной зависимости  $ZT=f(n, p)$  с максимумом при  $n, p \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , полученной рядом авторов с учетом кривизны зависимостей  $\alpha, \sigma, \kappa=f(n, p)$  (кривые 2, 7, 8). [8]. При этом, полученные тем же методом максимумы  $A$  и  $Y$  оказываются смещенными в сторону больших концентраций носителей тока ( $n(p)$ ) (кривые 4 и 5, рис.3) [8]. Переход кристалл  $\rightarrow$  ФСЭК при условии  $\lambda_e = \text{const}$  не меняет величины параметра  $A$  (кривая 4), однако приводит к увеличению  $(ZT)_{\text{max}}$  и  $Y_{\text{max}}$  по абсолютной величине, а также к смещению максимумов в сторону меньших  $n, p$  (кривые 3  $\rightarrow$  1 и 6  $\rightarrow$  5, рис.3). В свою очередь, вырождение фазы ФСЭК одновременно снижает величины  $ZT$  и  $Y$  (кривые 1  $\rightarrow$  12, 5  $\rightarrow$  11, рис.3), что, в целом, не слишком сильно меняет значение параметра  $X_{\text{max}}$  (см. соотношение (2)). Сравнение с известными термоэлектрическими материалами (ТЭМ) (металлами, полуметаллами и полупроводниками), используемыми для получения магнитных полей  $H$  в контурах короткозамкнутых ТП, показало, что исследованные ТС, образуют новый класс магнитотворных ТЭМ с повышенными значениями параметров  $X$  и  $Y$ .

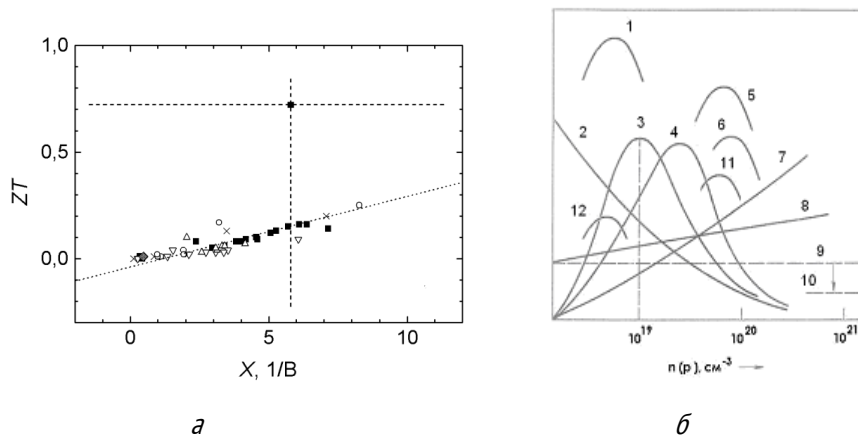


Рис. 3 Зависимости  $ZT=f(X)$  БС и ТС (а) и основных характеристик ТЭМ от концентрации носителей тока  $n(p)$  (б) ( $T=300 \text{ K}$ ). 1, 3, 12 -  $ZT$ ; 2 -  $\alpha$ ; 4 -  $A=\alpha^2 \sigma$ ; 5, 6, 11 -  $Y=\alpha \sigma / \kappa$ ; 7 -  $\sigma$ ; 8 -  $\kappa=\kappa_l+\kappa_e$ ; 9, 10 -  $\kappa_l$ . 2, 3, 4, 6 - 9 - кристаллы; 1, 5 - фаза ФСЭК; 1, 12 - вырожденная фаза ФСЭК [8]. Обозначения - см. рис.2а

**Выводы.** 1. Разработан новый класс магнитотворных термоэлектрических материалов (ТЭМ) на основе «естественных» наноструктур - слоистых тройных сплавов (ТС) семейства  $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m[(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$  с неизовалентным катионным замещением. 2. Высокая магнитотворная способность ТС семейства ( $X$  до  $6-8 \text{ В}^{-1}$ ) связана с образованием в сплавах вырожденной фазы «фононное стекло - электронный кристалл» (ФСЭК) с высокой концентрацией носителей тока  $p, n > 10^{20} \text{ см}^{-3}$  и низкими теплопроводностью  $\kappa=4-6 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/(см}\cdot\text{K)}$  и термоэлектрической добротностью  $ZT \sim 0,1$ . 3. Преимущество термопар при получении магнитных полей по сравнению с постоянными магнитами состоит в отсутствии у ТЭМ температуры Кюри  $T_c$ , ограничивающего температурный интервал получения магнитных полей, а по сравнению с соленоидами - в отсутствии внешнего источника ЭДС.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М.-Л.: АН СССР, 1956., 104 с.
2. Seebeck T. J. Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur- Differenz. Leipzig: Engelmann, 1895, 120 s.
3. Путилов К.А. Курс физики. Т.II. М.: ГИФ-МЛ, 1963, 584 с.

4. Плеханов С.И., Терекоев А.Я. Вклад члена- корреспондента РАН Н.С. Лидоренко в развитие термоэлектричества в России. В сб.: Николай Степанович Лидоренко. М.: ОАО НПО «Квант», 2011, С. 3-25
5. Коржуев М.А., Катин И.В., Нихезина И.Ю. Собственные электромагнитные поля термоэлементов и возможности их уменьшения до безопасных пределов. Термоэлектрики и их применения. СПб.: ПИЯФ, 2015, С. 245- 250.
6. Коржуев М.А., Кретова М.А., Катин И. В.. Вклад академика Э. Х. Ленца в развитие современного термоэлектричества. Термоэлектричество, 2017, № 1, С.5- 18.
7. Коржуев М.А. Концентрационный коллапс в слоистых кристаллах семейства  $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m[(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$  ( $m, n = 0, 1, 2, \dots$ ). ФТП., 2017, Т.51, №7, С. 953- 955.
8. Korzhuev M.A., Avilov E.S., Kretova M.A Magnetic field production abilities of thermoelectric materials based on layered crystals of the  $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}) \text{Te}]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2 (\text{Te}, \text{Se})_3]_n$  ( $m, n = 0, 1, 2 \dots$ ) with non-isovalent cationic // Inorganic Materials: Applied Researс. 2019. V.10. №5. P. 1039- 1051.

### ОБ УСТОЙЧИВОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ К ВОДОРОДНОМУ РАЗРУШЕНИЮ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДЫ

#### ON THE STABILITY OF VARIOUS GROUPS OF THERMOELECTRIC MATERIALS TO HYDROGEN DESTRUCTION AT THE WATER ELECTROLYSIS

Кретова М.А.<sup>1</sup>, Коржуев М.А.<sup>1</sup>, Катин И.В.<sup>1</sup>, Авилев Е.С.<sup>1</sup>

Kretova M. A., Korzhuev M. A., Katin I.V., Avilov E. S.

<sup>1</sup> *Российская Федерация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), 119334, Москва, Ленинский пр., 49, E-mail: mkorzhuev@imet.ac.ru*

Исследованы механизм и кинетика эффекта водородного разрушения (ВР) термоэлектрических материалов (ТЭМ) в электрохимических ячейках (ЭХЯ) при электролизе воды ( $T = 300 \text{ K}$ ). Обнаружено, что различные группы ТЭМ ведут себя при электролизе по-разному (рис.1). Низкотемпературные (Bi, Sb и Bi – Sb) (группа I) и высокотемпературные (Ge – Si) ТЭМ (группа III) оказались устойчивыми относительно ВР в ЭХЯ (рис.1а). В отличие от них, среднетемпературные ТЭМ (GeTe, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>Se и др.) (группа II) при «наводороживании» испытывали сверхбыстрое ВР, связанное с диффузией протонов H<sup>1+</sup> вглубь образцов и их атомизацией и молизацией на дефектах - «коллекторах» водорода (дислокациях, границах зерен и т.п.) (рис.1б и 1в). Неравновесное состояние протонов H<sup>1+</sup> в объеме образцов в отсутствие электрического поля ЭХЯ подтверждается знаком соответствующих электродных потенциалов ТЭМ относительно водородного электрода ( $E_0 > 0$ ). Возможность вхождения протонов H<sup>1+</sup> связана с действием электрического поля ЭХЯ. Соответственно глубина проникновения неравновесных протонов H<sup>1+</sup> в образцы была ограничена и определялась их большими коэффициентами диффузии, связанными с действием эффекта ускорения протонов H<sup>1+</sup> зонными электронами (дырками) при их совместной «химической» диффузии в образцах. При этом для получения максимального ВР образцов подвижность электронов (дырок) в ТЭМ должна была иметь оптимальную величину  $\mu_{n,p}^{\text{опт}} \sim 10 \text{ см}^2 / (\text{В.с})$ . В свою очередь, отсутствие эффекта ВР в сплавах Bi, Sb, Bi – Sb и Ge – Si (рис.1а) объясняется в работе отклонением величины  $\mu_{n,p} \sim 10^5 - 10^6 \text{ см}^2 / (\text{В.с})$  от оптимальной, в результате чего протоны H<sup>1+</sup> не проникают в образцы, их атомизация и молизация происходит уже на поверхности катода, соответственно ВР образцов «в объеме» не наблюдается.

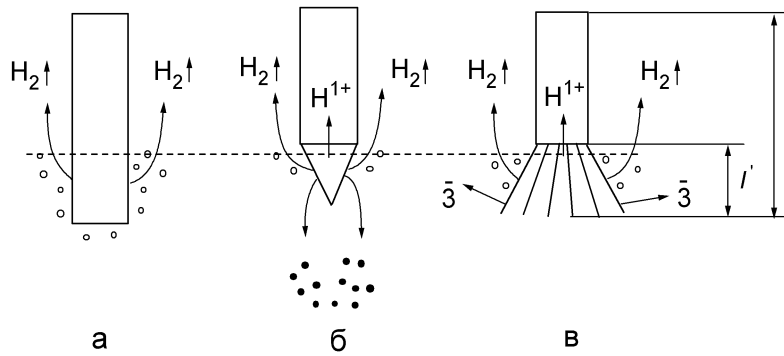
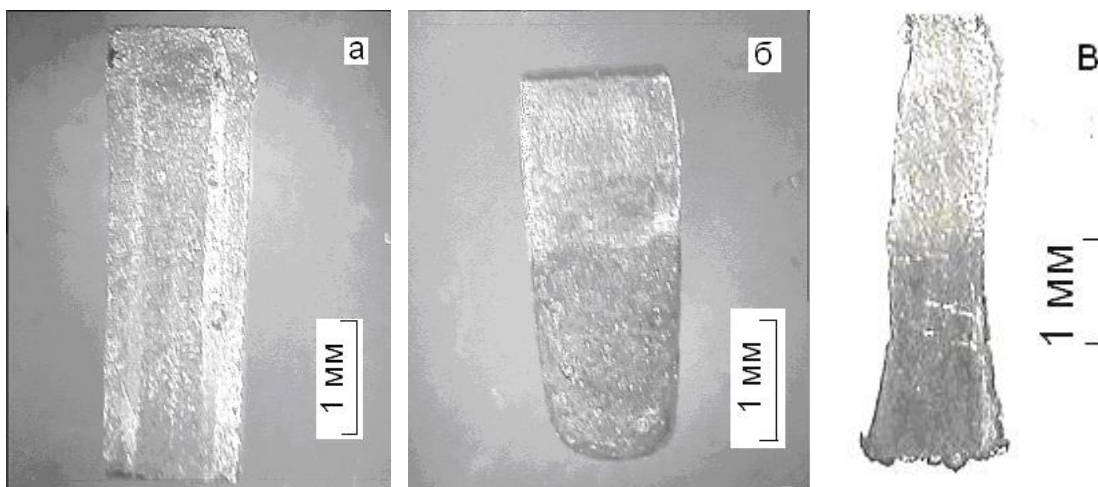


Рис.1. Различные типы ВР ТЭМ в ЭХЯ. а - ВР отсутствует (*Bi, Sb*); б - поликристаллы (*GeTe, Cu<sub>2</sub>Te*); в - монокристаллы типа *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>*. Штрихами показан уровень воды в ЭХЯ, стрелками – направление перемещения вещества при электролизе,  $\bar{3}$  - тригональные оси монокристаллов,  $\circ$  - пузырьки водорода,  $\bullet$  - фрагменты разрушения поликристалла.

В работе найдена еще одна возможная причина отсутствия ВР в этих сплавах, ею является отрицательный знак их электродных потенциалов  $E_0 < 0$ . Примеры разрушения ТЭМ при электролизе воды в ЭХЯ (группа II) показаны на рис.2.

Рис.2. Образец  $Ge_{1-x}Te_x$  ( $x=50,4$  ат.% Te) до (а) и после (б) ВР в ЭХЯ; в - характер разрушения слоистого кристалла  $Pb_2Sb_6Te_{11}$ .



**Механизм и кинетика ВР ТЭМ.** Процессы ВР ТЭМ в ЭХЯ могут быть разбиты на следующие стадии. Это: 1) - электролиз воды и адсорбция протонов  $H^+$  на катоде (рис.3а); 2) - инъекция протонов  $H^+$  в ТЭМ электрическим

полем ЭХЯ); 3) – электродиффузия протонов  $H^{1+}$  вглубь ТЭМ до места расположения «коллекторов» водорода; 4) - атомизация и молизация протонов  $H^{1+}$  и последующее ВР ТЭМ (рис.3 б). В процессе диффузии водорода по образцу возможно также образование равновесных твердых растворов и химических соединений (гидридов) (1), что может приводить к увеличению массы материала ( $\Delta m > 0$ ) подобно случаю СНВ (рис.3в)[1-4].

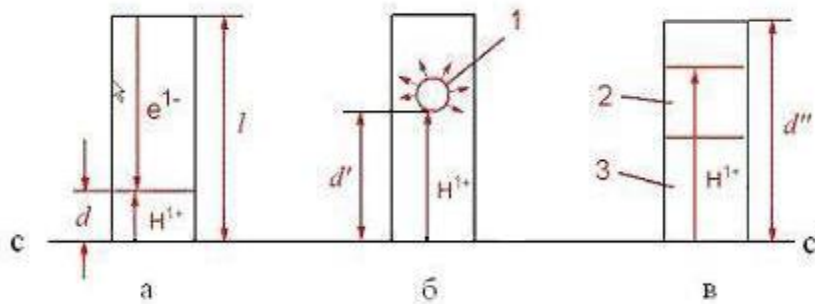


Рис.3. Глубина проникновения водорода  $d$  в образцы ТЭМ (а, б) и СНВ (в).

1 – дефект – «коллектор» водорода, 2 – твердый раствор водорода в СНВ, 3 – гидрид, сс' – фазовая граница образец – вода. ( $d \sim 0$ ;  $d \sim 0 - l$ ;  $d'' \sim l$ ).

**Электролиз воды и адсорбция протонов  $H^{1+}$  на катоде.** Указанные процессы реализовались в ЭХЯ (рис.2а) за счет использования напряжения электролиза  $U = 10 \text{ В} > U_p = 1,23 \text{ В}$ . При этом адсорбированные протоны  $H^{1+}$  могли либо вступать друг с другом в химическую реакцию молизации прямо на катоде, либо инжектироваться электрическим полем ЭХЯ в образцы. Для электроинжекции в образцы протоны  $H^{1+}$  должны были сохранять свой заряд.

**Инжекция неравновесных протонов в ТЭМ.** Из соотношения  $E_0 > 0$ , наблюдаемого в ТЭМ группы II, следует, что в отсутствие электрического поля протоны  $H^{1+}$  в образцах является неравновесным и не образуют с ТЭМ химических соединений. Переход к равновесному состоянию в этих ТЭМ происходил путем диффузии водорода вглубь образца с его последующей атомизацией и молизацией на дефектах – «коллекторах» водорода (рис.3б). Полное удаление неравновесного водорода из ТЭМ происходило в результате последующего ВР образцов (рис.3б). Максимальное число протонов, введенных в образцы при электролизе, могло достигать  $N = I \cdot t / |q_0| \sim 2,8 \cdot 10^{20}$  (здесь  $I$  и  $t$  – ток и время электролиза,  $q_0 = -1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл – элементарный заряд), что соответствует максимальной плотности протонов в образцах  $n(H^{1+}) = N_n / abc \sim 1,10^{22} \text{ см}^{-3}$  (здесь  $a, b, c \sim 2 - 10 \text{ мм}$  – размеры исследованных образцов). Количество молей водорода  $N$ , введенных в ТЭМ, составляло  $f \sim 0,5 \cdot 10^{-3}$  моля (объем  $V = V_m \cdot f \sim 10 \text{ см}^3$ , здесь  $V_m = 22,44 \text{ дм}^3 / \text{моль}$  – молярный объем  $H_2$ ), масса введенного водорода  $\Delta m(H) \sim 0,0005 \text{ г}$ . При сжатии  $V \sim 10 \text{ см}^3$  водорода до объема исследованных образцов его давление возрастет до  $\sim 3 \cdot 10^4 \text{ атм}$  ( $\sim 3 \text{ ГПа}$ ), что превышает пределы прочности ТЭМ и является причиной ВР образцов.

С другой стороны, для сплавов ТЭМ группы I и III имеем  $E_0 < 0$ , то есть, подобно случаю сплавов – накопителей водорода (СНВ), в них возможно образование равновесных твердых растворов и гидридов (рис.3в) [1-3]. При этом часть потока протонов  $H^{1+}$  отвлекается на химическую реакцию молизации, соответственно вероятность «газового» ВР снижается. Полное отсутствие ВР, наблюдавшееся в сплавах групп I и III, мы объясняем действием дополнительного фактора - малой глубиной проникновения протонов  $H^{1+}$  в образцы  $d/a$ , связанной с высокой подвижностью электронов (дырок) в этих группах ТЭМ.

**Глубина проникновения протонов в образцы  $d/a$ .** В образцах ТЭМ с инжектированными неравновесными протонами  $H^{1+}$  процессы атомизации и молизации происходят на расстоянии  $d$  от фазовой границы  $H_2O / \text{ТЭМ}$ , что требует подвода электронов из внешней электрической цепи на расстояние  $(l-d) \sim l$  (Рис.3а). Таким образом, глубина проникновения протонов  $H^{1+}$  в образец может быть оценена из соотношения



$$d/a \sim l \cdot \mu_{H^{1+}} / (a \mu_{n,p}). \quad (1)$$

(Здесь  $\mu_{H^{1+}}$  и  $\mu_{n,p}$  – подвижности ионов водорода и электронов (дырок) в ТЭМ) (рис.3). При оценках параметра  $d$  использовали известные значения  $\mu_{n,p}$  ТЭМ и СНВ ( $\mu_{n,p} \sim 10 \text{ см}^2/\text{В.с}$ ), а также коэффициенты диффузии водорода в сплавах СНВ ( $D_H = 5 \cdot 10^{-5} - 10^{11} \text{ см}^2/\text{с}$ ) [1- 6]. При оценках вместо неизвестных значений  $D_H$  ТЭМ брали предположительно близкие к ним по порядку величины известные значения  $D_{Cu}$  меди, пересчитанные в  $\mu_H$  с помощью соотношения Эйнштейна  $\mu_H = D_H / k_0 T$ .

Проведенные оценки показывают, что в ТЭМ группы II  $\mu_{n,p} \sim 10 \text{ см}^2/\text{В.с}$ , при этом величина  $d/a$  достигает 800 и более, в результате оказывается возможным интенсивное ВР образцов «изнутри» (рис.3б). С другой стороны, для ТЭМ групп I и III имеем  $\mu_{n,p} \sim 10^3 - 10^5 \text{ см}^2/\text{В.с}$  и  $d/a < 10^{-4} - 10^{-5}$ . В результате атомизация и молификация протонов  $H^{1+}$  в ЭХЯ происходит уже на фазовой границе  $H_2O/\text{ТЭМ}$ , протоны  $H^{1+}$  не проникают в образцы и ВР не происходит (рис.1а и 3а). В то же время, в СНВ при тех же значениях  $d/a$ , ВР по «газовому» механизму либо отсутствует, либо ослаблено из-за образования в образцах твердых растворов водорода и равновесных гидридов (рис.3в) [1-9].

**<Химическая> диффузия водорода в образцах.** Глубина проникновения неравновесных протонов  $H^{1+}$  в образцы составляет величину  $d/a \sim \bar{D}_H$ . (Здесь  $\bar{D}_H$  – коэффициент «химической» диффузии водорода в материале, имеющий значительную величину. Мы предполагаем, что за рост  $\bar{D}_H$  в ТЭМ ответственен известный эффект ускорения подвижных ионов электронами (дырками), подробно изученный ранее для  $Cu_{2-x}Se$  [5-7]. Действительно, проникая в твердые металлы, водород образует вместе с решеткой металла неравновесную суперионную фазу ТЭМ<М>, обладающую смешанной протонной ( $H^{1+}$ ) и «зонной» электронной (дырочной) проводимостью. В таких системах в силу действия условия электрической нейтральности происходит совместная (т.н. «химическая») диффузия протонов и электронов и действует эффект ускорения (ЭУ) ионов более подвижными электронами (дырками). Согласно теории «химической» диффузии в твердых телах, величина ЭУ ионов электронами  $K_{ЭУ}$  в СИП зависит от концентрации зонных электронов (дырок) в проводниках и увеличивается при уменьшении ( $n, p$ ).

$$K_{ЭУ} = \bar{D} / D_i \sim N_i / (n, p). \quad (2)$$

(Здесь  $D_i$  – коэффициент диффузии подвижных ионов в отсутствие электронов,  $N_i$  и  $n, p$  – концентрация подвижных ионов и электронов (дырок)) [14]. В металлах имеем  $N_i \sim n(p) \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , при этом величина  $K_{ЭУ}$  оказывается близкой к единице. С другой стороны, для полупроводников – СИП, где  $N_i \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$  и  $n(p) \sim 10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , получаем  $K_{ЭУ} \sim 10^2 - 10^4$  и более [8]. Таким образом, высокая скорость ВР ТЭМ по сравнению с ВР металлов (в частности СНВ), связана с действием ЭУ подвижных ионов электронами, достигающего в образцах полупроводниковых ТЭМ значительной величины [8-14].

В заключении отметим различие СНВ и ТЭМ в знаках нормальных электродных потенциалов (рис.4) в результате чего СНВ адсорбируют равновесный водород в своем объеме, а ТЭМ либо не допускают неравновесный водород в свой объем (группы I и III), либо при проникновении неравновесного водорода в объем испытывают водородное разрушение (группа II).

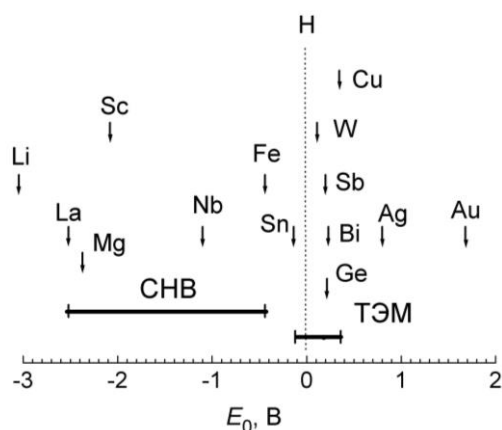


Рис.4. Расположение химических элементов на шкале нормальных электродных потенциалов  $E_0$ . Показаны интервалы  $E_0$  СНВ и ТЭМ, определенные в работе.

**Выводы.** 1. Исследован эффект сверхбыстрого водородное разрушение (ВР) ряда среднетемпературных полупроводниковых термоэлектрических материалов (ТЭМ) ( $\text{GeTe}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и др.) в электрохимических ячейках (ЭХЯ) при электролизе воды. Обнаружено, что ВР образцов группы полуметаллов ( $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$  и  $\text{Bi} - \text{Sb}$ ), а также широкозонных полупроводников ( $\text{Ge} - \text{Si}$ ), в тех же условиях не происходит.

2. Эффект ВР в ТЭМ ( $\text{GeTe}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и др.) объясняется инжекцией электрическим полем электрохимической ячейки неравновесных протонов  $\text{H}^{1+}$  в образцы, их быстрой электродиффузией вглубь материала и последующей молизаацией, приводящей к «газовому» ВР материалов. Отсутствие эффекта ВР в ряде ТЭМ ( $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi} - \text{Sb}$  и  $\text{Ge} - \text{Si}$ ) связано в работе с высокой подвижностью их зонных электронов (дырок) ( $\mu^{n,p} \sim 10^6 \text{ см}^2/(\text{В.с})$ ), препятствующей проникновению протонов  $\text{H}^{1+}$  вглубь ТЭМ.

3. Высокая скорость ВР полупроводниковых ТЭМ по сравнению с металлами и сплавами – накопителями водорода (СНВ), объясняется относительно малым пределом прочности ТЭМ ( $\sigma_B \sim 200 \text{ МПа}$ ), и быстрой диффузией водорода в решетке полупроводников по суперионному механизму.

4. Наблюдавшийся эффект ВР может быть использован для диспергирования поликристаллических материалов, а также получения коллоидной меди путем электролиза медь-проводящих СИП. Для защиты ТПЭ от ВР при электролизе, кроме применения гидро- и электроизоляции, можно использовать также ТЭМ с отрицательными электродными потенциалами ( $E_0 < 0$ ) и высокой подвижностью носителей тока ( $\mu^{n,p} \sim 10^4 - 10^6 \text{ см}^2/(\text{В.с})$ ).

*Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-19-00.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. Гидриды переходных металлов. М.: Наука.1985. 232 с.
2. Колачев Б.А., Шалин Р.Е., Ильин А.А. Сплавы- накопители водорода. Справочник. М.: Металлургия. 1995. 384 с.
3. Маккей К. Водородные соединения металлов. М.: Мир, 1968. 244 с.
4. Штремель М.А. Разрушение. Книга 2. Разрушение структур. М.: МИСИС.2015. 976 с.
5. Sootsman J.R., Chung D.Y., Kanatsides M.G. New and old concepts in thermoelectric materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009.V.48. P. 8616- 8639.
6. Korzhuev M.A. Thermoelectric nanostructures: pros and cons. *Thermoelectricity*. 2013. №5. p. 10-21.
7. Коржуев М.А., Образцова Е.А. Изменение состава и спонтанное диспергирование суперионного  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  при окислении и восстановлении образцов // *Письма в ЖТФ*. 1990. Т.16. №4. С.84- 88.
8. Коржуев М.А., Свечникова Т.Е., Милых А.Н. Водородное разрушение термоэлектрических материалов при электролизе воды // *ФХОМ*. 1992. №2. С.157- 159.

9. Korzhuev M.A., Chizhevskaya S.N., Svechnikova T.E., Milyich A.N. On the Hydrogen Interdiffusion of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Single Crystals // *phys. status solidi (a)*. 1992. V.132. №1. P.K11- K14.
10. Кротова М.А., Авилов Е.С., Коржуев М.А. Термоэлектрические и механические свойства поликристаллических сплавов GeTe, легированных иттрием // *Деформация и разрушение материалов*. 2019. №9. С.2-11.
11. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. *Электрохимия*. М.: Высшая школа. 1987. 296 с.
12. Черданцев Ю.П., Чернов И.П., Тюрин Ю.И. *Методы исследования систем металл- водород*. Томск: Изд-во ТПУ. 2008. 286 с
13. Чеботин В.Н. *Химическая диффузия в твердых телах*. М.: Наука. 1989. 208 с.
14. Коржуев М.А. Смешанная проводимость и сверхбыстрая химическая диффузия в суперионном  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  // *ФТТ*. 1989. Т.31. №10. С.25- 32.

**ФОРМИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ ДЛЯ РАСПЫЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**  
**FORMATION OF CERAMIC SOLID ELECTROLYTE SPUTTERING TARGETS**

Куншина Г.Б., Бочарова И.В.

Kunshina G.B., Bocharova I.V.

*Россия, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья- обособленное подразделение  
Федерального исследовательского центра  
«Кольский научный центр РАН», g.kunshina@ksc.ru*

Промышленные перезаряжаемые литиевые аккумуляторы подвержены спонтанному воспламенению и даже взрыву из-за огнеопасных жидких органических электролитов в их составе. Проблемы безопасности литиевых аккумуляторов возможно решить при использовании невоспламеняющихся твердых электролитов. Несмотря на многолетние усилия среди тысяч литийсодержащих неорганических материалов были обнаружены лишь несколько групп ионных проводников: семейство  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ , гранатов  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}(\text{Ge})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  и перовскитов  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{0.67-x}\text{TiO}_3$  [1].

По словам президента Российского союза химиков В.П. Иванова на XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии импорт в Россию продуктов малотоннажной химии составляет 90% от потребностей рынка. В этой связи существует настоятельная необходимость создавать в России собственные производства такого уровня с акцентом на политику импортозамещения.

В настоящее время в ИХТРЭМС ФИЦ Кольского научного центра РАН разработаны новые эффективные способы синтеза неорганических твердых электролитов с высокой литий-ионной проводимостью. Это материалы со структурой NASICON состава  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) и  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP), со структурой перовскита  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  (LLT) и со структурой граната  $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ), которые могут использоваться в массовом производстве [2-4]. Поскольку для применения в качестве сепаратора литиево-воздушных элементов с литиевым анодом и водными электролитами необходимо получение стабильной керамики в виде высокоплотных пластин, установлены условия изготовления плотных тонких (600-700 мкм) таблеток из субмикронных порошков LATP, LAGP и LLT методом высокотемпературного спекания. Однако для снижения сопротивления слоя сепаратора твердого электролита в полностью твердотельных аккумуляторах нового поколения требуются ультратонкие пленки, которые можно получить современными методами: погружения подложки (dip-coating), ленточного литья (tape casting), аэрозольного напыления, радиочастотного магнетронного распыления. Принципиальная возможность получения пленок LATP методом погружения сапфировой подложки в водно-пероксидный раствор прекурсора твердого электролита с глицерином в качестве пленкообразователя показана в работе [5]. Авторы [6-8] считают, что метод радиочастотного магнетронного распыления имеет преимущества: высокая скорость напыления, простота процесса, высокое качество пленок и возможность масштабирования от лабораторных до промышленных объемов.

Мишени для распыления твердых электролитов LAGP и LLZ предлагают компании Toshiba Manufacturing (Япония), MTI Co., Ampcera Inc. (США). Это керамические пластины диаметром 5.08 см и толщиной 0.31 см по цене 1300-1600 \$ за штуку [9].

В настоящей работе приводятся результаты формирования собственных керамических мишеней LATP и LLZ стехиометрического состава методом холодного прессования из порошков твердых электролитов, синтезированных способами [2-4], что значительно снизит себестоимость пленок.

Синтезированные порошки и мишени твердых электролитов были охарактеризованы методами РФА, измерением ионной и электронной проводимости. Фазовый состав определяли с использованием дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu, Япония). Расшифровку дифрактограмм проводили на основе базы данных ICDD PDF-4. Удельную поверхность порошков определяли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности FlowSorb II 2300 (Micromeritics). Содержание элементов (лития, циркония,

лантана, алюминия, титана и фосфора) определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICPE 9000 (Shimadzu, Япония).

Для изучения ионной проводимости мишеней ( $\sigma$ ) исследовали дисперсию комплексного импеданса с амплитудой переменного сигнала до 0.1 В в диапазоне частот  $10\text{-}2 \cdot 10^6$  Гц импедансметром Z-2000 (Elins). Число переноса иона  $\text{Li}^+$  и значение электронной проводимости определяли методом потенциостатической хроноамперометрии потенциостатом P-8 (Elins).

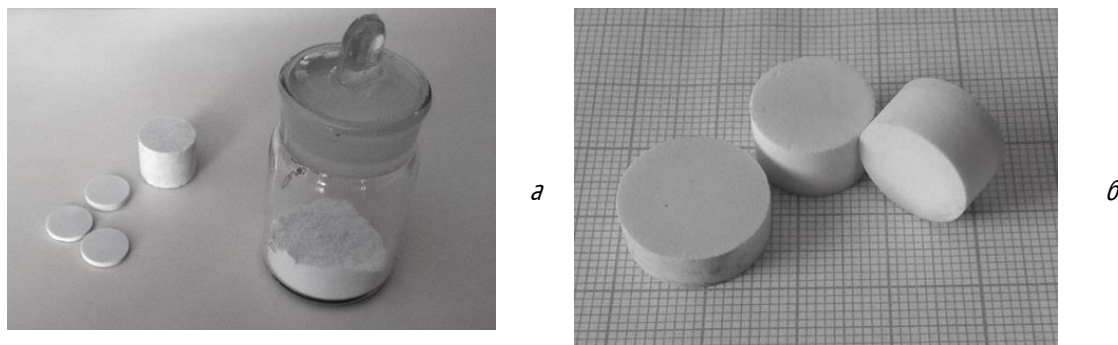


Рис. 1 Внешний вид пеллет и мишеней LATP (а) и мишеней LLZ (б)

Спекание спрессованных из порошков твердых электролитов массивных мишеней для распыления (диаметром 14 мм и толщиной 6-8 мм) осуществляли аналогично спеканию пеллет (диаметром  $\geq 10$  мм и толщиной 1-2 мм). Был установлен следующий режим спекания для получения плотных образцов. Для мишеней LATP: нагрев в муфельной печи МИМП-3П со скоростью 10 град/мин до температуры 1000°C и изотермическая выдержка в течение 2 ч (рис. 1а). Для мишеней LLZ: нагрев (в корундовых тиглях под маточным порошком) в муфельной печи со скоростью 10 град/мин до температуры 1000°C и затем нагрев со скоростью 2 град/мин до 1150°C с изотермической выдержкой в течение 8 ч (рис. 1б).

Соответствие мишени LATP химическому составу  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  было подтверждено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  - 5.04 мас. %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 3.99 мас. %,  $\text{TiO}_2$  - 35.15 мас. %,  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 55.32 мас. %).

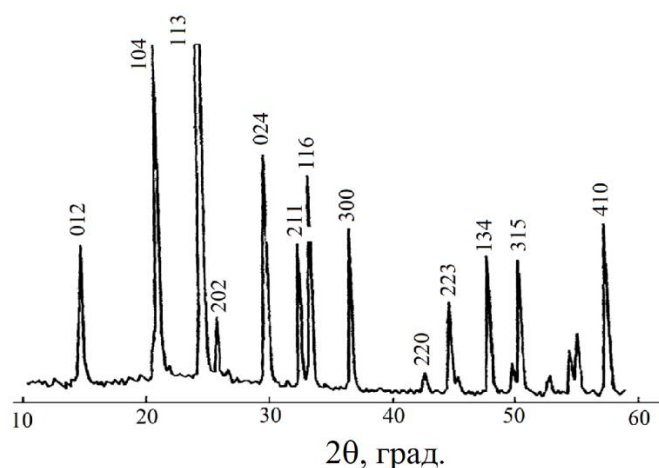


Рис. 2 Дифрактограмма мишени твердого электролита LATP

По данным РФА мишени LATP являются монофазными (ICDD PDF 35-0754). Все рентгеновские рефлексы образца были отчетливо разрешены, а узкие пики свидетельствуют о высокой кристалличности (рис. 2).

Было выполнено измерение ионной проводимости мишеней в ячейке C/LATP/C при комнатной температуре. На основе анализа спектров электрохимического импеданса установлено, что значение удельной проводимости мишеней соответствует значениям, полученным для пеллет (рис. 3) и составляет  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  См/см.

Таким образом, определены условия формирования мишеней для распыления твердого электролита LATP плотностью 80-85%.

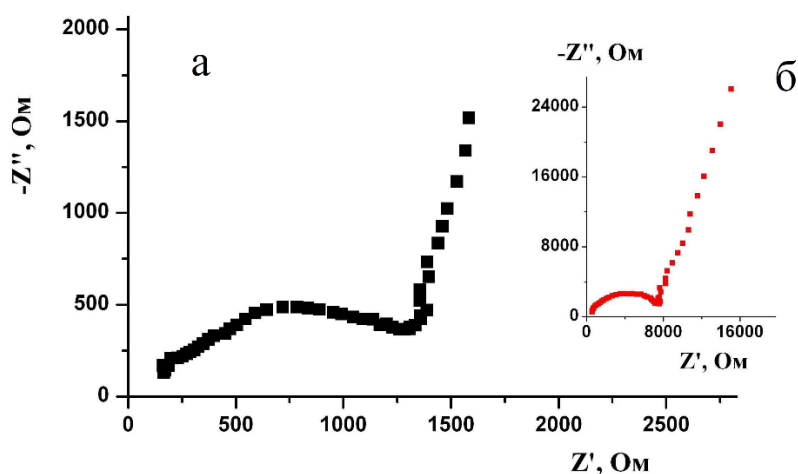


Рис. 3 Годограф пеллеты (а) и мишени (б) твердого электролита LATP при 20°C

Далее было установлено, что при спекании пеллет и мишеней твердого электролита LLZ в одинаковых условиях с изотермической выдержкой при 1150°C в течение 8 ч в первом случае формируются пеллеты кубической модификации (рис. 4а), а в случае массивных мишеней весом 4-5 г образцы LLZ представляют собой смесь двух модификаций: тетрагональной и кубической (рис. 4б).

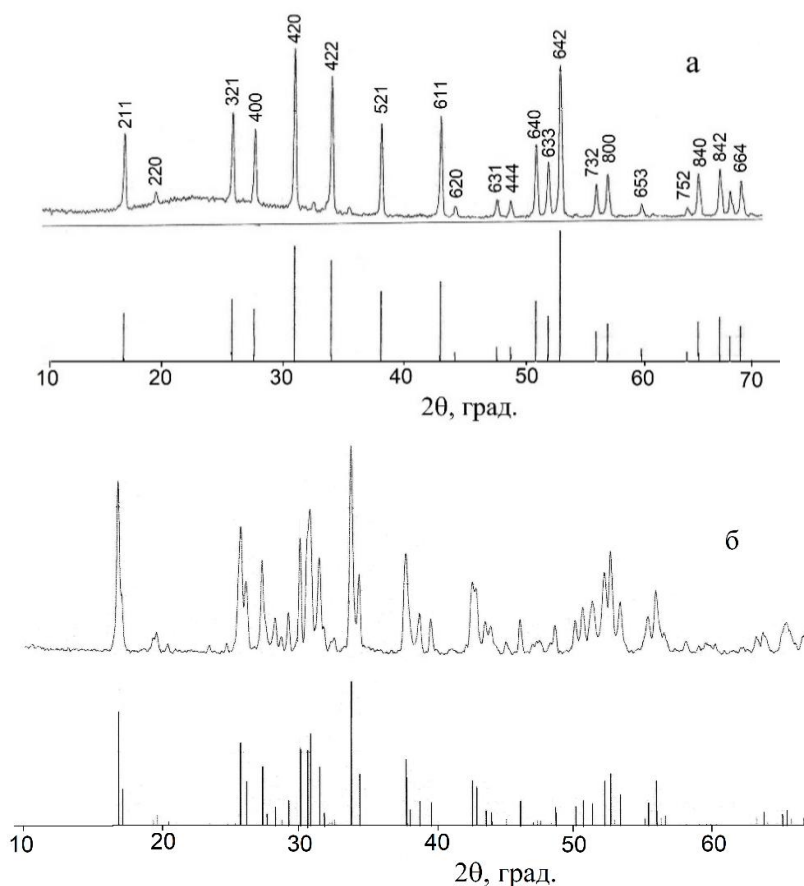


Рис. 4 Дифрактограмма пеллет (а) и мишеней (б) твердого электролита LLZ после спекания в одинаковых условиях

На рентгенограммах тетрагональную фазу LLZ можно идентифицировать по расщеплению пиков с индексами Миллера 211 при  $2\theta = 16.5$  град и пика с индексами Миллера 420 при  $2\theta = 30.5$  град (наиболее выражено). Расщепленный пик при  $2\theta = 30.5$  град сливается в один хорошо разрешенный пик для кубической

модификации LLZ (рис. 4а). Дополнить результаты РФА и подтвердить наличие тетрагональной модификации в образцах LLZ могут также данные Рамановской спектроскопии и спектроскопии электрохимического импеданса.

В соответствии с результатами рентгенофазового анализа при изучении ионного переноса LLZ методом спектроскопии электрохимического импеданса получены значительные расхождения значений ионной проводимости для пеллет и мишеней (рис. 5). Дополнительное спекание мишеней при 1150°C способствовало значительному снижению сопротивления (в 3-10 раз), что может свидетельствовать о трансформации кубической модификации LLZ в тетрагональную и обеспечивает получение материалов с ионной проводимостью  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  См/см при комнатной температуре.

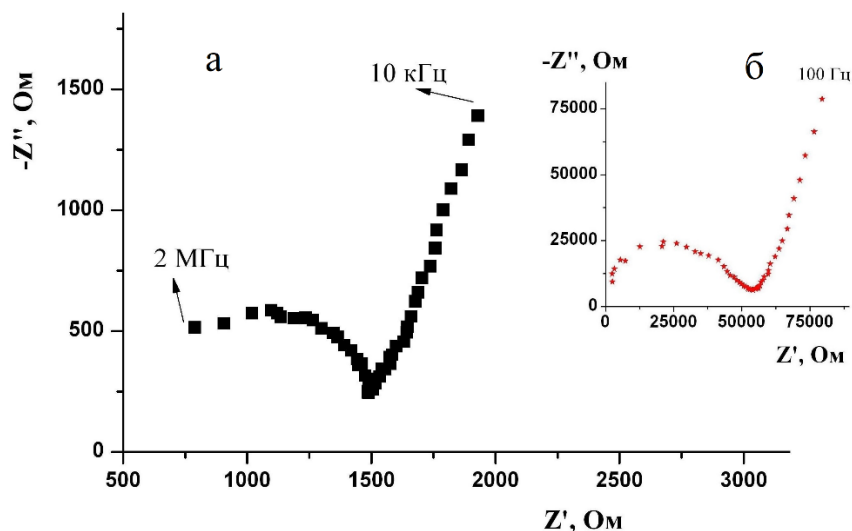


Рис. 5 Типичный годограф пеллеты LLZ диаметром 11 мм и толщиной 1.4 мм (а) и мишени LLZ (б) диаметром 14 мм и толщиной 7.6 мм при 20°C

Таким образом, методами рентгенофазового анализа и спектроскопии электрохимического импеданса установлены условия формирования плотных однофазных мишеней для распыления твердых электролитов LATP и LLZ с высокой  $\text{Li}^+$ -ионной проводимостью. Определенное методом потенциостатической хроноамперометрии число переноса иона  $\text{Li}^+$  в твердых электролитах LATP и LLZ находится в интервале 0.97-0.99, что указывает на то, что материалы являются чисто ионными проводниками. Мишени твердых электролитов LLZ направлены в заинтересованные организации.

*Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Перспективные физико-химические технологии специального назначения».*

Авторы выражают благодарность за выполнение рентгенофазового анализа образцов Макаровой Т.И. и Кузнецову В.Я.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Cao C., Li Z.-B., Wang X.-L., Zhao X.-B., and Han W.-Q. Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries // *Frontiers in energy research*, 2014, V. 2. A.25, P. 1-10. DOI: 10.3389/fenrg.2014.00025
2. Пат. 2493638 РФ. Способ получения частиц твердого электролита  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) / Куншина Г.Б., Громов О.Г., Локшин Э.П., Калинин В.Т. опублик. 20.09.13, Бюл. № 26.
3. Пат. 2583762 РФ. Способ получения порошкообразного твердого электролита с высокой проводимостью по иону лития / Куншина Г.Б., Бочарова И.В., Локшин Э.П. опублик. 10.05.16, Бюл. № 13.
4. Пат. 2682325 РФ. Способ получения твердого электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , легированного алюминием / Куншина Г.Б., Бочарова И.В., Иваненко В.И. опублик. 19.03.19, Бюл. № 8.

5. Куншина Г.Б., Громов О.Г., Локшин Э.П., Калинин В.Т. Получение порошков и пленок литийпроводящего твердого электролита  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  // Неорг. материалы, 2013, Т. 49. №1. С. 59-64.
6. Sun Z., Liu L., Yang B., Li Q., Wu B., Zhao J., Ma L., Liu Y., An H., Preparation and ion conduction of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte films using radio frequency sputtering // Solid State Ionics, 2020, V. 346. 115224
7. Ling Q., Yu Z., Xu H., Zhu G., Zhang X., Zhao Y., Yu A., Preparation and electrical properties of amorphous Li-Al-Ti-P-O thin film electrolyte // Materials Letters, 2016, V. 169. P. 42-45.
8. Tan G., Wu F., Li L., Liu Y., and Chen R., Magnetron Sputtering Preparation of Nitrogen-Incorporated Lithium-Aluminum-Titanium Phosphate Based Thin Film Electrolytes for All-Solid-State Lithium Ion Batteries // J. Phys. Chem. C, 2012, V. 116. P. 3817-3826
9. <https://www.mseshop.com>

### КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ LiF-PuF<sub>3</sub>-KF COMPUTER MODEL OF THE SYSTEM 'S PHASE DIAGRAM

Ламуева М.В.<sup>1</sup>, Зеленая А.Э.<sup>1</sup>, Луцык В.И.<sup>1,2</sup>

Lamueva M.V., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I.

<sup>1</sup> Россия, Институт физического материаловедения СО РАН, [vluts@ipms.bscnet.ru](mailto:vluts@ipms.bscnet.ru)

<sup>2</sup> Россия, Бурятский государственный университет, [vluts@ipms.bscnet.ru](mailto:vluts@ipms.bscnet.ru)

Пространственные компьютерные модели Т-х-у (3D) и Т-х-у-z (4D) диаграмм – это новый уникальный инструмент материалововеда [1].

Для построения компьютерной модели фазовой диаграммы LiF-PuF<sub>3</sub>-KF использовались термодинамически рассчитанные координаты бинарных и тройных точек [2-3] (рис. 1). Рассматриваемая система LiF-PuF<sub>3</sub>-KF (A-B-C) содержит одно инконгруэнтное  $R_1 = \text{KPuF}_4$  и одно конгруэнтное  $R_2 = \text{K}_3\text{PuF}_6$  соединения на грани KF-PuF<sub>3</sub> и характеризуется двумя эвтектическим ( $E_1: L_{E1} \rightarrow \text{LiF} + R_1 + R_2$ ;  $E_2: L_{E2} \rightarrow \text{LiF} + \text{KF} + R_2$ ) и одним квазиперитектическим ( $Q: L_Q + \text{PuF}_3 \rightarrow \text{LiF} + R_1$ ) превращениями. На моновариантной линии ликвидуса  $E_1E_2$  содержится точка максимума  $e_{\text{max}}$ .



Секция V: Неорганические функциональные материалы

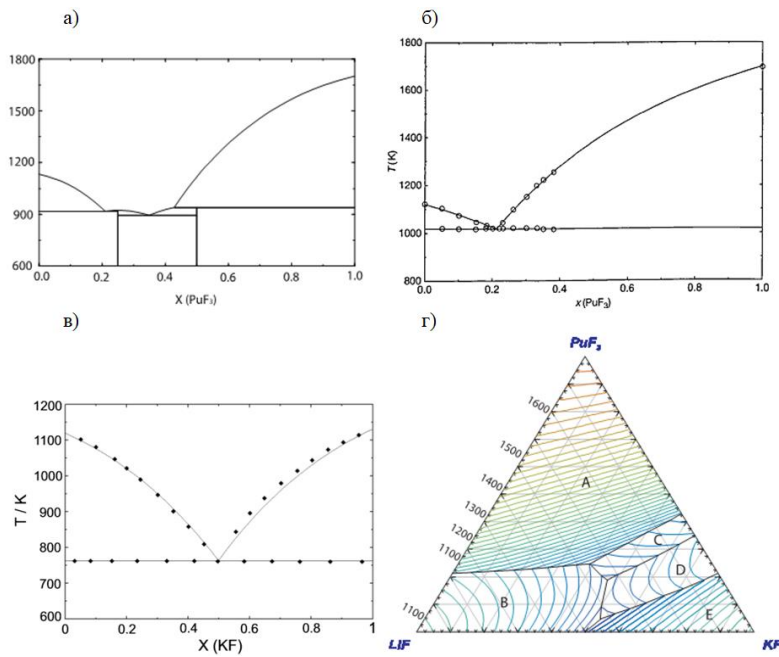


Рис.1 Термодинамически рассчитанные фазовые диаграммы систем KF-PuF<sub>3</sub> (а) [2], LiF-PuF<sub>3</sub> (б) и LiF-KF (в) [3], LiF-PuF<sub>3</sub>-KF (г) [2].

На основе схемы моно- и невариантных равновесий построена компьютерная модель фазовой диаграммы системы LiF-PuF<sub>3</sub>-KF, содержащая 5 поверхностей ликвидуса (q), 14 линейчатых поверхностей (q'), 2 вертикальные плоскости (проходящие через LiF и R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: v<sub>AR1</sub>, v<sub>AR2</sub>) и 3 горизонтальные плоскости (h) при температурах невариантных точек E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> и Q (рис. 2, табл. 1). Фазовая диаграмма также включает 7 двухфазных областей (L+A, L+B, L+C, L+R<sub>1</sub>, L+R<sub>2</sub>, A+R<sub>1</sub>, A+R<sub>2</sub>) и 10 трехфазных областей (L+A+B, L+A+C, L+A+R<sub>1</sub>, L+A+R<sub>2</sub>, L+B+R<sub>1</sub>, L+C+R<sub>2</sub>, L+R<sub>1</sub>+R<sub>2</sub>, A+B+R<sub>1</sub>, A+R<sub>1</sub>+R<sub>2</sub>, A+R<sub>2</sub>+C) (табл. 2). Формирование компьютерной модели производится путем сборки из фазовых областей [4-5].

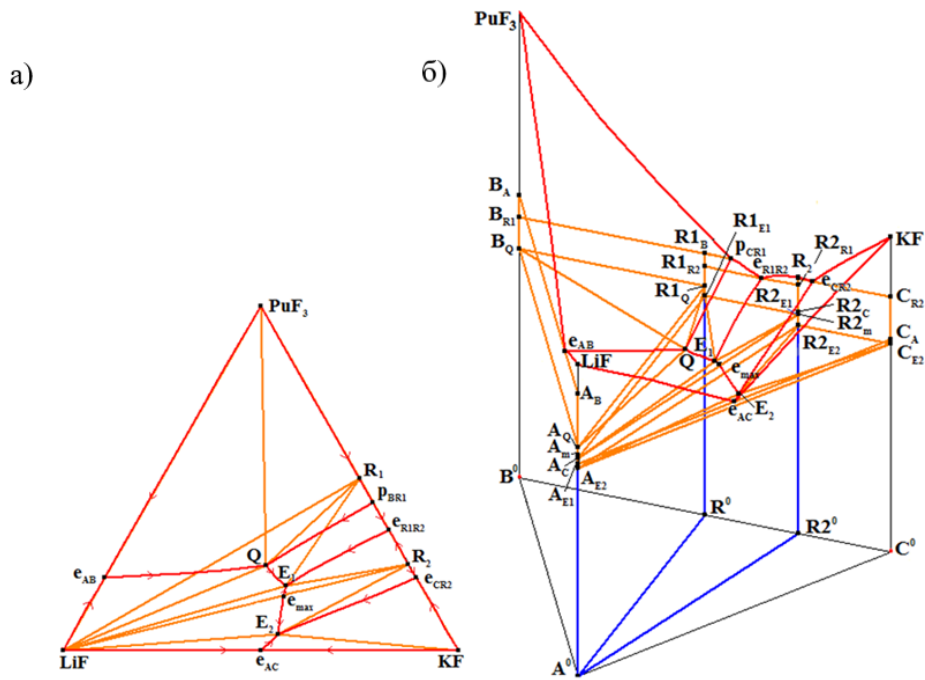


Рис.2 XY проекция (а) и 3D модель (б) фазовой диаграммы системы LiF-PuF<sub>3</sub>-KF

Секция V: Неорганические функциональные материалы

Таблица 1. Контур поверхностей фазовой диаграммы

Символ	Контур	Символ	Контур
$q_A$	$LiFe_{AB}QE_1e_{max}E_2e_{AC}$	$q'_{R2A}$	$E_1e_{max}E_2R_2E_1R_2mR_2E_2$
$q_B$	$PuF_3e_{AB}Qp_{BR1}$	$q'_{BR1}$	$p_{BR1}QB_{R1}B_Q$
$q_C$	$KFe_{AC}E_2e_{CR2}$	$q'_{R1B}$	$p_{BR1}QR_1B_{R1}Q$
$q_{R1}$	$p_{BR1}QE_1e_{R1R}$	$q'_{R1R2}$	$e_{R1R2}E_1R_1R_2R_1E_1$
$q_{R2}$	$e_{R1R2}E_1e_{max}E_2e_{CR2}$	$q'_{R2R1}$	$e_{R1R2}E_1R_2R_1R_2E_1$
$q'_{AB}$	$e_{AB}QA_BA_Q$	$q'_{CR2}$	$e_{CR2}E_2C_{R2}C_{E2}$
$q'_{BA}$	$e_{AB}QB_{AB}Q$	$q'_{R2C}$	$e_{CR2}E_2R_2C_{R2}E_2$
$q'_{AC}$	$e_{AC}E_2A_{CA}E_2$	$h_{E1}$	$A_{E1}R_1E_1R_2E_1$
$q'_{CA}$	$e_{AC}E_2C_{CA}E_2$	$h_{E2}$	$A_{E2}C_{E2}R_2E_2$
$q'_{AR1}$	$QE_1A_QA_{E1}$	$h_Q$	$A_QB_QR_1Q_Q$
$q_{R1A}$	$QE_1R_1Q_{R1}E_1$	$v_{AR1}$	$A_QR_1Q_{A^0}R_1^0$
$q'_{AR2}$	$E_1e_{max}E_2A_{E1}A_{m}A_{E2}$	$v_{AR2}$	$A_{m}R_2m_{A^0}R_2^0$

Таблица 2. Строение фазовых областей

Символ	Ограничивающие поверхности	Символ	Ограничивающие поверхности
L+A	$q_A, q'_{AB}, q'_{AR1}, q'_{AR2}, q'_{AC}$	L+A+R1	$q'_{AR1}, q'_{R1A}, h_Q, h_{E1}, v_{AR1}$
L+B	$q_B, q'_{BA}, q'_{BR1}$	L+A+R2	$q'_{AR2}, q'_{R2A}, h_{E1}, h_{E2}, v_{AR2}$
L+C	$q_C, q'_{CA}, q'_{CR2}$	L+B+R1	$q'_{BR1}, q'_{R1B}, h_Q$
L+R1	$q_{R1}, q'_{R1A}, q'_{R1B}, q'_{R1R2}$	L+C+R2	$q'_{CR}, q'_{RC}, h_{E2}$
L+R2	$q_{R2}, q'_{R2A}, q'_{R2C}, q'_{R2R1}$	L+R1+R2	$q'_{R1R2}, q'_{R2R1}, h_{E1}$
A+R1	$v_{AR1}$	A+B+R1	$h_Q, v_{AR1}$
A+R2	$v_{AR2}$	A+C+R2	$h_{E2}, v_{AR2}$
L+A+B	$q'_{AB}, q'_{BA}, h_Q$	A+R1+R2	$h_{E1}, v_{AR1}, v_{AR2}$
L+A+C	$q'_{AC}, q'_{CA}, h_{E2}$		

Разработанная модель фазовой диаграммы является инструментом для ее изучения. На ее основе могут быть рассчитаны произвольные изотермические и политермические разрезы (рис. 3-4, табл. 3).

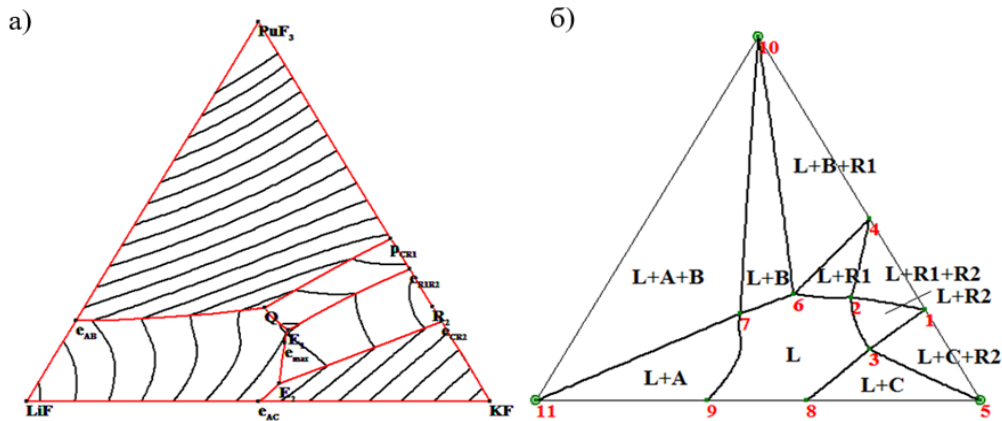


Рис.3 Изолинии с шагом 50 (а), изотермический разрез при 850 К (б) (табл. 3)

Таблица 3. Расшифровка пересекаемых элементов изотермического разреза при  $T=850\text{ K}$

Поверхности		Фазовые области		
Символ	Точки	Символ	Поверхности	Точки
$q_A$	7,9	L+A	$q_{AB}^r   q^A$	11,7   7,9
$q_{R2}$	2,3	L+B	$q_{BA}^r   q_{BR1}^r   q_B$	10,7   10,6   7,6
$q_{R1}$	2,6	L+R1	$q_{R1B}^r   q_{R1R2}^r   q_{R1}$	4,6   4,2   2,6
$q_C$	8,3	L+R2	$q_{R2C}^r   q_{R2R1}^r   q_{R2}$	1,3   1,2   2,3
$q_B$	7,6	L+C	$q_{CR2}^r   q_C$	5,3   8,3
$q_{AB}^r$	11,7	L+A+B	$q_{AB}^r   q_{BA}^r$	11,7   10,7
$q_{BA}^r$	10,7	L+B+R1	$q_{BR1}^r   q_{R1B}^r$	10,6   4,6
$q_{BR1}^r$	10,6	L+C+R2	$q_{CR2}^r   q_{R2C}^r$	5,3   1,3
$q_{R1B}^r$	4,6	L+R1+R2	$q_{R1R2}^{R2R1}   q_{R1R2}^r$	1,2   4,2
$q_{CR2}^r$	5,3			
$q_{R2C}^r$	1,3			
$q_{R1R2}^r$	4,2			
$q_{R2R1}^r$	1,2			

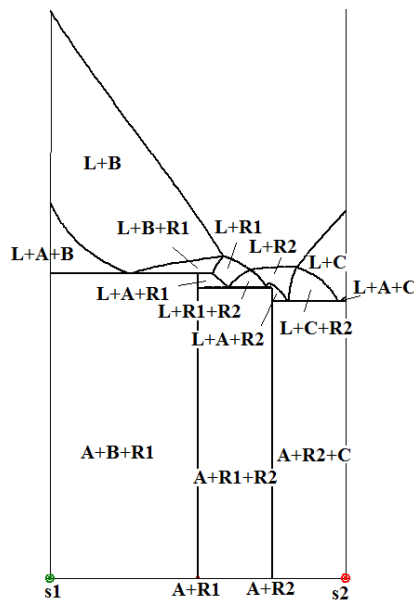


Рис.4 Вертикальный разрез  $S1(0.2; 0; 0.8) - S2(0.2; 0.8; 0)$

Для анализа концентрационных полей, производится проецирование всех элементов фазовой диаграммы на концентрационный симплекс. При этом выделяют двухмерные, одномерные (линии) и нульмерные (точки) поля. Для каждого поля рассчитываются диаграммы вертикального материального баланса, которые позволяют во всем температурном интервале проанализировать долю сосуществующих фаз. На основе этого анализа прогнозируется набор микроструктур для каждого поля и выявляются поля с совпадающими характеристиками. Так проекция фазовой диаграммы системы  $\text{LiF-PuF}_3\text{-KF}$  разбивается на 20 двумерных, 26 одномерных и 7 нульмерных поля (рис. 5). Из них два поля  $\text{LiF-Q} \in 4$ ,  $\text{R1-Q} \in 10$ ,  $\text{Q} \in \text{Q-E}_1$ ,  $\text{R2}_E \in \text{R2}_{E1}\text{-E}_1$  совпадают по перечню пересекаемых поверхностей, фазовых реакций и микроструктуре. Еще два поля  $\text{r}_{BR1}\text{-R2}_{E1} \in 13$ ,  $\text{R2}_{E1}\text{-Q} \in 14$  отличаются пересекаемыми поверхностями, но совпадают по микроструктуре с соседними полями большей размерности. Поле  $\text{A}_{R2}\text{-Q} \in 8$  совпадает по микроструктуре, но отличается схемой фазовых реакций.

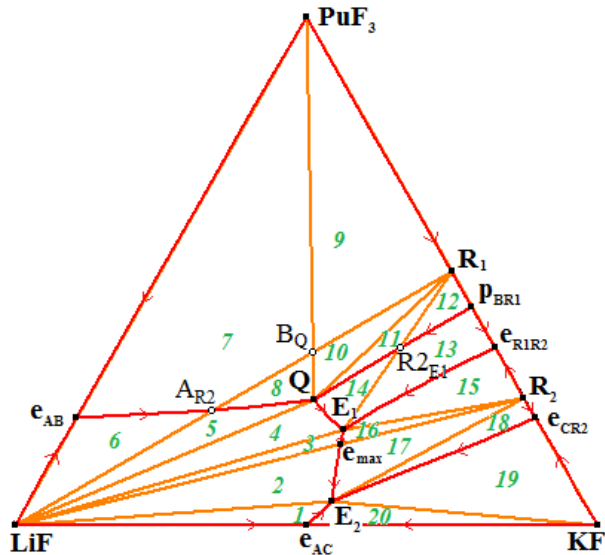


Рис.5 Разбиение XY проекции фазовой диаграммы системы LiF-PuF<sub>3</sub>-KF на концентрационные поля

Материальные балансы для полей 8 и A<sub>R2</sub>-Q показаны на рис. 6. В таблице 4 приведены пересекаемые поверхности и фазовые области для этих полей, а также списки фазовых реакций и наборы элементов микроструктуры. Поскольку поле A<sub>R2</sub>-Q является частью моновариантной линии ликвидуса e<sub>AB</sub>Q, то для него отсутствует реакция первичной кристаллизации L<sup>1</sup>→B<sup>1</sup> (табл. 4) и центр масс заданный в этом поле сразу попадает в трехфазную область L+A+B (рис. 6б). Но поскольку кристаллы B полностью расходуются в результате невариантной квазиперитектической реакции L<sup>Q</sup>+B→A<sup>Q</sup>+R1<sup>Q</sup>, то в состав микроструктуры они не входят.

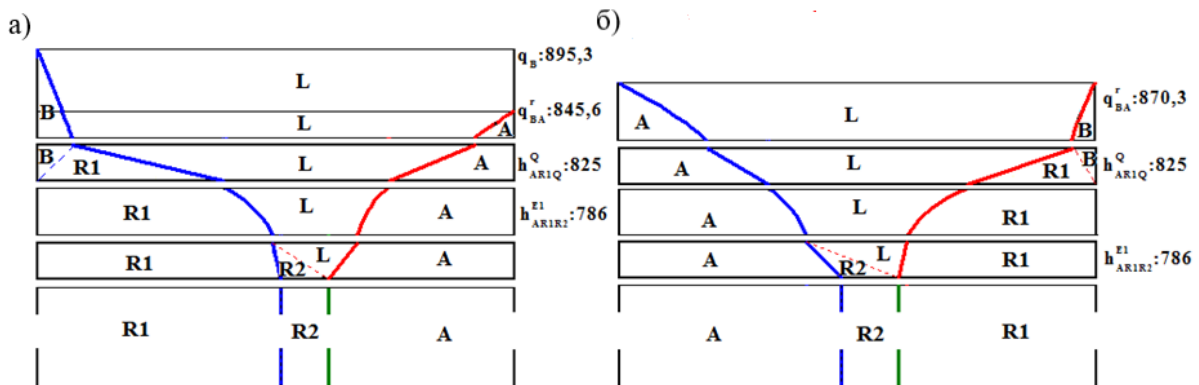


Рис.6 Диаграммы вертикального материального баланса для концентрационных полей 8 (а) и A<sub>R2</sub>-Q (б)

Таблица 4. Схемы кристаллизации и элементы микроструктуры

Концентрационное поле	Поверхности	Фазовые области	Схема кристаллизации	Микроструктура
8	q <sub>B</sub> q <sub>BA</sub> <sup>r</sup> h <sub>Q</sub> h <sub>E1</sub>	L+B L+A+B L+A+R1 A+R1+R2	L <sup>1</sup> →B <sup>1</sup> L <sup>e</sup> →A <sup>e(B)</sup> +B <sup>e(A)</sup> L <sup>Q</sup> +B→A <sup>Q</sup> +R1 <sup>Q</sup> L <sup>ep</sup> →A <sup>ep(R1)</sup> +R1 <sup>ep(A)</sup> L <sup>E1</sup> →A <sup>E1</sup> +R1 <sup>E1</sup> +R2 <sup>E1</sup>	A <sup>e(B)</sup> A <sup>Q</sup> , R1 <sup>Q</sup> A <sup>ep(R1)</sup> , R1 <sup>ep(A)</sup> A <sup>E1</sup> , R1 <sup>E1</sup> , R2 <sup>E1</sup>
A <sub>R2</sub> -Q	q <sub>BA</sub> <sup>r</sup> h <sub>Q</sub> h <sub>E1</sub>	L+A+B L+A+R1 A+R1+R2	L <sup>e</sup> →A <sup>e(B)</sup> +B <sup>e(A)</sup> L <sup>Q</sup> +B→A <sup>Q</sup> +R1 <sup>Q</sup> L <sup>ep</sup> →A <sup>ep(R1)</sup> +R1 <sup>ep(A)</sup> L <sup>E1</sup> →A <sup>E1</sup> +R1 <sup>E1</sup> +R2 <sup>E1</sup>	A <sup>e(B)</sup> A <sup>Q</sup> , R1 <sup>Q</sup> A <sup>ep(R1)</sup> , R1 <sup>ep(A)</sup> A <sup>E1</sup> , R1 <sup>E1</sup> , R2 <sup>E1</sup>

Дополнительно рассчитаны пути кристаллизации для полей 8 и  $A_{R_2}-Q$  (рис. 7), которые подтверждают этапы кристаллизации в табл. 4.

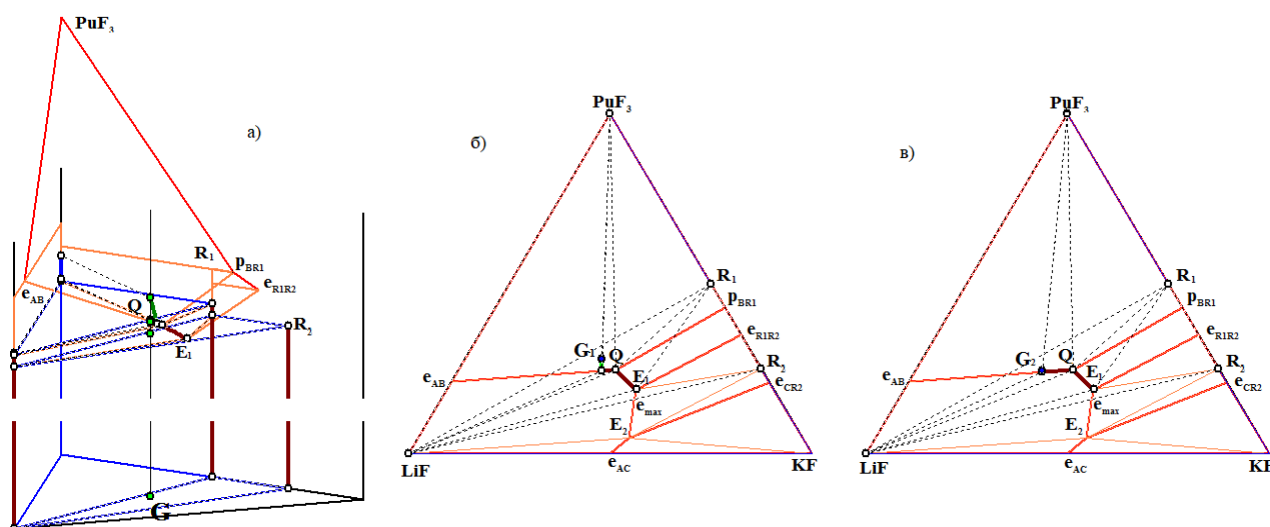


Рис.7 Пути кристаллизации для центров масс  $G_1$  и  $G_2$  для концентрационных полей 8 (а-б) и  $A_{R_2}-Q$  (в)

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН проект №0336-2019-0008 и при частичной поддержке РФФИ в рамках научных проектов 19-38-90035 Аспиранты, 20-21-00056 Росатом.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Парфенова М.Д., Воробьева В.П., Луцык В.И. Коррекция т/д расчетов фазовых равновесий в системах Au-Bi-Sb(Ag), Au-Ge-Sn(Sb), Ag-Sb-Sn при помощи компьютерных моделей Т-х-у диаграмм // VI междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". Москва. 27-30 ноября 2018 г. / Сб. мат. Т. III. - М: ООО «Буки Веди», 2018 г. Секция V «Конструкционные материалы», С. 259-264.
2. Beneš O., Konings R.J.M. Actinide burner fuel: Potential compositions based on the thermodynamic evaluations of MF-PuF<sub>3</sub> (M=Li, Na, K, Rb, Cs) and LaF<sub>3</sub>-PuF<sub>3</sub> systems // J. Nucl. Mater. 2008. Vol. 377. P. 449–457.
3. Beneš O. Thermodynamics of molten salts for nuclear applications. Dissertation. Prague. 2008. 205 p.
4. Луцык В.И., Зеленая А.Э. Т-х-у диаграмма системы MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: сборка компьютерной модели // Журн. неорг. химии. 2018. Т. 63, № 7, с. 925–932.
5. Луцык В.И., Зеленая А.Э. Т-х-у диаграмма системы MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: дизайн микроструктур // Журн. неорг. химии. 2018. Т. 63, № 8, с. 1050–1055.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Ce:YAG С РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ЦЕРИЯ (0,5-10 АТ.%) И РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНОЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА НИХ ИМПУЛЬСНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**  
**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF CERAMIC SCINTILLATION Ce:YAG MATERIALS WITH A DIFFERENT CERIUM CONCENTRATION (0.5-10 AT.%) AND VARIOUS THICKNESS WHEN EXPOSED TO PULSED X-RAY RADIATION**

Лукьяшин К.Е., Чепусов А.С., Соломонов В.И.

Lukyashin K.E., Chepusov A.S., Solomonov V.I.

*Россия, Институт электрофизики УрО РАН, kostya@iep.uran.ru*

Интерес к керамическим материалам в мире не угасает. Сцинтиляционная керамика является одним из видов таких материалов. Вектор исследований учёных со всего мира направлен на улучшение существующих сцинтилляционных материалов либо на поиск новых материалов с улучшенными свойствами [1], главными из которых являются быстродействие и световыход. Например, Ce:YAG один из материалов подходящих для регистрации рентгеновского и мягкого гамма-излучения [2], для формирования рентгеновских изображений [3]. Использование эффекта концентрационного тушения люминисценции путём внедрения большой концентрации активатора (ионов церия) в керамическую матрицу приводит к повышению быстродействия сцинтиллятора. Высокое быстродействие позволяет регистрировать при помощи таких сцинтилляторов очень короткие импульсы, в нашем случае, рентгеновского излучения.

Методом твердофазных реакций [4] синтезирована сцинтилляционная Ce:YAG керамика из нанопорошков полученных методом лазерной абляции мишени [5]. Содержание ионов церия в решётке матрицы YAG составило 0,5, 1, 5, и 10 ат.%. Керамика с содержанием активатора 10 ат.% в матрице YAG (10%Ce:YAG) синтезирована и исследована впервые в мире. Толщина образцов варьировалась в диапазоне 2-10 мм. В качестве спекающих добавок использовался оксид кремния в виде ТЕОСа и оксид циркония в виде нанопорошка.

Структура образцов керамики подтверждена с помощью рентгеноструктурного анализа. Морфологические свойства определены с применением оптической микроскопии. Для исследований ретгенолюминесцентных свойств образцов использовался генератор наносекундных импульсов рентгеновского излучения с энергией до 115 кэВ, длительность импульса на полувысоте до 50 нс. В рамках экспериментов получены спектры импульсной рентгенолюминесценции, а также измерена интенсивность свечения керамических материалов.

В докладе приводятся результаты исследований по синтезу и исследования сцинтилляционных свойств изготовленных керамических образцов Ce:YAG керамик. Изучена их зависимость от частоты следования импульсов излучения, его эффективной энергии, а также от характеристик самого материала: толщины образца и состава. Изучено влияние двух спекающих добавок на сцинтилляционные свойства керамик.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-08-00117 А.*

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Mori M., Xu J., Okada G. et. al., Comparative study of optical and scintillation properties of Ce:YAGG, Ce:GAGG and Ce:LuAGG transparent ceramics//Journal of the Ceramic Society of Japan, 2016, v.124. №5, pp. 569-573.
2. Fyodorov A. A., Pavlenco V. V., Korzhik M. V. et al., Stability of scintillator light yield under small radiation doses//Radiat. Meas., 1996, v. 26, № 2, p. 215.
3. Schauer P., Optimization of decay kinetics of YAG:Ce single crystal scintillators for S(T)EM electron detectors//Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B, 2011, v. 269, pp. 2572-2577.
4. Osipov V.V., Ishchenko A.V., Shitov V.A. et. al., Fabrication, optical and scintillation properties of transparent YAG:Ce ceramics//Optical Materials, 2017, v. 71, pp. 98-102.
5. Osipov V.V., Kotov Yu.A., Ivanov M.G., Samatov O.M., Lisenkov V.V. et. al., Laser synthesis of nanopowders//Las. Phys., 2006, v. 16, pp.116-125.

**ХАРАКТЕРНЫЕ ДЕФЕКТЫ ПОВЕРХНОСТИ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ CVD-СИНТЕЗЕ АЛМАЗА ИЗ МЕТАН-ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ**

**SPECIFIC SURFACE DEFECTS ARISING FROM DIAMOND CVD-SYNTHESIS FROM METHANE-HYDROGEN PLASMA**

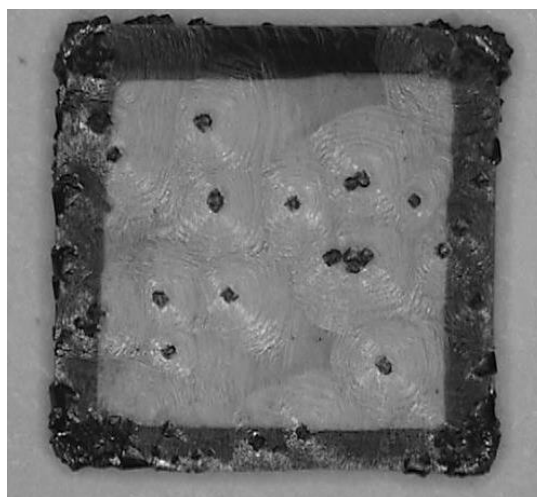
Мартынова Т.В., Полушин Н.И., Лаптев А.И., Захарова Е.С., Маслов А.Л.

Martynova T.V., Polushin N.I., Laptev A.I., Zakharova E.S., Maslov A.L.

*Россия, Москва, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,*

*martynova.97@mail.ru*

Синтез алмаза из газовой фазы (CVD) сопряжен с неизбежным появлением дефектов на ростовой поверхности. Образование тех или иных дефектов, а также их количество во многом определяется условиями синтеза и качеством используемой подложки (разориентировка, шероховатость поверхности, наличие загрязнений на поверхности) [1, 2]. Высокие скорости роста алмаза, высокое давление в камере наряду с высокой концентрацией метана, а также высокая мощность излучения и температура подложки приводят к увеличению их количества на единицу площади поверхности [1, 3-7]. Рисунок 1 демонстрирует монокристаллическую алмазную пластину, на которой со скоростью роста 28 мкм/ч выращен монокристаллический слой алмаза; на его поверхности наблюдается большое количество дефектов.



*Рис. 1 Фотография алмазной пластины, выращенной со скоростью 28 мкм/ч.*

Предотвращение образования и устранение вновь возникающих дефектов на поверхности CVD-алмаза является сложной научной и технологической задачей [8]. На сегодняшний день данная проблема в различных исследованиях решается различными путями:

– специальной подготовкой алмазных пластин для синтеза – предварительной шлифовкой для достижения определенного угла разориентировки поверхности подложки относительно кристаллографических направлений [100] и [110], приводящей к формированию атомно-гладкой ростовой поверхности [9-11], или полировкой и травлением подложки в кислород-водородной плазме [12];

– модификацией конструкции установки CVD-синтеза, в частности – использованием держателей подложек специальной формы [4, 13];

– подбором оптимального состава газовой фазы для осаждения алмазных пленок [12, 14-16];

– осуществлением секторального роста [17];

– периодическим стравливанием дефектов – механическим, химическим или физическим (с использованием лазера) методами [18-22].

Каждый из этих методов обладает рядом как преимуществ, так и недостатков.

Перспективным методом устранения дефектов является оптимизация процесса за счет варьирования параметров синтеза (состав газовой среды, температура подложки, мощность излучения, давление в системе, расход газов и другие). Определение оптимальных параметров синтеза алмаза позволит уменьшить время, необходимое для проведения дополнительных операций, которые существенно усложняют процесс и значительно увеличивают себестоимость готовой продукции. Важным этапом совершенствования процесса синтеза является изучение морфологии поверхности выращиваемых алмазных пленок. Данная работа посвящена рассмотрению характерных дефектов, возникающих при CVD-синтезе алмаза из газовой фазы, и анализу путей их устранения.

В работе обсуждаются дефекты, наблюдавшиеся на четырех монокристаллических алмазных CVD-пленках толщиной 300 – 500 мкм, полученных из метан-водородной плазмы с 3% метана чистотой 4.5 и 97 % водорода чистотой 5.5, при температуре наращиваемой подложки 1100 °С, мощности излучения 3800 Ватт, общим давлением в системе 33,3 кПа. Изучение морфологии поверхности и текстуры полученных алмазных монокристаллических пленок проводилось в Учебно-научном центре «Международная школа микроскопии» (Россия, Москва) на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-IT500.

В работе выявлено, что в процессе CVD-роста алмазных пленок образуются, в основном, дефекты трех типов: ямки травления (рисунок 2), изолированные частицы алмаза – «паразитные» алмазы, (рисунок 3) и образования крупнокристаллического алмаза по периферии алмазной пластины (рисунок 4).

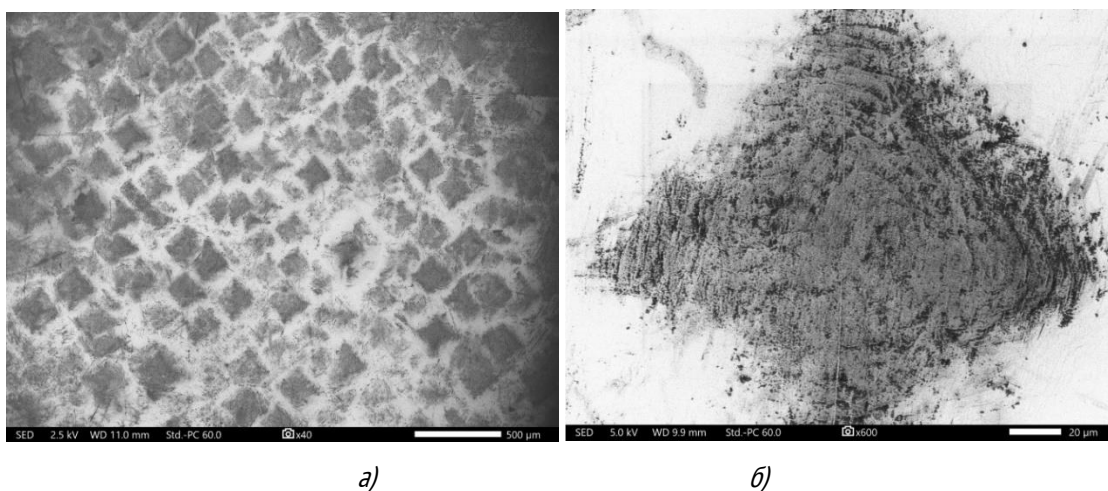


Рис. 2 Электронное изображение поверхности образца CVD-алмаза №1 при увеличении  $\times 40$  (а) и ямка травления на нем при увеличении  $\times 600$  (б).

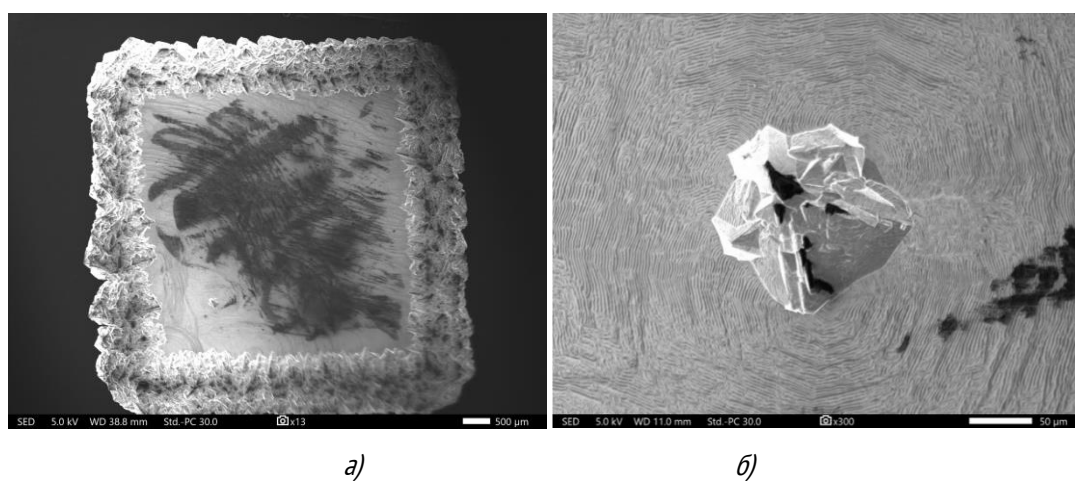
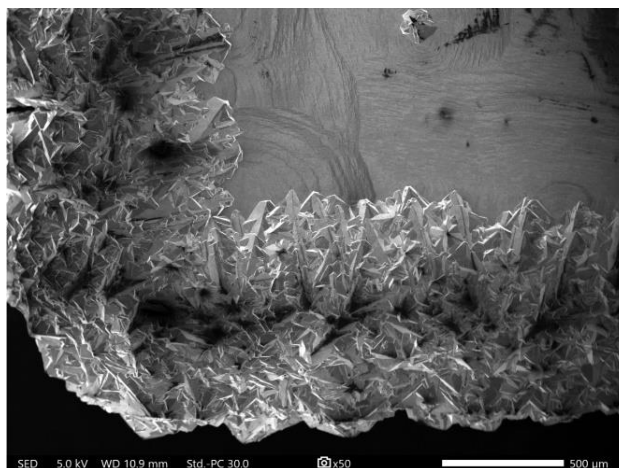


Рис. 3 Электронное изображение поверхности образца CVD-алмаза № 2 при увеличении  $\times 13$  (а) и «паразитный» алмаз на нем при увеличении  $\times 300$  (б).

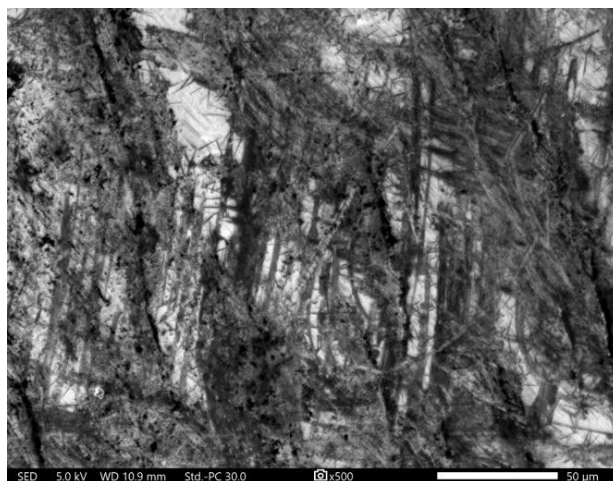




*Рис. 4 Электронное изображение поликристаллических образований по периметру алмазной пластины.*

Появление ямок травления, показанных на рисунке 2, по нашему мнению, обусловлено химико-термическим травлением поверхности алмаза [23].

Из рисунка 3а видно, что большую часть площади растущей поверхности (около 70 %) пластинки покрывает неалмазный углерод (рисунок 5), образовавшийся как побочный продукт в результате синтеза алмаза из газовой смеси. Неалмазный углерод представляет собой хаотично расположенные волокна, которые при дальнейшей химико-термической обработке монокристалла удаляются методом травления.



*Рис. 5 СЭМ-изображение алмазной пленки, покрытой неалмазным углеродом.*

На рисунке 6 представлено изображение алмазной пленки образца № 3, полученное на сканирующем электронном микроскопе при увеличении  $\times 250$ . На полированной грани подложки наблюдается прозрачная эпитаксиальная монокристаллическая пленка с характерными ориентированными ступенями роста (террасами) [24]. Ширина ступеней составляет 1,4 – 5,0 мкм. Глубина и ширина террас зависит от степени отклонения параллельности отполированной грани подложки с истинной кристаллографической плоскостью (100).

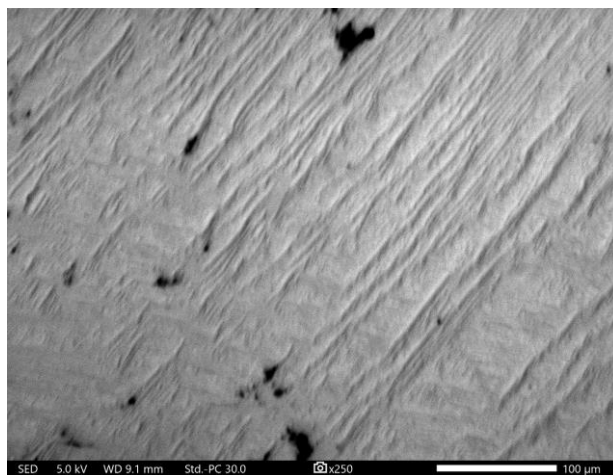


Рис. 6 СЭМ-изображение поверхности осажденной алмазной пленки образца № 3.

«Паразитные» алмазы, образующиеся на поверхности алмаза в процессе CVD-роста (рисунок 3б), могут иметь размеры от десятков до нескольких сотен микрометров. Такие наросты ухудшают свойства пленки, а потому подлежат физическому или механическому удалению с последующим химико-термическим травлением. Полученную после очистки поверхность алмазной пленки можно использовать для повторного синтеза алмаза из газовой фазы до получения монокристалла требуемого размера.

Распространенным дефектом при синтезе алмаза из газовой фазы является образование поликристаллов по периметру пластины (рисунок 4). Поликристаллический слой может иметь толщину в сотни и тысячи микрон и ограничивает рост толстых монокристаллических алмазных пленок высокого качества. Так же, как и изолированные частицы алмаза с ростовой поверхности, данный поликристаллический слой подлежит обязательному удалению с боковых поверхностей пластины.

Таким образом, поверхность образцов, выращенных на подложках CVD алмаза, ориентированных в направлении (100), характеризуется различной микроструктурой алмазных слоев. Плоскость роста представляет собой монокристаллический алмазный слой в виде ориентированных ступенек с хаотично расположенными на поверхности неалмазным углеродом (60 – 70 % площади поверхности) и «паразитными» поликристаллическими алмазами (от одного до нескольких десятков); боковая поверхность – поликристаллический нарост, образовавшийся по периметру подложки.

В ходе исследования микроструктуры, на основании аналитического обзора литературных источников, посвященных борьбе с дефектами CVD-алмазов, были сделаны выводы о том, что образцы необходимо подвергать обработке, включающей в себя травление неалмазного углерода методом химико-термической обработки монокристалла, а также удаление «паразитных» алмазов и алмазного поликристаллического нароста по периметру пластины физическим или механическим способом с последующим химико-термическим травлением. Полученную после очистки поверхность возможно использовать для повторного синтеза алмазной пленки из газовой фазы, что позволит получать монокристаллы алмаза необходимого размера.

*Работа выполнена в рамках федерального целевого проекта программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по теме «Разработка технологии и аппаратуры для получения сверхчистых монокристаллов алмаза CVD методом и процессов их легирования для использования в фотонике и в микроэлектронике в виде высокотемпературных полупроводников» в рамках Соглашения о предоставлении Субсидии № 075-15-2019-255 от 9 июля 2019 г. (Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57818X0266) при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.*

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Vikharev A.L., Lobaev M.A., Gorbachev A.M., Radishev D.B., Isaev V.A., Bogdanov S.A. Investigation of homoepitaxial growth by microwave plasma CVD providing high growth rate and high quality of diamond simultaneously // *Materials Today Communications*, 2020, v. 22.
2. Radishev D.B., Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Muchnikov A.B., Yunin P.A., Amosov V.N., Rodionov N.B. Study of grown single crystal diamond by optical and X-ray spectroscopy // *EPI Web of Conferences*, 2017, v. 149.
3. Widmann C.J., Müller-Sebert W., Lang N., Nebel C.E. Homoepitaxial growth of single crystalline CVD-diamond // *Diamond and Related Materials*, 2016, v. 64. P. 1-7.
4. Mokuno Y., Chayahara A., Soda Y., Horino Y., Fujimori N. Synthesizing single-crystal diamond by repetition of high rate homoepitaxial growth by microwave plasma CVD // *Diamond and Related Materials*, 2005, v. 14. № 11-12. P. 1743-1746.
5. Takeuchi D., Watanabe H., Yamanaka S., Okushi H., Kajimura K. Homoepitaxial diamond films grown by step-flow mode in various misorientation angles of diamond substrates // *Diamond and Related Materials*, 2000, v. 9. № 3-6. P. 231-235.
6. Алтухов А.А., Вихарев А.Л., Горбачёв А.М., Духновский М.П., Земляков В.Е., Зяблюк К.Н., Митенкин А.В., Мучников А.Б., Радищев Д.Б., Ратникова А.К., Федоров Ю.Ю. Исследование свойств монокристаллического алмаза, выращенного из газовой фазы на подложках из природного алмаза // *Физика и техника полупроводников*, 2011, т. 45. С. 403- 407.
7. Polushin N.I., Laptev A.I., Spitsyn B.V., Alexenko A.E., Polyanski A.M., Maslov A.L., Martynova T.V. Deposition of Boron-Doped Thin CVD Diamond Films from Methane-Triethyl Borate-Hydrogen Gas Mixture // *Processes*, 2020, v. 8.
8. Волков Ю.Я., Стрельницкий В.Е., Ушаков В.А. Синтез алмаза в СВЧ плазме: оборудование, пленки, применение // *Физическая Инженерия Поверхности*, 2013, т. 11. №1. С. 26-45.
9. Bauer T., Schreck M., Sternschulte H., Stritzker B. High Growth Rate Homoepitaxial Diamond Deposition on Off-axis Substrates // *Diamond and Related Materials*, 2005, v. 14. P. 266-271.
10. Maida O., Miyatake H., Teraji T., Ito T. Characterization of Substrate Off-angle Effects for Highquality Homoepitaxial CVD Diamond Films // *Diamond and Related Materials*, 2008, v. 17. P. 435-439.
11. Harris S.J., Goodwin D.G. Growth on the reconstructed diamond (100) surface // *J. Phys. Chem*, 1993, v. 97. P. 23.
12. Tallaire A., Achard J., Silva F., Sussmann R.S., Gicquel A. Homoepitaxial Deposition of Highquality Thick Diamond Films: Effect of Growth Parameters // *Diamond and Related Materials*, 2005, v. 14. P. 249-254.
13. Tarelkin S., Teteruk D., Bormashov V., Kornilov N., Luparev N., Kirichenko A. Подавление синтеза алмаза на торцевой поверхности подложки в процессе газофазного осаждения // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*, 2016, т. 59. P. 64-68.
14. Bogdan G., Neslaýdek M., D'Haen J., Haenen K., D'Olieslaeger M. Freestanding (100) Homoepitaxial CVD Diamond // *Diamond and Related Materials*, 2006, v. 15. P. 508-512.
15. Lobaev M.A., Gorbachev A.M., Vikharev A.L., Radishev D.B., Chernov V.V., Drozdov M.N. Influence of CVD diamond growth conditions on nitrogen incorporation // *Diamond and Related Materials*, 2017, v. 72. P. 1-6.
16. Beckmann R., Reinke S., Kuhr M., Kulisch W., Kassing R. Investigation of gas phase mechanisms during deposition of diamond films // *Surface and Coatings Technology*, 1993, v. 60. P. 506-510.
17. Boussadi A., Tallaire A., Kasu M., Barjon J., Achard J. // *Diamond and Related Materials*, 2018, v. 83. P. 162-169.
18. Xu H., Zang J., Yan Y., Wang Y., Yu Y., Lu J., Xu X., Zhang P. Surface conversion reaction and high efficient grinding of CVD diamond films by chemically mechanical polishing // *Ceramics International*, 2018, v. 44. № 17. P. 21641-21647.

19. Chen N., Ai J., Chen Y., He P., Ren J., Ji D. Multilayer strategy and mechanical grinding for smoothing CVD diamond coated defective substrate // Material & Design, 2016, v. 103. P. 194-200.
20. Chen C., Tsai H., Wu C., Liu P., Hsieh C., Chang Y. An oxidation enhanced mechanical polishing technique for CVD diamond films // Diamond and Related Materials, 2005, v. 14. P. 622-625.
21. Roy S., Balla V., Mallik A., Ralchenko V., Bolshakov A., Ashkinazi E., Dandapat N. A comprehensive study of mechanical and chemo-mechanical polishing of CVD diamond // Materials Today: Proceedings, 2018, v. 5. № 3. P. 9846-9854.
22. Prieske M., Vollertsen F. Picosecond-laser polishing of CVD-diamond coatings without graphite formation // Materials Today: Proceedings, 2020.
23. Ракин В.И., Пискунова Н.Н. Морфология искусственных алмазов // Изв. Коми НЦ, УрО РАН, 2012, вып. 3. № 11. С. 61-67.
24. Сергейчев К.Ф., Лукина Н.А. Эпитаксиальный синтез алмазных слоев на монокристаллической алмазной подложке в факельном СВЧ-плазмотроне // Прикладная физика, 2010. № 6. С. 44-49.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО CVD-АЛМАЗА НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ ИЗ МЕТАН-ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ**  
**POLYCRYSTALLINE CVD-DIAMOND SYNTHESIS ON MODIFIED SILICON SUBSTRATES FROM METHANE-HYDROGEN PLASMA**

Маслов А.Л., Полушин Н.И., Лаптев А.И., Высотина Е.А., Мартынова Т.В.

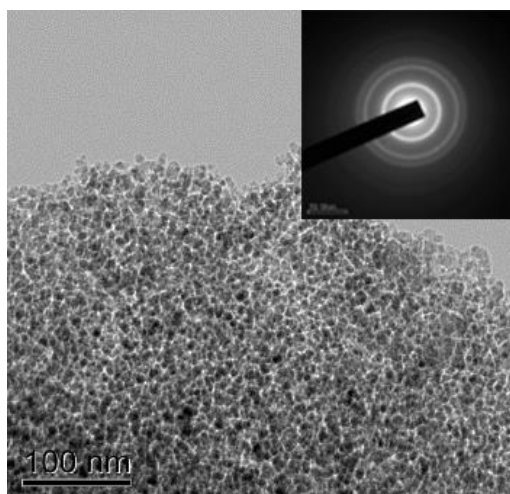
Maslov A.L., Polushin N.I., Laptev A.I., Vysotina E.A., Martynova T.V.

*Россия, Москва, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», anatmaslov@mail.ru*

Синтез алмаза из газовой фазы (CVD) позволяет получать качественные поликристаллические пленки на подложках из широкого спектра материалов: кремния [1, 2], молибдена [2, 3], меди [4], стали [5] и других [6, 7]. Такие пленки можно использовать в большом числе приложений, в том числе для изготовления электронных устройств и в фотонике. Перспективным направлением для реализации этого является увеличение площади осаждения. Данное направление исследователи пытаются осуществить на кремниевых подложках с ориентировкой (111) [1, 7]. Большую эффективность процесса нанесения алмазных поликристаллических пленок на такие подложки можно реализовать при помощи специальной предварительной подготовки подложки.

В данной работе поликристаллические пленки CVD-алмаза получались на кремниевых подложках, поверхность которых была предварительно модифицирована нанодисперсным порошком алмаза.

На рисунке 1 представлено изображение наночастиц алмаза, которые наносились на кремниевую подложку и электронограмма выбранной области.

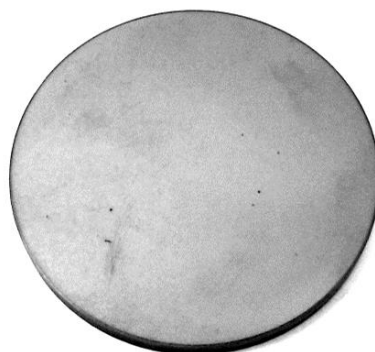


*Рис. 1 Фотография наночастиц алмаза и их электронограмма, полученные на просвечивающем электронном микроскопе JEM JEOL.*

После анализа рисунка 1 сделан вывод, что наночастицы имеют размер в среднем 4-6 нм, при этом кольца на электронограмме четкие, что свидетельствует об их кристаллической структуре, соответствующей алмазу, частицы которого не имеют рентгеноаморфных пленок или частиц на поверхности.

Для контроля диспергирования системы использовали уникальную установку – аппаратно-программный комплекс для выполнения работ по анализу и получению нанодисперсных систем химическими методами. Использование уникальной установки позволило установить, что средний размер частиц наноалмаза в коллоидной растворе на основе этилового спирта составляет в среднем 15 – 20 нм. Значительное укрупнение частиц со смещением в область больших размеров свидетельствует о том, что происходит седиментация частиц и система не является стабильной.

В качестве подложек для нанесения поликристаллических слоев CVD-алмаза использовались кремниевые пластины диаметром 25 мм и толщиной 2,5 – 3,0 мм. Одна из таких подложек представлена на рисунке 2.



*Рис. 2 Подложка из кремния до полировки.*

Для создания равномерного засева подложки алмазными наночастицами при последующей операции формирования центров кристаллизации пластина была отполирована до шероховатости менее 1 мкм. Для равномерного смачивания поверхности суспензиями детонационного наноалмаза поверхность кремниевой подложки обрабатывалась химическими реагентами для превращения ее из гидрофобной в гидрофильную. После химической обработки кремниевой пластины готовился коллоидный раствор наноалмаза в этиловом спирте. Для этого в реактор уникального научно-исследовательского стенда высокоинтенсивных кавитационных воздействий (УНИС ВКВ) загружали 0,002 г порошка наноалмазов (сорта ДНА-СТП, производства компании ЗАО «Алмазный центр» г. Санкт-Петербург, Россия) и доливали этилового спирта до 0,1 л. Затем включали установку при

следующих параметрах: время выдержки – 4 мин, мощность ультразвукового воздействия – 500 Вт. Полученный коллоидный раствор наносился на поверхность кремниевой подложки и растирался по ней безворсовой тканью.

Для осаждения алмазной поликристаллической пленки использовалась установка Ardis 300. Газовая фаза состояла из метана чистотой 99,5% и водорода чистотой 99,9999%; мощность СВЧ-излучения составляла 3800 Вт, давление в системе 20 кПа. Толщина полученных пленок составляла 500 мкм.

Варьирование состава газовой фазы позволило получить в исследовании алмазные поликристаллы разного оттенка. В таблице 1 представлена информация о насыщенности оттенка алмаза в зависимости от состава среды.

Таблица 1. Состав газовой среды и вид получаемого алмаза

Цвет пленки	Состав газовой фазы, % <sub>об</sub>	
	Водород	Метан
Светлый	99,5-98,5	0,5-1,5
Серый	98,5-95	1,5-5
Темный	95-92	5-8

На рисунке 3 приведены фотографии поликристаллических алмазных пленок, полученных в данном исследовании при разном составе газовой фазы, на которых хорошо видно различие оттенка.

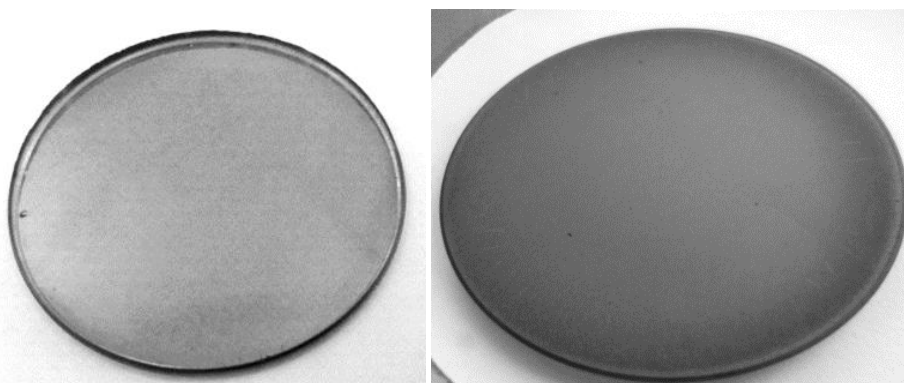


Рис. 3 Алмазные пленки, выращенные на Ardis 300 (не в масштабе).

Выращенные поликристаллические алмазные пленки представляли собой столбчатые кристаллиты. На рисунке 4 представлено изображение одной из пленок; средний размер кристаллитов в ней составлял около 1,5 мкм и варьировался в широком диапазоне. Наблюдаемая морфология поверхности пленки может быть связана с различной концентрацией зародышей алмаза на поверхности кремниевой подложки и с последующим их совместным ростом. Это подтверждается рядом исследований, в частности работами [7, 8].

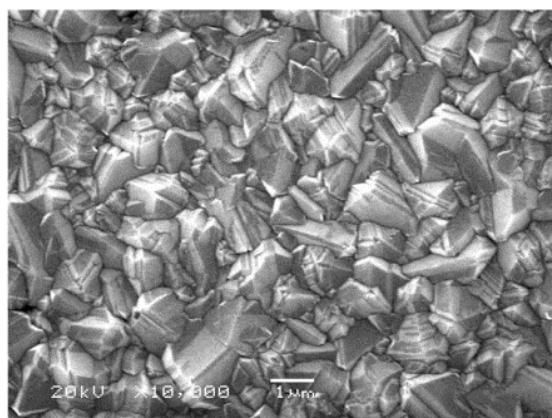


Рис. 4. Поликристаллическая алмазная пленка на поверхности кремниевой пластины.

В ходе работы было проведено исследование исходного сырья для модификации кремниевой пластины. Для дезагрегации нанодисперсного порошка и контроля его дисперсности использовали уникальные установки. В результате варьирования содержания в плазме метана удалось получить поликристаллические алмазные пленки различного вида: от светлых до темных.

*Работа выполнена в рамках федерального целевого проекта программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по теме «Разработка технологии и аппаратуры для получения сверхчистых монокристаллов алмаза CVD методом и процессов их легирования для использования в фотонике и в микроэлектронике в виде высокотемпературных полупроводников» в рамках Соглашения о предоставлении Субсидии № 075-15-2019-255 от 9 июля 2019 г. (Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57818X0266) при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Dar M., Kim Y.S., Ansari S.G., Kim H., Khang G., Chiem C.V., Shin H.S. Comparative Study of Diamond Films Grown on Silicon Substrate Using Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition and Hot-Filament Chemical Vapor Deposition Technique // Korean J. Chem. Eng., 2005. № 22. P. 770-773.
2. Nasieka, I., Strelchuk, V., Naseka, V. An analysis of the specificity of defects embedded into (100) and (111) faceted CVD diamond microcrystals grown on Si and Mo substrates by using E/H field discharge // Journal of Crystal Growth, 2018, v. 491. P. 103-110.
3. Long, F., Wei, Q., Yu, Z. Effects of temperature and Mo<sub>2</sub>C layer on stress and structural properties in CVD diamond film grown on Mo foil // Journal of Alloys and Compounds, 2013, v. 279. P. 638-645
4. Gautama, P., Toyota, H., Iwamoto, Y. Synthesizing diamond film on Cu, Fe and Si substrate by in-liquid microwave plasma CVD // Precision Engineering, 2017, v. 49. P. 412-420.
5. Damm, D., Contin, A., Cardoso, L. A novel method to mitigate residual stress in CVD diamond film on steel substrates with a single intermediate layer // Surface and Coatings Technology, 2019, v. 357. P. 93-102.
6. Arnault J.C., Lee K.H., Delchevalrie J., Mehmel L. Epitaxial diamond on Ir/ SrTiO<sub>3</sub>/Si (001): From sequential material characterizations to fabrication of lateral Schottky diodes // Diamond and Related Materials, 2020, v. 105.
7. Taylor A., Ascheulov P., Hubik P. Precursor gas composition optimisation for large area boron doped nano-crystalline diamond growth by MW-LA-PECVD // Carbon, 2018, v. 128. P. 164-171.
8. Smith E.J.W., Piracha A.H., Field D. Mixed-size diamond seeding for low-thermal-barrier growth of CVD diamond onto GaN and AlN // Carbon, 2020.

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМАТА ЛИТИЯ И ОКСИДА ВИСМУТА: СИНТЕЗ, ТЕРМОДИНАМИКА, ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ**  
**PERSPECTIVE MATERIALS ON THE BASIS OF LITHIUM TUNGSTATE AND BISMUTH OXIDE: SYNTHESIS, THERMODYNAMICS, REGULARITIES OF PROPERTIES CHANGING**

Мацкевич Н.И.<sup>1</sup>, Шлегель В.Н.<sup>1</sup>, Трифонов В.А.<sup>1</sup>, Григорьева В.Д.<sup>1</sup>, Семерикова А.Н.<sup>1</sup>, Зайцев В.П.<sup>1,2</sup>, Кузнецов В.А.<sup>1</sup>  
Matskevich N.I., Shlegel V.N., Trifonov V.A., Grigorieva V.D., Semerikova A.N., Zaitsev V.P., Kuznetsov V.A.

<sup>1</sup> Россия, Институт неорганической химии СО РАН, [nata.matskevich@yandex.ru](mailto:nata.matskevich@yandex.ru)

<sup>2</sup> Россия, Сибирский государственный университет водного транспорта, [vpzaitsev@ngs.ru](mailto:vpzaitsev@ngs.ru)

Монокристаллы в системе молибдат лития-вольфрамат лития являются перспективными сцинтилляционными материалами. В последнее время молибдат лития используется для поиска двойного безнейтринного бета распада в подземных лабораториях Италии и Франции [1].  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  имеет высокую радиопрозрачность, высокую концентрацию молибдена, эффективную способность различать различные виды радиоактивных распадов, довольно низкую конгруэнтную температуру и отсутствие фазовых переходов. Вольфрамат лития, частично замещенный молибденом, является перспективным материалом для изучения когерентного рассеяния нейтрино [2-3]. Соединения на основе дельта-формы оксида висмута, обладающие высокой ионной проводимостью, являются перспективными материалами для использования в твердотельных топливных элементах, кислородных керамических генераторах, селективных мембранах и др. Для развития современных технологий с использованием многофункциональных материалов необходимо их всестороннее физико-химическое изучение.

В настоящей работе были синтезированы монокристаллы вольфрамата лития, замещенные молибденом, состава:  $\text{Li}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.025-0.15$ ). Монокристаллы вольфрамата лития с низким содержанием молибдена ( $x = 0.04; 0.025$ ) были выращены впервые. Проблема заключалась в том, что вырастить чистый вольфрамат лития методом Чохральского не представлялось возможным. Причиной этого являлось наличие фазовых переходов в  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  [4]. В настоящем исследовании мы вырастили вольфрамат лития с низким содержанием молибдена ( $x = 0.04; 0.025$ ) и тем самым приблизились к решению данной проблемы. Монокристаллы  $\text{Li}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.025-0.15$ ) были выращены низкоградиентным методом Чохральского с автоматическим весовым контролем (LTG CZ), разработанным в ИНХ СО РАН [1, 5]. Данный метод эффективно используется для получения высококачественных сцинтилляционных монокристаллов. Шихта для выращивания вольфрамата лития с примесью молибдена получалась из гомогенной тщательно перемешанной смеси карбоната лития, оксида вольфрама и оксида молибдена. Прекурсоры ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ) перед выращиванием подвергались глубокой очистке.

Идентификация монокристаллов проводилась рентгенофазовым и химическими анализами. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ( $\text{Cu K}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр).

Как показали результаты анализов, выращенные монокристаллы являются индивидуальными фазами и не содержат каких-либо примесных фаз. Кристаллы имеют структуру фенакита, пространственная группа  $R\bar{3}$ . Уровень примесей переходных металлов, которые влияют на оптические и другие характеристики кристаллов, не превышает  $10^{-4}\%$ . Примеси определяли методом масс-спектрометрии (масс-спектрометр «iCAP-Qc»).

Типичная дифрактограмма монокристалла и вид монокристалла представлены на Рис. 1-2.



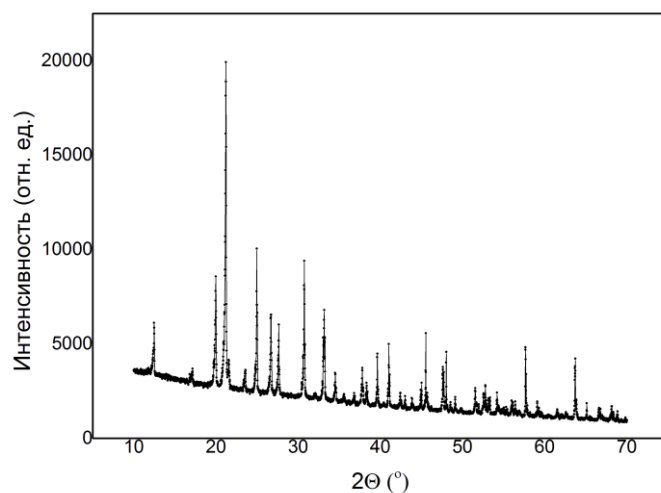


Рис. 1 Типичная дифрактограмма монокристаллов  $\text{Li}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ .

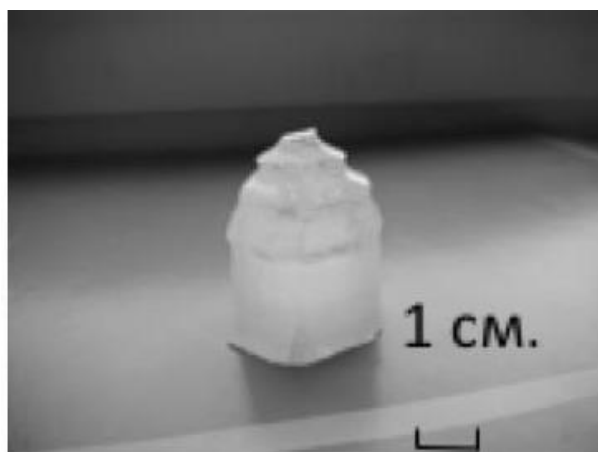


Рис. 2 Монокристалл  $\text{Li}_2\text{W}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_4$

Термодинамические свойства выращенных монокристаллов были исследованы двумя методами: методом реакционной калориметрии и методом ДСК. Используемые калориметры, калибровка калориметров и процедура проведения экспериментов детально описаны в работах [6–7].

Для определения стандартных энтальпий образования монокристаллов  $\text{Li}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.025\text{--}0.15$ ) был построен термохимический цикл. Цикл был построен таким образом, что энтальпии растворения  $\text{Li}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$  в водном растворе  $0.40162 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$  сравнивались с энтальпиями растворения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{WO}_4$  в том же растворе ( $T = 298.15 \text{ K}$ ). На основании полученных экспериментальных и литературных данных были рассчитаны стандартные энтальпии образования, энергии стабилизации и энтальпии решеток. Стандартные энтальпии образования меняются от  $\Delta_f H^\circ = -1590.8 \pm 2.0 \text{ кДж/моль}$  до  $\Delta_f H^\circ = -1599.8 \pm 3.0 \text{ кДж/моль}$  при изменении содержания молибдена от  $x = 0.15$  до  $x = 0.025$ .

Зависимость стандартной энтальпии образования монокристаллов  $\text{Li}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$  от фактора толерантности представлена на Рис. 3 и является линейной, что можно объяснить модифицированной формулой Капустинского для энергии решетки [3].

Теплоемкость монокристаллов  $\text{Li}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.15; 0.1; 0.05$ ) была измерена методом ДСК калориметрии в интервале температур  $320\text{--}965 \text{ K}$ . Согласно результатам измерений на температурной зависимости теплоемкости отсутствуют какие-либо аномалии, связанные с фазовыми переходами. Это делает исследуемые монокристаллы перспективными для практического использования.

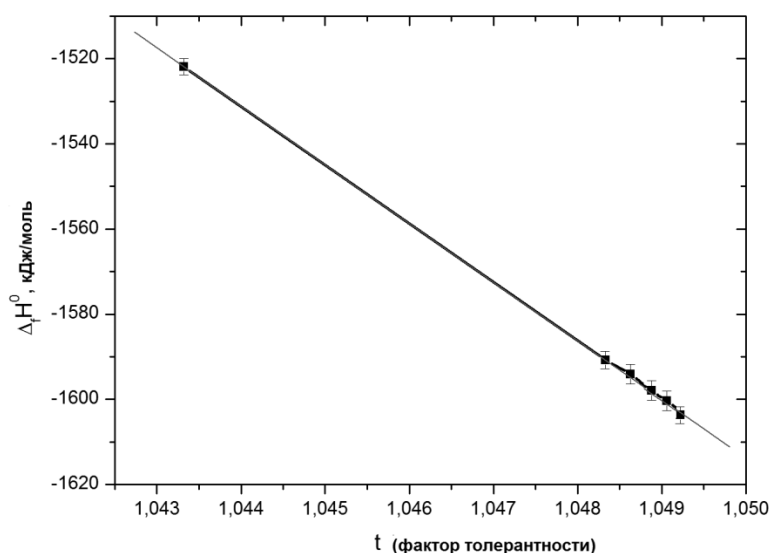


Рис. 3 Зависимость стандартной энтальпии образования от фактора толерантности.

Соединения на основе дельта-формы оксида висмута, замещенные ниобием и редкоземельными элементами (Dy, Er, Lu) общей формулы  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{R}_{0.8}\text{O}_{6.2}$  были синтезированы методом твердофазного синтеза из высокочистых оксидов висмута, ниобия и редкоземельных элементов.

Идентификация, проведенная рентгенофазовым и химическими анализами, показала, что синтезированные соединения являются индивидуальными фазами. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Соединения имеют структуру флюорита, пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ .

Термодинамические функции полученных соединений  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{R}_{0.8}\text{O}_{6.2}$  ( $\text{R} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$ ) были определены такими же методами, как описано для монокристаллов в системе молибдат лития-вольфрамат лития.

Для определения стандартных энтальпий образования был использован метод калориметрии растворения в 4 М соляной кислоте ( $T = 298.15 \text{ K}$ ). Термохимический цикл построен таким образом, что энтальпии растворения  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{R}_{0.8}\text{O}_{6.2}$  ( $\text{R} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$ ) сравнивались с энтальпиями растворения оксида висмута,  $\text{NbCl}_5$ , оксидов диспрозия, эрбия и металлического лютеция. Металлический лютеций был выбран по той причине, что оксид лютеция не растворяется в соляной кислоте. На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны стандартные энтальпии образования и энтальпии решеток. Энтальпии решеток были рассчитаны с использованием цикла Борна-Габера.

Теплоемкости соединений  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{R}_{0.8}\text{O}_{6.2}$  ( $\text{R} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$ ) были измерены методом ДСК калориметрии в интервале температур 320–965 К. Для всех трех соединений на температурных зависимостях обнаружены аномалии теплоемкостей, связанные с фазовыми переходами выше 500 К.

Рассмотрение полученных результатов позволило установить следующие закономерности изменения термодинамических свойств. Показано, что энтальпия решетки является линейной функцией от радиуса редкоземельного элемента и увеличивается по абсолютной величине при уменьшении ионного радиуса от диспрозия к лютецию. Кроме того, установлено, что имеется корреляция между температурой фазового перехода и энтальпией решетки: температура фазового перехода увеличивается при увеличении по абсолютной величине энтальпии решетки от  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$  к  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ . На основании полученных данных можно дать рекомендацию, что наиболее перспективным для практического использования является ниобат висмута, замещенный лютецием.

*Настоящая работа поддержана РНФ (проект №19-19-00095).*

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Grigorieva V.D., Shlegel V.N., Borovlev Yu.A., Ryadun A.A., Bekker T.B., Bolometric molybdate crystals grown by low-thermal-gradient Czochralski technique //J. Cryst. Growth., 2019, V. 523. P. 125144.
2. Aliane A., Avetissov I.Ch., Barinova O.P., de la Broise X., Danevich F.A., Dumoulin L., Dussopt L., Giuliani A., Goudon V., Kirsanova S.V., Lasserre T., Loidl M., de Marcillac P., Marnieros S., Nones C., Novati V., Olivieri E., Poda D.V., Redon T., Rodrigues M., Tretyak V.I., Vivier M., Wagner V., Zolotarova A.S., First test of a  $\text{Li}_2\text{WO}_4(\text{Mo})$  bolometer detector for the measurement of coherent neutrino-nucleus scattering //Nucl. Inst. Meth. Phys. Res., 2020, V. 949. P. 162784.
3. Matskevich N.I., Shlegel V.N., Semerikova A.N., Matskevich M.Yu., Thermodynamic study of lithium tungstate single crystals doped by molybdenum ( $\text{Li}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ ,  $x = 0.1$  and  $0.15$ ) //J. Chem. Eng. Data, 2020, V. 65. P. 1523-1530.
4. Pistorius C.W.F.T. Phase behavior of  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  at high pressures and temperature //J. Solid State Chem., 1975, V. 13. P. 325-329.
5. Borovlev Yu.A., Ivannikova N.V., Shlegel V.N., Vasiliev Ya.V., Gusev V.A. Progress in Growth of Large Sized BGO crystals by the Low-Thermal-Gradient Czochralski Technique //J. Cryst. Growth., 2001, V. 229. P. 305-311.
6. Matskevich N.I., Shlegel V.N., Sednev A.L., Semerikova A.N., Zaitsev V.P., Kuznetsov V.A., Novikov A.Yu., Zuev A.Yu. Thermodynamic characteristics of  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{W}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_4$  single crystals and stability direction for alkali molybdates //J. Chem. Thermodyn., 2020, V. 143. P. 106059.
7. Matskevich N.I., Wolf Th., Merz M., Stankus S.V., Samoshkin D.A., Vyazovkin I.V., Semerikova A.N., Tkachev E.N. Synthesis and thermodynamic functions of barium cerate co-doped with erbium and indium //Mendelev Commun. 2019. V. 29. P. 352-354.

**МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВОГО МАГНИТОТВЁРДОГО СПЛАВА FE-30CR-8CO  
MAGNETIC HISTERESIS PROPERTIES OF POWDER HARD MAGNETIC FE-30CR-8CO ALLOY**

Миляев И.М., Алымов М.И., Абашев Д.М., Юсупов В.С., Зеленский В.А., Миляев А.И., Лайшева Н.В.  
Milyaev I.M., Alymov M.I., Abashev D.M., Yusupov V.S., Zelenskii V.A., Milyaev A.I., Laysheva N.V.  
*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
imilyaev@mail.ru*

Деформируемые магнитотвёрдые сплавы системы Fe-Cr-Co вследствие своих высоких механических свойств (прочностных и пластических) занимают особую нишу в производстве постоянных магнитов и магнитных систем, когда они подвергаются большим динамическим или статическим нагрузкам. Характерной особенностью этих сплавов является зависимость формирования их оптимальных магнитных гистерезисных свойств (остаточной индукции  $B_r$ , коэрцитивной силы  $H_c$  и максимального энергетического произведения  $(BH)_{\text{макс}}$ ) от содержания в сплаве кобальта: чем ниже содержание кобальта, тем длительнее режим термической обработки. С другой стороны, кобальт является самым дорогим компонентом сплава и, как следствие, окончательная стоимость постоянных магнитов и магнитных систем определяется его содержанием в исходном материале. Поэтому задача исследования магнитных гистерезисных свойств магнитотвёрдых FeCrCo сплавов с низким содержанием кобальта (по сравнению с промышленными сплавами, содержащими более 15% кобальта ГОСТ 24897-81) с целью разработки новых высокоэкономичных магнитотвёрдых сплавов является весьма актуальной.

В работе [1] было проведено исследование технологии получения порошкового магнитотвёрдого сплава Fe-30Cr-8Co с точки зрения влияния времени смешения шихты и температуры спекания на уровень магнитных

гистерезисных свойств, в то время как технология проведения термической обработки сплава осталась в стороне. В данном исследовании этот пробел авторы постарались восполнить.

Материалы и методика получения образцов для проведения исследования, а также методики проведения их термообработки и измерения магнитных гистерезисных свойств приведены в работе [2].

Магнитные гистерезисные свойства магнитотвёрдого сплава Fe-30Cr-8Co в зависимости от скоростей охлаждения образцов при проведении термообработки (термомагнитной в температурном интервале 670-600°C и без магнитного поля в температурном интервале 600-500°C) приведены в таблице 1.

*Таблица 1. Магнитные гистерезисные свойства магнитотвёрдого сплава Fe-30Cr-8Co в зависимости от скорости охлаждения  $v_1$  при проведении термомагнитной обработки в температурном интервале 670-600°C и скорости охлаждения  $v_2$  при дальнейшем охлаждении без магнитного поля в температурном интервале 600-500°C*

Скорость охлаждения $v_1$ °C/час в интервале 670-600°C	Скорость охлаждения $v_2$ °C/час в интервале 600-500°C	$B_r$ Гс	$H_{cb}$ кА/м	$(BH)_{max}$ кДж/м <sup>3</sup>	$B_a$ Гс	$H_a$ кА/м
4	4	1,267	44,3	37,9	1,03	36,86
6	6	1,274	42,1	36,4	1,034	35,2
8	8	1,274	40,0	36,3	1,06	34,1
4	8	1,265	41,4	32,9	0,963	33,9
8	4	1,285	42,6	39,0	1,1	35,4

Из данных таблицы 1 видно, что порошковый магнитотвёрдый сплав Fe-30Cr-8Co имеет магнитные гистерезисные свойства выше аналогичных свойств промышленного магнитотвёрдого сплава 25X15КЮБФ (ГОСТ 24897-81) при вдвое меньшем содержании кобальта.

*Работа выполнена в рамках государственного задания 075-00947-20-00 при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-08-01106 ГФЕН\_а)*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Алымов М.И., Зеленский В.А., Миляев И.М., Устюхин А.С., Анкудинов А.Б., Абашев Д.М., Петракова Н.В. Влияние времени смешения шихты на магнитные гистерезисные свойства магнитотвёрдого порошкового сплава Fe-30%Cr-8%Co //Металлы, 2019, № 6. С. 48-52.
2. Абашев Д.М., Миляев И.М., Алымов М.И., Буряков И.Н., Юсупов В.С., Зеленский В.А., Лайшева Н.В. Магнитные гистерезисные свойства порошкового магнитотвёрдого сплава Fe-27Cr-10Co-1Mo //Металлы, 2018, №6. С. 32-27.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА КАРБИДА ВОЛЬФРАМА РЕАКЦИЕЙ ВОЛЬФРАМА С ЭТАНОЛОМ**  
**PRODUCTION OF TUNGSTEN CARBIDE POWDER BY THE REACTION OF TUNGSTEN WITH ETHANOL**

Мирошниченко М.Н.<sup>1</sup>, Колосов В.Н.<sup>1</sup>, Орлов В.М.<sup>1</sup>

Miroshnichenko M.N., Kolosov V.N., Orlov V.M.

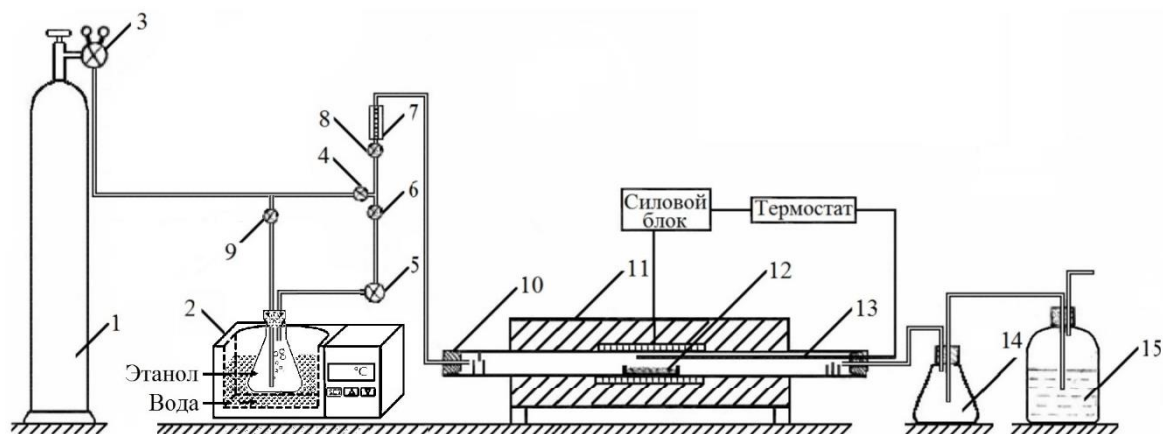
<sup>1</sup> Россия, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева - обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», v.kolosov@ksc.ru

Карбиды вольфрама имеют высокую точку плавления, низкое удельное электрическое сопротивление и высокую термостойкость. Их порошки можно прессовать в формы для использования в режущих инструментах, абразивах и другом промышленном оборудовании. Они также имеют платиноподобное поведение для хемосорбции водорода и кислорода, и применяются в качестве катализаторов [1]. Традиционный промышленный метод получения карбидов вольфрама заключается в науглероживании металлического порошка в интервале температур 1400-1600 °С в атмосфере водорода. Этот метод является громоздким, трудоемким и дорогим. Поэтому представляют интерес альтернативные методы синтеза такие как, плазменные [2, 3], механосинтез [4, 5], золь-гель метод [6, 7], самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [8, 9] и др. [10]. В ряде публикаций описан синтез карбидов вольфрама науглероживанием порошка вольфрама с помощью смеси газов  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  при более низкой температуре [11, 12]. Однако этот процесс может привести к отложению нежелательных количеств свободного углерода.

В работе [13] предложен новый способ получения порошков карбидов вольфрама с использованием исходных реагентов в виде порошка  $\text{WO}_3$  и паров метилового спирта в качестве восстановителя и источника углерода. Было установлено, что при низких и умеренных температурах конечный продукт  $\text{WC}$  образуется через промежуточные соединения  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{WO}_2$ , металлический  $\text{W}$  и  $\text{W}_2\text{C}$ ; в то время как при высокой температуре  $\text{WO}_3$  сначала восстанавливается до  $\text{WO}_2$  с промежуточной фазой  $\text{W}_2\text{C}$ , а затем до металлического вольфрама. Морфология конечных продуктов почти сохраняет ту же форму, что и у исходных материалов  $\text{WO}_3$ . Таким образом, чем меньше размер частиц прекурсора, тем более мелкий порошок карбида вольфрама может быть получен. В связи с этим представляло интерес для получения мелкодисперсного карбида вольфрама при науглероживании парами спирта, в качестве прекурсора использовать порошок металлического вольфрама с большой удельной поверхностью.

Настоящая работа представляет результаты исследований по получению порошка карбида вольфрама реакцией порошков вольфрама с парами спирта.

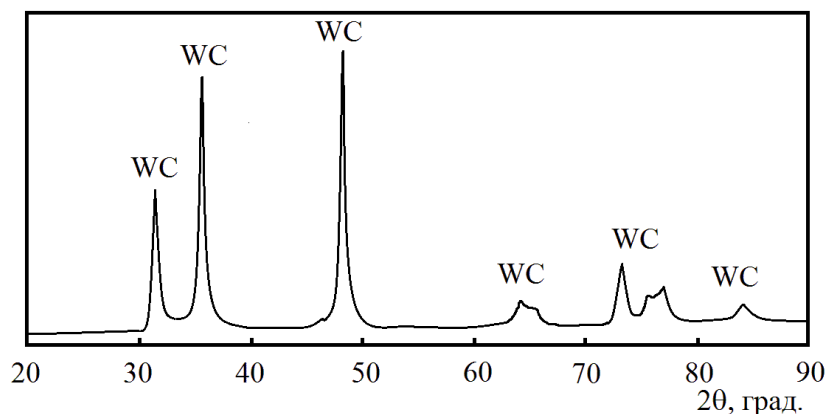
В качестве источника углерода был использован этанол. Он является более доступным и безопасным соединением, чем метанол. Для науглероживания использовали магнетермические порошки вольфрама, полученные по методике [14]. Принципиальная схема экспериментального устройства показана на рисунке 1. Она представляет собой реактор 10, в который устанавливается алундовая или кварцевая лодочка с металлическим порошком 12. Нагрев осуществляется трубчатой печью 10, температура контролируется термопарой 13, горячий спай которой находится в месте размещения металлического порошка, и поддерживается с помощью регулятора температуры – термодата. Аргон и пары этанола подаются из баллона 1 и емкости с жидким этанолом, расположенной в термостате 2, через вентиль 8 ротаметра 7, скорость подачи регулируется редуктором 2, вентилями тонкой регулировки 3, 6. В качестве реактора используется кварцевая трубка диаметром 22 мм. Рабочая зона печи составляет 70 мм.



1 – баллон с аргонem, 2 – термостат для этанола; 3 – редуктор; 4, 5, 6, 9 – вентили тонкой регулировки газов; 7 – ротаметр; 8 – вентиль ротаметра, 10 – кварцевая трубка-реактор; 11 – печь сопротивления; 12 – лодочка с металлическим порошком; 13 – термопара; 14 – буферная емкость; 15 – водяной затвор.

Рис. 1. Схема экспериментальной установки

В каждом эксперименте использовался порошок вольфрама с удельной поверхностью 15-20 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> массой около 300 мг, который нагревали в проточной атмосфере аргона (40 см<sup>3</sup>/мин) до температуры реакции. Когда температура реакции была достигнута, поток аргона направляли в ванну с жидким этанолом. Температуру спирта для подачи пара в печь поддерживали в интервале 17-21 °С. Погрешность измерения температуры не превышала ±0.3 °С. Скорость потока аргона в процессе науглероживания находилась в интервале 40-60 см<sup>3</sup>/мин. Науглероживание проводили в интервале температур 650-1000 °С, время составляло 1-3 ч. После реакции продукты охлаждали в печи до комнатной температуры в атмосфере аргона. Измерения массы до и после экспериментов проводили при комнатной температуре с помощью весов с чувствительностью ± 10<sup>-4</sup> г. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000. Средний размер кристаллитов оценивали рентгеновским методом по формуле Шерера. В результате проведенных исследований в интервале температуры 730-1000 °С были получены однофазные порошки карбида вольфрама WC (рис. 2). В зависимости от условий получения средний размер кристаллитов составил 17- 25 нм.



Условия получения: температура печи 730 °С, температура этанола 17 °С, скорость потока аргона в процессе науглероживания 60 см<sup>3</sup>/мин, время науглероживания 2.5 ч.

Рис. 2 Фрагмент дифрактограммы карбида вольфрама.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Levy, R.B., Boudart, M., Platinum-Like Behaviour of Tungsten Carbide in Surface Catalysis // Science. 1973. V. 181(4099). P. 547-549.

- Ryu T., Sohn H. Y., Kyu S. H., Zhigang Z. F. Tungsten Carbide Nanopowder By Plasma-Assisted Chemical Vapor Synthesis From  $WCl_6-CH_4-H_2$  Mixtures // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. № 15. – P. 5185-5192.
- Dash T., Nayak B.B. Preparation of WC– $W_2C$  Composites by Arc Plasma Melting and Their Characterizations // Ceram. Int. 2013. V. 39. № 4. P. 3279-3292.
- Dvornik M.I., Zaytsev A.V. Research Of Surfaces and Interfaces Increasing During Planetary Ball Milling of Nanostructured Tungsten Carbide/Cobalt Powder // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. – V. 36. P. 271-277.
- Fernique R.M.T., Savoieb S., Gariépyc M., Bridaya N., Schulz R. A Simple Route to Produce Tungsten Carbide Powders by High-Energy Ball Milling and Annealing // Ceram. Int.. 2020. V. 46, № 2. P. 1736–1742.
- Khoe A.A.N., Habibollahzadeh A., Qods, F. Baharvandi H. Fabrication of Tungsten Carbide Foam Through Gel-Casting Process Using Nontoxic Sodium Alginate // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2014. V. 43. № 3. P. 115-120.
- Zhu H, Sun Z, Chen M, Cao H, Li K, Cai Y, Wang F. Highly Porous Composite Based on Tungsten Carbide and N-Doped Carbon Aerogels for Electrocatalyzing Oxygen Reduction Reaction in Acidic And Alkaline Media // Electrochim. Acta. 2017. V. 236. P. 154-160.
- Won H. I., Nersisyan H. H., Won C. W. Combustion Synthesis of Nano-Sized Tungsten Carbide Powder and Effects Of Sodium Halides // J. Nanopart. Res. 2010. V. 12. P. 493–500.
- Алымов М.И., Боровинская И.П. Перспективы получения твердых сплавов на основе субмикронных и наноразмерных порошков W и WC, полученных методом химической металлургии и с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Неорганические материалы. 2017. V. 53, № 3. P. 231-240.
- Wu Y., Dang J., Lv Z., Zhang S., Lv, X., Bai C. (). A Review of the Preparation Methods of WC Powders // The Minerals, Metals and Materials Series. 2018. P. 841–849.
- R. Koc, S.K. Kodambaka, Tungsten Carbide (WC) Synthesis from Novel Precursors, J. Eur. Ceram. Soc. 2000. V. 20. P. 1859-186920.
- Cetinkaya S., Eroglu S. Comparative Kinetic and Structural Analyses of Nanocrystalline WC Powder Synthesis from Pre-Reduced W under Pure and Diluted  $CH_4$  Atmospheres. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2011. Vol. 29. № 2. P. 214–220.
- YijieW., Dang Z., Lv R. Z. The Preparation of Tungsten Carbides and Tungsten Powders by Reaction of Tungsten Trioxide with Methanol // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2018. V. 76. P. 99-107.
- Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М. Влияние химического состава прекурсоров и условий их восстановления на свойства магнетермических порошков вольфрама // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. №8. С. 945-852.

**СИНТЕЗ И ХЕМОРЕЗИСТИВНЫЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО  $Nb_2O_5$**   
**SYNTHESIS AND CHEMORESISTIVE GAS-SENSING PROPERTIES OF HIGHLY DISPERSED  $Nb_2O_5$**

Мокрушин А.С.<sup>1</sup>, Симоненко Т.Л.<sup>1</sup>, Симоненко Н.П.<sup>1</sup>, Симоненко Е.П.<sup>1</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>  
Mokrushin A.S., Simonenko T.L.<sup>1</sup>, Simonenko N.P.<sup>1</sup>, Simonenko E.P.<sup>1</sup>, Sevastyanov V.G.<sup>1</sup>, Kuznetsov N.T.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
*artyom.nano@gmail.com*

В работе использован в качестве рецепторного газочувствительного наноматериала широкозонный полупроводник n-типа – пентаоксид ниобия ( $Nb_2O_5$ ). Целью данной работы являлось комплексное изучение газочувствительных свойств толстой плёнки  $Nb_2O_5$  к различным газам-аналитам.  $Nb_2O_5$  получен методом

осаждения и аттестован с применением различных методов физико-химического анализа (ДТА/ТГА/ДСК, РФА, СЭМ, ПЭМ).

Покрытие из орторомбического  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  состоит из наночастиц размером  $41.0 \pm 2.5$  нм. В результате изучения хеморезистивных газочувствительных свойств  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  показано, что из анализируемых газов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{O}_2$ ) наибольшая чувствительность наблюдалась на  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Нанокристаллический оксид ниобия показал высокий и воспроизводимый отклик на 0.02–20%  $\text{O}_2$  ( $S_1=1.1-19.0$ ) при очень низкой для кислородных датчиков температуре детектирования 200°C (рис. 1).

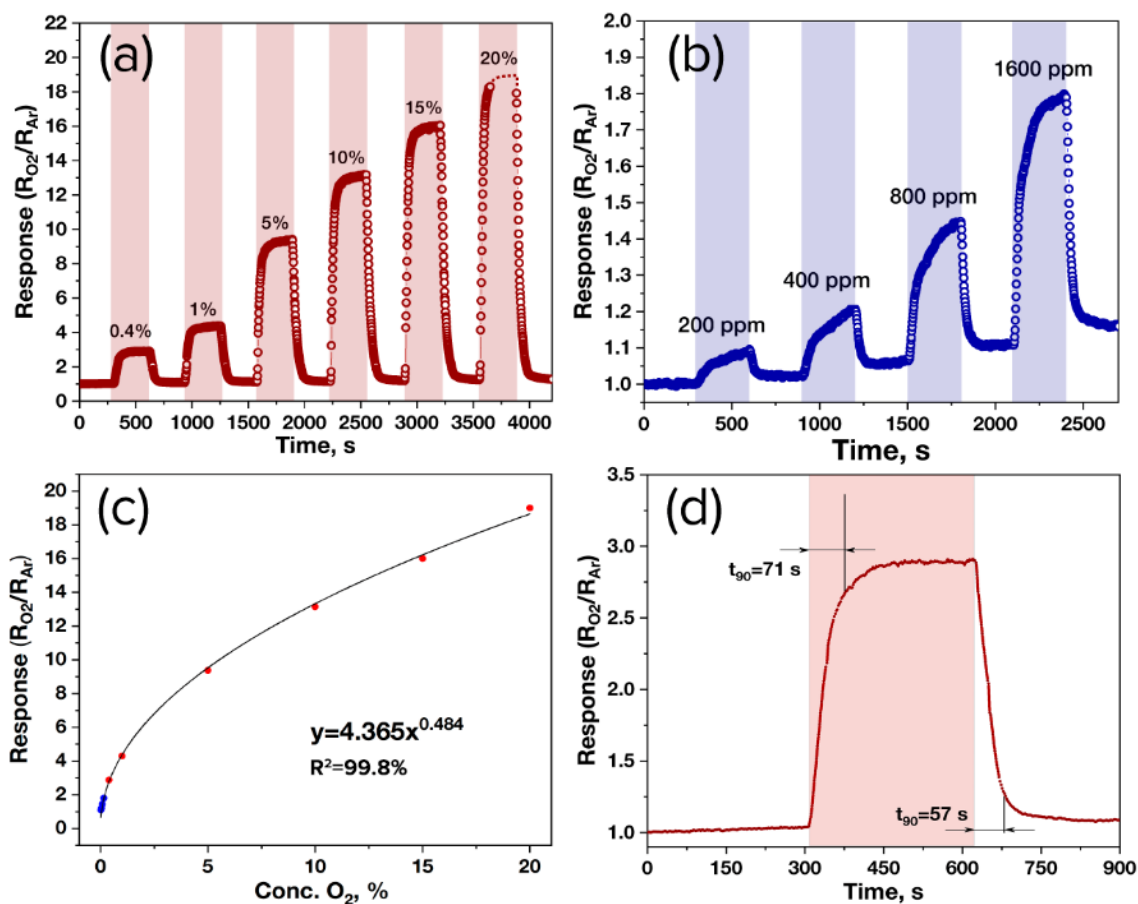


Рис. 1 Экспериментальные зависимости отклика при детектировании  $\text{O}_2$  в интервалах 200 ppm–20%

Подробно изучено влияние влажности на получаемые сигналы при детектировании  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ : при 95% влажности в среде обоих газов наблюдается снижение сопротивления и величины отклика.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-33-20248, в части разработки методики получения покрытий с применением паст полупроводниковых оксидов) и гранта президента МК-1023.2020.3 (в части исследования сенсорных свойств синтезированного порошка  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).



**ОБ ЭВОЛЮЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ CU-CR-ZR СПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИИ  
ON EVOLUTION OF THE MICROSTRUCTURE OF CU-CR-ZR ALLOYS DURING DEFORMATION**

Морозова А.И.<sup>1,2</sup>, Ткачев М.С.<sup>1</sup>, Луговская А.<sup>1</sup>, Пелипенко А.<sup>1</sup>

Morozova A.I., Tkachev M.S., Lugovskaya A., Pelipenko A.

<sup>1</sup> Россия, ФГАОУ ВО НИУ «БелГУ», 1196634@bsu.edu.ru

<sup>2</sup> Россия, НИТУ «МИСиС», morozova\_ai@bsu.edu.ru

**Введение.** Современные производство и применение электротехнических материалов предъявляют с каждым годом все более высокие требования к прочности и электрической проводимости медных сплавов. Данные свойства критичны при миниатюризации и облегчении конструкций электронных изделий, повышении надежности передвижения железнодорожного транспорта, в том числе высокоскоростного, увеличении срока эксплуатации коллекторных пластин электрических двигателей и электродов контактной сварки, диверторных материалов и во многих других значимых промышленных применениях [1-2]. Значительная часть исследований последних лет сфокусирована на сплавах системы Cu-Cr-Zr. В данных сплавах за счет стандартной термической обработки закалкой и старением удается сформировать наноразмерные частицы, эффективно упрочняющие медные сплавы на 100-150 МПа [3-4]. Дополнительное упрочнение в медных сплавах может быть обеспечено формированием ультрамелкозернистой структуры, сформированной воздействиями больших пластических деформаций и дисперсных частиц. Из литературы известно, что фазовый состав оказывает влияние на деформационное поведение сплавов в процессе больших деформаций [5-9]. Крупные и мелкие частицы могут разным образом влиять на формирующиеся в процессе деформации структуры, облегчая или затрудняя формирование полос микросдвига. Поэтому целью настоящей работы было исследование влияния предварительной термообработки на формирование микроstructures Cu-Cr-Zr сплава в процессе интенсивной пластической деформации.

**Материал и методики.** В качестве материала исследования был выбран сплав Cu-0,1%Cr-0,1%Zr (вес.%). Сплав был подвергнут трем различным термообработкам (ТО): обработке на получение пересыщенного твердого раствора при температуре 920 °С в течение 1 ч с последующем охлаждением в воде (закалка), закалке и старению при температуре 500 °С в течение 4 ч (старение 1) и закалке со старением при температуре 550 °С в течение 4 ч. После термообработки сплав был подвергнут 1, 2, 4 и 8 проходам равноканального углового прессования при температуре 400 °С по маршруту В<sub>c</sub>. Угол пересечения каналов матрицы составлял 90 °. Микроstructure сплава была исследована с помощью растрового электронного микроскопа NanoSem Nova 450 FEI, оснащенного приставкой для анализа обратно рассеянных электронов (EBSD-анализ), и просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM 2100. Размер зерен был рассчитан как среднее значение между размером, измеренным методом горизонтальных и вертикальных секущих, плотность дислокаций оценивали по фотографиям ПЭМ методом подсчета выхода линий дислокаций на поверхность фольги, долю ультрамелкозернистой структуры (зерен размером менее 2 мкм) и большеугловых границ определяли по картам EBSD-анализа с использованием программного обеспечения OIM Analysis. Образцы для электронной микроскопии готовили методом электрополировки в электролите 25% HNO<sub>3</sub>, 75%CH<sub>3</sub>OH при температуре -20 °С и напряжении 10 В с помощью установки Tеnipol-5. Электрическую проводимость измеряли вихретоковым методом с помощью прибора Константа К-6.

**Результаты и обсуждение.** Микроstructure после ТО. Микроstructure сплава Cu-0,1%Cr-0,1%Zr после различных ТО представлена на рисунке 1. После закалки мелкие частицы вторых фаз были растворены в твердом растворе меди, на фотографиях микроstructure наблюдалась чистая медная матрица. Размер зерен составлял около 140 мкм, плотность дислокаций – порядка 10<sup>13</sup> м<sup>-2</sup>. Старение при температуре 500 °С привело к формированию дисперсных частиц, обогащенных Cr, преимущественно сферической форм размером 5-7 нм равномерно распределенных в медной матрице. Повышение температуры старения обеспечило выделение

крупных игольчатых частиц Cr, вытянутых вдоль направления (100), длина частиц около 20-25 нм, толщина 5-10 нм.

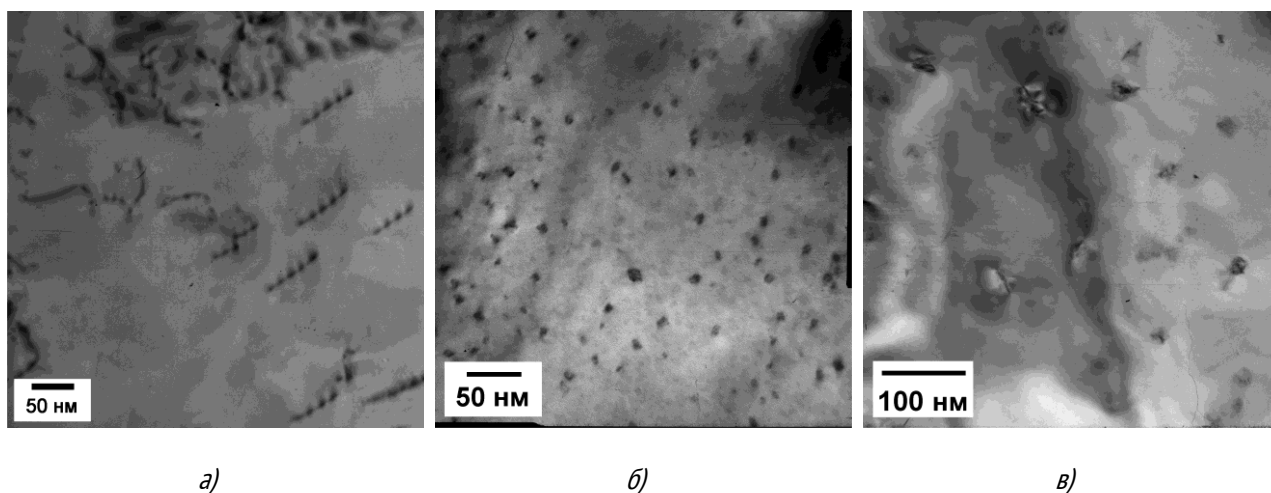


Рис. 1 Микроструктура  $\text{Cu-0,1\%Cr-0,1\%Zr}$  после закалки (а), закалки со старением при температуре  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (б) и закалки со старением при температуре  $550\text{ }^\circ\text{C}$  (в)

*Микроструктура после РКУП.* Равноканальное угловое прессование медного сплава сопровождается образованием новых дислокационных малоугловых границ и деформационных микрополос – областей структуры, окруженных длинными параллельными большеугловыми границами (БУГ), ориентировка внутри которой резко отличается от ориентации исходных зерен (рисунок 2). С ростом степени деформации малоугловые границы увеличивают угол разориентировки и постепенно трансформируются в большеугловые. Особенно активно этот процесс протекает в деформационных микрополосах. Формируются цепочки новых ультрамелких зерен размером 300-700 нм. Отметим, что в сплаве после старения при температуре  $500\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается большая плотность деформационных микрополос и повышенная доля БУГ в сравнении с другими ТО после сходного числа проходов РКУП. После 8 проходов РКУП формируется ультрамелкозернистая (УМЗ) структура. Доля БУГ сильно зависит от предварительной ТО: в сплаве после старения при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  большая часть кристаллитов окружена БУГ, в сплаве после старения при  $550\text{ }^\circ\text{C}$  доля БУГ немного ниже, самая низкая доля БУГ сформировалась в сплаве после закалки. При этом средний размер кристаллитов не зависит от предварительной ТО.

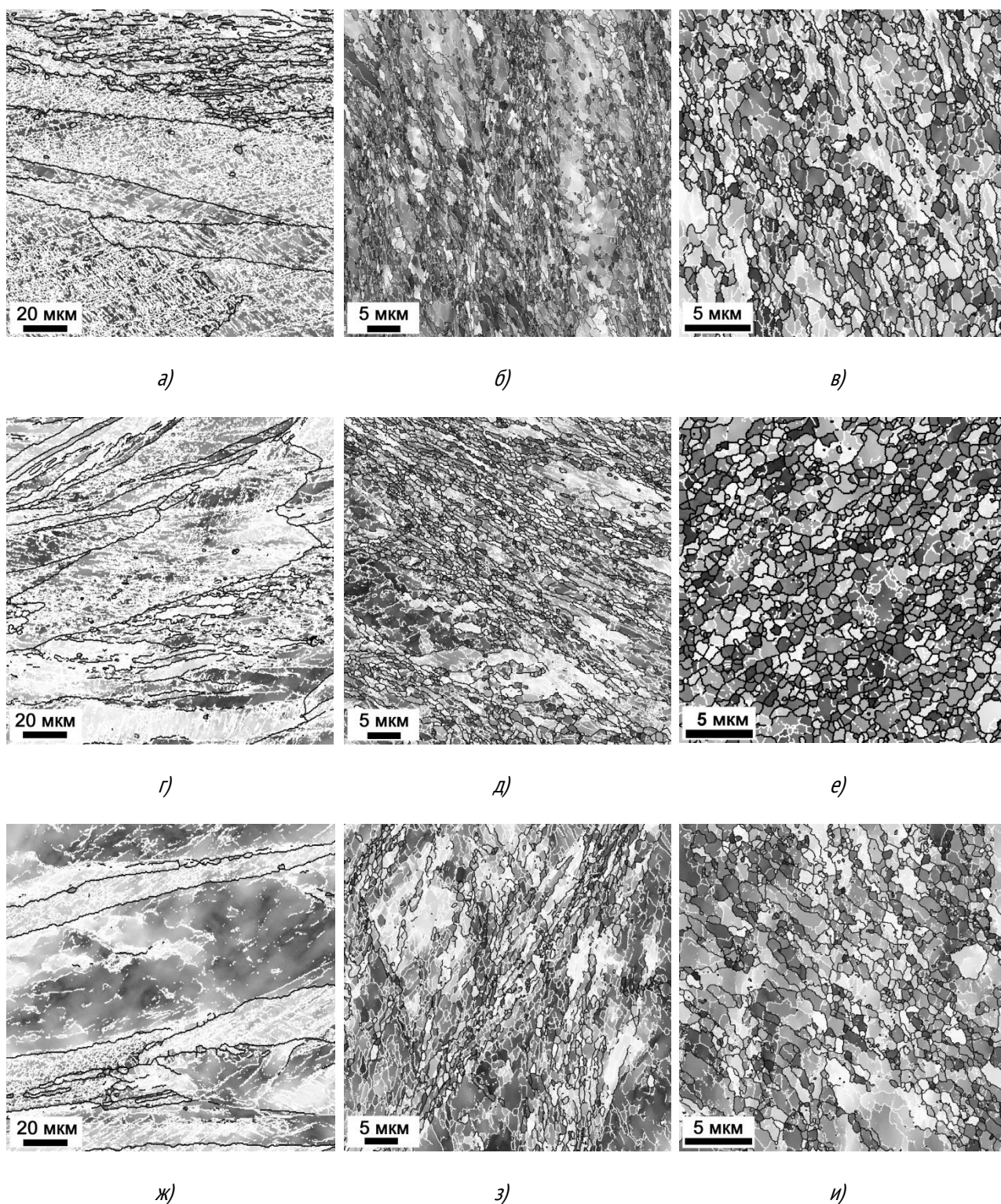


Рис. 2 Микроструктура  $\text{Cu-0,1\%Cr-0,1\%Zr}$  после закалки (а-в), закалки со старением при температуре  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (г-е), закалки со старением при температуре  $550\text{ }^\circ\text{C}$  (ж-и) и 1 (а, г, ж), 4 (б, д, з) и 8 (в, е, и) проходов РКУП.

На рисунке 3 представлены графики изменения основных параметров микроструктуры  $\text{Cu-0,1\%Cr-0,1\%Zr}$  сплава в зависимости от числа проходов РКУП и предварительной ТО. С ростом степени деформации происходит снижение среднего размера зерна и рост плотности дислокаций. Плотность дислокаций в сплаве после предварительной закалки и закалки со старением при температуре  $500\text{ }^\circ\text{C}$  меняется немонотонно – максимум наблюдается после 4 проходов РКУП и составляет  $7,8 \times 10^{14}\text{ м}^{-2}$ . Наименьший размер зерен и наибольшая плотность дислокаций наблюдается в предварительно состаренном при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  сплаве ( $0,54\text{ мкм}$  и  $7,8 \times 10^{14}\text{ м}^{-2}$ ,

соответственно), увеличение температуры старения приводит к формированию более крупного зерна и наименьшей плотности дислокаций ( $0,89 \text{ мкм}$  и  $4,4 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ , соответственно). Самая быстрая кинетика измельчения зеренной структуры наблюдается в сплаве после старения при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , после 8 проходов РКУП доля УМЗ структуры составляет около  $0,63$ . После аналогичного числа проходов доля УМЗ структуры в сплаве после закалки и закалки со старением при температуре  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  примерно одинакова и достигает около  $0,4$ . Доля БУГ постепенно растет в сплаве после старения, причем старение при температуре  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  обеспечивает формирование более высокой доли БУГ. В предварительно закаленном сплаве увеличение числа проходов РКУП от 4 до 8 не приводит к существенному росту доли БУГ.

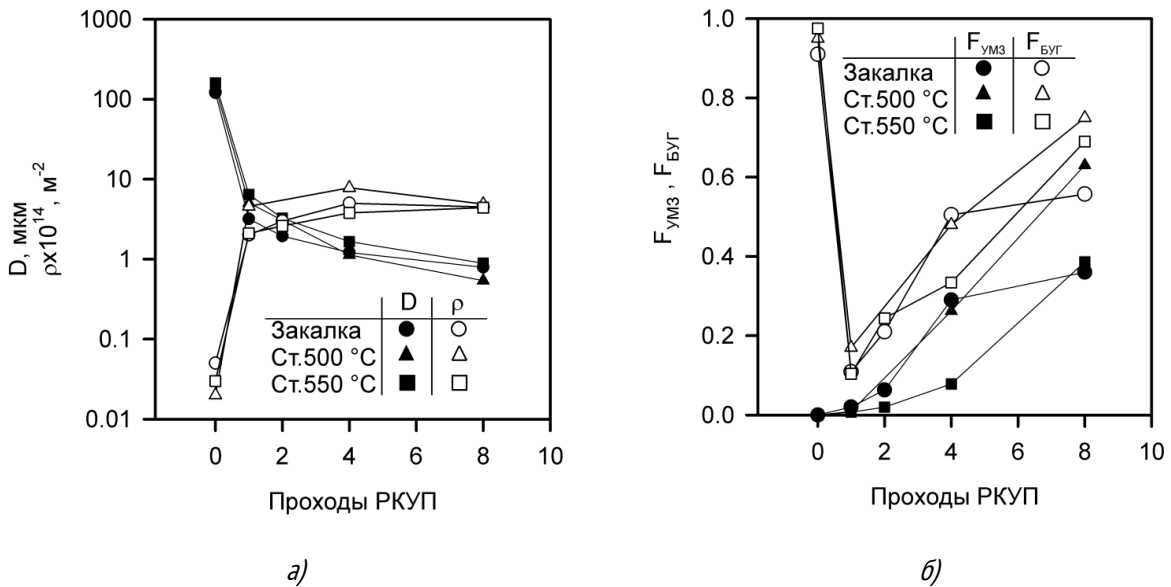


Рис. 3 Влияние числа проходов РКУП на средний размер зерен  $D$  и плотность дислокаций  $\rho$  (а), долю УМЗ структуры  $F_{\text{UMS}}$  и долю большеугловых границ  $F_{\text{BUG}}$  (б)

Электрическая проводимость и распад пересыщенного твердого раствора в процессе РКУП. Изменение электрической проводимости  $\text{Cu-Cr-Zr}$  сплава в процессе РКУП сильно зависит от предварительной ТО (рисунок 4).

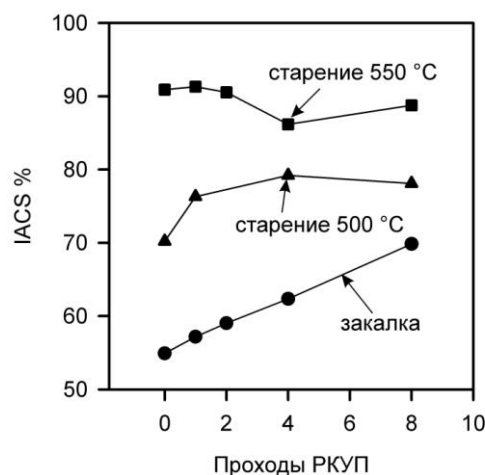


Рис. 4 Влияние РКУП и предварительной ТО на электропроводность  $\text{Cu-Cr-Zr}$  сплава.

Изменение электрической проводимости Cu-Cr-Zr сплава в процессе РКУП сильно зависит от предварительной ТО. В сплаве после закалки происходит постепенный рост проводящих свойств с увеличением числа проходов РКУП с 55% IACS в исходном состоянии до 70 % IACS после 8 проходов РКУП. Электрическая проводимость предварительно состаренного при температуре 500 °С сплава растет до 4 проходов (79% IACS) и затем слабо изменяется с увеличением числа проходов РКУП. РКУП сплава после старения на максимальную электрическую проводимость (91%IACS) не приводит к значительному изменению проводящих свойств. Изменение электрической проводимости связано с деформационно-индуцированным распадом пересыщенного твердого раствора и выделением дисперсных частиц в процессе деформации.

#### **Выводы.**

1. Равноканальное угловое прессование приводит к измельчению зеренной структуры за счет образования малоугловых границ, которые с ростом степени деформации трансформируются в большеугловые. Активный рост разориентировки границ кристаллитов происходит внутри деформационных микрополос. После 8 проходов РКУП средний размер зерен в Cu-Cr-Zr сплаве составил менее 1 мкм.
2. Предварительная термообработка влияет на кинетику измельчения структуры. РКУП предварительно закаленного сплава приводит к быстрому росту доли УМЗ структуры до 0,3 в процессе 1-4 проходов РКУП, увеличение числа проходов до 8 не приводит к незначительному изменению доли УМЗ структуры. Предварительное старение обеспечивает постепенный рост доли УМЗ структуры и в процессе всей деформации, причем кинетика измельчения зеренной структуры выше после старения при температуре 500 °С, доля УМЗ структуры после старения при 500°С и 550 °С достигает 0,63 и 0,39, соответственно.
3. В процессе РКУП при повышенной температуре в Cu-Cr-Zr сплаве происходит деформационно-индуцированный распад пересыщенного твердого раствора после закалки и закалки со старением при температуре 500 °С. Электрическая проводимость сплава после предварительной закалки постепенно растет в процессе РКУП с 55% IACS до 70% IACS. После предварительного старения при температуре 500 °С электрическая проводимость достигает максимального значения 79% IACS после 4 проходов РКУП и незначительно уменьшается с увеличением числа проходов. Электропроводность сплава после старения при температуре 550 °С незначительно уменьшается с ростом числа проходов РКУП.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований центру коллективного пользования «Технологии и материалы» НИУ «БелГУ». Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ в рамках программы Грант Президента для государственной поддержки молодых российских ученых (Соглашение № 075-15-2020-407 от 18.03.2020).

#### **СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Davis J.W., Kalinin G.M. Material properties and design requirements for copper alloys used in ITER//Journal of Nuclear Materials, 1998, Vol. 258-263. № 1. P. 323–328.
2. Holzwarth U., Stamm H. Precipitation behaviour of ITER-grade Cu-Cr-Zr alloy after simulating the thermal cycle of hot isostatic pressing//Journal of Nuclear Materials, 2000, Vol. 279. № 1. P. 31–45.
3. Mishnev R., Shakhova I., Belyakov A., Kaibyshev R. Deformation microstructures, strengthening mechanisms, and electrical conductivity in a Cu-Cr-Zr alloy//Materials Science and Engineering: A, 2015, № 629. P. 29-40.
4. Shangina D. V., Bochvar N. R., Morozova A. I., Belyakov A. N., Kaibyshev R. O., Dobatkin S. V. Effect of chromium and zirconium content on structure, strength and electrical conductivity of Cu-Cr-Zr alloys after high pressure torsion//Materials Letters, 2017, №199. P. 46-49.

5. Зельдович В. И., Хомская И. В., Фролова Н. Ю., Хейфец А. Э., Шорохов Е. В., Насонов П. А. Структура хромоциркониевой бронзы, подвергнутой динамическому канально-угловому прессованию и старению//Физика металлов и металловедение, 2013, № 114(5). P. 449-449.
6. Cheng J. Y., Yu F. X., Shen B. Solute clusters and chemistry in a Cu–Cr–Zr–Mg alloy during the early stage of aging//Materials Letters, 2014, № 115. P. 201-204.
7. Peng L., Xie H., Huang G., Li Y., Yin X., Feng X., Yang Z. The phase transformation and its effects on properties of a Cu– 0.12 wt% Zr alloy//Materials Science and Engineering: A, 2015. №633. P. 28-34.
8. Wang H., Gong L., Liao J., Chen H., Xie W., Yang B. Retaining meta-stable fcc-Cr phase by restraining nucleation of equilibrium bcc-Cr phase in CuCrZrTi alloys during ageing//Journal of Alloys and Compounds, 2018. №749. P. 140-145.
9. Zhang Y., Volinsky A. A., Tran H. T., Chai Z., Liu P., Tian B., Liu Y. Aging behavior and precipitates analysis of the Cu–Cr–Zr–Ce alloy. Materials Science and Engineering: A, 2016. №650, P. 248-253.

### ИМПУЛЬСНОЕ ПЕРЕПЛАВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА $Fe_{77}Nb_3Cu_1Si_{13}B_6$ МОЩНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ

#### PULSED REMELTING OF THE SURFACE OF METALLIC GLASS $Fe_{77}Nb_3Cu_1Si_{13}B_6$ BY A POWERFUL ION BEAM

Назипов Р.А.<sup>1</sup>, Лядов Н.М.<sup>2</sup>, Баталов Р.И.<sup>2</sup>, Баязитов Р.М.<sup>2</sup>, Новиков Г.А.<sup>2</sup>, Шустов В.А.<sup>2</sup>, Дулов Е.Н.<sup>3</sup>

Nazipov R.A., Lyadov N.M., Batalov R.I., Bayazitov R.M., Novikov H.A., Shustov V.A., Dulov E.N.

<sup>1</sup> Россия, КНИТУ (КХТИ), [rusnazipov@kstu.ru](mailto:rusnazipov@kstu.ru)

<sup>2</sup> Россия, КФТИ им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН

<sup>3</sup> Россия, К(П)ФУ

#### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время активно исследуются воздействия мощных ионных пучков (МИП) на аморфные металлические сплавы (АМС), которые также называют металлическими стеклами [1-6]. Наиболее распространенный промышленный метод получения АМС заключается в сверхбыстром охлаждении расплава на поверхности медного колеса (диска), которое вращается с линейной скоростью 20-30 м/с. При охлаждении и затвердевании расплава не успевает сформироваться кристаллическая структура. Сплав формируется в виде тонкой ленты с толщиной около 25 мкм. Поверхность ленты, которая касается охлаждающего колеса, называют контактной стороной. Она отличается от свободной стороны блеском и является более тусклой.

Мощные ионные пучки создают в импульсных ионных ускорителях [7-9], в которых ионным источником служит плазма, образующаяся при электрическом разряде за счет взрывной автоэлектронной эмиссии (эффекта Ноттингема). Для формирования эмиссионной плазмы и для ускорения из неё ионов используется система, состоящая из емкостного накопителя энергии и высоковольтного генератора биполярного импульсного напряжения, который подает импульсы напряжения через систему коммутирующих разрядников на вакуумный диод. При первом импульсе отрицательной полярности в зазоре между электродами диода образуется взрывоэмиссионная плазма, второй импульс (положительный) из плазмы формирует импульсный ионный пучок высокой интенсивности. Для повышения эффективности формирования ионного пучка и снижения электронной компоненты полного тока диода используется внешнее магнитное поле (магнитная изоляция), которое отклоняет траекторию электронов на угол более 90 градусов. Облучаемая мишень устанавливается на некотором расстоянии от диода, катод которого может иметь специальную форму для фокусировки ионного пучка.

Действие импульсного ионного пучка высокой интенсивности значительно отличается от действия ионного пучка, создаваемого ускорителем для ионно-лучевой имплантации. Флюенс частиц за импульс не превышает  $10^{13}$  ион/см<sup>2</sup> и при небольшом количестве импульсов (до 100) в поверхности облучаемого материала накапливается малое количество легирующих элементов. Благодаря большой плотности ионного тока, протекающего за короткое время, в облучаемом материале выделяется большая мощность. Поскольку взаимодействие ионов с веществом обусловлено ионизационными потерями и пробег ионов в веществе очень мал, то мощность выделяется в тонком поверхностном слое облучаемой мишени. Благодаря этому поверхность разогревается и охлаждается за очень короткое время, порядка  $10^7$ - $10^9$  К/с, что может привести к расплавлению и испарению материала мишени. Кроме теплового действия и распространения тепла из поверхности в объем, в мишени возникает ударная волна сжатия с амплитудой достигающей  $10^8$ - $10^{10}$  Па [9, 10]. Такое воздействие может модифицировать кристаллическую структуру поверхности, создавать метастабильные кристаллические фазы, отжигать или переплавлять ионно-легированные слои. Однако вопрос о формировании аморфной структуры поверхности металлов и сплавов после воздействия МИП до настоящего времени остается дискуссионным.

Условия формирования аморфного состояния зависят от скорости охлаждения расплава и от химического состава сплава. Для сплавов типа переходный металл-металлоид существуют определенные концентрационные области элементов, при которых сплавы могут перейти в стеклообразное состояние с аморфной структурой при скорости охлаждения расплава около  $10^5$ - $10^6$  К.

Скорости охлаждения в процессе модификации поверхности МИП гораздо выше скоростей охлаждения необходимых для стеклования аморфизирующихся сплавов переходный металл-металлоид (примерно в 1000 раз), поэтому стоит ожидать формирование аморфной структуры после расплавления и затвердевания поверхности таких сплавов. Так, в работе [1] сообщалось, что после облучения МИП исходно аморфного сплава «METGLAS 2605 CO» его поверхность переплавляется и остается аморфной. С другой стороны, аморфизация поверхности кристаллизованных аморфных сплавов на основе железа, по-видимому, затруднена. Даже после десяти импульсов облучения МИП на поверхности остаются кристаллические зерна, хотя элементы на границах зёрен перемешиваются и поверхность сплава частично аморфизуется [5].

Ранее нами была обнаружена модификация магнитных свойств и формирование перпендикулярной магнитной анизотропии в аморфном сплаве 5БДСР под действием МИП [2, 3, 6]. После такой модификации магнитных свойств аморфная структура поверхности сохранялась. Цель настоящей работы заключалась в выявлении причин изменения магнитной структуры аморфного сплава 5БДСР после обработки поверхности МИП.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Облучение поверхности нескольких серий образцов АМС было проведено в импульсном ускорителе ионов ТЕМП-4М. Параметры ионного пучка являются близкими при одном и том же зарядовом напряжении на емкостном накопителе энергии. Флюенс энергии регулировался расстоянием от полоскового диода, до мишени. Состав пучка определяется материалом эмитирующего электрода диода вакуумной камеры. В нашем случае материалом эмитирующего электрода служил графит: пучок состоял из положительных ионов углерода (80%) и протонов (20%). Максимальное ускоряющее напряжение 300 кВ в импульсе длительностью около 100 нс.

АМС марки 5БДСР в виде тонкой ленты –  $10 \times 0,025$  мм, был произведен на Ашинском металлургическом заводе методом сверхбыстрого охлаждения расплава и имеет химический состав  $Fe_{77}Nb_3Cu_1Si_{13}B_6$  [11]. Образцы прямоугольной формы размером  $15 \times 10$  мм закреплялись в держателе из низкоуглеродистой стали и облучение производилось через отверстие в держателе диаметром 10 мм. Центр отверстия совпадал с центром прямоугольного отрезка ленты. Облучение производилось с количеством импульсов N от 2 до 20 и с флюенсом энергии W от 1 до 7 Дж/см<sup>2</sup>. Во всех случаях облучению подвергалась контактная сторона ленты. Какой-либо механической обработке и очистке поверхность образцов не подвергалась.

Для получения изображения и элементного анализа использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) “EVO 50 XVP” с элементным микроанализатором “INCA Energy-350”. Для исследований на СЭМ были отобраны несколько образцов: исходный и с разными параметрами облучения. СЭМ изображения были получены с использованием детекторов вторичных и отражённых электронов, в условиях высокого вакуума ( $10^{-6}$  мбар), с энергией электронов зондирующего пучка 20 кэВ. Изображения были сделаны при разных увеличениях, от 30 до 1000 крат.

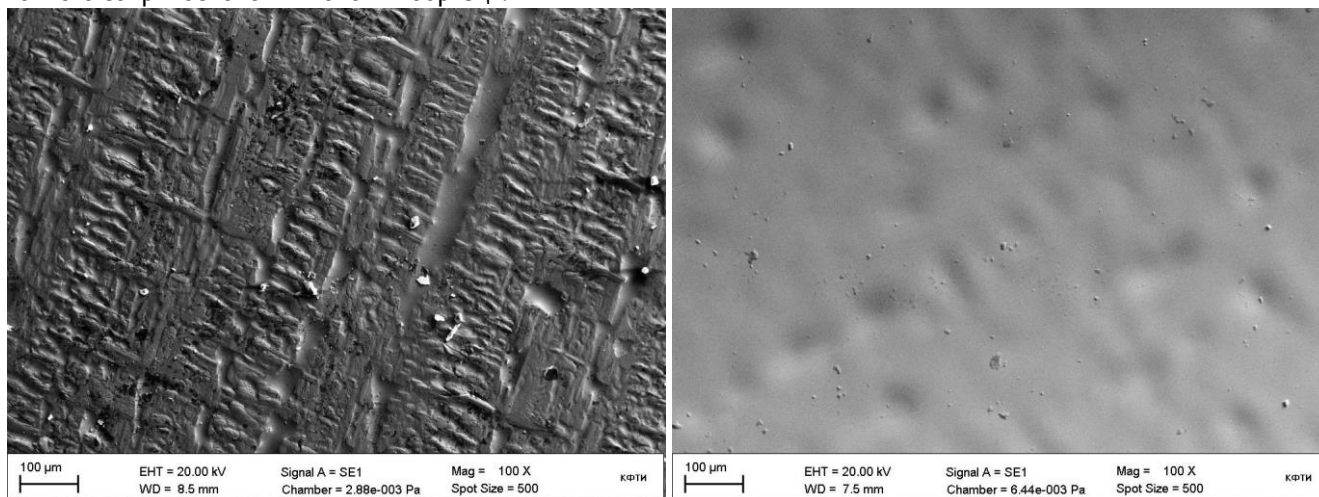
Рентгеноструктурный анализ проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН 7 на излучении  $\text{Cu-K}\alpha$  в двух разных геометриях: Брегга-Брентано и в скользящих лучах падения при нескольких выбранных углах скольжения  $\phi$  от 1 до 5 градусов.

Мессбауэровские исследования проводились в геометриях трансмиссионной мессбауэровской спектроскопии (ТМС) и мессбауэровской спектроскопии на конверсионных электронах (МСКЭ) при нормальном падении резонансного излучения на образец. В обоих случаях источником служил изотоп кобальта-57 в матрице родия. В геометрии ТМС, кроме обычной схемы измерений с коллимацией излучения ( $\varnothing$  8 мм), также использовалось внешнее магнитное поле, которое накладывалось при измерениях на образец вдоль плоскости и поперек мессбауэровскому гамма-излучению. Поле создавалось постоянным магнитом специальной формы, обеспечивающей равномерную напряженность поля в месте расположения образца равную 2400 Э. МСКЭ исследования проводились без наложения внешнего магнитного поля.

Во всех случаях измерения проводились на плоских или выпрямленных образцах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Исходный образец является упругим, имеет плоскую форму, которая возвращается после небольшой нагрузки до пластической деформации. После облучения МИП и извлечения из держателя образцы изгибаются. При этом поверхность, обращенная к падающему ионному пучку, является вогнутой. Изогнутый образец сохраняет свою упругость, он возвращается в изогнутое состояние после упругой деформации. При приложенной изгибающей нагрузке выше упругой деформации лента пластически деформируется без разрушения вплоть до полного соприкосновения половин образца.



(a)

(б)

Рис.1. Изображения поверхности образцов сплава 5БДСР полученные СЭМ: а) исходный образец; б) образец после облучения с параметрами  $W \approx 5-6$  Дж/см<sup>2</sup> и  $N \approx 20$ .

Полученные изображения СЭМ поверхности исходного быстрозакаленного сплава показали, что поверхность ленты имеет текстуру, образованную продольными углублениями и поперечными возвышениями, с характерным размером 30-50 мкм. Такая текстура обусловлена быстрым затвердеванием жидкого расплава без



образования кристаллов. Как видно на рис. 1, после облучения поверхности с флюенсом энергии  $W \approx 5-6$  Дж/см<sup>2</sup> и количеством импульсов  $N \approx 20$  поверхность сглаживается, по-видимому, в результате расплавления поверхностного слоя и действия поверхностного натяжения расплава. Как показали СЭМ исследования с использованием детектора отражённых электронов, распределение элементов по поверхности и исходного и облученных сплавов в целом однородное. Это указывает на отсутствие сегрегации элементов по поверхности, что подтверждает однородную аморфную структуру, и отсутствие кристаллитов, отличающихся по химическому составу. Тонкий слой поверхности (до 50 нм) всех образцов незначительно загрязнён углеродом, при этом загрязнение не носит сплошной характер: наблюдаются отдельные пятна на поверхности. Особенно интересным является, что на поверхности аморфного сплава после облучения МИП образуется очень малое количество кратеров, тогда как на обычной стали при высоких флюенсах энергии их образуется довольно много [12].

Данные полученные при помощи СЭМ, об отсутствии кристаллитов в исходных и облученных образцах, подтверждаются рентгенодифракционными исследованиями. На рентгеновских дифрактограммах не обнаружены острые дифракционные максимумы, которые можно было отнести к кристаллической структуре. Наблюдается широкое рентгеноаморфное гало, с центром тяжести близким к центру тяжести рефлекса от плоскостей (110) альфа-железа, но имеется разница в профиле этого гало для исходных и облученных образцов. В геометрии Брегга-Брентано рентгеноаморфное гало облученного образца имеет ширину линии меньше, чем у исходного. Центр тяжести линии гало облученного образца смещается на 0,14 градусов  $2\theta$  в сторону больших углов. В геометрии скользящего падения наблюдается обратная картина. Рентгеноаморфное гало у облученного образца становится более размытым, ширина гало увеличивается, а центр тяжести смещается в сторону меньших углов  $2\theta$  (примерно на 0,7 градуса). Наблюдаемые изменения рентгеноаморфного гало могут говорить об изменениях ближнего порядка. С другой стороны, не происходит трансформации гало в острый дифракционный рефлекс, что могло бы отнести к формированию дальнего порядка.

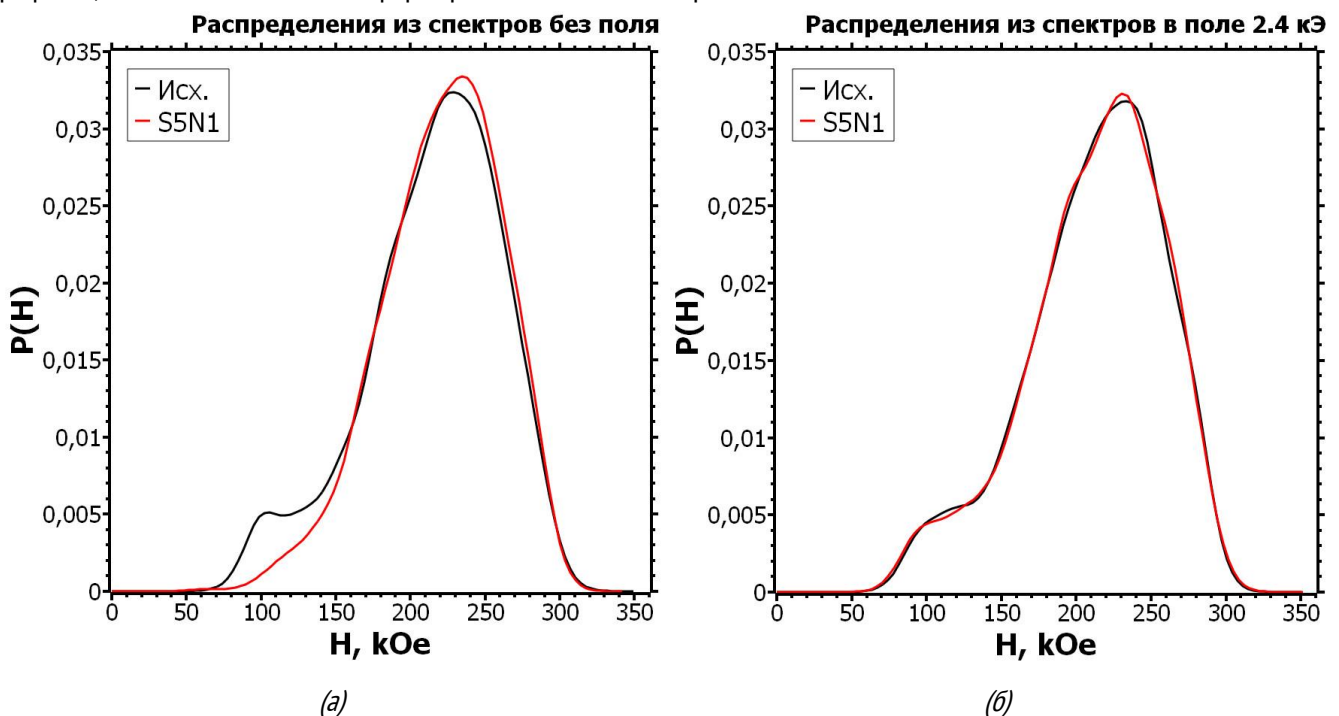


Рис. 2. Распределения по сверхтонким полям  $P(H)$  полученные из мёссбауэровских спектров образцов исходного и облученного (образец S5N1 с параметрами облучения  $W \approx 5-6$  Дж/см<sup>2</sup> и  $N \approx 15$ ): а) без магнитного поля; б) в магнитном поле.

Ранее было показано [2, 3, 6], что после облучения МИП происходит трансформация мёссбауэровских спектров образцов аморфного сплава. Сильно уменьшаются относительные интенсивности 2-й и 5-й линии широкого магниторасщепленного секстета, что указывает на то, что угол между магнитным моментом

мёссбауэровских ядер и гамма-излучением становится небольшим, а значит намагниченность тонкой фольги становится почти перпендикулярной. При этом не происходит кристаллизации, поскольку широкий секстет не трансформируется в набор узких парциальных секстетов. Математическая обработка спектров с использованием распределения по сверхтонкому полю, показала, что форма распределений  $P(H)$ , восстановленных из мёссбауэровских спектров облученных образцов, также меняется. Кривые распределений по сверхтонкому полю исходных сплавов имеют вид бимодального распределения, с большим и малым максимумам в области величин сверхтонких магнитных полей 230 и 110 кЭ соответственно. После облучения, форма распределений меняется: сильно уменьшается или исчезает малый пик, а среднее сверхтонкое поле увеличивается приблизительно на 5 кЭ. Представленные результаты в [3] показывали, что в области малых полей наблюдаются осцилляции, вместо исчезновения малого пика. Было сделано предположение, что такая трансформация связана с изменением ближнего порядка, а не с перемагничиванием. Для проверки этого предположения были сделаны дополнительные трансмиссионные мёссбауэровские исследования в магнитном поле перпендикулярном гамма-излучению. Его напряженность в 2,4 кЭ более чем достаточна (по данным магнитных измерений в [6]), для полного намагничивания облученного образца вдоль плоскости. Мёссбауэровские спектры исходных и облученных образцов, полученные при таких условиях, практически совпадают. Также совпадают и восстановленные из этих спектров функции распределения по сверхтонкому полю, как видно из рис. 2 (б). Эти распределения имеют бимодальный вид и похожи на распределения, полученные без магнитного поля для исходного образца. Значения среднего сверхтонкого поля из этих спектров получаются несколько меньшими, чем для исходного образца, измеренного без магнитного поля. После воздействия продольного магнитного поля напряженностью вплоть до 10 кЭ намагниченность облученных фольг возвращается к перпендикулярной и спектры совпадают со спектрами образцов, измеренными без магнитного поля.

Таким образом, при анализе трансмиссионных мёссбауэровских спектров, измеренных в магнитном поле, не обнаружено заметных изменений ближнего порядка в объеме для облученных образцов по сравнению с необлученными. Заметная разница в функциях распределения по сверхтонкому полю, восстановленных из спектров, измеренных без магнитного поля связана с разницей интенсивностей линий мёссбауэровских спектров.

Обнаруженное явление переориентации намагниченности тонких фольг в аморфном сплаве FINEMET-типа, при сохранении аморфного состояния, ставит вопрос о его природе. Еще в работе [3] было сделано предположение, что изменение направления спонтанного намагничивания связано с возникновением внутренних напряжений в образцах после облучения. Хорошо известно [13], что при сжатии ферромагнетика с положительной магнитострикцией вектор спонтанного намагничивания устанавливается поперек направления деформации. Также известно, что при модификации поверхности в ней могут возникать напряжения. Характер напряжения влияет на форму деформации системы «пленка-подложка» (см. на стр.8 в [14]). Если пленка лежит со стороны вогнутой поверхности, как в нашем случае, то при распрямлении поверхности она испытывает растягивающие напряжения. В то же время на подложку действуют силы сжатия. Поскольку объем подложки на порядок больше объема пленки, то при трансмиссионных мёссбауэровских исследованиях основной вклад будет давать объем, испытывающий сжатие. С другой стороны, если пленка испытывает растяжение, то при условии сохранения положительной магнитострикции, направление спонтанного намагничивания в ней установится вдоль направления деформации, то есть вдоль плоскости пленки. Именно такое поведение намагничивания при деформации показано в работе [15]. Мессбауэровские исследования тонкой ленты из аморфного сплава, с составом близким к 5БДСР, при растягивающей деформации показали, что направление намагничивания устанавливается вдоль плоскости образцов.

Мёссбауэровская спектроскопия на конверсионных электронах является эффективным методом исследования магнитной локальной структуры поверхности. Этот метод позволяет получать информацию от приповерхностной области толщиной 200-400 нм. Направление спонтанной намагниченности в пленке и её структурное состояние также может быть определена этим методом. Проведенные нами МСКЭ исследования

показали, что поверхность остается аморфной, поскольку спектр имеет вид характерный для ферромагнитного неупорядоченного соединения железа с гладким распределением по сверхтонкому полю. На рис. 3 приводится мёссбауэровский спектр на электронах конверсии полученный с облученной стороны сплава, после МИП с параметрами  $W \approx 5-6$  Дж/см<sup>2</sup> и  $N \approx 20$ . Отношение интенсивностей 2-й и 5-й линии к 1-й и 6-й близко к значениям 1,2-1,3, что говорит о направлении намагничивания вдоль плоскости пленки. Таким образом, если объем ленты имеет направление намагничивания близкое к перпендикуляру её плоскости, то облученная поверхность имеет направление намагничивания, лежащее в плоскости.

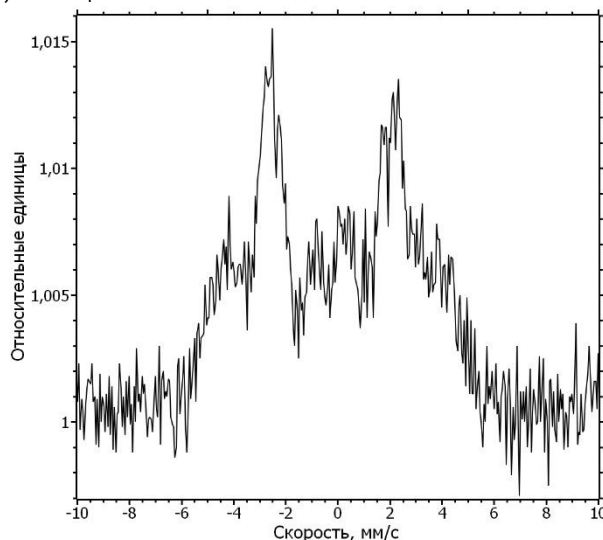


Рис. 3. Мёссбауэровский спектр электронов конверсии облученного образца сплава 5БДСР

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в результате облучения МИП аморфного сплава 5БДСР его поверхность переплавляется и застывает с сохранением аморфной структуры. При этом в поверхности возникают механические напряжения, приводящие к деформации образца и установлению преимущественного направления намагниченности: образуется магнитная структура. В объеме магнитный момент устанавливается перпендикулярно плоскости, в облученной поверхности – вдоль плоскости. Поскольку в аморфном состоянии сплав обладает положительной магнитострикцией, то направление намагничивания указывает на сжатие объема (подложки) и растягивание поверхности (пленки) после воздействия МИП. Аморфная структура сохраняется после облучения, но, по данным рентгеновской дифракции, становится более неупорядоченной на поверхности. После облучения МИП атомная структура ближнего порядка образцов сплава в объеме не меняется.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 19-03-00847.*

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Stinnett, R. W. Ion beam surface treatment: a new technique for thermally modifying surfaces using intense, pulsed ion beams / R. W. Stinnett, R. G. Buchheit, E. L. Neau, M. T. Crawford, K. P. Lamppa, T. J. Renk // Digest of Technical Papers. Tenth IEEE International Pulsed Power Conference. Albuquerque, NM, USA. - 1995, - Vol.1. - P. 46-55.
2. Назипов, Р.А. Гамма-резонансная спектроскопия аморфного сплава облученного импульсным ионным пучком / Р.А. Назипов, Н.А. Зюзин, А.В. Пятаев, Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Р.М. Нурутдинов // Десятая молодежная научная школа “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия”, Казань, КГУ, 2006: Сборник статей. - Казань: КГУ, 2006. -С. 87-90.
3. Назипов, Р.А. Влияние мощного импульсного ионного пучка на аморфный сплав Fe77Cu1Nb3Si13B6: Мёссбауэровские и рентгеноструктурные исследования / Р.А. Назипов, А.В. Пятаев, А.А. Игнатъев, Ю.М.

- Выжимов, Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, В.А. Шустов // Физика и химия обработки материалов. - 2015. - №6, - С.5-15.
4. Qi Zhang, Q. Effects of high-intensity pulsed ion beam irradiation on the structural thermal stability of Fe<sub>80</sub>Si<sub>7.43</sub>B<sub>12.57</sub> metallic glass / Qi Zhang, Xianxiu Mei, Tong Guan, Xiaonan Zhang, Gennady E. Remnev, Sergey K. Pavlov, Younian Wang // Fusion Engineering and Design. - 2019. - Vol. 138. - P. 16-23.
  5. Zhong, H. Surface vitrification of iron and FeCuNbSiB alloy irradiated by intense pulsed ion beam / Haowen Zhong, Jie Zhang, Jie Shen, Guoying Liang, Shijian Zhang, Wanying Huang, Mofei Xu, Xiao Yu, Sha Yan, Gennady Efimovich Remnev, Xiaoyun Le // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. - 2019. - Vol. 461. - P. 226-231.
  6. Nazipov, R. A. High-intensity pulsed ion beam treatment of amorphous iron-based metal alloy / R. A. Nazipov, R. I. Batalov, R. M. Bayazitov, H. A. Novikov, V. A. Shustov, E. N. Dulov // J. Phys.: Conf. Ser. - 2020. - Vol. 1588. - 012039.
  7. Remnev, G.E. High intensity pulsed ion beam sources and their industrial applications / G.E. Remnev, I.F. Isakov, M.S. Opekounov, V.M. Matvienko, V.A. Ryzhkov, V.K. Struts, I.I. Grushin, A.N. Zakoutayev, A.V. Potyomkin, V.A. Tarbokov, A.N. Pushkaryov, V.L. Kutuzov, M.Yu. Ovsyannikov // Surface and Coatings Technology. - 1999. - Vol. 114. - № 2–3. - P. 206-212.
  8. Импульсный ионный ускоритель [Текст] : пат. RU 2 559 022 С1 Рос. Федерация: МПК H 05 H 9/00 (2006.01) / Пушкарев А. И., Исакова Ю. И., Хайлов И.П.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО НИ ТПУ. - Заявка: 2014109631/07; заявл. 12.03.2014; опубл. 10.08.2015, Бюл. № 22. - 10 с.: ил.
  9. Хайлов И. П. Стабилизация параметров мощного ионного пучка, формируемого в диоде с магнитной самоизоляцией: дис. ... канд. техн. наук / Хайлов Илья Павлович - Томск, 2015. - 120 с.
  10. Пушкарев, А.И. Диагностика мощных ионных пучков / А.И. Пушкарев, Ю.И. Исакова. – Монография. – Новосибирск: Изд. АНС «СибАК», 2016. – 126 с.
  11. Садчиков, В.В. Нанокристаллический сплав 5БДСР / В.В. Садчиков, Е.И. Мальцев, В.В. Соснин // Сталь. - 1997. - No11. - С. 58-67.
  12. Ligachev, A. E. Pulsed Ion Beam Induced Changes in a Submicrocrystalline Structure of the Near Surface Layers of Austenite Steel / A. E. Ligachev, Yu. R. Kolobov, M. V. Zhidkov, E. V. Golosov, G. V. Potemkin, and G. E. Remnev // Inorganic Materials: Applied Research. - 2016. - Vol. 7. - No. 3. - P. 325–329.
  13. Боровик, Е.С. Лекции по магнетизму / Е.С. Боровик, В.В. Еременко, А.С. Мильнер. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 512 с.
  14. Richter, F. Mechanical properties of solid bulk materials and thin films / Frank Richter // A Lecture Series for the Teaching Programme of the International Research Training Group “Materials and Concepts for Advanced Interconnects”. - August 2010. - Режим доступа: [https://www.tu-chemnitz.de/physik/PHFK/LEHRE/Script%204\\_2010.pdf](https://www.tu-chemnitz.de/physik/PHFK/LEHRE/Script%204_2010.pdf).
  15. Jiraskova, Y. Changes in the hyperfine interactions in the Fe<sub>80</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>B<sub>16</sub> metallic glass under tensile loading / Y. Jiraskova, K. Zabransky, M. Vujtek, O. Zivotsky // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2010. - Vol. 322, - № 14, - P. 1939-1946.

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ TBSB И SMSB LOW-TEMPERATURE MAGNETORESISTANCE OF TBSB AND SMSB COMPOUNDS

Никифоров Д.В.<sup>1</sup>, Волков М.П.<sup>1</sup>, Степанов Н.Н.<sup>1</sup>

Nikiforov D.V., Volkov M.P., Stepanov N.N.

<sup>1</sup> Россия, ФТИ им. А.Ф. Иоффе (Ioffe Institute), father.nikifor@yandex.ru

Лантаноиды входят в группу редкоземельных элементов наравне со скандием и иттрием. Особенности электронного строения лантаноидов обуславливает многие специфические физические и химические свойства их соединений. Среди большого разнообразия веществ с сильными электронными корреляциями в последнее время вызывают интерес так называемые сильнокоррелированные системы с низкой концентрацией носителей тока. Яркими представителями этого класса веществ являются редкоземельные монопниктиды, с общей формулой RE-X, где RE – Ln (или название элемента редкоземельной группы), а X – N, P, As, Sb, Bi. К настоящему времени накоплен обширный материал по магнитным структурам и свойствам множества соединений типа RE-X. Между тем класс обсуждаемых магнетиков довольно велик. Все это порождает довольно крупную проблему в физике магнитных явлений, причем проблему теоретическую.

Магнитный фазовый переход (МФП) первого рода, который связан с перестройкой магнитной структуры, наблюдается с ростом напряженности магнитного поля в температурной области 2–15K у TbSb. Это отражается на зависимостях  $M(H)$  поли- и монокристаллов в виде изломов (перегибов). При фиксированных значениях магнитного поля, приложенного нормально направлению измерительного тока, зависимости электросопротивления от температуры при разных полях показывают разную картину для TbSb.

Наглядно это показано на картинке 1.

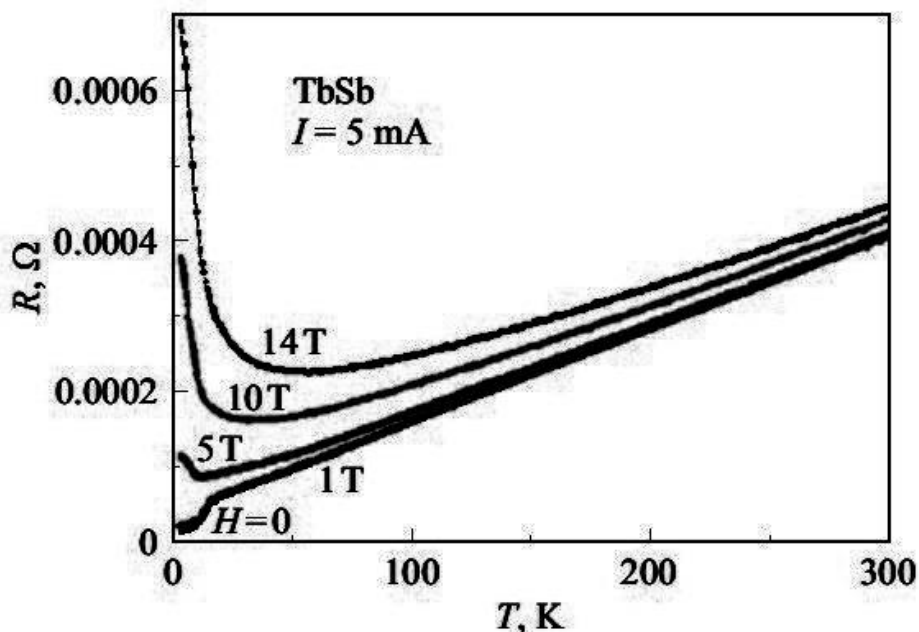


Рис.1 Температурные зависимости электросопротивления TbSb в магнитных полях  $H = 0, 1, 5, 10$  и  $14$  T.

Металлический тип проводимости наблюдается при  $H = 0$  у зависимости  $R(T)$ , она линейно убывает до  $T \sim 15$  K. При уменьшении температуры ниже 15K наблюдается резкое падение, это обусловлено переходом в антиферромагнитное состояние. Далее величина  $R$  практически не меняется и является остаточным электросопротивлением образца.

Полевые зависимости электросопротивления образцов TbSb при различных температурах достаточно хорошо описываются классической квадратичной функцией  $R \sim H^2$ . Но на графиках зависимостей можно

обнаружить незначительные особенности в виде изломов, наблюдаемых на кривых  $R(H, T)$  при  $T = 2\text{K}, 5\text{K}$  и, в меньшей степени, при  $10\text{K}$ .

Графическое изображение зависимости представлено на рисунке 2.

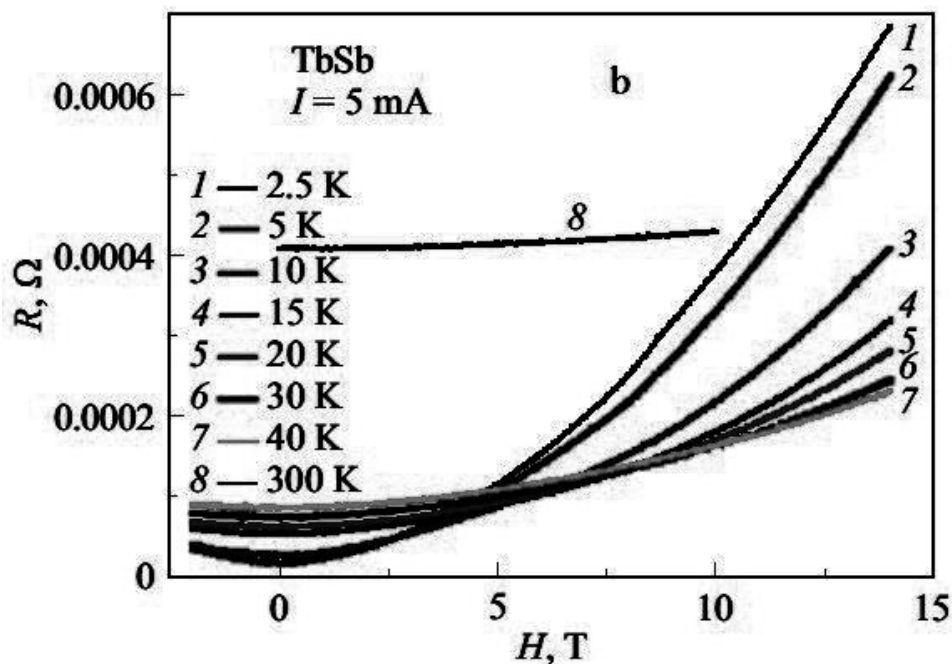


Рис.2 Зависимости электросопротивления поликристаллического  $TbSb$  от магнитного поля при различных температурах  $T = 2.5, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 300\text{K}$ .

Предполагается связь этих особенностей,  $R(H)$ , с магнитным фазовым переходом, что в свою очередь приводит к особенностям в  $M(H)$ . Небольшие скачки на зависимостях  $R(H)$ , также были обнаружены при исследовании родственного соединения  $NdSb$ , представляющего из себя монокристалл. Как и у  $TbSb$ , у  $NdSb$  они были обнаружены именно при полях магнитных фазовых переходов.

Видно, что особенности сильно сглажены, что не позволяет определить характерные поля с высокой точностью, дополнительно ко всему следует учитывать поликристаллический характер образцов  $TbSb$ .

При фиксированных значениях магнитного поля, так же как и ранее в случае с  $TbSb$ , зависимости электросопротивления от температуры при разных полях показывают разную, но предполагаемую картину для антимонида самария.

На картинке выше хорошо видны ступеньки на графиках электросопротивления поликристаллического образца  $SmSb$ . Поскольку они появились в одном и том же диапазоне температур, но при разных полях в ходе экспериментов, мы делаем предположение о наличии особенности в данном месте, о дефекте, или же ошибках во время эксперимента. Вполне возможен вариант с наличием примеси другого редкоземельного элемента, поскольку на зависимостях  $M(T)$  в этом интервале у данного образца ничего замечено не было. Это интересно, но требует подробного дополнительного исследования – измерения при нескольких полях, проверка на воспроизводимость и т.п. Так что пока можно просто констатировать, что наблюдалась небольшая особенность неизвестного происхождения.

Наглядно это показано на картинке 3.

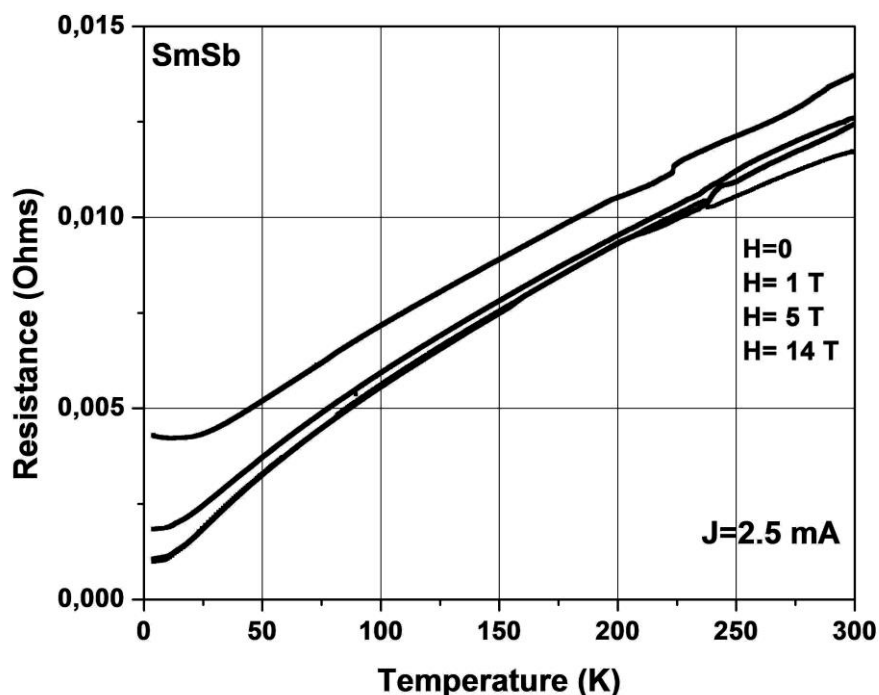


Рис.3 Зависимость сопротивления,  $R$ , поликристаллического образца  $SmSb$  от температуры,  $T$ , в различных полях ток  $I = 2.5$  mA.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. F. Hulliger. Rare Earth Pnictides. In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. / Eds. Karl A. Gschneidner, Jr. LeRoy Eyring. North-Holland, Amsterdam. (1979). V. 4. Ch. 33. P. 153.
2. Н.Н. Степанов, Н.В. Морозова, А.Е. Карькин, А.В. Голубков, В.В. Каминский. ФТТ 57, 12, 2300 (2015).
3. H. Nakane, S. Yamazaki, H. Fujishiro, T. Yamaguchi. Low Temperature Properties of HoSb, DySb. Cryocoolers 11 / Ed. R.G. Ross, Jr. Kluwer. Academic Plenum Publishers (2001) 443–448.

#### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ КЕРАМИК $MgO-Y_2O_3$ И $MgO-Gd_2O_3$ , ПРОЗРАЧНЫХ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

#### FABRICATION AND PROPERTIES OF INFRA-RED TRANSPARENT $MgO-Y_2O_3$ AND $MgO-Gd_2O_3$ COMPOSITE CERAMICS

Новикова А.В.<sup>1</sup>, Пермин Д.А.<sup>1</sup>, Беляев А.В.<sup>1</sup>, Болдин М.С.<sup>2</sup>, Попов А.А.<sup>2</sup>, Мурашов А.А.<sup>1,2</sup>

Novikova A.V., Permin D.A., Belyaev A.V., Boldin M.S., Popov A.A., Murashov A.A.

<sup>1</sup> Россия, Институт химии высокочистых веществ РАН, Нижний Новгород, novikova@ihps.nnov.ru

<sup>2</sup> Россия, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

Разработана методика самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нанопорошков  $MgO-Y_2O_3$  и  $MgO-Gd_2O_3$  с композитной структурой и соотношением фаз 50:50 по объёму. Методом электроимпульсного плазменного спекания на основе синтезированных порошков получены плотные керамики с пропусканием в среднем ИК-диапазоне 77 % для  $MgO-Gd_2O_3$  и 82.4 %  $MgO-Y_2O_3$ . Измерена микротвёрдость данных материалов, которая составила ~ 10 ГПа.

Поликристаллические оптические материалы ( $MgAl_2O_4$ , AlON,  $MgF_2$ ) выгодно отличаются от своих монокристаллических аналогов высокими механическими свойствами и технологической гибкостью

керамического процесса их производства, что определило широкий интерес к развитию методов их получения и использованию в современном приборостроении. Тем не менее, развитие оптической техники формирует новые требования к материалам для улучшения эксплуатационных характеристик в условиях экстремальных температурных режимов и интенсивных нагрузок. С этой точки зрения перспективным является использование композитных керамик  $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO-Gd}_2\text{O}_3$ , которые при ограничении размера зёрен до 100-200 нм становятся прозрачными в области 4-5 мкм (одно из окон прозрачности атмосферы), и обладают лучшей совокупностью теплофизических и механических характеристик.

Целью настоящего исследования была разработка методик получения плотных субмикроструктурных керамик  $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO-Gd}_2\text{O}_3$  сочетанием методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и электроимпульсного плазменного спекания, а также исследование их структурных, оптических и механических свойств

Исходные нанопорошки для спекания были получены по модифицированной методике самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с применением смесей нитратов соответствующих металлов и глицина. В основе данного метода лежит взаимодействие окислителя (нитрат-ионы) и горючего (глицин или другие органические вещества – лимонная кислота, аланин и др.) при нагревании. Для приготовления растворов нитратов навеску оксидов соответствующих металлов растворяли в стехиометрическом количестве разбавленной азотной кислоты при нагревании. Нитраты смешивали исходя из соотношения оксида магния и оксида редкоземельного металла 50:50 по объёму. Растворы нитратов металлов и глицин смешивали в кварцевой колбе, которую помещали в печь, предварительно нагретую до температуры 500 °С для инициирования СВС. По окончании протекания реакций в колбе образовывался белый объемный продукт, представляющий собой мягкие агломераты частиц оксидов соответствующих металлов. Свойства порошков охарактеризованы рядом методов. По данным рентгенодифракционного анализа продукт СВС представляет собой смесь кубических фаз оксида иттрия (или соответственно гадолия) и магния с характерным размером области когерентного рассеяния 20-30 нм. Морфология синтезированных порошков, согласно результатам электронно-микроскопического исследования, характеризуется наличием рыхлых пористых агломератов состоящих из первичных частиц со средним размером 50-100 нм.

Консолидацию порошков проводили методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) на оборудовании Dr Sinter SPS-625 в вакууме в интервале температур 900-1250 °С. Прямой резистивный нагрев графитовой пресс-формы и высокие скорости увеличения температуры, характерные для метода ЭИПС, обеспечивают уплотнение спекаемого компакта до плотностей ~ 99% за гораздо меньшее время в сравнении с традиционным горячим прессованием с косвенным нагревом.

Установлено, что оптимальная температура ЭИПС керамик  $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO-Gd}_2\text{O}_3$  составляют 1350 и 1150 °С соответственно. В данных условиях происходит формирование плотной структуры материала с равномерно распределенными зёрнами оксида магния и оксида редкоземельного металла с характерными размерами не более 150 нм. Снижение температуры спекания для композита оксид магния – оксид гадолия, вероятно, связано с интенсификацией процессов массообмена, вызванной фазовым переходом оксида гадолия из кубической модификации в моноклинную.

Измеренные значения микротвердости керамик  $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO-Gd}_2\text{O}_3$  составляют 10.3 и 9.5 ГПа. При исследовании оптических свойств полученных материалов было показано, что после ЭИПС пропускание керамик  $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO-Gd}_2\text{O}_3$  в ИК-диапазоне не превышает 60%. По-видимому, это связано со значительным загрязнением керамики углеродом, а также частичным восстановлением оксидов металлов и появлением значительного количества кислородных вакансий. После отжига на воздухе пропускание полученных композитных материалов увеличивается до 77 % для  $\text{MgO-Gd}_2\text{O}_3$  и 82.4 %  $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$  (на длине волны 5.3 мкм).



Данные высокие характеристики подтверждают потенциал использования полученных керамик для использования в качестве ИК-материала, работающего в условиях интенсивных нагрузок.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10127).*

**БЕТА-ДИКЕТОНАТЫ И КАРБОКСИЛАТЫ МЕТАЛЛОВ (GD, IN, ND, ZR) ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭЛЕМЕНТ-СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ**  
**METAL BETA-DIKETONATES AND CARBOXYLATES (GD, IN, ND, ZR) TO PRODUCTION ELEMENT-LOADED ORGANIC SCINTILLATORS**

Новикова Г.Я.<sup>1</sup>, Безруков Л.Б.<sup>1</sup>, Моргалюк В.П.<sup>2</sup>, Янович Е.А.<sup>1</sup>

Novikova G.Ya.<sup>1</sup>, Bezrukov L.B.<sup>1</sup>, Morgalyuk V.P.<sup>2</sup>, Yanovich E.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Россия, Институт Ядерных Исследований РАН, 108840, Москва, пр. 60-летия Октября д.7а, g-novikova@mail.ru

<sup>2</sup>Россия, Институт элементоорганических соединений РАН им. Несмеянова А.Н., 119334, Москва, ул. Вавилова, 28, morgaliuk@mail.ru

Летучие бета-дикетонаты металлов широко используются в качестве прекурсоров для получения пленок и покрытий методом МОСVD (Metal organic chemical vapor deposition).

Но в настоящее время они нашли новое применение в области ядерной физики для создания метал-содержащих органических сцинтилляторов. Для решения многих фундаментальных и прикладных задач требуется ввести в сцинтиллятор те или иные элементы, которые служат: либо для увеличения эффективности регистрации нейтрино (<sup>157,155</sup>Gd), либо в качестве мишени солнечных нейтрино (<sup>115</sup>In), либо сами являются предметом исследования, являясь источником редкого вида распада (<sup>150</sup>Nd, <sup>96</sup>Zr), который требуется зарегистрировать.

Безусловно, у всех этих задач существует свои нюансы, но в любом случае перед химиками ставится одна цель – найти подходящее соединение данного металла, которое хорошо растворяется в жидком органическом сцинтилляторе и при этом не ухудшает его характеристики: световыход и прозрачность.

Как показала многолетняя практика – одними из лучших соединений, подходящих для этой цели, являются карбоксилаты и бета-дикетонаты металлов.

Известно, что по сравнению с анионами карбоновых кислот, бета-дикетоны в большей степени экранируют центральный ион металла и образуют более устойчивые соединения, которые способны возгоняться без разложения. Это свойство бета-дикетонатов является особенно важным при создании сцинтилляторов, нацеленных на регистрацию крайне редких событий, где требуется высокая чистота по содержанию примесей радиоактивных элементов. В этом случае очистка бета-дикетонатов методом сублимации или молекулярной дистилляции может производиться непосредственно перед растворением в сцинтилляторе.

Единственным недостатком бета-дикетонатов с точки зрения использования их в сцинтилляторах является их сильное влияние на световыход сцинтиллятора при увеличении концентрации металла, что можно видеть в таблице 1 на примере дивалоилметаната циркония (Zr(DPM)<sub>4</sub>). (Растворитель псевдокумол, сцинтилляционная добавка 2-(4-бифенилил)-5-фенилоксазол (BPO), световыход приведён в процентах от незагруженного сцинтиллятора).

Таблица 1. Световыход сцинтиллятора, с введенным  $Zr(DPM)_4$ , в зависимости от концентрации  $Zr$  и  $BPO$ 

Концентрация $Zr$ г/л	Концентрация $BPO$ г/л	Световыход %
1,25	4,5	64
1,25	9,0	78
2,5	4,5	47
2,5	9,0	62
5,0	3,0	20
5,0	6,0	30
5,0	9,0	36

Из результатов, представленных в таблице 1 следует, что хороший световыход (> 60%) может быть достигнут только при концентрации  $Zr$  не более 2.5 г/л и концентрации  $BPO$  - 9 г/л.

Как известно, летучесть бета-дикетонатов металлов зависит от концевых групп используемых бета-дикетонатов, но вот световыход сцинтилляторов, в которые введены бета-дикетонаты, как это было найдено на примере фторированных бета-дикетонатов неодима [1], не зависит от концевых групп бета-дикетонатов и дополнительных лигандов, а определяется самой структурой бета-дикетонатов. На рисунке 1 приводится кривая зависимости световыхода от концентрации фторированных бета-дикетонатов неодима с разным содержанием фтора и разными дополнительными лигандами, и для сравнения приводится та же зависимость в случае использования 3,5,5-триметилгексаноата гадолиния ( $Nd(TMHA)_3$ ).

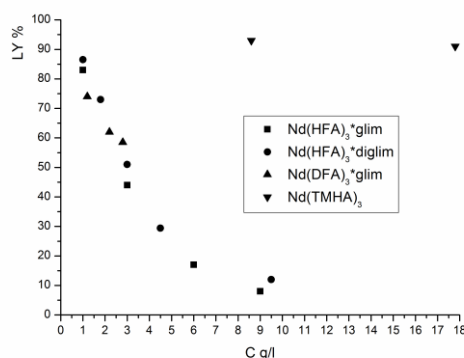


Рис. 1 Зависимость световыхода сцинтиллятора (LY%) от концентрации неодима

Из рисунка 1 видно, что световыход бета-дикетонатов неодима с разным содержанием фтора в бета-дикетонатах (гексафторацетилацетонат и декафторацетилацетонат) и разным содержанием кислорода в дополнительных лигандах (глим и диглим) фактически одинаков и зависит только от концентрации неодима. Высокий световыход сцинтиллятора с бета-дикетонатами неодима, также как и в случае дипивалоилметаната циркония, возможен только при концентрациях металла 1-2 г/л.

Также известно, что со временем световыход сцинтилляторов может уменьшаться. Возможными причинами являются: изменение структуры введенных комплексов металлов или изменение состава базового растворителя. Известно, что алкилбензолы, входящие в состав базового растворителя, подвержены процессам окисления, а соли металлов, вводимые в сцинтиллятор, могут оказаться катализаторами процессов окисления. При исследовании влияния триметилгексаноата гадолиния на процессы окисления изопробилбензола (ИПБ) было найдено [2], что в присутствии этой соли скорость накопления продуктов окисления ИПБ растет, что, соответственно, сказывается на прозрачности раствора (увеличивается поглощение света продуктами окисления). На рисунке 2 показаны зависимости поглощения света при 330 нм (А) от времени окисления для проб чистого ИПБ и растворов ИПБ с гадолинием.

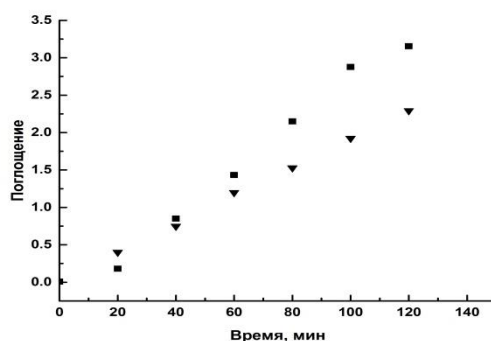


Рис. 2 Зависимость поглощения света (А) при 330 нм от времени окисления чистого ИПБ (●) и растворов ИПБ с гадолинием ( $c_{\text{гд}}=1 \text{ г/л}$ ) (■)

При использовании бета-дикетонатов циркония также было замечено, что спустя некоторое время в спектрах растворов псевдокумола появляются дополнительные пики в более длинноволновой области (см. рис. 3), которые, также как и в случае с солями гадолиния, очевидно, можно связать с продуктами окисления растворителя.

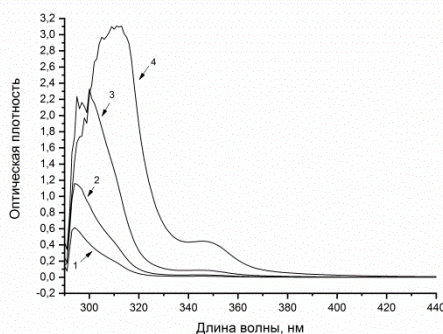


Рис. 3 UV/Vis спектры  $\text{Zr}(\text{AA})_4$  в псевдокумоле после 4-х месяцев хранения на воздухе. (Спектры измерены по отношению к очищенному псевдокумолу). 1-  $c_{\text{Zr}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М} \cdot \text{Л}^{-1}$ , 2-  $c_{\text{Zr}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М} \cdot \text{Л}^{-1}$ , 3-  $c_{\text{Zr}} = 5.6 \cdot 10^{-4} \text{ М} \cdot \text{Л}^{-1}$ , 4-  $c_{\text{Zr}} = 16 \cdot 10^{-4} \text{ М} \cdot \text{Л}^{-1}$

Из рисунка 3, видно, что в спектрах  $\text{Zr}(\text{AA})_4$  в псевдокумоле после хранения на воздухе появляется дополнительный пик в более длинноволновой области по сравнению с пиком самого ацетилацетоната. (Максимум поглощения  $\text{Zr}(\text{AA})_4$  в псевдокумоле находится при 294 нм и сдвигается в более длинноволновую область при увеличении концентрации). Полоса поглощения в области 340-360 нм, на наш взгляд, связана с продуктами окисления.

Очевидно, что бета-дикетонаты циркония также как карбоксилаты гадолиния, могут выступать в роли катализаторов процессов окисления алкилбензолов, что требует дополнительных исследований.

Также, на наш взгляд, интересен тот факт, что со временем растворимость как карбоксилатов, так и бета-дикетонатов падает, причем, в случае с бета-дикетонатами растворимость восстанавливается после возгонки, как это было найдено при использовании бета-дикетонатов циркония.

Безусловно, следует учитывать природу самого металла. Так в случае синтеза соединений гадолиния и неодима, следует помнить, что они относятся к f-элементам и, вследствие этого, имеют высокое координационное число, поэтому бета-дикетонаты и карбоксилаты этих элементов являются координационно ненасыщенными и для создания большей стабильности и устойчивости в координационную сферу иона-комплексобразователя следует вводить дополнительные лиганды.

В случае циркония образуются координационно-насыщенные бета-дикетонаты, которые, тем не менее, имеют тенденцию к ухудшению своих характеристик, что особенно заметно при использовании простейшего

бета-дикетоната – ацетилацетоната циркония. При хранении твердых порошков их растворимость падает, а в растворах при хранении на воздухе наблюдается выпадение осадка. Очевидно, в случае использования координационно-насыщенных бета-дикетонатов циркония основной причиной уменьшения растворимости является гидролиз этих соединений, обычный для солей слабых кислот, каковыми являются бета-дикетоны. Гидролиз бета-дикетонатов циркония впоследствии может приводить к образованию гидроксополимеров, что в свою очередь помимо растворимости уменьшает также и летучесть бета-дикетонатов.

Дипивалоилметанат циркония, в силу большей разветвленности концевых групп, является более устойчивым соединением по сравнению с ацетилацетонатом, но имеет более интенсивное поглощение в УФ-области. Спектры  $Zr(DPM)_4$  в гексане представлены на рисунке 4.

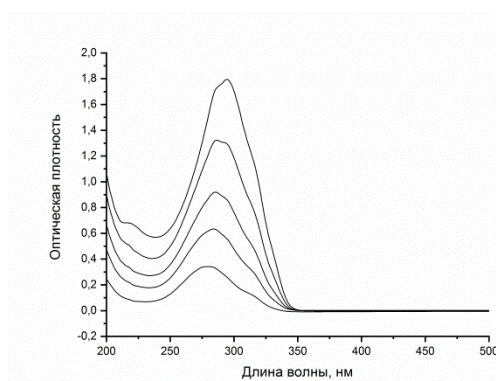


Рис. 4 UV/VIS спектры  $Zr(DPM)_4$  в гексане. Концентрации  $Zr$  снизу вверх:  $(1.2; 2.2; 3.3; 4.9; 6.5) \cdot 10^5 \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$

Из рисунка 4 видно, что в гексане максимум поглощения  $Zr(DPM)_4$  сдвигается вправо по мере увеличения концентрации от 279 нм (при  $C=1,2 \cdot 10^{-5}$  моль/л) до 295 нм (при  $C=6,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л). Коэффициент экстинкции в максимуме, вычисленный из приведенных спектров составляет 28000 л/моль·см.

Не смотря на то, что дипивалоилметанат циркония поглощает свет сильнее, чем ацетилацетонат, значения световыхода сцинтиллятора с  $Zr(DPM)_4$  примерно такие же, как в случае использования  $Zr(AA)_4$ .

Однако, растворы  $Zr(DPM)_4$  в псевдокумоле оказались более устойчивыми по сравнению с аналогичными растворами  $Zr(AA)_4$  – при хранении на воздухе в течение года в них не наблюдалось пожелтения раствора и выпадения осадка, как в случае с  $Zr(AA)_4$ . Требуется дополнительные исследования стабильности  $Zr$ -содержащих сцинтилляторов в условиях использования инертной атмосферы (продувка аргоном и хранение под аргоном), с проведением более тщательной очистки используемого растворителя от воды, кислорода и кислородсодержащих соединений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 17-12-01331 и при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН» (ИНЭОС РАН).*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Безруков Л.Б., Новикова Г.Я., Янович и др. Комплексы фторированных  $\beta$ -дикетонатов неодима для создания Nd-содержащих жидких органических сцинтилляторов//ЖНХ, 2018, Т.63, №12, С.1550-1560.
2. Новикова Г.Я., Соловьева М.В., Янович Е.А. Gd и Nd-содержащие жидкие органические сцинтилляторы//Ядерная физика, 2020, Т. 83, №1, С. 76-83.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ  $\text{Co}^{2+}$  НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КЕРАМИКИ  $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$**

**STUDY OF THE INFLUENCE OF  $\text{Co}^{2+}$  ON THE PHASE FORMATION, MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL  
PROPERTIES IN THE  $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  CERAMIC**

Оболкина Т.О., Гольдберг М.А., Смирнов С.В., Антонова О.С., Баринов С.М., Комлев В.С.  
Obolkina T.O., Goldberg M.A., Smirnov S.V., Antonova O.S., Barinov S.M., Komlev V.S.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, tobolkina@imet.ac.ru*

Благодаря высоким механическим свойствам, химической и термической стабильности, бионертности керамика из  $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  активно используется в медицине в качестве материала для эндопротезов крупных суставов [1, 2].

В тоже время, повышенные затраты на производство такой керамики, связанные с необходимостью применения высоких температур спекания, методов горячего и изостатического прессования, ограничивает развитие производства данных материалов. В работе [3] изучена возможность снижения температуры спекания керамики  $\text{ZrO}_2$  путем введения спекающих добавок оксидов металлов. Применение оксидов металлов с ионными радиусами, отличными от  $\text{Zr}^{4+}$ , способно обеспечить образование дефектов в структуре  $\text{ZrO}_2$  и интенсифицировать спекание по твердофазному механизму. Подобный эффект был продемонстрирован при введении  $\text{Fe}^{3+}$  в материалы  $\text{ZrO}_2$ , содержащие от 5 до 20 масс.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , где были получены плотноспеченные при  $1450^\circ\text{C}$  керамические материалы с прочностью до 700 МПа.

Целью данной работы было исследование влияния  $\text{Co}^{2+}$  на фазовый состав, микроструктуру, механические и биологические свойства керамики на основе  $3\text{Y}-\text{ZrO}_2$ , содержащей 10 масс.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Композиционные порошки системы  $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  с содержанием оксида алюминия – 10 масс.% ( $\text{ZrO}_2 - 10$  масс.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) получали методом химического осаждения из водных растворов солей хлоридов  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Хлорид иттрия добавляли из расчета получения 3,0 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Полученную смесь вводили в 9%-ный водный раствор аммиака. С целью повышения активности к спеканию порошков полученный осадок обрабатывали в планетарной мельнице в среде этанола, фильтровали, сушили и прокаливали при температуре  $650^\circ\text{C}$ . В полученный керамический порошок после синтеза  $\text{ZrO}_2 - 10$  масс.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вводили водный раствор  $\text{CoCl}_2$ , который выпаривали с последующим его термическим разложением с формированием оксида кобальта. Количество добавки рассчитывали из содержания катиона  $\text{Co}^{2+}$  в мол.% – 0 мол.%; 0,33 мол.%; 1,0 мол.%; 3,0 мол.% по отношению к  $\text{ZrO}_2$ . Затем порошки сушили и просеивали через капроновое сито.

Определение фазового состава порошков и спеченных материалов проводили методом рентгеновского фазового анализа (РФА) на дифрактометре Дифрей 401 с использованием  $\text{Cr K}\alpha$  излучения с привлечением картотеки JCPDS и PCPDFWIN. Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) порошков определяли методом БЭТ (Tristar micrometics). Для исследования свойств спеченной керамики, материалы прессовали при давлении 100 МПа методом одноосного прессования с получением образцов размером  $30 \times 4 \times 4$  мм<sup>3</sup>. Образцы обжигали в печи с хромит-лантановыми нагревателями в воздушной атмосфере в температурном диапазоне от  $1400$  до  $1500^\circ\text{C}$  в течение 2-х часов. Открытую пористость определяли в соответствии с ГОСТ 2409-2014 гидростатическим взвешиванием. Прочность материалов при трехточечном изгибе определяли на разрывной машине Instron 3382, статистика по 5 образцам. Микротвердость образцов определяли на микротвердомере 401/402-MVD методом Виккерса при нагрузке 4960 мН с выдержкой 10 с. Исследование микроструктуры проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Tescan Vega II.

Согласно данным РФА, синтезированный порошок  $\text{ZrO}_2 - 10$  масс.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  состоял из диоксида циркония псевдокубической модификации  $c-\text{ZrO}_2$  (JCPDS#49-1642). На дифрактограммах отсутствовали пики  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что связано с его высокой дисперсностью, приводящей к рентгеноаморфному состоянию.

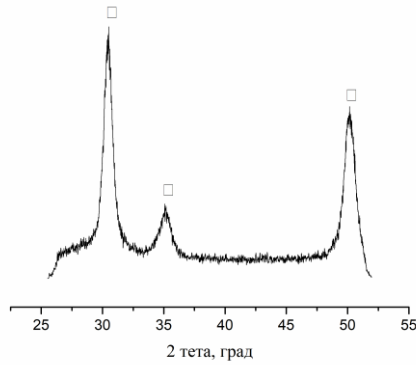


Рис. 1 Дифрактограмма порошков  $ZrO_2 - 10 \text{ масс.}\% Al_2O_3$ , где  $\square$  -  $c-ZrO_2$  (JCPDS#49-1642)

По данным рентгенофазового анализа, материалы  $ZrO_2 - 10 \text{ масс.}\% Al_2O_3$ , спеченные при  $1400^\circ C$  состоят из диоксида циркония тетрагональной модификации ( $t-ZrO_2$ ) (JCPDS # 42-1164) и корунда (JCPDS #10-0173) (рис. 2а). Повышение температуры спекания до  $1450^\circ C$ , приводит к формированию  $t-ZrO_2$  и незначительного количества моноклинной модификации  $m-ZrO_2$  (JCPDS # 37-1484) – до 5 масс.% количество которой возрастает при увеличении температуры спекания до  $1500^\circ C$  (рис. 2б, в). Введение 0,33 мол.%  $Co^{2+}$  приводит к снижению количества  $m-ZrO_2$  при 1450 и  $1500^\circ C$ , по сравнению с материалами без добавки. Увеличение содержания  $Co^{2+}$  до 3,0 мол.% приводит к росту количества  $m-ZrO_2$ , а количество тетрагональной модификации снижается. Введение 3,0 мол.%  $Co^{2+}$  приводило к формированию шпинели  $CoAl_2O_4$  (JCPDS # 44-0160) как продукта взаимодействия  $Al_2O_3$  и  $CoO$ . Корунд незначительно увеличивает степень закристаллизованности по мере роста температуры спекания.

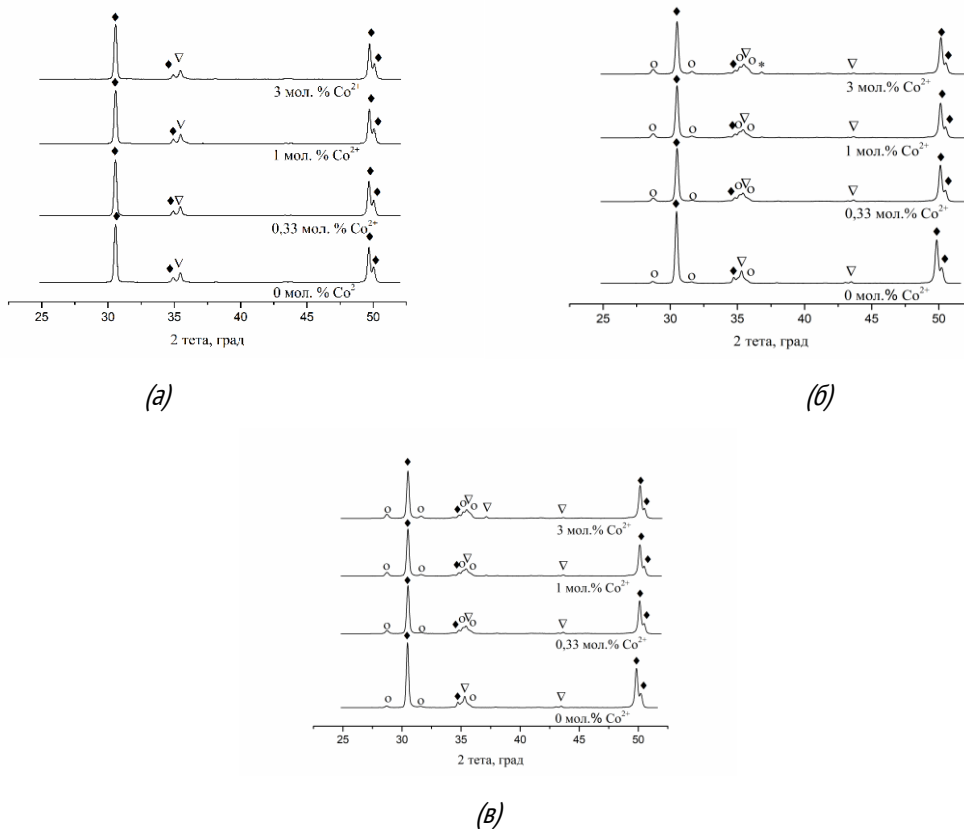


Рис. 2 Дифрактограммы порошков  $ZrO_2 - 10 \text{ масс.}\% Al_2O_3$ , в зависимости от содержания  $Co^{2+}$  после спекания при  $1400^\circ C$  (а),  $1450^\circ C$  (б) и  $1500^\circ C$  (в), где  $\blacklozenge$  -  $t-ZrO_2$  (JCPDS # 42-1164),  $\circ$  -  $m-ZrO_2$  (JCPDS # 37-1484),  $\nabla$  -  $Al_2O_3$  (JCPDS #10-0173),  $\triangle$  -  $CoAl_2O_4$  (JCPDS # 44-0160)

Открытая пористость материалов  $ZrO_2 - 10 \text{ масс.}\% Al_2O_3$ , не содержащих добавку составляла 10,07% при спекании  $1400^\circ C$  (табл. 1). Введение  $Co^{2+}$  в  $ZrO_2 - 10 \text{ масс.}\% Al_2O_3$  оказывало положительное влияние на спекание – для материалов содержащих 3 моль.%  $Co^{2+}$  пористость была менее 1%. Материалы, содержащие оксид кобальта, при повышении температуры спекания до  $1450^\circ C$ , характеризовались плотноспеченным состоянием – пористость  $ZrO_2 - 10 \text{ масс.}\% Al_2O_3$  с 0,33 мол.%  $Co^{2+}$  составляла 0,26%. Материалы, термообработанные при  $1500^\circ C$ , характеризуются плотноспеченным состоянием для всех составов  $ZrO_2 - 10 \text{ масс.}\% Al_2O_3$ .

Таблица 1. Зависимость пористости от состава материала и температуры спекания

Состав материала	Пористость, %		
	T=1400°C	T=1450°C	T=1500°C
$ZrO_2 - 10 \text{ масс.}\% Al_2O_3$	10,07	7,77	0,29
$ZrO_2 - 10 \text{ масс.}\% Al_2O_3 - 0,33 \text{ мол.}\% Co^{2+}$	2,41	0,26	0,26
$ZrO_2 - 10 \text{ масс.}\% Al_2O_3 - 1 \text{ мол.}\% Co^{2+}$	2,54	0,91	0,41
$ZrO_2 - 10 \text{ масс.}\% Al_2O_3 - 3 \text{ мол.}\% Co^{2+}$	0,72	0,45	0,76

Данные по прочности и микротвердости керамики  $ZrO_2 - 10 \text{ масс.}\% Al_2O_3$ , спеченной при 1400, 1450 и  $1500^\circ C$ , представлены на рисунке 3. Введение  $Co^{2+}$  существенно влияет на значения прочности и микротвердости. Так, спеченные при  $1400^\circ C$  материалы без добавки характеризовались прочностью  $402 \pm 20$  МПа и микротвердостью  $6,4 \pm 0,1$  ГПа, материалы с 0,33 мол.%  $Co^{2+}$  –  $518 \pm 26$  МПа и  $7,8 \pm 0,1$  ГПа, соответственно. Материалы  $ZrO_2 - 10 \text{ масс.}\% Al_2O_3$  без добавки, спеченные при  $1450^\circ C$ , характеризовались средней величиной прочности –  $530 \pm 27$  МПа. Введение  $Co^{2+}$  способствовало существенному росту прочности и микротвердости спеченных керамических материалов  $ZrO_2 - 10 \text{ масс.}\% Al_2O_3$ . За счет достижения плотноспеченного состояния при  $1450^\circ C$  и стабилизации t- $ZrO_2$ , для составов, содержащих 0,33 мол.%  $Co^{2+}$ , прочность была  $715 \pm 35$  МПа, микротвердость –  $10,9 \pm 0,1$  ГПа. Увеличение содержания  $Co^{2+}$  до 3,0 мол.% приводит к росту прочности и микротвердости до  $819 \pm 41$  МПа и  $10,9 \pm 0,1$ , соответственно. Повышение температуры спекания до  $1500^\circ C$  приводило к снижению прочности  $ZrO_2 - 10 \text{ масс.}\% Al_2O_3$  до  $470 \pm 24$  МПа. Введение  $Co^{2+}$  в малых количествах (0,33 мол.%) позволило получить материалы с наибольшей прочностью до  $860 \pm 43$  МПа. Это связано с преимущественным сохранением тетрагональной модификации  $ZrO_2$ , дальнейшее увеличение содержания добавки ведет к росту количества моноклинной фазы в керамике. Для материала, содержащего 3,0 мол.%  $Co^{2+}$ , прочность падает до  $685 \pm 34$  МПа.

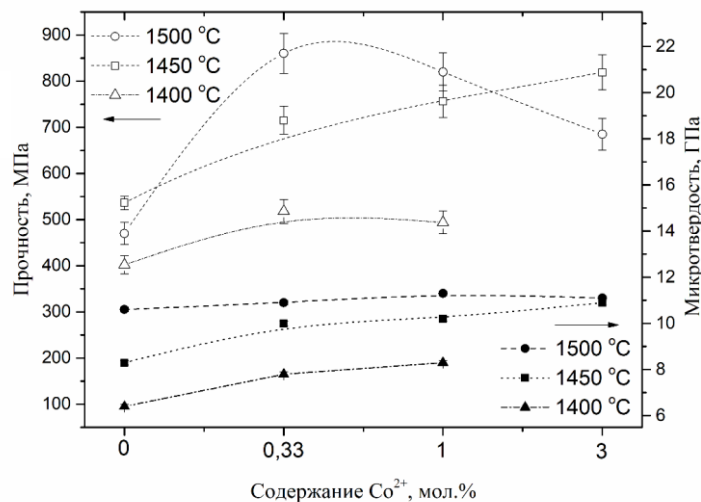


Рис. 3 Микротвердость и прочность при трехточечном изгибе керамики  $ZrO_2 - 10 \text{ масс.}\% Al_2O_3$ , спеченной при 1400, 1450 и  $1500^\circ C$

Величина микротвердости возростала по мере роста температуры и достигала максимальных значений при 1500°C – превышая 11,0 ГПа для составов, содержащих 1,0 и 3,0 мол.%  $\text{Co}^{2+}$ . Повышение микротвердости связано со снижением пористости по мере увеличения содержания кобальта и температуры [6]. Также, согласно данным РФА, при 1500°C возрастает степень закристаллизованности корунда, что также способствует росту микротвердости.

Согласно данным РЭМ, керамика  $\text{ZrO}_2 - 10 \text{ масс.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ , спеченная при 1400-1450°C характеризуется пористой структурой, состоит из мелких кристаллов размером 100-200 нм и равномерно распределенных крупных кристаллов до 1-1,5 мкм. Введение  $\text{Co}^{2+}$  в количестве 0,33 мол. % в  $\text{ZrO}_2 - 10 \text{ масс.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$  позволило получить плотную кристаллическую структуру при 1450°C, преимущественно состоящую из кристаллов размером 100-200 нм, а также из отдельных крупных кристаллов размером до 1 мкм. Увеличение содержания оксида кобальта приводит к росту мелких кристаллов до 200-250 нм и агрегации корунда до 2-2,5 мкм. Распределение корунда равномерное по всей поверхности. Увеличение температуры спекания до 1500°C привело к значительному росту размеров зерен до 2-4 мкм, что также является причиной падения прочности керамики.

Синтез и спекание керамических материалов, а также исследование фазового состава и механических свойств выполнено при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований РАН 34П «Актуальные проблемы физикохимии поверхности и создания новых композитных материалов». Исследование микроструктуры керамических материалов выполнено при финансовой поддержке РФФИ 18-29-11053.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Affatato S., Jaber S. A., Taddei P. Ceramics for hip joint replacement //Biomaterials in Clinical Practice. – Springer, Cham, 2018. – С. 167-181.
2. Li J., Hastings G. W. Oxide bioceramics: inert ceramic materials in medicine and dentistry //Handbook of biomaterial properties. – Springer, New York, NY, 2016. – С. 339-352.
3. Flegler A. J., Burye T. E., Yang Q., Nicholas J. D. Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: a comparative study //Ceramics International. – 2014. – Т. 40. – №. 10. – С. 16323-16335.
4. Smirnov V. V., Obolkina T. O., Krylov A. I., Smirnov S. V., Gol'dberg M. A., Antonova O. S., Titov D.D., Barinov S. M. Agglomeration and Properties of Ceramics Based on Partially Stabilized Zirconium Dioxide Containing Oxides of Aluminum and Iron //Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – Т. 9. – №. 1. – С. 121-124.
5. Obolkina T. O., Goldberg M. A., Smirnov V. V., Smirnov S. V., Titov D. D., Konovalov A. A., Kudryavtsev E. A., Antonova O. S., Barinov S. M., Komlev, V. S. Increasing the Sintering Rate and Strength of  $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  Ceramic Materials by Iron Oxide Additions //Inorganic Materials. – 2020. – Т. 56. – №. 2. – С. 182-189.
6. Oungkulsomongkol T., Salee-Art P., Buggakupta W. Hardness and fracture toughness of alumina-based particulate composites with zirconia and strontia additives //Journal of Metals, Materials and Minerals. – 2010. – Т. 20., №. 2. – С.71-78.



ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ  
МЕТАЛЛОВ

SEMIEMPIRICAL EVALUATION OF LINEAR COEFFICIENT OF THERMAL EXPANSION OF METALS

Палий Н.А., Белоусов О. К.

Palii N.A., Belousov O.K.

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова, palii@imet.ac.ru*

Современные материалы, в том числе и металлические, эксплуатируются в широком интервале температур. В связи с этим особое значение приобретает стабильность свойств металлов и сплавов, которая определяется важнейшим теплофизическим параметром - температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР). Как справедливо отмечается в [1, 2], проблема вычисления ТКЛР на основе точного расчета потенциальной энергии из первых принципов - экстремально трудная задача. В настоящей работе предлагаются полуэмпирические методы расчета ТКЛР металлов, с использованием упругих и термодинамических характеристик.

Согласно уравнению Грюнайзена [3] отношение собственных частот  $\nu_j$  к объему твердого тела ( $V$ ) является константой для данного вещества, т.е.:

$$-\frac{d \ln \nu_j}{d \ln V} = \gamma \quad (1).$$

Однако, в ряде работ была показана зависимость параметра  $\gamma$ , константы Грюнайзена, от температуры и давления, а также от направления в кристаллах [3-5].

На основе уравнения Грюнайзена (1) и взаимозависимости упругих констант ( $B$  - модуль объемной упругости,  $E_Y$  - модуль Юнга,  $G$  - модуль сдвига) были выведены уравнения (2) и (3) для расчета  $\alpha$  через коэффициент Пуассона ( $\mu$ ) и модуль сдвига соответственно:

$$\alpha = \frac{(1-2\mu)C_V}{E_Y V} \gamma \quad (2),$$

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{(1-2\mu)C_V}{(1+\mu)GV} \gamma \quad (3),$$

где  $C_V$  - теплоемкость при постоянном объеме.

Если рассматривать термическое расширение (сжатие) как обратимый термический упругий процесс изменения объема (длины) твердого тела, то для поликристаллических упруго-изотропных (а также анизотропных) твердых тел можно записать уравнение для ТКЛР в виде:

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{C_V}{E_l V} \gamma' \quad (4),$$

где  $E_l$  - модуль продольной упругости,  $E_l = B + 4/3G$ ; коэффициент  $\gamma'$  близок к таковому по Грюнайзену (но не везде равен ему) и выражен здесь, как  $\gamma' = (1+n\mu)$ , где  $\mu$  - коэффициент Пуассона, отражающий отношение поперечной и продольной упругих деформаций, а  $n$  принимает значения 0, 1, 2, 3. Обозначим как  $\epsilon_l$  величину  $E_l \cdot V$ , это - энергия упругой волны, из которой можно вычислить энергию связи  $E_B$  [6]. В таблице 1 приведены результаты расчета величин  $\alpha$  по формулам (3) и (4). Согласие расчета и эксперимента удовлетворительное, исключение составляют Ig и Re, у которых  $\alpha_{\text{расч.}}$  существенно меньше  $\alpha_{\text{эксп.}}$ , для них отмечалось сильное влияние примесей на ТКЛР [5].

Таблица 1. Термодинамические и упругие характеристики 25 металлов, германия и кремния, а также рассчитанные значения ТКЛР  $\alpha_{расч}$  в сопоставлении с экспериментальными ( $\alpha_{эксп}$ )

Эл-т	$C_p$	$C_v$	$B$	$E_l$	$\Theta_{лрел}$	$\gamma_{эксп}$	$\alpha_{эксп}$	$\alpha_{расч}$	$\alpha_{расч}^*$	$\alpha_{расч}$ [2]
Li	3,550	3,410	13,63	19,22	243	0,90	47,3	45	47,0	58,7
Na	1,20	1,081	7,21	9,879	99	1,33	71,5	77	71,0	80,3
K	0,74	0,637	3,99	5,732	69	1,34	83,3	90	82,0	91,0
V	0,48	0,475	155,87	218,54	282	1,38	7,8	9,3	8,5	6,8
Nb	0,26	0,257	187,5	245,36	180	1,60	7,2	7,3	7,7	5,4
Ta	0,137	0,136	206,1	297,22	183	1,70	6,6	6,6	6,4	
Mo	0,250	0,248	285,2	452,81	324	1,67	5,3	4,9	5,4	4,9
W	0,132	0,131	338,3	542,27	257	1,60	4,4	4,6	4,4	
Fe*	0,447	0,421	173,1	282,07	328	1,75	11,6	11,5	11,5	21,2
Ca	0,63	0,612	16,6	26,44	136	1,04	22,4	23,0	23,9	
Ni*	0,44	0,400	186,5	306,83	329	1,87	13,3	13,1	12,0	
Cu	0,384	0,373	137,2	200,09	238	2,00	16,8	16,8	16,9	13,4
Ag	0,235	0,226	100,1	139,56	154	2,50	18,9	18,3	18,0	18,8
Au	0,131	0,126	172,1	205,07	100	3,00	14,0	14,0	13,6	
Al	0,913	0,883	76,4	111,21	286	2,30	22,9	20,0	22,0	17,3
Pb	0,128	0,120	40,37	51,56	49	2,60	28,5	28,8	30,2	
Pd	0,240	0,230	192,3	255,50	197	2,3	11,7	15,1	10,6	10,8
Pt	0,130	0,126	274,8	344,11	154	2,6	9,9	9,9	8,8	
Ir	0,126	0,125	370,2	644,87	280	-	6,4	4,5	4,0	
Be*	1,983	1,916	125,8	296,76	850	-	9,3	9,5	8,0	
Mg	1,020	0,989	33,26	58,11	259	1,60	25,8	24,6	27,2	
Re	0,130	0,128	363,33	604,70	290	2,59	6,8	6,3	4,15	
Ti*	0,520	0,503	123,56	175,88	196	1,19	7,1	7,6	8,7	
Zn	0,389	0,373	58,39	110,92	208	1,98	28,3	27,3	29,6	
Cd	0,231	0,220	43,6	75,9	134	2,28	29,9	29,3	31,6	
Si*	0,705	0,702	98,1	186,77	670	0,50	2,5	2,5	2,18	
Ge	0,320	0,319	75,4	146,07	371	0,75	5,8	5,6	5,82	

$C_p$  и  $C_v$  в Дж/(кг·К),  $B$  и  $E_l$  - в ГПа,  $\alpha \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ ,  $\alpha^* = \alpha/2$ ; расчет  $\alpha_{расч}$  проводили по формуле (3),  $\alpha_{расч}^*$  - по формуле (4); экспериментальные данные взяты из работ [4, 5]

Отметим, что уравнение (4) универсально, оно применимо и к расчетам термического расширения монокристаллов, его также можно записать через микроскопические константы:

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{C_v}{c_{l,ij} V} \gamma' \quad (5),$$

где  $c_{l,ij}$  - продольный модуль упругости по направлениям в кристалле, а величину  $\mu$ , как показано в [7] можно выразить как:

$$\mu = \frac{c_{12}}{c_{l,ij} + c_{12}} \quad (6).$$

Уравнение (6) дает достаточно точные результаты, соизмеримые с подобной величиной у поликристаллов. Результаты расчета  $\alpha$  для пяти гексагональных монокристаллов по направлениям, перпендикулярным и параллельным главной кристаллографической оси, а также величины  $\gamma'_{\perp}$  и  $\gamma'_{\parallel}$  (при этом  $c_{\perp} = c_{11}$ ,  $\langle 100 \rangle$ , и  $c_{\parallel} = c_{33}$ ,  $\langle 100 \rangle$ ) приведены в Таблице 2. Значения  $\mu$  для поликристаллических металлов взяты из [4, 5], отметим удовлетворительное согласие теории и эксперимента.

Таблица 2. Рассчитанные значения ТКЛР для гексагональных монокристаллов (300 К)

Эл-т	$C_{\perp\perp}$	$\gamma'_{\perp}$	$\alpha_{\text{расч},\perp}$	$\alpha_{\text{эксп},\perp}$	$C_{\parallel\parallel}$	$\gamma'_{\parallel}$	$\alpha_{\text{расч},\parallel}$	$\alpha_{\text{эксп},\parallel}$
Be	307,5	1+3 $\mu$	7,7	8,0	357,0	1	4,9	5,0
Ti	162,4	1+ $\mu$	9,5	9,6	180,7	1	6,3	5,7
Mg	60,82	1+3 $\mu$	25,9	24,7	63,8	1+3 $\mu$	24,8	26,8
Zn	163,6	1+3 $\mu$	13,8	13,2	63,5	1+2 $\mu$	61,3	63,5
Cd	115,2	1+3 $\mu$	19,6	19,6	51,19	1+2 $\mu$	56,0	54,0

$C_{\perp\perp}$  и  $C_{\parallel\parallel}$  - в ГПа,  $\alpha \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ ,  $\alpha^* = \alpha/2$ ; для Zn и Cd коэффициент 1/2 опущен, для Cd вместо константы  $C_{\parallel}$  бралась макроскопическая величина  $E_c$ .

Приведем еще один подход к проблеме - выразим  $\alpha$  через энергию связи и энергию продольной упругой волны следующим образом:

$$\alpha = \nu \cdot C_V \left( \frac{1}{\varepsilon_l \cdot E_B} \right)^{1/2} \quad (7),$$

где  $\varepsilon_l = E_l \cdot V$  ( $E_l$  - продольный модуль упругости поликристаллов),  $C_V$  - теплоемкость при постоянном объеме,  $E_B$  - энергия связи. Коэффициент  $\nu$  для металлов принимает значения от 0,4 до 0,5. Его анализ для многих простых веществ приводит к выводу, что величина  $\nu$  соответствует релаксированному в точке плавления ( $T_m$ ) или полиморфного превращения ( $T_c$ ) коэффициенту Пуассона, оцененному в работах [6-9]. Там же приведена эмпирическая формула Макларена для оценки величины  $\mu_m$  в критической точке (полиморфизм и мартенситные переходы):

$$\mu_m \cong 0,83\mu_0 + 0,14 \quad (8).$$

Из уравнений (4) и (7) вытекает важное следствие, что коэффициент  $\gamma' = 2\mu(\varepsilon_l/E_B)^{1/2}$ , т.е. он зависит от корня квадратного из отношения энергии продольной упругой волны к энергии связи, умноженному на срелаксированный к  $T_m$  коэффициент Пуассона, причем для  $\mu_m = 0,5\gamma'$  непосредственно зависит от корня квадратного из этого соотношения. Такое выражения для  $\gamma'$  дает обоснование эмпирическим коэффициентам в Таблицах 2 и 3, а коэффициент  $\nu$  в уравнении (7) играет роль релаксационного коэффициента.

Отметим, что саму энергию связи  $E_B$  можно выразить через срелаксированную к  $T_m$  кинетическую энергию продольной упругой волны, как это было показано в работе [6], и уравнения указанной работы пригодны как для металлов, так и для ковалентных кристаллов, т.е. имеют универсальный характер.

Попытаемся дать термодинамический расчет величины  $\alpha$  непосредственно из выражения для внутренней энергии. Как же отмечалось, проблема точного расчета величины  $\alpha$  (а не ее порядка) разложением потенциальной энергии пока не принесла успеха. Поэтому воспользуемся уравнением Эйнштейна для свободной энергии, которое включает энергию статического сжатия (расширения) [9, 10]. С участием этого уравнения, преобразованного к значениями приведенного термодинамического потенциала были рассчитаны величины относительного удлинения металлов [9]. В этом уравнении полная внутренняя энергия, включая энергию статического сжатия, записывается как:

$$u = E_v + \frac{\Delta V^2}{2\chi V} \quad (9),$$

где  $\chi$  - сжимаемость,  $\Delta V = V - V_0$ , а  $E_v$  - энергия трехмерного осциллятора:

$$E_v = E_0 + \frac{3Nh\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (10).$$

Подставляя модуль объемного сжатия и преобразовывая уравнение (9), получим:

$$\beta = \frac{1}{T} \frac{2(u - E_v)}{B\Delta V} \quad (11).$$

Так как по условию  $u > E_v$ , то знак коэффициента  $\beta$  будет напрямую зависеть от того увеличивается или уменьшается объем при нагреве. Для того, чтобы вычислить величину  $\alpha$  будем понимать под величиной  $u$  обычную термическую энтальпию (теплосодержание)  $H_T$ , которая стремится к нулю при  $T \rightarrow 0$ , также преобразуем второе слагаемое уравнения (9), умножив числитель и знаменатель на  $V_0$  и, таким образом, имеем:

$$\alpha = \frac{1}{3T} \left( \frac{2(H_T - E_v)}{BV_0} \right)^{1/2} \quad (12).$$

Обозначим разность  $(H_T - E_v)$  через  $\epsilon_v$  - энергию, требующуюся для изменения объема при нагреве на 1 К (уравнения (11) и (12)). Положим в уравнении (10) для второго члена тепловой части энергии  $v = v_{t, \text{рел}}$ . Первый член (нулевая энергия) рассчитаем с учетом работ Пиппарда по ангармоническим вибраторам [11] следующим образом:

$$E_0 = \left( 1 + \frac{1}{2} n \right) \frac{1}{2} h \bar{\nu}_D \quad (13),$$

где  $n$  может принимать значения 0, 1, 2, 3.

Полученные результаты показывают удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментальных значений  $\alpha$  как при 300 К, так и при высоких температурах (медь), см. Таблицу 3. Данные по энтальпии  $H_T$  взяты из работы [12], а величины  $\bar{\Theta}_D$  и  $\Theta_{t, \text{рел}}$  вычислены из упругих констант при комнатной температуре.

Таблица 3. Расчет ТКЛР из уравнения для энтальпии

Эл-т	$H_T$	$\bar{\Theta}_D$	$\Theta_{t, \text{рел}}$	$B$	$n$	$\epsilon_v$	$\alpha_{\text{расч}}$	$\alpha_{\text{экс}}$
Cu	7,076	330	238	137,0	1	0,112	16,85	16,75
Cu	34,723	200	184	100,8	1	3,273	24,0	24,60
Ag	6,768	215	154	100,1	0	0,153	19,1	18,9
Au	7,341	140	100	172,1	1	0,158	14,9	14,0
Pb	7,669	90	49	40,37	1	0,219	27,0	28,5
Ti	7,815	385	270	123,56	1	0,419	8,8	8,3
K	8,173	92	69	3,993	3	0,555	87,0	83,3
Nb	7,284	286	180	187,5	1	0,368	6,7	7,2
$\epsilon_v, H_T$ в кДж/гр-моль, $B$ - в ГПа, $\alpha \cdot 10^{-6}$ град <sup>-1</sup>								

В работе предложены новые полуэмпирические методы расчета ТКЛР с использованием термодинамических и упругих характеристик металлов, результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00947-20-00

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Mitra S.S., Joshi S.K., Thermal expansion of metals//The Journal of Chemical Physics, 1961, vol. 34. No.4. P.1462-1463
2. Moruzzi V.L., Janak J.F., Schwarz K., Physical Review B, 1988, vol. 37. No.2. P.790.
3. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М: Мир, 1975, 382 с.
4. Финкель В.А. Низкотемпературная рентгенография металлов. М: Металлургия, 1971, 256 с.

5. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М: Наука, 1974, 293 с.
6. Белоусов О.К., Расчет энергии связи в металлах и ковалентных кристаллах//Известия РАН. Металлы, 1994, № 1. С. 33-40.
7. Белоусов О.К., К вопросу об оценке теоретической прочности кристаллов на отрыв и сдвиг //Известия РАН. Металлы, 1999, № 4. С. 56-65.
8. Белоусов О.К., О природе энтальпии плавления металлов//Известия РАН. Металлы, 1999, № 4. С. 56-65.
9. Белоусов О.К., Об относительном удлинении поликристаллических металлов//Металлы, 1998, № 1. С. 90-97.
10. Морс Ф. Теплофизика. М: Наука, 1968, 416 с.
11. Пиппард А.Б. Физика колебаний: Квантово-механические системы. М: Высшая школа, 1989, 262 с.
12. Уикс К.Е., Блок Ф.Е., Арсентьев П.П. Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов. М.: Metallurgia, 1965, 240 с.

### СИНТЕЗ ВОЛЛАСТОНИТА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ЭКСТРАКТОВ СОЛОМЫ РИСА SYNTHESIS OF WOLLASTONITE FROM ALKALINE EXTRACTS OF RICE STRAW

Панасенко А.Е.<sup>1</sup>, Ярусова С.Б.<sup>1,2</sup>, Терминов С.А.<sup>1</sup>, Телушко М.С.<sup>2</sup>, Гордиенко П.С.<sup>1</sup>, Земнухова Л.А.<sup>1</sup>  
Panasenko A.E., Yarusova S.B., Terminov S.A., Telushko M.S., Gordienko P.S., Zemnukhova L.A.

<sup>1</sup> Россия, Институт химии ДВО РАН, e-mail: yarusova\_10@mail.ru

<sup>2</sup> Россия, Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, , yarusova\_10@mail.ru

Важные технологические свойства волластонита  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$  (высокая химическая стойкость в различных средах, небольшой удельный вес, уникальные диэлектрические свойства и низкая теплопроводность, экологическая чистота и безопасность применения) позволяют использовать этот минерал в качестве эффективного наполнителя в различных отраслях промышленности [1–3]. Волластонит используется как функциональная добавка в различные материалы с целью увеличения их прочности, жаростойкости, химической стойкости и износостойкости, улучшения диэлектрических и электрических характеристик, сокращения длительности технологических процессов при их изготовлении, снижения температуры обработки. Неравномерное распределение месторождений волластонита определяет проведение значительного числа исследований, направленных на поиск методов получения его синтетических аналогов с использованием различных исходных компонентов. При этом к наиболее перспективным относят способы низкотемпературного синтеза гидросиликатов кальция с последующей их дегидратацией для получения волластонита.

Современные научные исследования показывают, что растительные отходы в виде шелухи и соломы риса могут использоваться в качестве источника кремния для получения силикатов различного состава и структуры, в том числе и силикатов кальция [4–8].

В данной работе показана возможность получения волластонита с использованием кремнийсодержащего раствора, образующегося при щелочном гидролизе соломы риса.

Солому измельчали на части длиной 10–50 мм, промывали водой и сушили на воздухе. Затем навеску сырья обрабатывали 1 М раствором гидроксида натрия при 90°C в течение 1 ч. Твердый остаток соломы (который далее может быть использован как сырье для получения целлюлозных материалов) отделяли от раствора, к которому затем при активном перемешивании добавляли раствор хлористого кальция в мольном соотношении Ca/Si, равном 1:1. Образовавшийся объемный осадок отмывали дистиллированной водой от растворимых солей до нейтральной реакции промывных вод, затем отфильтровывали и сушили на воздухе при температуре 85°C. Волластонит получали обжигом осадка при 1000°C.

Рентгеновские дифрактограммы записывали на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) в  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении. ИК спектры образцов регистрировали в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  с использованием Фурье-спектрометра Shimadzu FTIR Prestige-21 при комнатной температуре. Морфологию образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа EVO-50XVP, оснащенного рентгеновской энергодисперсионной системой INCA Energy – 350 («LEO», Германия), в режиме вторичных электронов.

Согласно данным рентгенофазового анализа, в составе полученного осадка, помимо аморфной фазы, присутствует кристаллическая фаза кальцита  $\text{CaCO}_3$ , образование которого связано с карбонизацией гидроксида кальция, который, в свою очередь, образуется при взаимодействии аморфного силиката кальция с водой и растворенным в ней углекислым газом:  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что количество  $\text{CaCO}_3$ , достигает 30%, т.е. изначально исходный образец представляет собой композицию, в состав которой входят силикат, карбонат кальция и аморфный кремнезем. Устойчивость такой композиции к внешним факторам (влажность, температура,  $\text{CO}_2$  воздуха) будет определять ее эксплуатационные характеристики и области применения [9].

После обжига при  $1000^\circ\text{C}$  рентгенограмма содержит характерные дифракционные пики, свидетельствующие об образовании структуры волластонита триклинной модификации с параметрами кристаллической ячейки:  $a=10.10400$ ;  $b=11.05400$ ;  $c=7.30500$ ;  $\alpha=99.530$ ;  $\beta=100.560$ ;  $\gamma=83.440$ ). Кроме того, в составе образца присутствует оксид кальция, образующийся вследствие разложения примеси карбоната кальция.

В ИК спектре образца после обжига при  $1000^\circ\text{C}$  (рис.1), выделяются полосы поглощения в области  $850\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  (асимметричные колебания мостиковых связей  $\text{Si-O-Si}$ ; асимметричные и симметричные колебания концевых связей  $\text{Si-O}$ ),  $550\text{--}750\text{ см}^{-1}$  (симметричные колебания мостиковых связей  $\text{Si-O-Si}$  в  $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдрах),  $400\text{--}550\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания концевых связей  $\text{O-Si-O}$  и колебаниями связей кальция с кислородом в  $[\text{CaO}_6]$ -октаэдрах) [10–12]. В ИК спектре образца до обжига присутствуют также полосы поглощения в области  $1430$  и  $875\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к карбонату кальция  $\text{CaCO}_3$ , и полосы поглощения в области  $1600$  и  $3400\text{ см}^{-1}$ , связанные с деформационными и валентными колебаниями кристаллизационной воды. После обжига полосы поглощения, связанные с наличием карбоната кальция и кристаллизационной воды, исчезают.

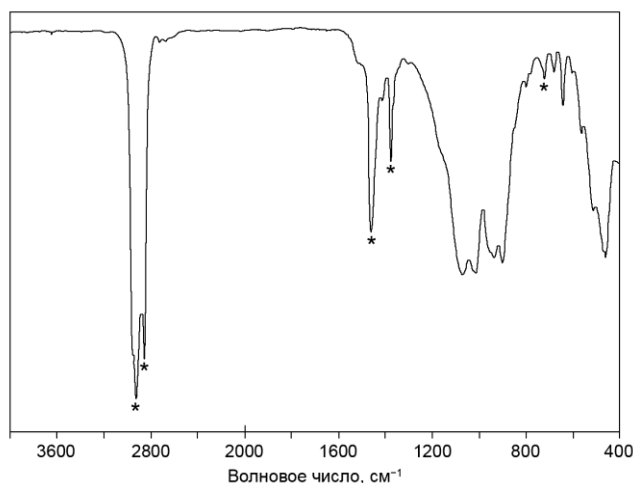


Рис. 1 ИК спектр волластонита, полученного с использованием щелочного экстракта рисовой соломы

На рис. 2 приведено СЭМ изображение частиц полученного волластонита.

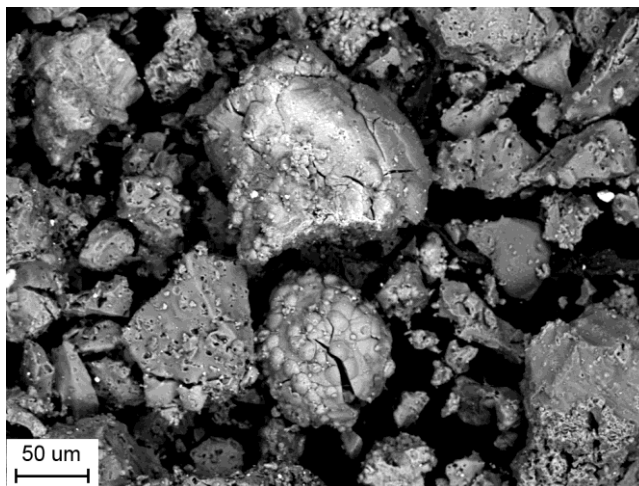


Рис.2 Микрофотография волластонита, полученного с использованием щелочного экстракта рисовой соломы

Как видно из представленного рисунка, волластонит состоит из плотных частиц разнообразной формы, среди которых встречаются уплощенные, удлиненные и изометричные частицы. На поверхностях некоторых частиц присутствуют макропоры, а также более мелкие частицы. Достаточно редко встречаются сглаженные овальные частицы, состав которых соответствует оксиду кальция. Размеры частиц варьируют от единиц до 200 мкм. Встречаются также единичные массивные частицы размером до 400 мкм.

Таким образом, проведенные исследования показывают возможность использования отходов производства риса – рисовой соломы – для получения волластонита методом низкотемпературного синтеза гидросиликатов кальция с последующей их дегидратацией для получения волластонита. Проводятся дальнейшие исследования, связанные с практическим применением полученного волластонита в качестве наполнителя в мелкозернистом бетоне и полимерных композиционных материалах.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Гладун, В.Д., Акатьева, Л.В., Андреева, Н.Н., Холькин, А.И. Получение и применение синтетического волластонита из природного и техногенного сырья // Химическая технология. - 2004. - N 9. - С.4.
2. Zilles, J.U. Wollastonites // in Fillers for Polymer Applications (Ed: R. Rother).- Cham: Springer International Publishing, 2017. - 489 p. DOI: 10.1007/978-3-319-28117-9
3. Kangal, M.O., Bulut, G., Guven, O. Physicochemical Characterization of Natural Wollastonite and Calcite // Minerals. - 2020. - Vol.10 (3): 228. DOI: 10.3390/min10030228
4. Nizami, M.S. Studies on the synthesis of wollastonite from rice husk ash and limestone. - Pakistan, Lahore: Institute of chemistry, University of the Punjab, 1993. - 280 p.
5. Ismail, H., Shamsudin, R., Hamid, M.A.A., Awang, R. Characteristics of  $\beta$ -wollastonite derived from rice straw ash and limestone // Journal of The Australian Ceramic Society. - 2016. - Vol. 52 [2]. - P.163.
6. Palakurthy, S., Azeem, P.A., Reddy, K.V. *In vitro* evaluation of silver doped wollastonite synthesized from natural waste for biomedical applications // Ceramics International. - 2019. - Vol.45. - P.25044. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.03.169
7. Hossain, S.K.S., Yadav, S., Majumdar, S., Krishnamurthy, S., Pyare, R., Roy, P.K. A comparative study of physico-mechanical, bioactivity and hemolysis properties of pseudo-wollastonite and wollastonite glass-ceramic synthesized from solid wastes // Ceramics International. - 2020. - Vol.46. - P.833. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.09.039

8. Земнухова, Л.А., Федорищева, Г.А., Цой, Е.А., Арефьева, О.Д. Способ получения алюмосиликатов натрия или калия из кремнийсодержащего растительного сырья: Пат. 2557607 РФ // Опубл. 27.07.15, Бюл. № 21.
9. Гордиенко, П.С., Ярусова, С.Б., Супонина, А.П., Юдаков, А.А., Жевтун, И.Г. Влияние гидратации и атмосферного воздуха на сорбционные свойства и фазовый состав гидросиликата кальция // Экологическая химия. - 2014. - Т.23. - N 2. - С. 102.
10. Sitarz, M., Handke, M., Mozgawa, W. Calculations of silicoxygen ring vibration frequencies // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. - 1999. - Vol. 55. - P. 2831. DOI: 10.1016/S1386-1425(99)00101-8
11. Kalinkina, E.V., Kalinkin, A.M., Forsling, W., Makarov, V.N. Sorption of atmospheric carbon dioxide and structural changes of Ca and Mg silicate minerals during grinding – II. Enstatite, akermanite and wollastonite // International journal of mineral processing. - 2001. - Vol. 61. - P. 289. DOI: 10.1016/S0301-7516(00)00038-7
12. Ribas, R.G., Campos, T.M.B., Schatkoski, V.M., Menezes, B.R.C., Montanheiro, T.L.A., Thim, G.P.  $\alpha$ -wollastonite crystallization at low temperature // Ceramics International. - 2020. - Vol.46. - P.6575. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.11.143

## ВЛИЯНИЕ СОВМЕСТНОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ КЛИНОПТИЛОЛИТОВЫХ ПОРОД И СОЛЕЙ НА ИХ ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

### INFLUENCE OF JOINT MECHANICAL ACTIVATION OF CLINOPTILOLITE ROCKS AND SALTS ON THEIR TRANSPORT PROPERTIES

Патеюк Т.П.<sup>1</sup>, Дабижа О.Н.<sup>1,2</sup>

Pateyuk T.P., Dabizha O.N.

<sup>1</sup>Россия, Иркутский государственный университет путей сообщения, [laperdina.lapi@yandex.ru](mailto:laperdina.lapi@yandex.ru)

<sup>2</sup>Институт химии силикатов Российской академии наук, [dabiga75@mail.ru](mailto:dabiga75@mail.ru)

Методы синтеза частиц-прекурсоров могут влиять на многие свойства твердых электролитов на основе различных оксидов и природных минералов, такие как размер зерен, плотность, равномерность распределения компонентов в твердом растворе, а также проводимость новых материалов. Существует значительное количество химических и физических методов синтеза порошков-прекурсоров [2]. Для активации поверхности все большее распространение получает механоактивация природного сырья в аппаратах различной конструкции [3]. Механоактивация приводит к изменению элементного состава, энергетического состояния, физического строения и химических свойств минералсодержащих веществ [2, 3] и является перспективным методом получения новых композиционных материалов с улучшенными электрофизическими свойствами.

Наиболее распространенный природный цеолит - клиноптилолит состоит из тетраэдрических оксида кремния  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  и оксида алюминия  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  и обладает идеальными адсорбционными и ионообменными свойствами по отношению к многим катионам [4, 5]. Электропроводность природных цеолитов обусловлена высокой диффузией внекаркасных катионов и молекул воды [1]. Существенно повысить ее величину можно введением модифицирующих добавок и механохимической активацией.

Проводимость цеолитов связана с взаимодействием вода-вода приводящим к образованию протонов, которые в силу высокой энергии гидратации существуют непродолжительное время [1], а соединяясь к молекулами воды, образуют ионы гидроксония, непосредственно участвующие в электропереносе. В этой связи, на транспортные свойства цеолитсодержащих материалов будет оказывать влияние влажность воздуха в помещении, где проводятся измерения.



Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния совместной механоактивации клиноптилолитовых пород и солей на их транспортные свойства.

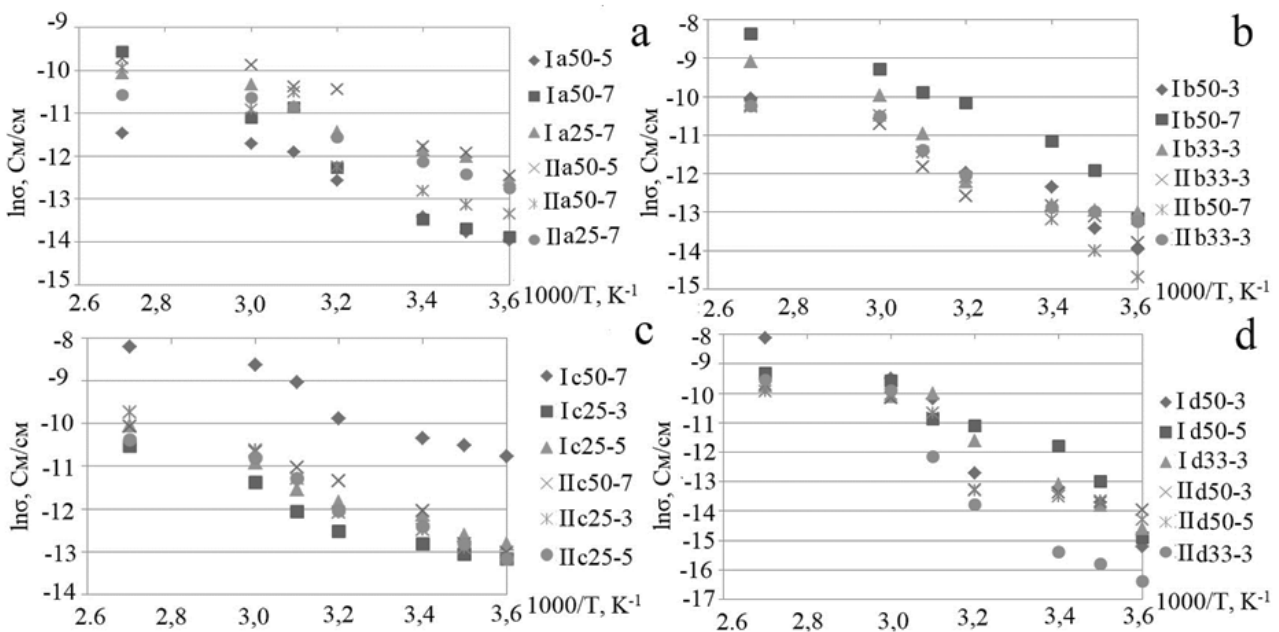
Объектами исследования выбраны механокомпозиты на основе кислых солей щелочных металлов и природных цеолитов. Образцы получали из клиноптилолит-стильбитовой породы (I) Холинского и клиноптилолитовой породы (II) Шивыртуйского месторождений (Забайкальский край), модифицированных ионными солями квалификации ЧДА: гидрофосфат натрия (а), гидрофосфат аммония (b), гидрофосфат калия (с), гидросульфат калия (d). Содержание соли в образцах составляло в процентах по массе: 25; 33; 50, а длительность механической активации воздушно-сухой смеси в лабораторном истирателе вибрационном чашевом ИВЧ-3 составляла 3; 5; 7 и 10 минут.

Наименование образцов, принятое в настоящей работе, включает тип природных цеолитов, соль, содержание соли и длительность механосинтеза. Например, Ia50-3 – механокомпозит, образованный из клиноптилолит-стильбитовой породы, содержащей 50 мас. % гидрофосфата натрия (соотношение цеолит : соль – 1 : 1), длительность механосинтеза – 3 минуты.

Электропроводность природных цеолитов и механокомпозитов измеряли в интервале температур от 25 до 100 °С с помощью тераомметра Е6-13А, в режиме постоянного тока, рабочее напряжение составляло 10 В. Измерения проводили на таблетках диаметром 1,6 см и толщиной от 3 до 4 мм, полученных методом сухого прессования на лабораторном прессе ИП-1А-1000 ( $t = 25\text{ °C}$ ,  $P = 20\text{ кН}$ ).

Найдено, что проводимость таблетированных механокомпозитов при 25 °С составляет  $\sim 10^{-7} - 10^{-9}\text{ См/см}$ . Энергия активации проводимости для исследуемых композиционных материалов также возрастает с повышением времени активационного воздействия. С ростом температуры электропроводность увеличивается на 1 – 3 порядка.

На рисунке 1 представлены температурные зависимости электропроводности в координатах Аррениуса.



I и II – клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая порода, соответственно; a – Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; b – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; c – K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; d – KHSO<sub>4</sub>; 25, 33, 50 – массовое содержание соли, %; 3, 5, 7 – время механоактивации, мин.

Рис. 1 Температурные зависимости удельной проводимости прессованных поликристаллических таблеток механокомпозитов «ионная соль – природный цеолит»

Обнаружено, что увеличение времени механоактивации сопровождается повышением проводимости композитов в результате структурно-химических преобразований гетерофазных систем «ионная

соль – природный цеолит». Композиционные материалы на основе  $K_2HPO_4$  ввиду высокой гигроскопичности данной соли обладают высокими значениями электропроводности. Установлено, что образцы на основе клиноптилолит-стильбитовых пород обладают самыми высокими значениями проводимости.

Известно, что в прессованных таблетках контакт между зернами кристаллитов недостаточно эффективен для создания непрерывной сети перколяции, что увеличивало бы ионную проводимость. Поэтому проведена термическая обработка таблетированных образцов твердых электролитов при 100 °С в течение 1 часа для обеспечения химической связи между зернами. Результаты эксперимента представлены в таблице 1, где  $\sigma_0$  и  $\sigma$  – электропроводность образцов до и после тепловой обработки соответственно, измеренные при 25 °С и влажности воздуха 40 %.

Таблица 1. Изменение электропроводности таблетированных механокомпозигов после термической обработки

Образцы	$\sigma \cdot 10^6$ , См/см	$\sigma_0 \cdot 10^8$ , См/см	Образцы	$\sigma \cdot 10^6$ , См/см	$\sigma_0 \cdot 10^8$ , См/см
Ia50-5	0,22±0,01	0,87±0,03	IIa50-5	1,50±0,06	3,87±0,15
Ia50-7	1,56±0,06	0,94±0,04	IIa50-7	0,72±0,03	1,61±0,06
Ib50-3	0,36±0,01	0,86±0,03	IIb50-3	1,70±0,07	1,02±0,04
Ib50-7	0,77±0,03	1,91±0,08	IIb50-7	0,83±0,03	0,42±0,02
Ib33-3	0,90±0,04	2,25±0,09	IIb33-3	0,35±0,01	1,77±0,07
Ic50-7	0,44±0,02	20,90±0,84	IIc50-7	0,06±0,01	1,89±0,08
Ic25-3	1,35±0,05	1,92±0,08	IIc25-3	0,52±0,02	1,92±0,08
Ic25-5	2,88±0,12	2,70±0,11	IIc25-5	0,45±0,02	0,25±0,01
Id50-3	0,21±0,01	0,25±0,01	IIId50-3	0,20±0,01	0,85±0,03
Id50-5	0,14±0,01	0,34±0,01	IIId50-5	0,199±0,01	0,62±0,02

Получены электропроводящие многофазные композиции на основе клиноптилолитовых пород и кислых солей с воспроизводимыми значениями электропроводности в диапазонах  $\sigma \sim 10^{-8}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> при 25 °С. Установлено, что после тепловой обработки проводимость таблетированных композигов «ионная соль – клиноптилолит» возрастает на 1 – 2 порядка. Увеличение времени механической активации с 3 до 7 минут сопровождается повышением проводимости композигов в среднем на величину  $2 \div 70$  %. Проводимость образцов на основе клиноптилолит-стильбитовых пород и гидрофосфата калия составляет  $\sim 2,9 \cdot 10^{-6}$  См/см.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Колесникова Л.Г. Ланкин С.В., Юрков В.В. Ионный перенос в клиноптилолите. Благовещенск: Изд-во БГПУ. 2007. 113 с.
2. Новиков Н.Н. Структура и электрическая проводимость керамики на основе систем  $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$  и  $ZrO_2-In_2O_3-Y_2O_3$ : Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Новиков Никита Николаевич. СПб., 2016. 151 с.
3. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механических технологий / [В.В. Болдырев и др.]; отв. ред. Е.Г. Аввакумов; Рос. акад. Наук, Сиб. Отд.-ние, Ин-т химии твердого тела и механохимии [и др.]-Новосибирск: Издательство СО РАН, 2009. 343 с.
4. Shumskaya L., Kirillova Y.A., Yusupov T.S. Controlled changes in technological properties of phosphates in mechanical activation with zeolites // Journal of Mining Science, 1999. P. 96-100.
5. Simon U., Franke M.E. Electrical properties of nanoscaled host/guest compounds // Microporous and mesoporous materials, 2000, V. 41. P. 1-36.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО ПРОЦЕССОВ НАМАГНИЧИВАНИЯ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ RE-GD**

**MONTE CARLO SIMULATION OF MAGNETIZATION PROCESSES IN AMORPHOUS ALLOYS OF THE RE-GD SYSTEM**

Пашуева И.М.<sup>2</sup>, Бондарев А.В.<sup>1</sup>, Батаронов И.Л.<sup>2</sup>

Pashueva I.M., Bondarev A.V., Bataronov I.L.

<sup>1</sup> Россия, АО "Концерн "Созвездие", bondarev\_a\_v@mail.ru

<sup>2</sup> Россия, Воронежский государственный технический университет, vapushka@ya.ru

<sup>2</sup> Россия, Воронежский государственный технический университет, ibat@mail.ru

Спиновые стекла представляют собой новый класс магнитных материалов, обладающих рядом уникальных физических свойств. Экспериментально были исследованы магнитные свойства и построены магнитные фазовые диаграммы аморфных сплавов (АС) системы  $\text{Re}_{100-x}\text{Gd}_x$  [1]. В данных сплавах в широкой области концентраций имеет место переход в состояние спинового стекла. Для более полного понимания состояния спинового стекла на микроскопическом уровне широко используется компьютерное моделирование методом Монте-Карло. В данной работе методом Монте-Карло проведено исследование процессов намагничивания и перемагничивания в АС Re-Gd, что необходимо для анализа возможных перспектив практического применения данных АС.

Методом молекулярной динамики построены модели атомной структуры аморфных сплавов  $\text{Re}_x\text{Gd}_{100-x}$  ( $x = 12, 37, 61, 93$  ат. %), содержащие по 100 000 атомов в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Межатомное взаимодействие описывалось полиномиальным потенциалом [6].

Методом Монте-Карло в рамках модели Гейзенберга исследовались магнитные свойства построенных моделей. В качестве приближения к осциллирующему РККИ-взаимодействию между магнитными моментами атомов Gd выбрана следующая модель: в пределах первой координационной сферы спины взаимодействуют ферромагнитно, в пределах второй координационной сферы – антиферромагнитно, в результате чего в системе возникает конкуренция обменных взаимодействий разного знака, приводящая к возникновению состояния спинового стекла. Гамильтониан, описывающий взаимодействие магнитных моментов атомов гадолиния, был записан в следующем виде:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_1 (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - \frac{1}{2} \sum_{i,k} J_2 (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_k) - \mu h \sum_i S_i^z, \quad (1)$$

где  $J_1 = 45,7$  К – интеграл обменного взаимодействия между спинами, расстояние между которыми не превышает  $r_1^{\min}$  – положения первого минимума парной функции распределения  $g(r)$ ;  $J_2 < 0$  – интеграл обменного взаимодействия между спинами, расстояние между которыми находится в интервале между  $r_1^{\min}$  и  $r_2^{\min}$  – первым и вторым минимумами парной функции распределения  $g(r)$ ;  $\mu = 7,98 \mu_B$  – эффективный магнитный момент атома Gd;  $h$  – напряженность внешнего магнитного поля.

Намагниченность  $M$  вычислялась по формуле:

$$M = \frac{1}{N} \sum_i \sqrt{\langle S_i^x \rangle^2 + \langle S_i^y \rangle^2 + \langle S_i^z \rangle^2}, \quad (2)$$

где  $N$  – число спинов в системе,  $\langle \dots \rangle$  – усреднение по времени в течение  $10^3$  МК-шагов/спин.

Во всех исследованных моделях АС Re-Gd при  $J_1/|J_2| = 10$  наблюдается переход из парамагнитного состояния в состояние спинового стекла.

На рис. 1 приведены кривые намагничивания для моделей АС  $\text{Re}_{100-x}\text{Gd}_x$  при  $T = 1$  К. Напряженность внешнего магнитного поля изменялась от 0 до 100 кЭ с шагом 5 кЭ. Все зависимости  $M(H)$  нелинейно возрастают, скорость возрастания уменьшается с увеличением поля. Во всех моделях намагниченность достигает

насыщения в полях тем бóльших, чем ниже концентрация атомов Gd в сплаве, что качественно согласуется с результатами экспериментов.

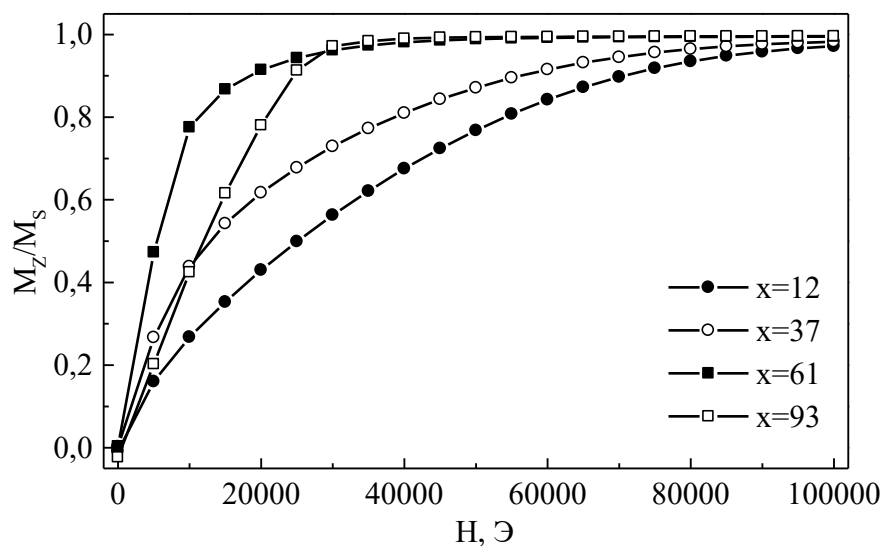


Рис. 1. Зависимость намагниченности от напряженности приложенного магнитного поля для моделей АС  $Re_{100-x}Gd_x$  при  $T = 1$  К

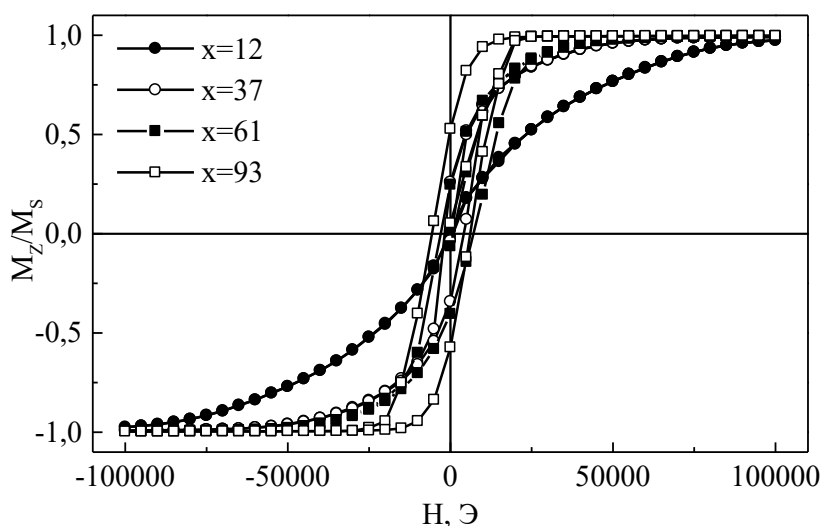


Рис. 2. Петли гистерезиса для моделей АС  $Re_{100-x}Gd_x$  при  $T = 1$  К

На рис. 2 приведены петли гистерезиса, рассчитанные для моделей АС  $Re_{100-x}Gd_x$  при  $T = 1$  К. Напряженность внешнего магнитного поля изменялась от  $-100$  до  $100$  кЭ с шагом  $5$  кЭ. При  $x = 12-61$  ат. % Gd коэрцитивное поле менее  $5$  кЭ и лишь при  $x = 93$  % составляет  $10$  кЭ. Остаточная намагниченность монотонно увеличивается с ростом концентрации атомов гадолия.

Также были рассчитаны температурные зависимости намагниченности, полученные при нагревании моделей АС  $Re_{100-x}Gd_x$  ( $x = 12, 37, 61, 93$  ат. %) в присутствии внешнего магнитного поля  $H = 3$  кЭ после охлаждения в поле (FC) и без поля (ZFC). При  $x > 12$  ат. % Gd имеет место необратимость намагниченности (расхождение кривых FC и ZFC), свидетельствующая о наличии в системе спин-стекольных свойств.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Бармин Ю.В., Балалаев С.Ю., Бондарев А.В., Батаронов И.Л., Ожерельев В.В. Магнитные фазовые переходы в аморфных сплавах рения с тяжелыми редкоземельными металлами Re-RE (RE = Gd, Tb, Dy, Ho, Er) // Известия РАН. Серия физическая, 2006, том 70. № 8. С. 1145-1147.

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРАНСПОРТА ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ PD-AG МЕМБРАНЫ С ПОВЕРХНОСТНЫМ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИ НЕТИПИЧНЫМ МОДИФИКАТОРОМ ТИПА «НАНОЦВЕТЫ»**  
**KINETIC CHARACTERISTICS OF HYDROGEN CROSSOVER THROUGH PD-AG MEMBRANES WITH A SURFACE CRYSTALLOGRAPHICALLY ATYPICAL NANOFLOWERS-TYPE MODIFIER**

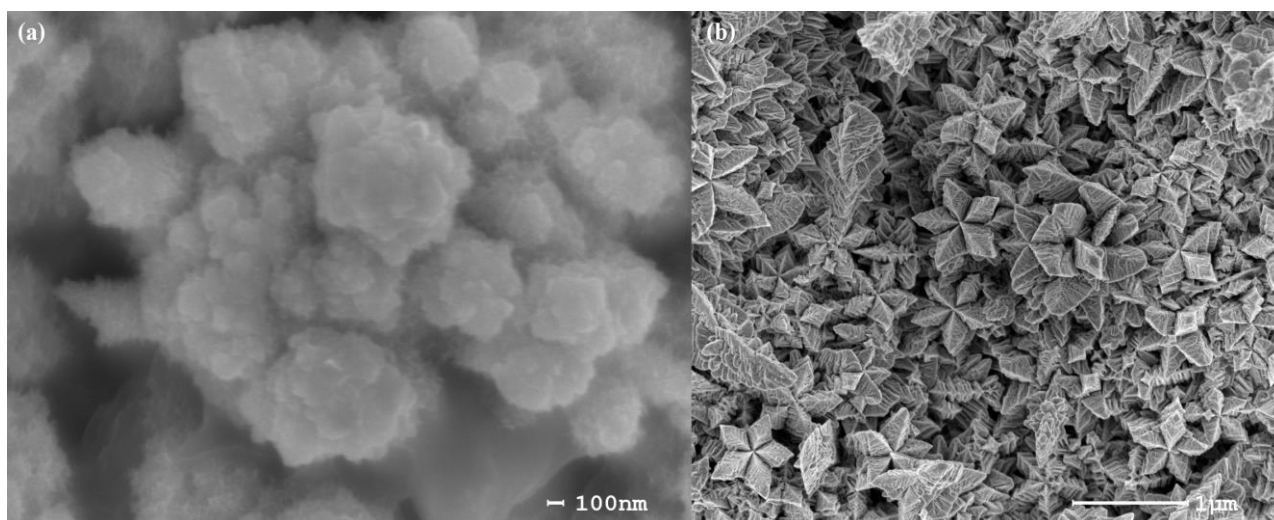
Петриев И.С.<sup>1</sup>, Пушанкина П.Д.<sup>1</sup>, Луценко И.С.<sup>1</sup>, Глазкова Ю.С.<sup>1</sup>, Мальков Т.И.<sup>1</sup>, Барышев М.Г.<sup>1</sup>

Petriev I.S., Pushankina P.D., Lutsenko I.S., Glazkova Y.S., Malkov T.I., Baryshev M.G.

<sup>1</sup>Россия, Кубанский государственный университет, *petriev\_iliya@mail.ru*

Мембраны на основе палладия используются для производства водорода высокой степени чистоты. Одним из способов модификации поверхности мембран является создание наноструктурированного слоя с помощью порошкообразных хемосорбирующих водород веществ [1]. Целью данного исследования было получение стойких к длительному использованию палладийсодержащих пленок, модифицированных пентагонально структурированным покрытием типа «наноцветы», способных пропускать водород при низких температурах. Это позволит снизить энергетические затраты в процессе получения высокочистого водорода, а также использовать разработанные мембраны для создания водородного электрода кислородно-водородного топливного элемента, работающего при низких (0-100 °С) температурах.

В ходе данного исследования были получены два метода модификации поверхности: классический метод палладиевой черни «наночастицы» и новый авторский метод «наноцветы». Микрофотографии поверхности модифицированных пленок, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500F, показаны на рисунке 1.



*Рис. 1 Микрофотографии поверхности палладий-серебряных плёнок с модифицирующими покрытиями, полученными методами: (а) «наночастицы» и (b) «наноцветы»*

Пентагонально структурированные нанокристаллиты палладия были получены электрохимическим методом из рабочего раствора, содержащего поверхностно-активное вещество – тетрабутиламмоний бромид. Необходимым условием получения таких структур являлась пониженная плотность тока, по сравнению с классическим методом палладиевой черни.

Тонкие палладий-серебряные пленки толщиной 10 мкм с двух сторон были модифицированы разработанными покрытиями. После чего данные пленки в качестве мембран исследовались в процессах водородопроницаемости. Как видно из рисунка 2, значения плотности потока водорода для мембран, модифицированных методом «наноцветы» приблизительно в 1,8 раза выше значений для мембран, полученных методом классической палладиевой черни.

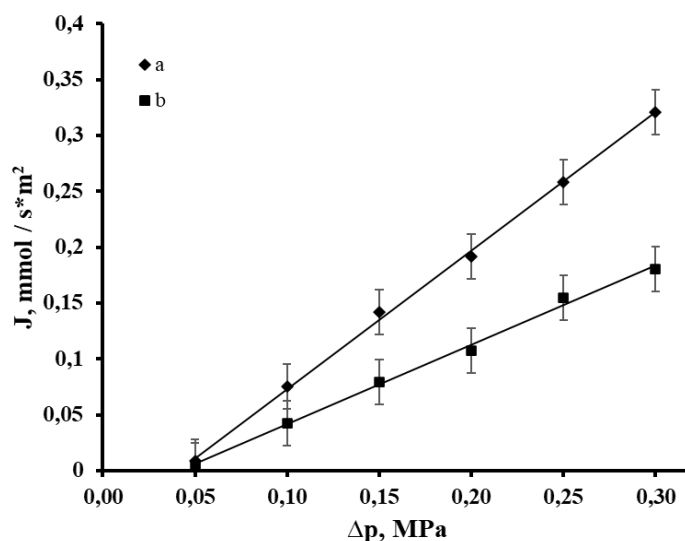


Рис. 2 Зависимость плотности потока от избыточного давления водорода на входной стороне мембран, модифицированных методами (a) «наночветы» и (b) «наночастицы»

Номинально это очень маленькие значения, но в условиях пониженной температуры они являются достаточно существенными, поскольку в данном температурном диапазоне практически отсутствует стабильная проницаемость.

Образование на поверхности мембран покрытий с принципиально новыми структурными организациями – «наночветы» – повышает адсорбционную активность поверхности, что сказывается на каталитической активности материала по отношению к реакциям с участием водорода, как в работе [2]. Это же, на наш взгляд, является причиной снижения энергетического барьера процесса диссоциации и рекомбинации молекул водорода на поверхности мембраны, что приводит к увеличению скорости проникновения водорода через мембрану на основе сплава Pd-23%Ag. Полученные экспериментальные данные позволяют говорить о том, что рост адсорбционной активности поверхности мембраны обусловлен не только экстенсивным путем – увеличения развитости, удельной площади покрытия, но и интенсивным – создания заданной структурной организации модифицирующего покрытия.

Важной особенностью эксперимента стала увеличенная плотность проникающего потока вопреки сниженной реальной площади поверхности. Эта особенность была зафиксирована у мембран, имеющих более низкую шероховатость, но обладающих пентагонально структурированной организацией поверхности. Это происходило вопреки классическим представлениям об ускорении поверхностных стадий транспорта водорода, говорящим о безальтернативности экстенсивного увеличения развитости и удельной площади поверхности палладиевых мембран.

*Работа выполнена при финансовой поддержке основной части государственного задания Министерства науки и высшего образования Кубанского государственного университета № FZEN-2020-0022 и гранта РФФИ и Краснодарского края № 19-42-233004.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. W. Vielstich, Brennstoffelemente. Moderne Verfahren zur elektrochemischen Energiegewinnung. Weinheim: Verlag Chemie (1965).
2. A.A. Lytkina, N.V. Orekhova, M.M. Ermilova, I.S. Petriev, M.G. Baryshev, A.B. Yaroslavtsev, Ru–Rh based catalysts for hydrogen production via methanol steam reforming in conventional and membrane reactors // Int. J. Hydrogen Energy, 2019, V. 44. №26. P. 13310-13322.

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЛОКАЛЬНЫЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КЕРАМИК  
НИОБАТА КАЛИЯ-НАТРИЯ  
DIELECTRIC AND LOCAL PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF NONSTOICHIOMETRIC POTASSIUM-SODIUM NIOBATE  
CERAMICS**

Политова Е.Д.<sup>1</sup>, Калева Г.М.<sup>1</sup>, Мосунов А.В.<sup>2</sup>, Стефанович С.Ю.<sup>2</sup>, Садовская Н.В.<sup>3</sup>,  
Киселев Д.А.<sup>4</sup>, Ильина Т.С.<sup>4</sup>, Кислюк А.М.<sup>4</sup>  
Politova E.D.<sup>1</sup>, Kaleva G.M.<sup>1</sup>, Mosunov A.V.<sup>2</sup>, Stefanovich S.Yu.<sup>2</sup>, Sadovskaya N.V.<sup>3</sup>,  
Kiselev D.A.<sup>4</sup>, Ilina T.S.<sup>4</sup>, Kisluk A.M.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Россия, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, [politova@nifhi.ru](mailto:politova@nifhi.ru)

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

<sup>3</sup> ИК РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

<sup>4</sup> Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Изучено влияние нестехиометрии в подрешетке А- ниобата калия натрия на параметры кристаллической структуры, микроструктуру, диэлектрические и локальные пьезоэлектрические свойства керамик  $(K_{0.5+x}Na_{0.5})NbO_3$ . Выявлено улучшение диэлектрических параметров и эффективных пьезоэлектрических коэффициентов  $d_{33}$  при значениях  $x=0.02$ .

Оксидные материалы на основе ниобата калия-натрия  $(K,Na)NbO_3$  (KNN) рассматривают среди наиболее перспективных бессвинцовых материалов для замены пьезоэлектрических материалов, содержащих высокотоксичный оксид свинца [1-5]. Существенным недостатком этих материалов является сложность получения высокоплотных однофазных керамик, обусловленная летучестью щелочных элементов при высоких температурах спекания, что приводит к слабой воспроизводимости функциональных свойств керамик [6, 7]. Одним из способов решения данной проблемы является использование добавок с низкими температурами плавления, интенсифицирующих процесс спекания керамик [8, 9]. Актуальным является также поиск новых твердых растворов на основе состава  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ , получаемых традиционным методом твердофазного синтеза. В данной работе изучено влияние нестехиометрии в позиции А- решетки перовскита на параметры структуры, микроструктуру, диэлектрические и локальные пьезоэлектрические свойства керамик  $(K_{0.5+x}Na_{0.5})NbO_3$  с  $x = 0 - 0.05$ , модифицированных легкоплавкой добавкой KCl.

Керамические образцы  $(K_{0.5+x}Na_{0.5})NbO_3$  с  $x=0-0.05$  также – с добавкой 10 вес. % KCl получали методом твердофазного синтеза двукратным обжигом при температурах  $T_1=900$  К (6 ч.),  $T_2=1100$  К (2 ч.) и  $T_3=1370$  К (2 ч.). В качестве исходных реагентов использовали карбонаты  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  (“ч.д.а.”), оксид  $Nb_2O_5$  (“ос.ч.”) и KCl (“ч.”).

Фазовый состав и параметры кристаллической структуры изучали при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН-3М,  $Cu_{K\alpha}$ -излучение). Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (JEOL YSM-7401F). Диэлектрические свойства керамик изучали методом диэлектрической спектроскопии (измеритель Agilent 4284 A, 1 В) в интервале температур 300 – 1000 К и частот 100 Гц – 1 МГц. Величину спонтанной поляризации оценивали по величине интенсивности сигнала генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ, Nd: YAG лазер,  $\lambda=1.064$  мкм). Доменную структуру, процесс поляризации и остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса полированных образцов керамики исследовали методом силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) с помощью сканирующего зондового микроскопа MFP-3D SA (Asylum Research, США).

Согласно данным РФА, получены однофазные образцы образцы  $(K_{0.5+x}Na_{0.5})NbO_3$  со структурой перовскита были получены в результате спекания при температуре  $T_3=1370$  К (2 ч.) (Рис. 1а). Образцы характеризуются текстурой – повышением интенсивности пиков с  $hkl - 100$ . Наблюдаемое смещение дифракционных пиков в область меньших углов с увеличением значения  $x$  свидетельствует об увеличении параметров ромбической решетки в соответствии с эффективным замещением вакансий в подрешетке А катионами  $K^+$  (Рис. 1б).

Микроструктура образцов характеризуется зернами размером  $\sim 1 - 5$  мкм с прямоугольной гранкой. При введении избытка катионов  $K^+$  наблюдается тенденция к увеличению среднего размера зерен керамик (Рис. 2).

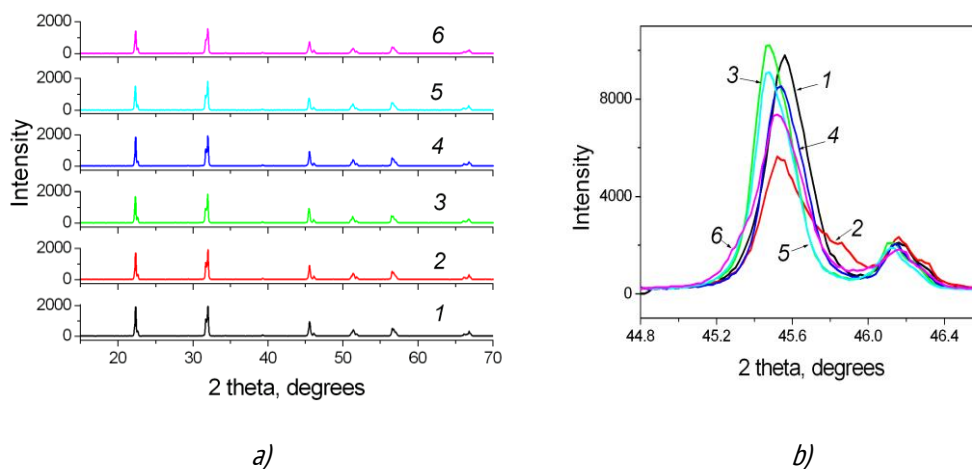


Рис. 1 Дифрактограммы (a) и участки дифрактограмм (b) образцов керамик  $(K_{0.5+x}Na_{0.5})NbO_3$  с  $x = 0 - 0.05$ , модифицированных легкоплавкой добавкой  $KCl$ , с  $x=0.0$  (1), 0.01 (2), 0.02 (3), 0.03 (4), 0.04 (5), 0.05 (6)

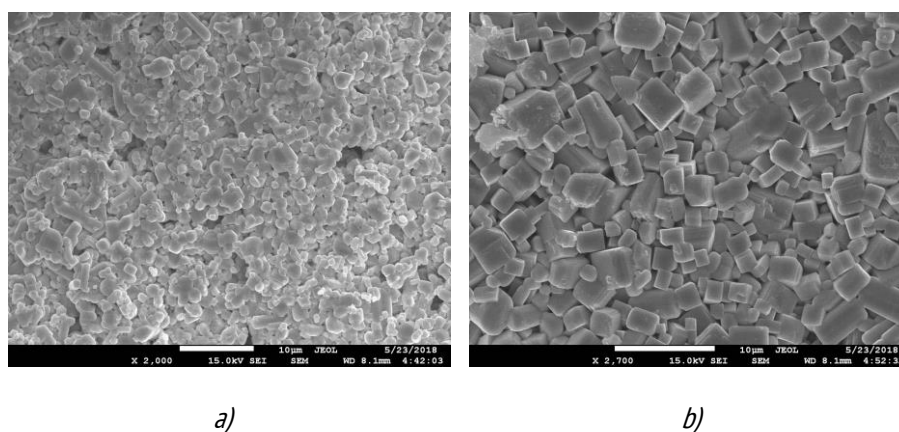


Рис. 2 Микроструктура керамик  $(K_{0.5+x}Na_{0.5})NbO_3$  с  $x = 0.0$  (a) 0.05 (b)

В результате измерений диэлектрических характеристик, выявлены характерные для систем на основе KNN сегнетоэлектрические фазовые переходы, проявляющиеся как ступеньки диэлектрической проницаемости вблизи  $T_m \sim 450$  К и пики при  $T_c \sim 650 - 700$  К (Рис. 3). Значения  $T_c$  слегка понижаются при увеличении значения  $x$ .

Методом СМП получены изображения доменной структуры для исследуемых образцов керамики  $K_{0.5+x}Na_{0.5}NbO_3$  (Рис. 4). Индуцированная доменная структура (box-in-box) была создана путем сканирования области  $15 \times 15$  мкм<sup>2</sup> напряжением  $-30$  В и области  $7.5 \times 7.5$  мкм<sup>2</sup> напряжением  $+30$  В. Все измеренные образцы демонстрируют выраженный контраст после поляризации.

Образованные домены стабильны времени после непрерывного сканирования в течение 1 часа. Полученные для этих образцов локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса подтверждают переключение сегнетоэлектрической поляризации на наномасштабе (Рис. 5a). Отметим несовпадение эффективных значений  $d_{33}$  образцов с  $x \geq 0.04$ , измеренных при



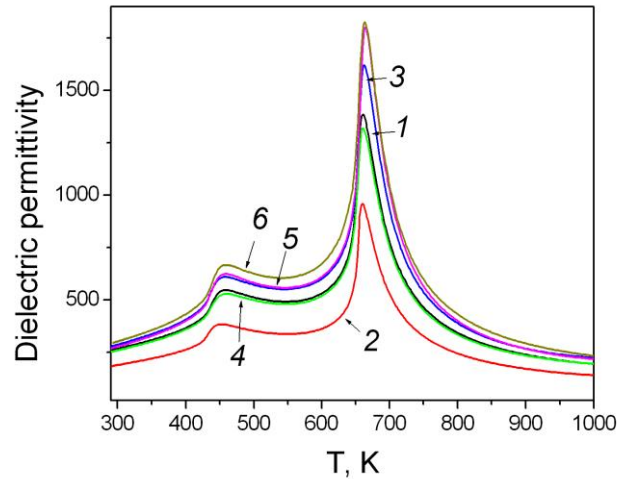


Рис. 3 Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов керамики  $(K_{0.5+x}Na_{0.5})NbO_3$  с  $x = 0.0 - 0.05$ , модифицированных KCl, измеренных при  $f=1$  МГц

$x$	Исходная доменная структура	Пьезоотклик после поляризации напряжением $\pm 15V$	Пьезоотклик через 1 час после поляризации
0.00			
0.05			

Рис. 4. Исходная доменная структура, изменение и временная стабильность поляризованной керамики  $(K_{0.5+x}Na_{0.5})NbO_3$  с  $x = 0.0$  и  $0.05$

положительных и отрицательных значениях прилагаемого постоянного напряжения. Это указывает на присутствие локальных смещающих полей, стабилизирующих энергетически выгодную ориентацию поляризации вдоль направления этих полей, что приводит в итоге к асимметрии эффекта переключения доменных границ в оксидах [8 - 10].

Установлено повышение значения эффективного пьезоэлектрического коэффициента  $d_{33}$  в нестехиометрических керамиках  $(K_{0.5+x}Na_{0.5})NbO_3$  при  $x=0.02$ , которое коррелирует с аномалией сигнала ГВГ (рис.

5b) и подтверждают перспективы использования материалов на основе KNN для создания новых бессвинцовых пьезоэлектрических материалов

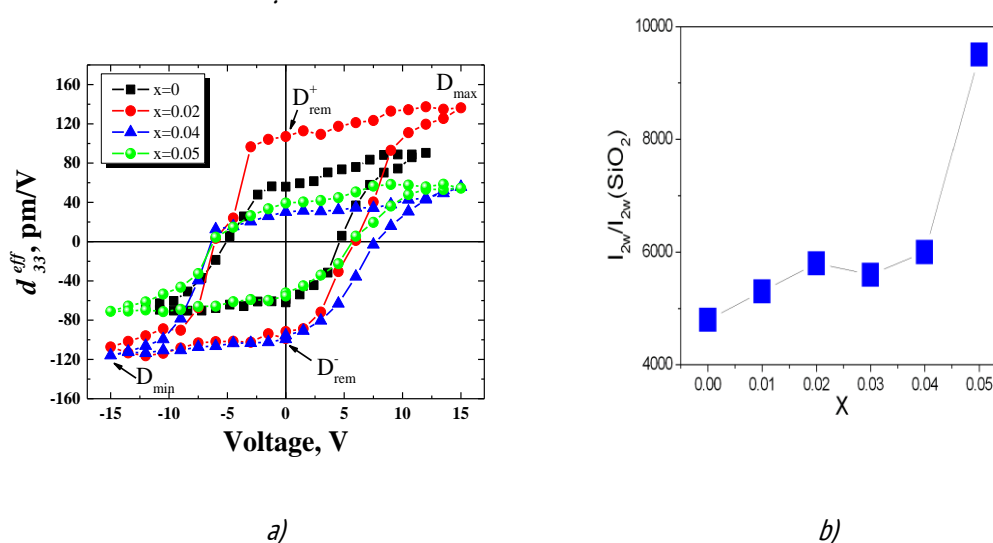


Рис. 5. Локальные петли пьезогистерезиса образцов  $(K_{0.5+x}Na_{0.5})NbO_3$  с  $x = 0.0 - 0.05$  (a) и концентрационные зависимости интенсивности сигнала ГВГ при 300 К (b)

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект 18-03-00372) и Минобрнауки РФ (госзадание, по теме № 45.22 (AAAA-A18-118012390045-2).

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Shvartsman V.V., and Lupascu D.C., Lead-Free Relaxor Ferroelectrics // J. Amer. Ceram. Soc., 2012, V. 95. P. 1-26.
2. Coondoo I., Panwar N., Kholkin A., Lead-free piezoelectrics: Current status and perspectives // J. Adv. Dielectr., 2013, V. 3, 1330002 (22 pages).
3. Panda P. K. and Sahoo B., PZT to Lead-Free Piezo Ceramics // Ferroelectrics, 2015, V. 474. P. 128-143.
4. Wu J.G., Xiao D.Q., Zhu J.G., Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: Past, present, and future of phase boundaries // Chem. Rev., 2015, V. 115. P. 2559-2595.
5. Rödel J. and Li J., Lead-free piezoceramics: Status and perspectives // MRS Bulletin, 2018, V. 43. P. 576 -580.
6. Cheng L., Wang K., Yao F., Zhu F. and Li J., Composition Inhomogeneity due to Alkaline Volatilization in Li-Modified  $(K,Na)NbO_3$  Lead-Free Piezoceramics // J. Am. Ceram. Soc., 2013, V. 96. P. 2693-2695.
7. Malič B., Koruza J., Hreščak J., Bernard J., Wang K., Fisher J., Benčan A., Sintering of lead-free piezoelectric sodium potassium niobate ceramics // Materials, 2015, V.12. P. 8117-8146.
8. Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M. et al. Processing and characterization of lead-free ceramics on the base of sodium-potassium niobate // J. Adv. Dielectr., 2018, V. 8. 1850004.
9. Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Sadovskaya N.V., Stefanovich S.Yu., Kiselev D.A., Kislyuk A.M., Chichkov M.V., and Panda P.K. Structure, ferroelectric and piezoelectric properties of KNN-based perovskite ceramics // Ferroelectrics. 2019. V. 538 P. 45–51.
10. Jesse S., Baddorf A.P., Kalinin S.V., Switching spectroscopy piezoresponse force microscopy of ferroelectric materials // Appl. Phys. Lett., 2006, V. 88. 062908.
11. Rojac T. and Damjanovic D., Domain walls and defects in ferroelectric materials // Jap. J. Appl. Phys., 2017, V. 56. 10PA01.
12. Kleemann W. Random-field induced antiferromagnetic, ferroelectric and structural domain states. // Int. J. Mod. Phys. B., 1993, V. 7. P. 2469-2507.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ НАНЕСЕННОГО ОКСИДА СЕРЕБРА НА  
МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХЛОРСЕРЕБРЯНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В ЯЧЕЙКЕ  
ХАРНЕДА**

**STUDY OF THE EFFECT OF THE DEPOSITED SILVER OXIDE CHLORINATION DURATION ON THE METROLOGICAL  
CHARACTERISTICS OF SILVER-SILVER-CHLORIDE ELECTRODES USED IN THE HARNEDA CELL**

Прокунин С.В., Щипунов А.Н., Добровольский В.И., Веньгина Д.А.

Prokunin S.V., Shchipunov A.N., Dobrovolskyi V.I., Vengina D.A.

*Россия, ФГУП «Всероссийский Научно-Исследовательский Институт Физико-Технических и Радиотехнических Измерений» (ФГУП «ВНИИФТРИ»), e-mail: prokunin@vniiftri.ru*

Величина активности ионов водорода рН (рН) является одной из главных физико-химических величин, характеризующих кислотные свойства жидких сред и растворов. Определение рН является наиболее распространенным экспрессным методом контроля водных растворов и других сред, включая биологические. Производственные процессы химических отраслей промышленности (производство химических реагентов, минеральных удобрений, бытовой химии, производство напитков) включают контроль водородного показателя рН на практически всех стадиях процессов [1, 2]. Следует отметить, что измерения показателя рН проводят при выпуске лекарственных препаратов, органического топлива и нефтепродуктов, в процессах водоочистки и мониторинга состояния водных акваторий окружающей среды [3, 4]. Аналитические, научные и клинические лаборатории применяют различные типы приборов для измерения рН (рН-метров), при этом от качества проведения измерений, выполняемых с их помощью, зависит правильность выводов о качестве изготовления образцов и материалов, состоянии окружающей среды и даже здоровья человека. Большую роль играют такие показатели как погрешность, неопределенность и воспроизводимость единицы водородного показателя.

Современное развитие промышленности, атомной энергетики, морских и океанологических исследований, возрастающие требования к экологическому контролю требуют повышения точности определения значений рН, что обуславливает потребность в надежных средствах измерений и эталонах, которые, в свою очередь, должны обеспечивать хранение и передачу опорных значений рН и максимально высокую точность измерений.

Для хранения и передачи единицы рН во ФГУП «ВНИИФТРИ» в 1998 году был создан Государственный первичный эталон показателя рН активности ионов водорода в водных растворах под регистрационным номером ГЭТ 54 (рисунок 1), который был усовершенствован в 2011 и 2019 годах в части расширения опорных значений рН.

*ГЭТ 54-1998*



*ГЭТ 54-2011*



*ГЭТ 54-2019*



*Рис. 1 Государственный первичный эталон рН*

Сравнение метрологических характеристик первичного эталона до и после совершенствования представлено в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение метрологических характеристик государственного первичного эталона показателя рН активности ионов водорода в водных растворах

Параметр	Метрологические характеристики ГЭТ 54-1998	Метрологические характеристики ГЭТ 54-2011	Метрологические характеристики ГЭТ 54-2019
Диапазон воспроизведения показателя рН активности ионов водорода в водных растворах	3 - 10	1-12	0,01-12
Среднее квадратическое отклонение результата измерения, при температуре 25 °С при 10 независимых измерениях	0,003	0,001	0,001 – в диапазоне 1 - 12 рН 0,0015 – в диапазоне 0,01 - 1,0 рН
Неисключенная систематическая погрешность, при 10 независимых измерениях	0,005	0,0017	0,0017 – в диапазоне 1 - 12 рН 0,02 – в диапазоне 0,01 - 1,0 рН

В состав эталона входят хлорсеребряные электроды (ХЭ), являющиеся первичным измерительным элементом при определении значений показателя рН в электрохимической ячейке Харнеда [5]. Измерительная часть ХЭ представляет собой спираль из платиновой проволоки диаметром  $d=0,5$  мм, расположенной внутри сферы с внутренним слоем серебра (80–85 %) и внешним слоем хлорида серебра (20–15 %) [6]. Платиновая проволока впаяна в стеклянную трубку длиной 13 см. Вид ХЭ представлен на рисунке 2.



Рис. 2 Вид хлорсеребряного электрода применяемого в составе ГЭТ 54-2019

Основной задачей настоящей работы было определить оптимальное время проведения процесса хлорирования пасты оксида серебра при изготовлении хлорсеребряных электродов, так как данные из литературных источников разнятся. Так, например, из [5], время хлорирования составляет всего 3 минуты, при силе тока 10 мА, тогда как автор [6] рекомендует проводить процесс 45 минут, при аналогичном значении силы тока.

В работе приведены результаты исследования метрологических характеристик хлорсеребряных электродов, изготовленных для использования в составе Государственного первичного эталона рН. Проведены исследования по изучению влияния силы тока при проведении процесса хлорирования количества нанесенной пасты оксида серебра на стабильность стандартного потенциала хлорсеребряных электродов. Исследовано

время необходимое для полного хлорирования свежизготовленных электродов. В частности, на рисунке 3 приведены результаты исследования потенциала в системе «Pt – AgCl».

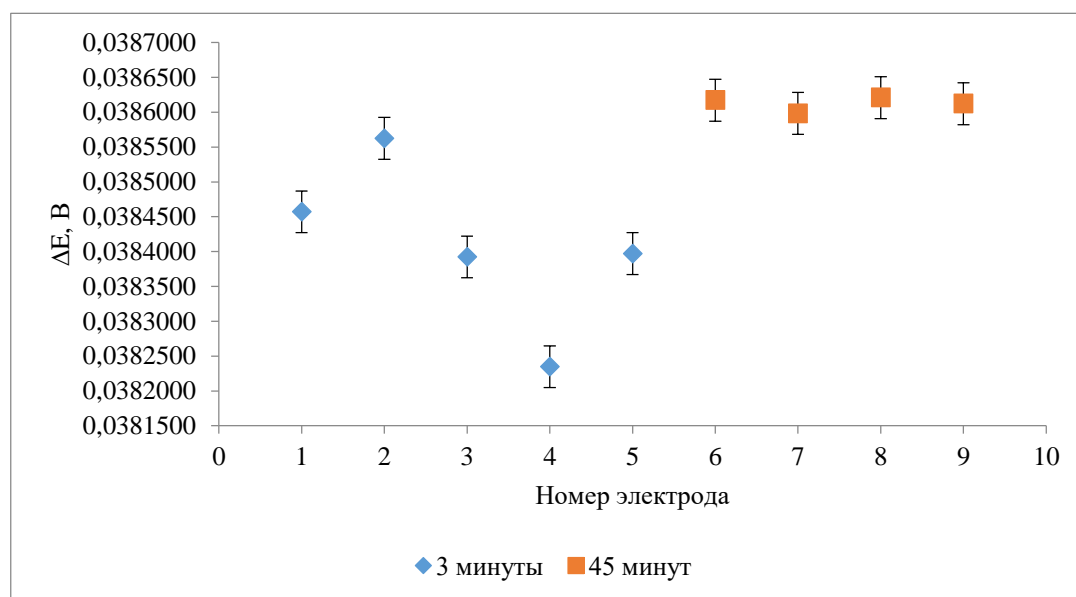


Рис. 3 Определение разности потенциалов хлорсеребряных электродов: время хлорирования 3 мин и 45 мин.

Для электродов 1-5 время хлорирования составило 3 минуты, то есть в экспериментах были использованы свежеприготовленные электроды по [5]. Как видно из представленных на диаграмме данных, наблюдается большой разброс значений ЭДС, который выходит за допустимые значения. Электроды под номерами 6 – 9 были хлорированы в течении 45 минут согласно рекомендациям [6], величина разброса ЭДС составила менее 60 мкВ, что хорошо согласуется с данными приведенными в [6]. Дальнейшие эксперименты планируется проводить при меньшем времени хлорирования, с целью выявления возможности уменьшения общего времени, при подготовке первичного эталона рН к работе.

В результате проведенных экспериментов было установлено:

- рекомендуемое время хлорирования 45 минут приведенное в [6], по нашему мнению завышено и требует уточнения;

- снижение времени хлорирования электродов, уменьшит общее время при работе на Государственном первичном эталоне рН на 20 %, что значительно позволит сохранить ресурс оборудования и средств измерений входящих в его состав;

- по результатам работы планируется повторно изготовить партию хлорсеребряных электродов по усовершенствованной технологии и провести измерения на Государственном первичном эталоне рН с целью подтверждения стабильности метрологических характеристик изготовленных электродов.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Огородникова Н.П., Старкова Н.Н., Рябухин Ю.И., Влияние кислотности среды на процесс окислительного растворения меди в водных растворах глицина //Вестник АГТУ, 2009, № 1 (48). С.110-114.
2. Шабшаевич М.Л., Определение кислотности молока и молочных продуктов //Молочная промышленность, 2009, № 1. С.58-62.
3. Шуваев А.В., Зарубина С.А., Величины рН буферной системы: трис - HCl – морская вода при различных температурах и давлениях //Вестник СГУПС, 2012, № 28. С. 238-249.

4. Маккавеев П.Н., Особенности связи величины pH и растворенного кислорода на полигоне чистая банка в Северном Каспии //Океанология, 2009, том 49, № 4, С. 508-515. .
5. ГОСТ 8.134-2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Метод измерений pH на основе ячеек Харнеда. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 20 с.
6. Р. Бейтс. Определение pH. Теория и практика /Издательство «Химия». 1972, стр. 247-251.

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВКЛЮЧАЮЩЕГО ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЙ СПЛАВ С  
МАРТЕНСИТНЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ**  
**STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS INCLUDING HIGH-ENTROPY ALLOY WITH MARTENSITIAL  
TRANSFORMATIONS**

Русинов П.О., Бледнова Ж.М., Юркова А.П.  
Rusinov P.O., Blednova Zh.M., Yurkova A.P.

*Россия, Кубанский государственный технологический университет, ruspiter5@mail.ru*

Целью работы является исследование структуры и механических свойств композитных материалов сталь 10X18H10T – Cu-Ti-Co-Hf-Zr.

Формирование композитных поверхностных слоев производилось путем высокоскоростного газопламенного напыления в вакууме механоактивированного порошка из материалов с ЭПФ на основе Cu-Ti-Co-Hf-Zr на установке GLC-720. В качестве материала для механоактивации использовали порошки Cu-Ti-Co-Hf-Zr состава (Cu<sub>18.8</sub>Ti<sub>9.6</sub>Co<sub>17.6</sub>Hf<sub>35.7</sub>Zr<sub>18.3</sub>). В качестве основы использовалась сталь 10X18H10T.

Для механической активации и измельчения порошка (Cu<sub>18.8</sub>Ti<sub>9.6</sub>Co<sub>17.6</sub>Hf<sub>35.7</sub>Zr<sub>18.3</sub>) использовали шаровую мельницу ГЕФЕСТ – 2 (АГО-2У) со следующими параметрами: частота вращения барабана 600 мин<sup>-1</sup>, частота вращения водила 800 мин<sup>-1</sup>, диаметр стальных шаров 6 мм, время работы 15 мин. Обработку в шаровой мельнице осуществляли в защитной атмосфере (аргон). Порошок Cu<sub>18.8</sub>Ti<sub>9.6</sub>Co<sub>17.6</sub>Hf<sub>35.7</sub>Zr<sub>18.3</sub> после механоактивации представляет собой плоские диски размером от 1 до 3 мкм.

При комнатной температуре основная структурная составляющая поверхностного слоя Cu<sub>18.8</sub>Ti<sub>9.6</sub>Co<sub>17.6</sub>Hf<sub>35.7</sub>Zr<sub>18.3</sub> слоя – аустенитная B2-фаза с кубической решеткой, мартенситные фазы B19' с моноклинной решеткой, фаза HfTi с гексагональной решеткой, фаза CoTi, CuTi с тетрагональной решеткой, а также наблюдается небольшое количество оксида титана (TiO) менее 2%.

Как показал металлографический анализ, структура формируемых в результате высокоскоростного газопламенного напыления механоактивированных порошков слоев имеет крайне слабую травимось обычными реактивами вследствие измельчения зерна в результате высокой скорости соударения частиц с подложкой и высокой скорости их охлаждения (рис. 1(a)). Размер зерна в композитном слое Cu-Ti-Co-Hf-Zr составляет 25-125нм (рис. 1(б),(в)).

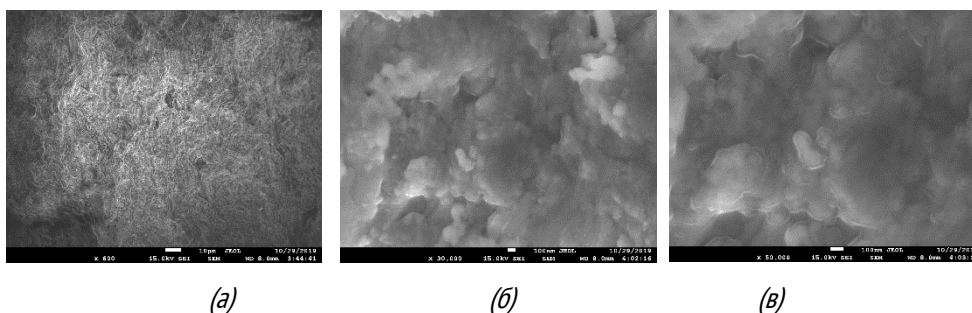


Рис. 1 Структура композитных слоев Cu-Ti-Co-Hf-Zr,  $\times 600$  – (а);  $\times 30000$  – (б);  $\times 50000$  – (в)

Работа выполнена при поддержке Гранта Российского Научного Фонда (Соглашение № 19-19-00331).

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Бледнова Ж.М., Русинов П.О., Композиционное конструирование поверхностных слоев из материалов с эффектом памяти формы: монография //Краснодар: Изд-во КубГТУ, 2017. 280 с.

#### МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ЭФФЕКТ ХОЛЛА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ЛЕНТ СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА $Mn_2CoAl$ MAGNETIC PROPERTIES AND HALL EFFECT OF MELT SPUN RIBBONS OF $Mn_2CoAl$ HEUSLER ALLOYS

Середина М.А.<sup>1</sup>, Карпенков Д.Ю.<sup>1</sup>, Базлов А.И.<sup>1</sup>, Железный М.В.<sup>1</sup>, Ховайло В.В.<sup>1</sup>

Seredina M.A., Karpenkov D.Yu., Bazlov A.I., Zhelezny M.V., Khovaylo V.V.

<sup>1</sup> Россия, НИТУ «МИСиС», nmseredina@gmail.com

Инверсные сплавы Гейслера с общей формулой  $X_2YZ$  кристаллизуются в структуру  $Hg_2CuTi$ -типа (атомы X занимают позиции 4a (000) и 4b (0,25; 0,25; 0,25), атомы Y и Z – 4c (0,5; 0,5; 0,5) и 4d (0,75; 0,75; 0,75) позиции в координатах Вайкоффа соответственно). Некоторые инверсные  $Mn_2$ -сплавы Гейслера [1, 2] являются полуметаллическими ферро- и ферримагнетиками, обладают высокой спиновой поляризацией и представляют интерес в качестве новых материалов для применения в спинтронных устройствах. Кроме того, эти сплавы обладают высокими значениями температуры Кюри, что позволяет им сохранять магнитный порядок вплоть до высоких температур. Теоретические и экспериментальные исследования массивных образцов  $Mn_2CoAl$  [1-4] выявили наличие щели для направления спина вниз в районе уровня Ферми, таким образом, в данных сплавах может быть обнаружена 100 % спиновая поляризация. В настоящей работе были впервые исследованы магнитные и транспортные свойства данных составов в форме быстроохлажденных лент.

Слитки для спиннингования образцов были получены методом индукционной плавки. Спиннингование происходило на установке Melt Spinner SC. Скорость вращения барабана составляла 25 м/с. Толщина полученных лент достигала 25 мкм, средний размер зерен был 2 мкм, химический состав лент составлял  $Mn_{1,99}Co_{1,01}Al_{1,00}$ . Рентгенофазовый анализ лент показал содержание фазы Гейслера  $Mn_2CoAl$  в количестве 97 процентов, параметр решетки 0,5858 нм. 3 процента включали фазу  $\alpha$ -Mn (I-43m) с параметром решетки 0,9131 нм. Вторичная фаза в виде включений распределена вдоль границ зерен основной фазы. Дифракционные пики (111) и (200) указывают на инверсную структуру Гейслера ( $Hg_2CuTi$ ). Однако малая величина пика (111) и практически полное отсутствие всех остальных нечетных пиков может говорить о разупорядочении между атомами Mn(C) и атомами третьего элемента, в данном случае Al [1, 5].

Удельное электросопротивление и холловское сопротивление измерялось на установке для измерения гальваномагнитных свойств CRYOTEL, установка позволяет проводить измерения в температурном диапазоне 80 – 375 К в полях, достигающих 1 Т. Магнитные свойства исследовались на вибрационном магнитометре Lakeshore,

позволяющем проводить высокотемпературные эксперименты, и на установке для исследования физических свойств PPMs.

Удельное электросопротивление  $\rho$  имеет полупроводниковый характер во всем измеряемом температурном диапазоне, сопротивление достигает 510 мкОм·см при  $T = 80$  К, такие высокие значения считаются одним из признаков полуметаллических материалов.

Полевые зависимости намагниченности имеют вид, типичный для ферромагнитных материалов. Вычисленный при температуре  $T = 5$  К магнитный момент составил  $\sim 1,9$   $\mu\text{B}/\text{f.u.}$  Из температурной зависимости намагниченности была вычислена температура Кюри  $T_c = 736$  К, что превышает аналогичные значения для массивных образцов и пленок [4, 6, 7].

Холловское сопротивление выходит на насыщение при полях, немного превышающих поля выхода насыщения  $u$  намагниченности. Величины холловского сопротивления увеличиваются с понижением температуры, достигая 55 мкОм·см при температуре 80 К. Вид кривых позволяет сделать вывод о доминирующей роли дырочной проводимости носителей заряда. Коэффициенты аномального эффекта Холла, вычисленные с помощью графического метода [8], практически не зависят от температуры и колеблются в районе  $1,28 \pm 0,04$   $\text{см}^3/\text{Кл}$ .

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. G.D. Liu, X.F. Dai, H.Y. Liu, J.L. Chen, Y.X. Li, G. Xiao, G.H. Wu, Phys. Rev. B 77 (2008) 014424.
2. Y. Xin, H. Hao, Y. Ma, H. Luo, F. Meng, H. Liu, E. Liu, G. Wu, Intermetallics 80 (2017) 10.
3. N. Xing, H. Li, J. Dong, R. Long, C. Zhang, Comp. Mater. Sci. 42 (2008) 600.
4. S. Ouardi, G.H. Fecher, C. Felser, Phys. Rev. Lett. 110 (2013) 100401.
5. M.P. Raphael, B. Ravel, Q. Huang, M.A. Willard, S.F. Cheng, B.N. Das, R.M. Stroud, K.M. Bussmann, J.H. Claassen, V.G. Harris, Phys. Rev. B 66 (2002) 104429.
6. Y.J. Zhang, G.J. Li, E.K. Liu, J.L. Chen, W.H. Wang, G.H. Wu, J. Appl. Phys. 113 (2013) 123901.
7. G.Z. Xu, Y. Du, X.M. Zhang, H.G. Zhang, E.K. Liu, W.H. Wang, G.H. Wu, Appl. Phys. Lett. 104 (2014) 242408.
8. V. Prudnikov, et al. Galvanomagnetic effects in ferromagnetic metals and alloys (M.: Faculty of Physics, Moscow State University. – 2012).

#### ПОРИСТАЯ ПЬЕЗОКЕРАМИКА ДЛЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ПРИМЕНЕНИЙ POROUS PIEZOCERAMICS FOR ULTRASONIC APPLICATIONS

Ситало Е.И., Смотраков В.Г., Еремкин В.В.  
Sitalo E.I., Smotrakov V.G., Eremkin V.V.

*Россия, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, smotr@ip.rsu.ru*

Данная работа посвящена получению и исследованию перспектив применения пористых керамических материалов в качестве рабочих элементов устройств ультразвуковой дефектоскопии и медицинской диагностики.

Керамика с различной степенью пористости и случайным распределением пор получена с использованием солевой добавки, выступающей в качестве порообразователя. Основные требования, предъявляемые к солевым порообразователям, разлагающимся при нагревании с образованием газообразных продуктов, сформулированы в [1]. Согласно этой работе порообразователь не должен реагировать со спекаемым материалом с образованием устойчивых к нагреванию соединений; температура разложения солевой добавки должна быть значительно ниже температуры спекания материала, чтобы не приводить к его растрескиванию; разложение солей не должно



приводить к созданию восстановительной атмосферы, способствующей восстановлению металлов и нарушению стехиометрии; упругие свойства пьезоматериала и порообразователя должны быть близки, т.к. их различие может приводить к расслоению заготовок уже на этапе прессования; размеры частиц порообразователя должны быть больше критического размера поры, которая затягивается при спекании.

Вышеперечисленным требованиям в основном удовлетворяет использованный в настоящей работе оксалат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , разлагающийся в диапазоне температур от 110 до 256°C с образованием  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

В качестве керамической составляющей использовались сегнетожесткий материал ПКР-78 (ПКР-8 полученный по обычной керамической технологии) [2], предназначенный для устройств, работающих в силовых режимах, сегнетомягкий материал ПКР-1 [2], обладающий большой величиной пьезочувствительности  $g_{ij}$  и сегнетомягкий материал ЦТСС-2 (аналог PZT-5Н) [3], отличающийся высокими значениями коэффициентов электромеханической связи  $K_{ij}$  и пьезомодулей  $d_{ij}$ . Пьезоэлектрические материалы ПКР-78 и ЦТСС-2 оптимизированы для обычной керамической технологии, ПКР-1 получают как по обычной технологии, так и горячим прессованием. Смешение шихты, состоящей из предварительно синтезированного пьезоэлектрического материала и порообразователя, проводили в полиэтиленовом барабане с яшмовыми шарами в среде изопропилового спирта в течение 24 ч. После высушивания шихты при температуре не выше 80°C в нее добавляли в качестве пластификатора 5 % вес. 5 % раствора поливинилового спирта. Образцы формовали в виде дисков диаметром 12 мм и высотой 4-5 мм при приложении давления  $P = 1,6 \cdot 10^3$  кГ/см<sup>2</sup>. Нагрев до 260°C осуществлялся со скоростью 60°C/ч, далее следовала выдержка в течение 0,5 ч, и нагрев до температуры спекания со скоростью 200°C/ч. Малая скорость разложения оксалата аммония способствовала получению прочного пористого каркаса. Оксалат аммония разлагается до достижения температуры плавления и поэтому относится к порообразователям, приводящим к преимущественно открытой пористости, т.е. к формированию композиционного материала с типом связности 3-3. Вместе с тем, соотношение степени открытой и закрытой пористости определяется целым рядом технологических факторов, а, именно, размером частиц порообразователя и величиной его объемной фракции, размером и реакционной способностью частиц синтезированного материала, температурой спекания керамики и т.д., вследствие чего керамика со случайным распределением пор всегда обладает смешанным характером пористости.

Поскольку в настоящей работе не предполагалась пропитка пористого каркаса с образованием композиционных материалов керамика-полимер, соотношение открытой и закрытой пористости специально не исследовалось. В качестве характеристики керамики рассматривалась так называемая общая пористость  $P_{\text{общ}}$ ,

определяемая по формуле  $P_{\text{общ}} = \frac{\rho - \rho_{\text{пор}}}{\rho}$ , где  $\rho_{\text{пор}}$  - рассчитываемая по массе и геометрическим размерам, плотность пористой керамики, а  $\rho$  - ее рентгеновская плотность.

На рис. 1 представлены зависимости общей пористости  $P_{\text{общ}}$  керамики ЦТСС-2 от температуры спекания при различной весовой концентрации порообразователя в исходной шихте. Для большинства составов наблюдается незначительное уменьшение  $P_{\text{общ}}$  с ростом температуры спекания, обусловленное активизацией процессов залечивания пор при повышении температуры. На рис. 2 и 3 приведены зависимости плотности керамики ЦТСС-2 от содержания порообразователя в шихте для различных режимов спекания материала. Несмотря на близкий характер зависимостей, изображенных на рис. 2 и 3, можно отметить, что при более низких температурах спекания плотность керамики приближается к насыщению примерно при 13 % вес.  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

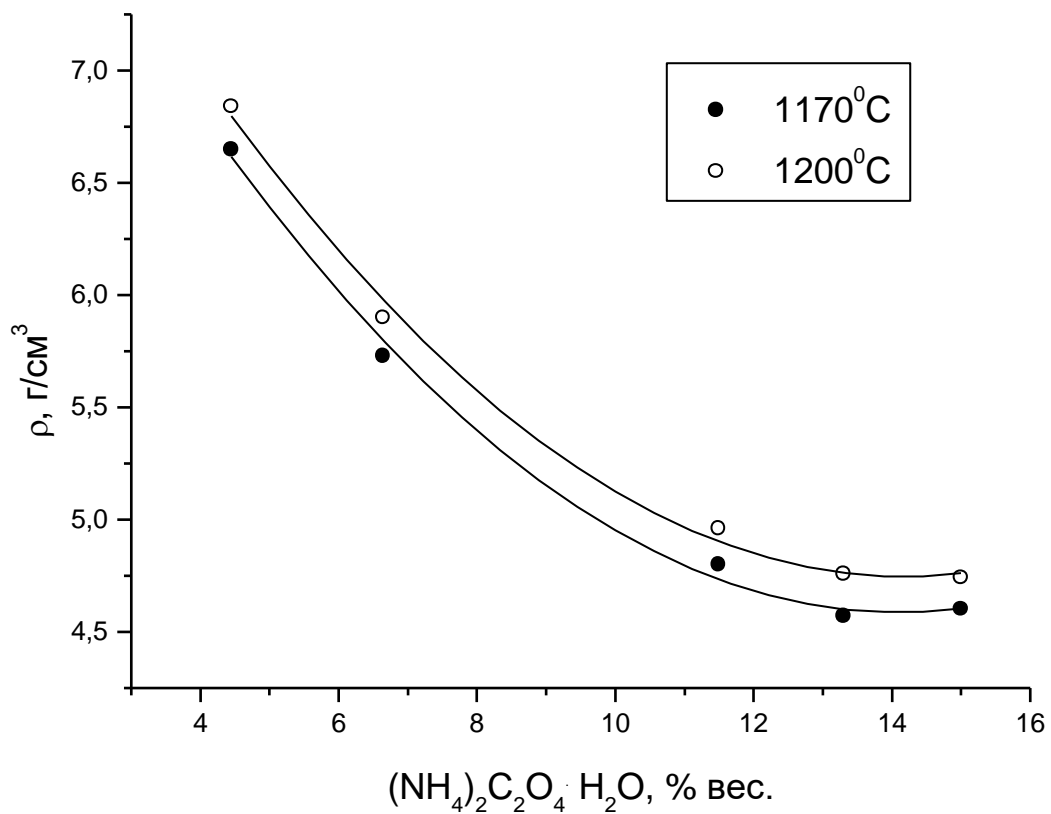


Рис. 1 Зависимость общей пористости керамики ЦТССт-2 от температуры спекания

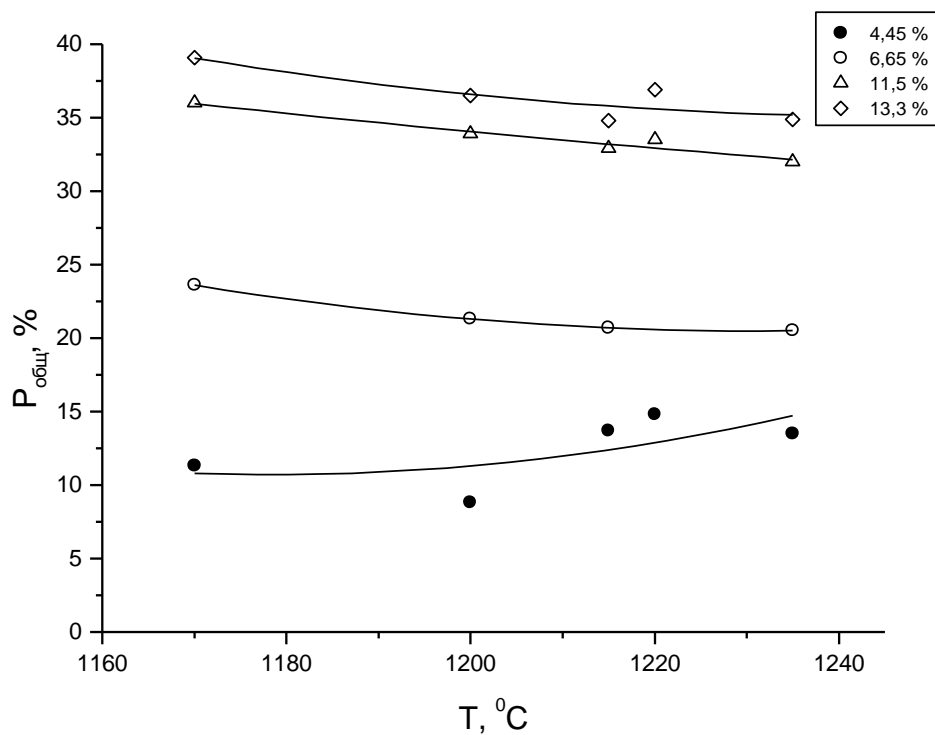


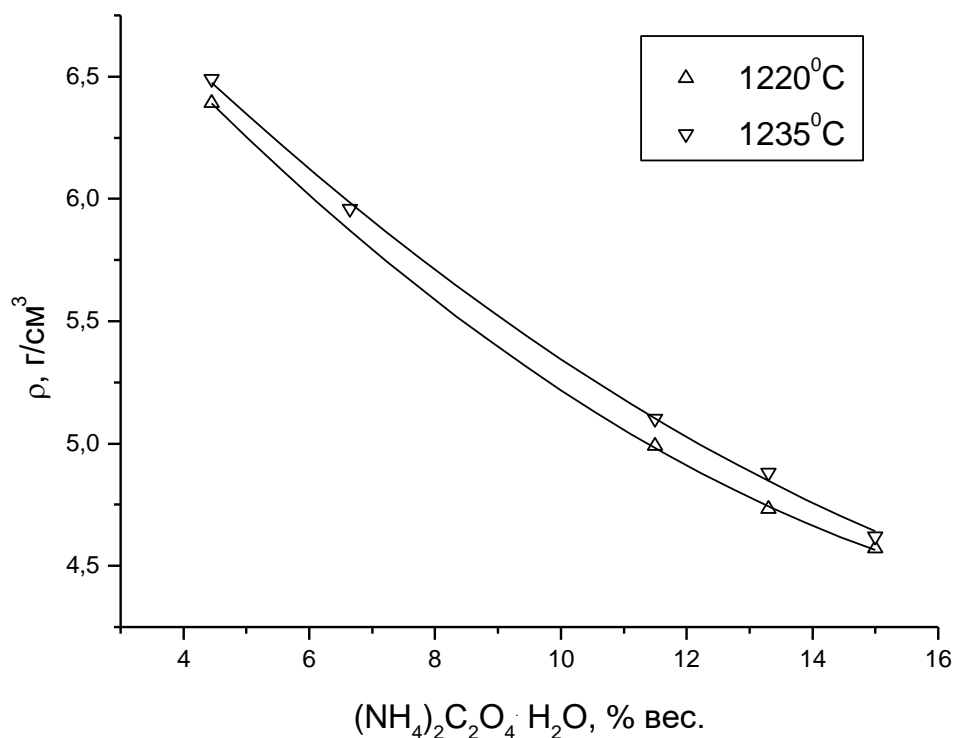
Рис. 2 Зависимость плотности керамики ЦТССт-2 от содержания порообразователя в шихте при температурах спекания 1170 и 1200°C

Отсутствие насыщения на рис. 3 может быть объяснено увеличением потерь оксида свинца при более высоких температурах спекания.

Для керамики ПКР-1 и ПКР-78 получены подобные зависимости  $P_{\text{общ}}$  и  $\rho$  от концентрации порообразователя и температуры. Несущественные отличия обусловлены различной химической композицией материалов и особенностями их синтеза.

Общая пористость керамики может регулироваться как изменением содержания порообразователя в исходной шихте, так, хотя и в значительно меньших пределах, и изменением температуры спекания. Вместе с тем, очевидно, что функциональные характеристики керамик с одинаковой  $P_{\text{общ}}$ , полученных при разных температурах спекания различны, поскольку зависят от размера зерна, потерь оксида свинца при испарении и связанных с этим изменений химического состава и т.д. Поэтому спекание образцов, предназначенных для электрофизических исследований, проводилось в температурном режиме, оптимальном для беспористой керамики аналогичного состава. Спекание осуществляли в атмосфере паров PbO в следующих режимах: ПКР-1 – 1245°C в течении 3 ч; ПКР-78 – 1210°C в течении 4 ч; ЦТССт-2 – 1190°C в течении 2.5 ч.

Образцы, предназначенные для измерений, имели форму дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. На поверхность дисков испарением в вакууме были нанесены Ni + Сг электроды. Образцы поляризовали в воздушной



среде при охлаждении от 400°C в постоянном электрическом поле напряженностью 10 кВ/см.

Рис. 3 Зависимость плотности керамики ЦТССт-2 от содержания порообразователя в шихте при температурах спекания 1220 и 1235°C

Основные параметры материала ПКР-78 с различной степенью общей пористости приведены в табл. 1. По сравнению с керамикой ПКР-78 наблюдается плавное снижение величины относительной диэлектрической проницаемости, радиального коэффициента электромеханической связи  $K_p$  и величины поперечного пьезомодуля  $d_{31}$ . Снижение значений  $d_{31}$  обусловлено введением в систему второй фазы с более высокой упругой

податливостью. Величина продольного пьезомодуля  $d_{33}$  практически неизменна, что, при одновременном снижении диэлектрической проницаемости, приводит к заметному росту пьезочувствительности  $g_{33}$ . Величина  $K_t$  незначительно возрастает. Анизотропия пьезоэлектрических констант увеличивается, что способствует подавлению радиальных колебаний в акустических преобразователях. Диэлектрические потери пористой пьезоэлектрической керамики соизмеримы с диэлектрическими потерями высокоплотной керамики, а механическая добротность резко падает, что благоприятствует созданию широкополосных преобразователей для ультразвуковой дефектоскопии и медицинской диагностики. При одинаковой величине акустического импеданса и близкой механической добротности пористая керамика ( $P_{\text{общ}}=0.32$ ) обладает более высоким, по сравнению с керамикой метаниобата свинца, значением коэффициента электромеханической связи  $K_t$ , что позволяет существенно повысить эффективность пьезоэлектрических преобразователей. Вместе с тем, керамика метаниобата свинца обладает более широким температурным диапазоном применения. Кроме того, использование пористой керамики в высокочастотных устройствах ограничивается в данном случае большей, по сравнению с МНС и композиционными материалами с типом связности 1-3, величиной относительной диэлектрической проницаемости и трудностями при изготовлении механически прочных пьезоэлектрических элементов малой толщины. Частотный диапазон применения пористой керамики не выше соответствующего диапазона для стержневых композиционных материалов с типом связности 1-3.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.)*

Таблица 1. Основные параметры пористых материалов на основе ПКР-78

$P_{\text{общ}}, \%$	$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$	$K_p$	$K_t$	$d_{31}, \text{пКл/Н}$	$d_{33}, \text{пКл/Н}$	$g_{31}, \text{мВ}\cdot\text{м/Н}$	$g_{33}, \text{мВ}\cdot\text{м/Н}$	$\text{tg}\delta, \%$	$Q_m$
ПКР-78 [1]	1250	0,60	0,46	130	280	11,7	24,0	0,30	1000
21	920	0,41	0,50	94	280	11,4	34,4	0,41	34
32	840	0,36	0,50	85	290	11,7	39,0	0,40	28
37	740	0,37	0,54	79	290	11,9	44,3	0,41	45

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Еремкин В.В., Смотряков В.Г., Алешин В.А., Цихоцкий Е.С., Микроструктура пористой пьезокерамики полученной с применением солевого порообразователя//Международная научно-практическая конференция ПЬЕЗОТЕХНИКА – 2005. Ростов н/Д, Азов 23-26 августа 2005г. Сборник трудов. Стр.79-82.
2. Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Дудкина С.И., Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Ростов на Дону. Издательство "Пайк", 1995, 92 с.
3. *Gui C. et. al.* // US Pat. 5702629. Publ. 30.12.97.

**ХОЛОДНОЕ СПЕКАНИЕ ОКСИДА ЦИНКА В ВОДНОЙ СРЕДЕ**  
**COLD SINTERING OF ZINC OXIDE IN AN AQUEOUS MEDIUM**

Смирнов А.В.<sup>2</sup>, Ивакин Ю.Д.<sup>1</sup>, Холодкова А.А.<sup>1</sup>, Корнюшин М.В.<sup>2</sup>, Кормилицин М.Н.<sup>2</sup>, Васин А.А.<sup>2</sup>, Тарасовский В.П.<sup>2</sup>, Рыбальченко В.В.<sup>2</sup>

Smirnov A.V., Ivakin Yu.d., Kholodkova A.A., Korniyushin M.V., Kormilicyn M.N., Vasin A.A., Tarasovskii V.P., Rybal'chenko V.V.

<sup>1</sup> Россия, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова», *ivakin@kge.msu.ru*

<sup>2</sup> Россия, ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет», *smirnoff-andrey2009@yandex.ru*

Спекание керамических материалов осуществляется, как правило, путем обжига предварительно уплотненного порошкового компакта при температурах свыше 1000 °С в воздушной среде, в вакууме, инертной или восстановительной атмосфере [1]. Высокие температуры спекания обусловлены низкими скоростями диффузионного массопереноса в областях контакта частиц, приводящего к уменьшению остаточной пористости и образованию поликристаллического материала с плотностью, близкой к теоретической.

Значительное снижение температуры спекания недавно выявлено в процессе консолидации порошковых материалов в водной среде. Различные варианты реализации спекания в водной среде объединяют термином «процесс холодного спекания» (англ.: Cold Sintering Process) [2]. Холодное спекание это низкотемпературный процесс консолидации, в котором используется переходная транспортная фаза, чаще всего жидкая, и приложенная одноосная сила для содействия уплотнению порошкового компакта [3]. При этом микроструктура и плотность керамики горячего и холодного спекания оказываются во многом идентичными [4]. Главными преимуществами процесса холодного спекания являются энергоэффективность и расширение номенклатуры композиционных керамических и полимер-керамических материалов, которые не могут быть получены по традиционным высокотемпературным технологиям. В работе [4] показано, что снижение энергопотребления при холодном спекании керамики может достигать двух порядков по сравнению с традиционным высокотемпературным спеканием. Понижение температуры спекания составляет сотни градусов от области выше 1000°С до температур ниже 200°С, что позволяет уплотнять материалы, разлагающиеся при повышенных температурах. При этом открывается возможность изготовления новых композиций структур керамики и полимеров, а также керамики и металлов для многих новых конструкций и устройств, таких как тонкая гибкая электроника [4-6].

Для развития способа получения керамики холодным спеканием до промышленного уровня необходимо решить большое количество научных и технологических задач. Наиболее важная научная проблема связана с начальным уровнем знаний о механизме процесса спекания в присутствии воды [2]. Преобладающее представление о механизме холодного спекания заключается в переносе материала за счёт растворения механически напряженных и дефектных участков кристаллов и осаждения его в области контактов частиц [7]. Механизм переосаждения подвергался критике [8] из-за малого количества воды, при котором уже наблюдается спекание и которого недостаточно для осуществления растворения – осаждения. Авторы [8-10] предположили, что низкотемпературное уплотнение связано с уменьшением энергии активации атомной диффузии вдоль границ зёрен из-за высокой концентрации гидроксильных ионов и дефектов кристаллической решетки, образующихся на них при адсорбции воды. В общем, современные представления о механизме (или механизмах) холодного спекания таковы, что тенденции роста зерна согласуются с классическим поведением, но со значениями энергии активации ниже, чем наблюдаются для традиционных термически управляемых процессов. Особенности процессов уплотнения в этих низкотемпературных системах разнообразны, и существует несколько направлений для исследований процессов переноса массы в пределах и через границы раздела жидкость-твёрдое тело [3]. Повышение уровня знаний о процессе холодного спекания требует накопления эмпирических данных, их анализа и обобщения [2].

Данная работа была посвящена воспроизведению экспериментов по холодному спеканию оксида цинка, описанных в работе [11], выполненной в 2017 году. В работе [11] было показано, что при холодном спекании оксида цинка наблюдаются два процесса: уплотнение и рост зерна, что отличает холодное спекание от процесса «теплого прессования» (англ. Warm-pressing), при котором не наблюдается роста зерна [12]. Таким образом, был зафиксирован факт протекания процесса спекания при температуре ниже 250 °С. При этом рост зерна и уплотнение наблюдалось в среде водного раствора уксусной кислоты, что согласуется с данными работ [8-10], в которых было установлено, что среда ацетатного раствора способствует спеканию ZnO. Выбор оксида цинка, с одной стороны, обусловлен распространенным использованием этого оксида в качестве модельной керамической системы для фундаментальных исследований процесса спекания в традиционных высокотемпературных условиях [13] и в условиях процесса холодного спекания [8-11]. А с другой стороны, керамика на основе оксида цинка имеет широкую область применения как полупроводниковый материал и используется для изготовления варисторов [14], газовых сенсоров [15] и пьезоэлектрических [16] устройств.

В качестве исходных материалов в работе были использованы: дисперсный порошок оксида цинка квалификации Х.Ч., уксусная кислота квалификации Ч.Д.А. и ацетат цинка  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  квалификации Х.Ч. Процесс холодного спекания проводили в стальной пресс-форме с индукционным нагревом (рис. 1). Пресс-форма содержала четыре пуансона (диаметром 17 мм), между которыми в середине находился порошок ZnO, а между крайними пуансонами располагались кольцевые уплотнители из тефлона. При воспроизведении условий спекания, описанных в работе [11], 2 г оксида цинка смешивали в пресс-форме с 0,4 мл раствора 1М уксусной кислоты. Порошок уплотняли в течение 1 часа при комнатной температуре и при давлении 396 МПа (усилие прессования 90 кН), затем уплотненный порошок выдерживали при давлении 77 МПа (усилие прессования 20 кН) и температуре около 220 °С в течение 1 часа.

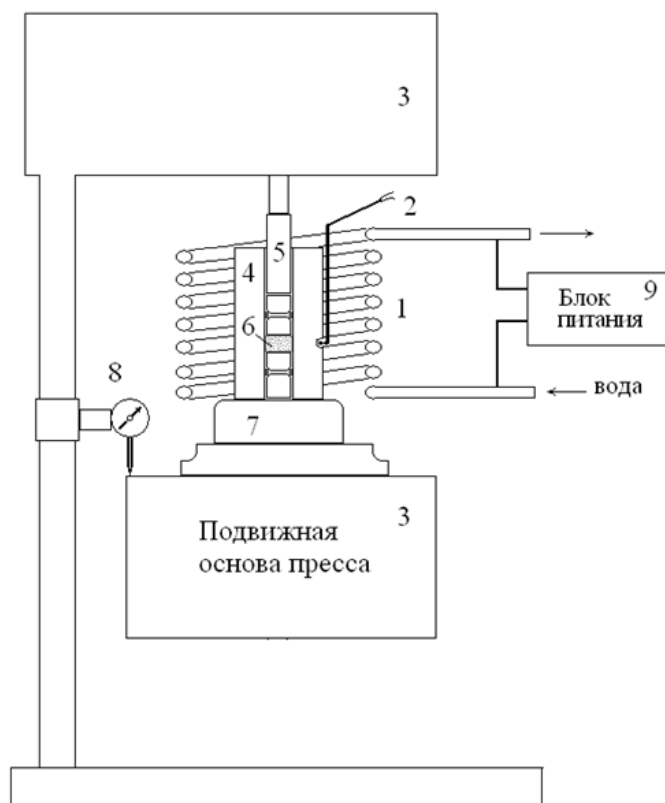
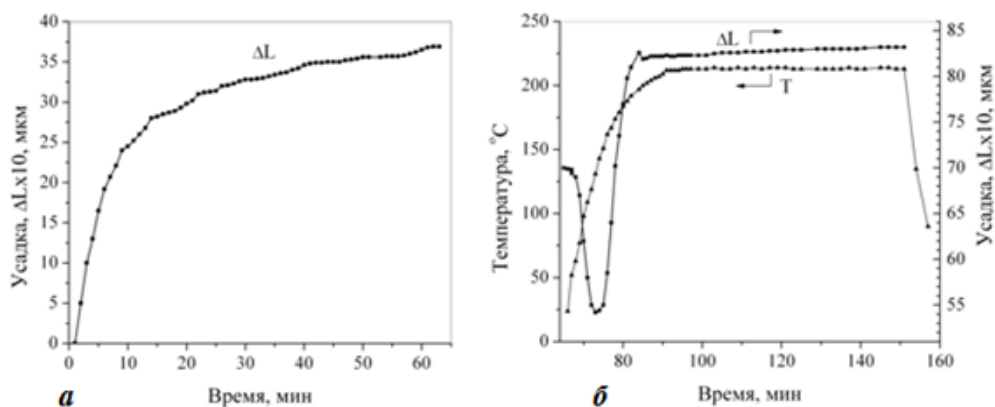


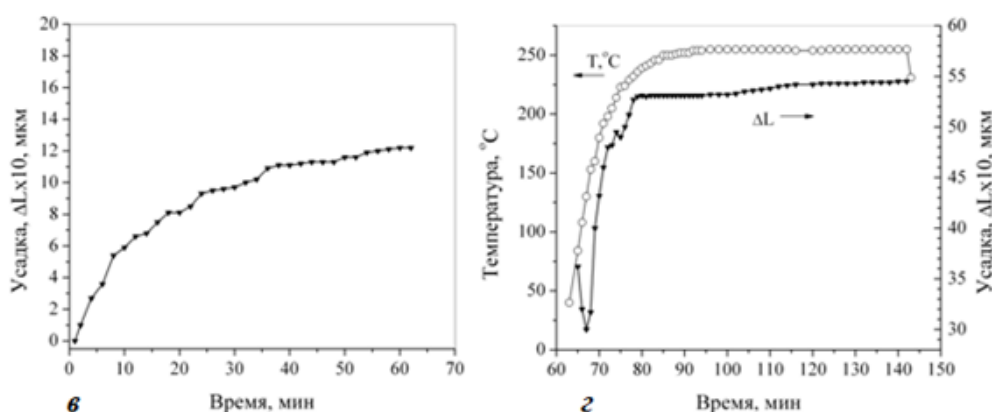
Рис.1 Схема установки для холодного спекания: 1 – спираль индукционного нагревателя; 2 – термопара; 3 – пресс; 4 – матрица пресс-формы; 5 – набор пуансонов; 6 – порошок ZnO; 7 – подставка; 8 – индикатор перемещений часового типа; 9 – блок питания.

Для оценки влияния способа создания ацетатной среды в уплотняемом объеме был проведен эксперимент №2. При аналогичных режимах (за исключением температуры, которая достигла 250 °С) подвергались обработке 2 г порошка оксида цинка с предварительно нанесенным методом пропитки ацетатом цинка в количестве 2,5 % от массы ZnO, которое эквивалентно полному взаимодействию уксусной кислоты с ZnO в эксперименте №1.

Для этого 20 г порошка были перемешаны при обработке в ультразвуковой ванне с 30 мл раствора 0,5 г ацетата цинка в дистиллированной воде. Суспензия была высушена при температуре не выше 70 °С в течение 12 ч. Затем высохшая масса была измельчена в агатовой ступке и просеяна через сито с отверстиями 300 мкм. Полученные образцы керамики обозначили №1 и №2 соответственно. Режимы холодного спекания оксида цинка в экспериментах №1 и №2 показаны на рис. 2.



### Эксперимент №1



### Эксперимент №2

Рис.2 Режимы холодного спекания: а, в – уплотнение при усиллии 90 кН (387 МПа); б, г – спекание при усиллии прессования 20 кН (77 МПа).

Усадку порошка контролировали с помощью измерения осевого смещения нижней платформы гидравлического пресса индикатором перемещений часового типа (с ценой деления 10 мкм), закрепленным на неподвижной основе. Начальное снижение усадки (рис. 2, б, г) было вызвано тепловым расширением пресс-формы. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой, расположенной в углублении на пресс-форме вблизи от образца. Кажущуюся плотность керамики определяли методом Архимеда. Открытую пористость керамических образцов измеряли методом насыщения керосином. Морфологию порошков и сколов керамики исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390 LA. Распределение по размерам кристаллов порошка и зерен керамики определяли методом анализа изображений [17], полученных на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ-изображений).

На рис. 3 показано СЭМ-изображение исходного порошка оксида цинка. Видно, что кристаллы имеют различную форму и размеры менее 1 мкм. Общий средний размер кристаллов, определенный усреднением всех измерений кристаллов, составил  $D = 0,193 \pm 0,002$  мкм.

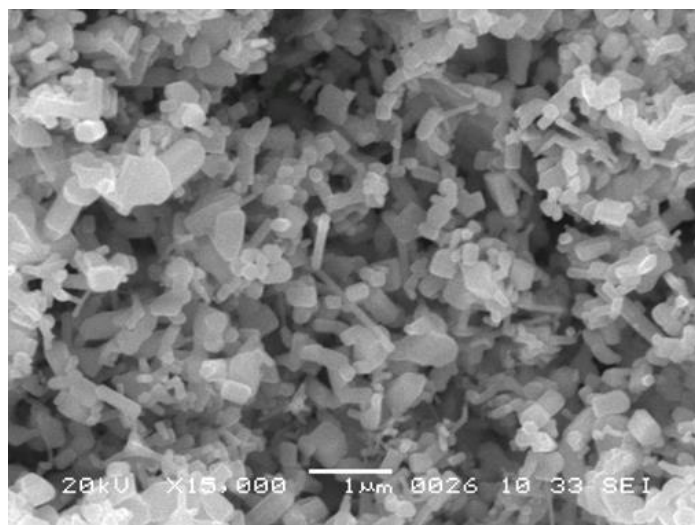


Рис.3 СЭМ-изображение исходного порошка ZnO.

В результате проведения экспериментов получены два образца компактного материала в форме диска (рис. 4). Относительная плотность образцов № 1 и 2 составила 0,91 и 0,90 соответственно. На рис. 5 приведены СЭМ-изображения микроструктур сколов образцов № 1, №2 и образца, полученного в работе [11]. На рис. 5, а изображен скол образца №1, полученного в среде 1М раствора уксусной кислоты. Общий средний размер зерен керамики и кристаллов исходного порошка различается в 3,76 раза. СЭМ-изображение микроструктуры образца показывает, что скол прошел по межзеренным границам, благодаря чему хорошо видны контуры принудительной огранки зерен керамики и плотная структура спеченного образца. Результат анализа образца № 1 показывает, что процесс спекания, а именно уплотнение и рост зерна прошел в объеме материала образца. Следовательно, можно констатировать факт, что в ходе эксперимента № 1 был реализован процесс холодного спекания.

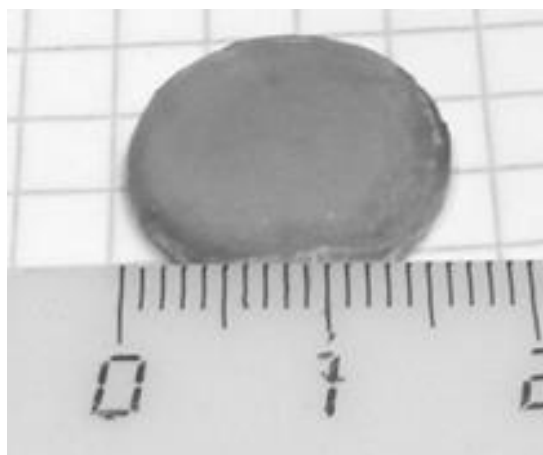


Рис.4 Фото образца №2.

Анализ микроструктуры образца № 2 (рис. 5, б) показывает четко различимые контуры принудительной огранки зерен керамики и плотную структуру спеченного образца, схожую с микроструктурой образца № 1 (рис. 5, а). Следовательно, можно заключить, что способ внесения добавки ионов ацетата не оказывает существенного влияния на протекание процессов уплотнения и роста зерна при условии одинакового содержания добавки в реакционной среде.



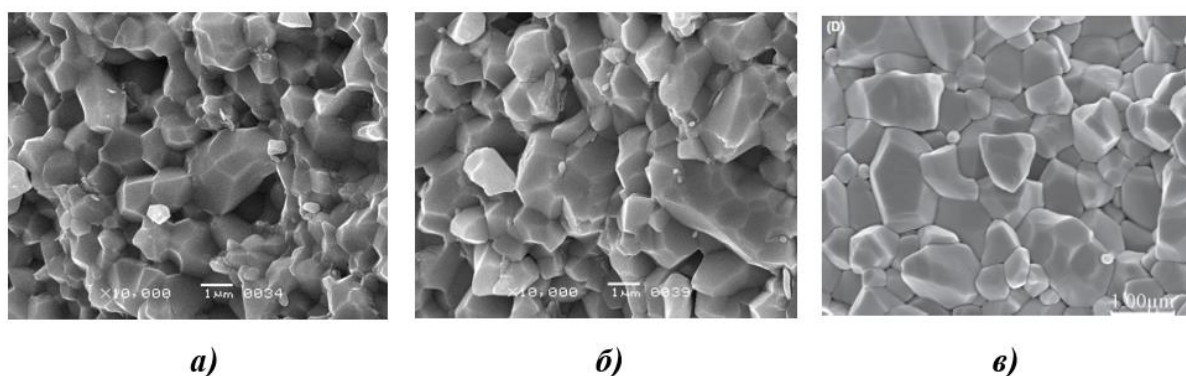


Рис.5 СЭМ изображения микроструктуры сколов образцов керамики ZnO, полученных холодным спеканием: а – образец № 1; б – образец № 2; в – образец из работы [11], полученный аналогично образцу № 1 (по материалам работы [18]).

Сравнение СЭМ-изображений сколов керамики образцов № 1, 2 и образца, полученного в работе [11] (рис. 5, в), показывает, что микроструктуры образцов схожи между собой. Кроме того, как и в работе [11], достигнуто уплотнение исходной порошковой прессовки до значений относительной плотности 0,90 – 0,91. В результате прессования оксида цинка в описанных условиях зафиксировано протекание двух процессов, характерных для спекания, а именно: уплотнение и рост зерна, при температурах ниже 300 °С. Следовательно, в настоящей работе был воспроизведен процесс холодного спекания оксида цинка в водной среде, содержащей ацетатные ионы.

Учитывая большие перспективы и потенциальные преимущества развития процесса холодного спекания до промышленного уровня, можно сделать вывод о большой актуальности и практической значимости продолжения исследований в данном направлении.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Rahaman M. N. Sintering of ceramics. – CRC press, 2007.
2. Maria J. P. et al. Cold sintering: current status and prospects //Journal of Materials Research. – 2017. – V. 32. – №. 17. – P. 3205-3218.
3. Guo J. et al. Cold sintering: progress, challenges, and future opportunities //Annual Review of Materials Research. – 2019. – V. 49. – P. 275-295.
4. Guo J. et al. Cold sintering: a paradigm shift for processing and integration of ceramics //Angewandte Chemie. – 2016. – V. 128. – №. 38. – P. 11629-11633.
5. Guo J. et al. Cold sintering process of composites: bridging the processing temperature gap of ceramic and polymer materials //Advanced Functional Materials. – 2016. – V. 26. – №. 39. – P. 7115-7121.
6. Baker A. et al. Utilizing the cold sintering process for flexible–printable electroceramic device fabrication //Journal of the American Ceramic Society. – 2016. – V. 99. – №. 10. – P. 3202-3204.
7. Ndayishimiye A. et al. Hydrothermal sintering for densification of silica. Evidence for the role of water //Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – V. 38. – №. 4. – P. 1860-1870.
8. Gonzalez-Julian J. et al. Unveiling the mechanisms of cold sintering of ZnO at 250 C by varying applied stress and characterizing grain boundaries by Kelvin Probe Force Microscopy //Acta Materialia. – 2018. – V. 144. – P. 116-128.
9. Dargatz B. et al. FAST/SPS sintering of nanocrystalline zinc oxide—Part I: Enhanced densification and formation of hydrogen-related defects in presence of adsorbed water //Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – V. 36. – №. 5. – P. 1207-1220.
10. Dargatz B. et al. FAST/SPS sintering of nanocrystalline zinc oxide—Part II: Abnormal grain growth, texture and grain anisotropy //Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – V. 36. – №. 5. – P. 1221-1232.
11. Funahashi S. et al. Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics //Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – V. 100. – №. 2. – P. 546-553.

12. Galusek D., Sedláček J., Riedel R. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC composites prepared by warm pressing and sintering of an organosilicon polymer-coated alumina powder //Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – V. 27. – №. 6. – P. 2385-2392.
13. Senda T., Bradt R. C. Grain growth of zinc oxide during the sintering of zinc oxide-antimony oxide ceramics //Journal of the American Ceramic Society. – 1991. – V. 74. – №. 6. – P. 1296-1302.
14. Matsuoka M., Masuyama T., Iida Y. Voltage nonlinearity of zinc oxide ceramics doped with alkali earth metal oxide //Japanese Journal of Applied Physics. – 1969. – V. 8. – №. 10. – P. 1275.
15. Wang L. et al. ZnO nanorod gas sensor for ethanol detection //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2012. – V. 162. – №. 1. – P. 237-243.
16. Wang Z. L., Song J. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays //Science. – 2006. – V. 312. – №. 5771. – P. 242-246.
17. Ивакин Ю. Д., Данчевская М. Н. АНАЛИЗ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОРУНДА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДНОЙ СРЕДЕ С ПОМОЩЬЮ ЛОГНОРМАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ //Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2018. – Т. 13. – №. 1. – С. 4-15.
18. Ivakin Y. D. et al. Cold Sintering of ZnO Ceramic in Water Medium: Test Demonstration //Glass and Ceramics. – 2019. – V. 76. – №. 5-6. – P. 210-215.

**ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОМОДУЛЬНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ SiALON-BN МЕТОДАМИ  
ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ И ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ  
HETERO-MODULUS SiALON-BN CERAMIC COMPOSITES BY INFILTRATION-ASSISTED COMBUSTION AND SPARK  
PLASMA SINTERING**

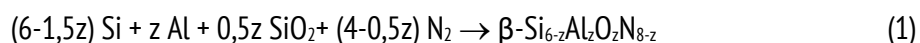
Смирнов К.Л., Григорьев Е.Г.

Smirnov K.L., Grigoryev E.G.

Россия, ИСМАН, *kosm@ism.ac.ru*

К гетеромодульным модульным керамическим композитам (ГМКК) относят материалы, состоящие из твердой керамической матрицы с высоким значением модуля упругости (300-800 ГПа) с включениями частиц sp<sup>2</sup>-гибридизированных структур углерода и нитрида бора, обладающих существенно более низкими значениями модуля упругости (15-20 ГПа). Высокая стойкость ГМКК к различным воздействиям обусловлена их способностью поглощать и рассеивать упругую энергию, выделяемую при распространении трещин [1]. Другим важным достоинством подобных материалов является их хорошая обрабатываемость традиционными инструментами. Сиалоновая керамика характеризуется высокой твердостью и прочностью, стойкостью к износу и коррозии, что обуславливает ее широкое применение в различных областях техники, начиная от огнеупорных изделий и до подшипников и высокопрочного инструмента для металлообработки [2]. Гексагональный h-BN обладает высокими электроизоляционными характеристиками и теплопроводностью, низким коэффициентом трения, химически инертен и практически не смачивается расплавами металлов и неметаллов [3]. ГМКК в системе SiALON-BN является перспективным многофункциональным высокотемпературным материалом способным сочетать перечисленные свойства в нужной пропорции. В представленной работе исследованы закономерности двух перспективных методов получения данных композитов: прямого синтеза композиционной керамики, основанного на фильтрационном горении (ФГ) при высоких газовых давлениях (до 150 МПа), и искрового плазменного спекания (ИПС) порошков β-SiALON и h-BN, также полученных при использовании ФГ. Процесс ФГ

при синтезе плотной керамики и порошков был основан на взаимодействии смесей порошков Si, Al и B с азотом в соответствии со следующим схематическим химическим реакцией:



Для обеспечения максимальной степени конверсии горючих компонент в состав реакционных смесей вводился еще разбавитель, в качестве которого применяли  $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_2\text{N}_{8-z}$ , соответствующий по элементному составу целевому продукту, и BN. Реакционные смеси готовили в течение 1-2 часов при сухом смешении в шаровых мельницах, оснащенных размольной фурнитурой из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . При прямом синтезе ГМКК использовались заготовки из реакционных смесей с относительной плотностью 0,62-0,64. ФГ проводили при давлениях азота до 150 МПа в 4-х литровом реакторе, оснащенном компрессорной установкой. При синтезе порошков исходные реакционные смеси помещались в 2 литровый реактор в состоянии насыпной плотности. Давление азота при синтезе составляло 8-10 МПа. Смеси для спекания из синтезированных порошков приготавливались в течение 5 мин на планетарной мельнице АГО-2 при соотношении массы мелющих тел к массе смеси 10:1 и скорости вращения 800 об/мин. ИПС проводилось на установке «Labox-625» при следующих параметрах: скорость нагрева – 50 °С/мин, максимальная температура – 1550-1800 °С, выдержка при максимальной температуре – 5 мин. При этом спекаемые образцы нагревались от комнатной температуры до 600 °С без нагрузки, а затем при давлении 50 МПа. Характеристики порошков для спекания измерялись лазерным анализатором размера частиц «Fritsch Analysette 22» и анализатором удельной поверхности «Sorbi-M». Фазовый состав полученных композитов исследовали на рентгеновском дифрактометре «Дрон-3.0», а микроструктуру – на сканирующем электронном микроскопе «JEOL 6610L». Плотность определялась методом гидростатического взвешивания. Изучение прочностных характеристик (пределы прочности при изгибе и сжатии) проводили с помощью испытательной машины «Instron-5966» по методике изгиба тонкого диска на кольцевой опоре [4]. Оценку стойкости ГМКК к термоудару производили по измерению критического перепада температур  $\Delta T$ , который нагретые образцы исследуемого материала могли выдержать без изменения своих прочностных характеристик при закалке в проточной воде. Соответствующие диаграммы сопротивляемости термическим повреждениям (СТП-диаграммы) строили по зависимости остаточной прочности при изгибе от величины перепада температур. Исследование триботехнических характеристик ГМКК (коэффициенты трения и износа) проводили при нормальной температуре в условиях сухого контакта.

Из-за высокой плотности заготовок, используемых при прямом синтезе, реализовать процесс ФГ в исследуемых реакционных системах можно при давлениях азота не ниже 30 МПа. При давлении около 100 МПа ФГ переходит в послонный стационарный режим наиболее благоприятный для синтеза материалов с однородной структурой. При синтезе керамики на основе высокозамещенных  $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_2\text{N}_{8-z}$  ( $z > 1$ ) на ее структуру сильное влияние оказывает присутствие расплавов оксидов и металлов, приводящее к неконтролируемой усадке и образованию трещин. Введение в состав от 5 до 15 масс. % позволяет получать образцы с однородной структурой при одновременном уменьшении их внешних габаритов. Параметры реакционных систем, влияющие на объемную усадку, исследовались на материалах с 10 масс. % h-BN. Установлено, что интенсивность объемной усадки возрастает практически пропорционально содержанию горючих компонент (Al, Si, B). К увеличению объемной усадки при ФГ также приводит увеличение степени замещения  $z$  в элементной формуле  $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_2\text{N}_{8-z}$ . Выявлена зависимость интенсивности объемной усадки от диаметра исходного образца. Оказалось, что существуют как минимальный, так и максимальный диаметры, при которых ее величина начинает уменьшаться, и оба эти эффекта можно связывать с влиянием теплопотерь. Для синтезированных ГМКК  $\beta\text{-Si}_{4,3}\text{Al}_{1,7}\text{O}_{1,7}\text{N}_{6,3}\text{-BN}$  исследовались свойства и функциональные характеристики. Установлено, что зависимость их прочности при изгибе от пористости хорошо описывается известной формулой:  $\sigma = \sigma_0 \exp(-bP)$ . Значение параметра  $\sigma_0$  составляет 240 МПа. Значение параметра  $b$  равно 4, что полностью согласуется с его значением в аналогичной зависимости у реакционносвязанного  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Анализ СТП-диаграмм показал, что у ГМКК с содержанием h-BN менее 15 масс. %

величина критического перепада температур  $\Delta T$  попадает в интервал  $500 \div 550$  °С, а уровень остаточной прочности на изгиб при более высоком перепаде температур составляет  $40 \div 50$  МПа. У ГМКК с высоким содержанием h-BN однозначно определить величину  $\Delta T$  было затруднительно. Тем не менее, уровень остаточной прочности у этих материалов даже при температурном перепаде  $800$  °С примерно в 1,5 раза выше, чем уровень остаточной прочности у ГМКК с меньшим содержанием h-BN (рис. 1). Значение коэффициента трения у ГМКК  $\beta$ - $\text{Si}_{4,3}\text{Al}_{1,7}\text{O}_{1,7}\text{N}_{6,3}$ -BN находится в пределах  $0,3 \div 0,7$ . Наименьшие абсолютные значения коэффициента трения характерны для ГМКК с высоким содержанием h-BN ( $\geq 20$  масс. %). Однако высокий уровень содержания h-BN оказывает негативное влияние на их износостойкость. Оптимальное сочетание триботехнических характеристик обнаружили ГМКК с 10 масс. % h-BN. Значение их коэффициента трения составляет  $0,4 \div 0,5$ , а коэффициента износа –  $7,4 \div 9,8 \times 10^{-5}$   $\text{mm}^3/\text{m}\cdot\text{N}$  и хорошо соответствует значениям коэффициента износа у более высокоплотных керамических материалов на основе спеченного  $\beta$ -SiAlON ( $6,9 \div 15 \times 10^{-5}$   $\text{mm}^3/\text{m}\cdot\text{N}$ ) и на основе горячепрессованного композита  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с 10 масс. % h-BN ( $7,8 \times 10^{-5}$   $\text{mm}^3/\text{m}\cdot\text{N}$ ) [5]. Синтезированные ГМКК хорошо обрабатывались твердосплавным режущим инструментом на основе WC. Некоторые из полученных таким образом изделий (сопла для разливки металла и футеровочные плиты) показаны на рис. 2.

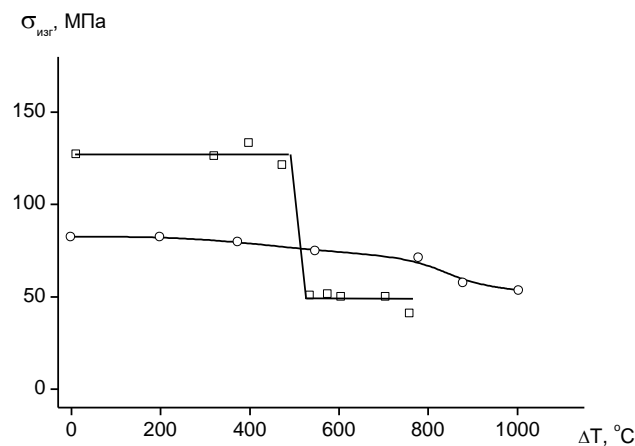


Рис. 1 СТП-диаграмма ГМКК в  $\beta$ - $\text{Si}_{4,3}\text{Al}_{1,7}\text{O}_{1,7}\text{N}_{6,3}$ -BN:  $\square$  – 10 масс. % BN,  $\rho_{\text{отн}} = 0,83$ - $0,85$ ;  $\circ$  – 23 масс. % BN,  $\rho_{\text{отн}} = 0,72$ - $0,74$

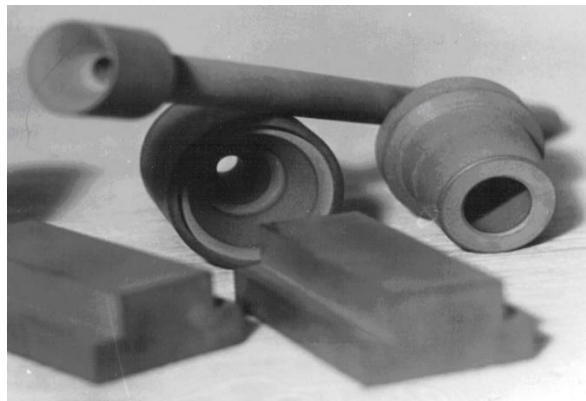


Рис. 2 Изделия из ГМКК в  $\beta$ - $\text{Si}_{4,3}\text{Al}_{1,7}\text{O}_{1,7}\text{N}_{6,3}$ -BN: сопла для разливки металла и футеровочные плиты

Синтезированные порошки  $\beta$ - $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  и h-BN не содержали примесных фаз и имели удельную поверхность  $1,3$   $\text{m}^2/\text{гр}$  и  $9,8$   $\text{m}^2/\text{гр}$ , соответственно. После приготовления в высокоскоростной мельнице смесей для спекания их удельная поверхность возрастала примерно в  $4 \div 6$  раз. При ИПС керамики из чистого порошка  $\beta$ - $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  значение относительной плотности плавно увеличивалось от 75 до 87 % с увеличением максимальной температуры спекания от  $1550$  до  $1800$  °С. При этом отчетливое увеличение скорости линейной усадки (отношение изменения высоты образца к начальной высоте, с учетом расширения графитовых пуансонов) наблюдалось около  $1400$  °С, что может быть связано с образованием жидкой эвтектики с участием  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , присутствующих на поверхности синтезированного порошка. Отметим, что при максимальной температуре

спекания 1750 °С и выше в фазовом составе спеченной керамики присутствует некоторое количество AlN, что является свидетельством разложения (диссоциации) сиалоновой фазы. Это же подтверждало повышение газового давления в камере спекания, наблюдаемое начиная с температуры 1600 °С и обусловленное выбросом газообразных продуктов этой диссоциации (SiO и N<sub>2</sub>) [6]. Введение h-BN способно обеспечивать получение высокоплотных материалов ( $\rho_{\text{отн}} \geq 0,95$ ) уже при максимальной температуре спекания 1550 °С. При этом мелкие чешуйчатые частицы h-BN играют роль твердой смазки и улучшают прессуемость спекаемых порошковых смесей. Сразу после наложения давления в 50 МПа при 600 °С начальная относительная плотность компакта из смесей с 30 масс. % h-BN превышает 0,80, в то время как компакта из чистого  $\beta\text{-Si}_5\text{AlON}_7$  она находится вблизи 0,60. Одновременно, с повышением содержания h-BN уменьшается вклад в уплотнение процессов, связанных образованием жидкой эвтектики с участием оксидных соединений. При содержании 30 масс. % h-BN на зависимостях уплотнения от температуры практически не отмечается увеличения интенсивности спекания при достижении 1400 С. В данном случае частицы h-BN, несмачиваемого оксидными расплавами, практически полностью изолируют крупные частицы  $\beta\text{-Si}_5\text{AlON}_7$  друг от друга (рис. 3в). Естественно, что в подобных системах вклад в консолидацию процессов с участием жидкой фазы может быть сильно нивелирован. У образцов с 10 и 20 масс. % h-BN процессы, связанные с образованием жидкой эвтектики с участием SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, проявлялись еще достаточно отчетливо. Уровень прочности при изгибе спеченных ГМКК находился в 200÷250 МПа. Отметим, что влияния на прочностные характеристики ГМКК содержания h-BN при его варьировании в составе от 0 до 30 масс. % практически не обнаруживалось.

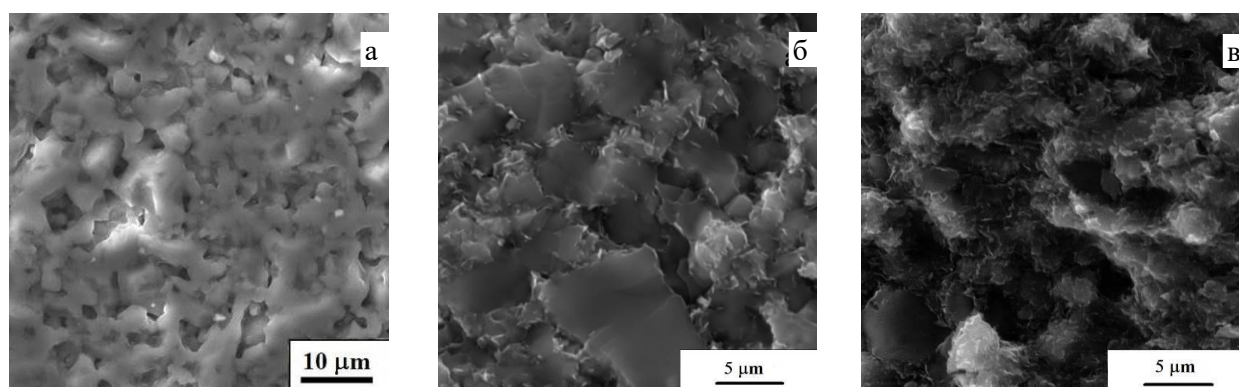


Рис. 3 Поверхность излома ГМКК  $\beta\text{-Si}_{4,3}\text{Al}_{1,7}\text{O}_{1,7}\text{N}_{6,3}\text{-BN}$ , спеченной при  $T_{\text{max}} = 1750^\circ\text{C}$ : а - 0 масс. % BN, б - 10 масс. % BN, в - 30 масс. % BN

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Hasselman D., Becher P.F., and Mazdiyasn K.S., Analysis of the resistance of high-*E* and low-*E* brittle composites to failure by thermal shock // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 1980, vol. 11, № 3, P. 82-92.
2. Ekström T., and Nygren M., SiAlON ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, vol. 75, № 2, P. 259-276.
3. Haubner R., Wilhelm M., Weissenbacher R., and Lux B., Boron nitrides: Properties, synthesis and applications // *Structure and Bonding*, 2002, vol. 102, № 1, P. 1-45.
4. Goltsev V.U., Grigoryev E.G., Zholnin A.G., Nefedova E.V., Smirnov K.L. Strength Analysis of Small-sized Thin Ceramic Discs Obtained by Spark Plasma Sintering // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, vol. 218, № 1, 012010
5. Mukerji J., Prakash B., Wear of Nitrogen Ceramics and Composites in Contact with Bearing Steel Under Oscillating Sliding Condition // *Ceramics International*, 1998, vol. 24, № 19, P. 19-24.
6. Mitomo, M., Yajima Y., and Kuramoto N. Thermal decomposition of Si-Al-O-N ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*, 1979, vol. 62, № 2, P. 316-317.

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОЧАСТИЦАХ БОРАТА ЖЕЛЕЗА  $\text{FeBO}_3$   
 DIMENSIONAL EFFECTS IN FERRIC BORATE  $\text{FeBO}_3$  NANOPARTICLES

Снегирёв Н.И.<sup>1</sup>, Любутин И.С.<sup>1</sup>, Ягупов С.В.<sup>2</sup>, Чуев М.А.<sup>3</sup>, Жигалина О.М.<sup>1</sup>, Хмеленин Д.Н.<sup>1</sup>, Стругацкий М.Б.<sup>2</sup>,  
 Старчиков С.С.<sup>1</sup>

Snegirev N.I., D.Sc. Lyubutin I.S., Yagupov S.V., Chuev M.A., Zhigalina O.M., Khmelenin D.N., Strugatsky M.B.,  
 Starchikov S.S.

<sup>1</sup>Россия, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, niksnegir@yandex.ru

<sup>2</sup>Россия, ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского», yagupov@cfuv.ru

<sup>3</sup>Россия, ФГБУН Физико-технологический институт РАН, chuev@ftian.ru

Борат железа  $\text{FeBO}_3$  изоструктурен минералу кальцита  $\text{CaCO}_3$  и принадлежит к пространственной группе симметрии  $R\bar{3}c$  [1]. Несмотря на то, что этот кристалл был впервые синтезирован еще в 1963 году, интерес исследователей к этому материалу не угасает [1,6]. В последнее время открываются многообещающие перспективы применения кристаллов  $\text{FeBO}_3$  в новых высокотехнологичных отраслях. В частности, обогащенные по изотопу  $^{57}\text{Fe}$  монокристаллы бората железа применяются в синхротронных установках для выделения резонансного диапазона из «белого» синхротронного излучения при проведении спектроскопических исследований, основанных на ядерном резонансе [2].

Исследования размерных эффектов в магнитных материалах важны для их практического приложения в различных областях [3]. В ряде теоретических работ показано, что наноразмерные частицы  $\text{FeBO}_3$  могут быть использованы в качестве эффективных оптических преобразователей [4], а введение наночастиц бората железа в состав электролита литий-ионных аккумуляторов приводит к существенному улучшению их характеристик [5].

Целью настоящей работы было получить серию наноразмерных частиц  $\text{FeBO}_3$  и исследовать их магнитные и структурные свойства методами просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) и мёссбауэровской спектроскопии.

Монокристаллы  $\text{FeBO}_3$  высокого структурного качества были предварительно синтезированы методом из раствора в расплаве [6]. Наночастицы бората железа были получены путем механического помола монокристаллов в вибрационной шаровой мельнице. По результатам ПРЭМ (см. Рис. 1) установлено, что наиболее вероятный размер частиц находится в диапазоне 40-100 нм и зависит от времени помола кристаллов (1-25 часов). При этом отмечается существенный разброс по размеру частиц в пределах одного образца. Частицы не содержат побочных кристаллических фаз и химических примесей. Карты

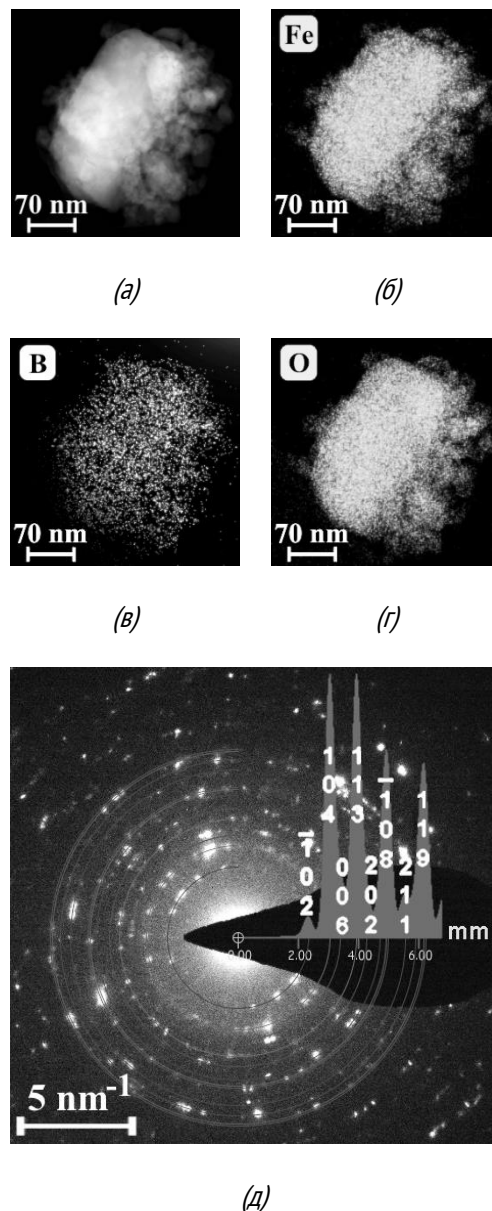
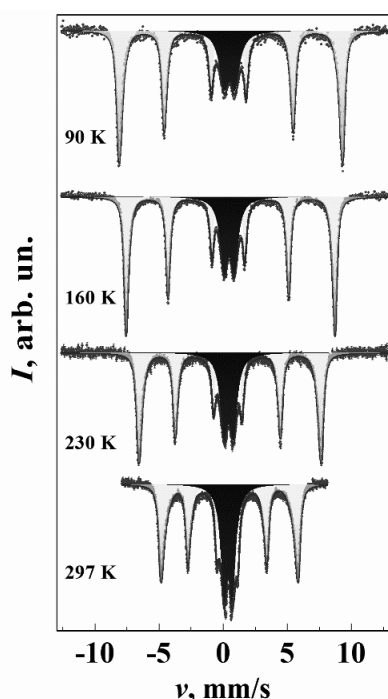


Рис. 1 ПРЭМ-изображение наночастиц  $\text{FeBO}_3$  (а), карты локального распределения железа (б), бора (в) и кислорода (г). Электронограмма образца полностью описывается отражениями от фазы  $\text{FeBO}_3$  (д).

локального распределения железа, бора и кислорода указывают, что образующие кристалл химические элементы равномерно распределены по образцу.



*Рис. 2 Мёссбауэровские спектры наночастиц  $\text{FeBO}_3$ , полученные при различных температурах. Наиболее вероятный размер частиц  $\sim 40$  нм. Светлая компонента спектра соответствует магнитному секстету, тёмная - парамагнитному дублету.*

Мёссбауэровские спектры частиц при температурах 90 и 297 К представляет собой суперпозицию хорошо разрешенного магнитного секстета и парамагнитного дублета (Рис. 2). Наличие парамагнитной компоненты не характерно для объемных кристаллов бората железа, так как точка Нееля этого кристалла довольно высока  $T_N = 348$  К (см., например, [7]). В то же время, это не может быть связано с присутствием в образце примесных фаз (см. выше). Установлено, что интенсивность парамагнитной компоненты возрастает с увеличением температуры. В частности, при  $T = 90$  К в парамагнитном состоянии находилось  $\sim 23$  масс. % образца, то при  $T = 297$  К уже около 38 масс. %.

Наблюдаемое температурное поведение мёссбауэровских спектров описывается в рамках многоуровневой релаксационной модели магнитной динамики для антиферромагнитных наночастиц [8], и детали этого анализа будут представлены в ближайшее время.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-29-12016-мк, в части подготовки экспериментальных образцов и мёссбауэровских исследований.

*ПРЭМ-измерения проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» с использованием оборудования ЦКП (проект RFMEFI62119X0035).*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Diehl R. et al. Growth and properties of Iron Borate,  $\text{FeBO}_3$  // Current topics in Material Science 1984. Т. 11. С. 241-386.
2. Potapkin V. et al. The  $^{57}\text{Fe}$  synchrotron Mössbauer source at the ESRF //Journal of synchrotron radiation. – 2012. – Т. 19. – №. 4. – С. 559-569
3. Pomogailo A. D., Kestel'man V. N. Metallopolymer nanocomposites. Springer Science & Business Media, 2006. Т. 81.
4. Shang S. et al. Band structure of  $\text{FeBO}_3$ : Implications for tailoring the band gap of nanoparticles //Applied Physics Letters. 2007. Т. 91. №. 25. С. 253115.
5. Rowsell J. L. C., Gaubicher J., Nazar L. F. A new class of materials for lithium-ion batteries: iron (III) borates //Journal of power sources. – 2001. – Т. 97. – С. 254-257.
6. Yagupov S. et al. Development of a Synthesis Technique and Characterization of High-Quality Iron Borate  $\text{FeBO}_3$  Single Crystals for Applications in Synchrotron Technologies of a New Generation // Crystal Growth & Design. 2018. Т. 18. №. 12. С. 7435-7440.
7. Eibschütz M. et al. Critical-Point Behavior of  $\text{FeBO}_3$  Single Crystals by Mössbauer Effect //Journal of Applied Physics. – 1970. – Т. 41. – №. 3. – С. 1276-1277.
8. Chuev M. A. On the thermodynamics of antiferromagnetic nanoparticles by example of Mössbauer spectroscopy // JETP letters. 2012. Т. 95. №. 6. С. 295-301.

## О ГИДРОСТАТИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ ON HYDROSTATIC EFFECT IN SUPERCRITICAL FLUIDS

Соболева Е.Б.

Soboleva E.B.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, [soboleva@ipmnet.ru](mailto:soboleva@ipmnet.ru)

Начиная с 80-х годов прошлого века стали интенсивно развиваться технологии, использующие сверхкритические флюиды (СКФ) – жидкоподобные вещества с температурой и давлением выше термодинамической критической точки. Такие вещества обладают рядом уникальных свойств, в частности, высокой растворяющей способностью, причем растворимость многих соединений меняется в зависимости от концентрации. Благодаря своим свойствам СКФ является эффективной средой для химического синтеза и получения материалов с заданными уникальными характеристиками. В качестве примера можно отметить создание аэрогелей (наноструктурированный высокопористый материал низкой плотности) в процессе сушки в сверхкритическом CO<sub>2</sub>, а также лекарственных форм адресного и пролонгированного действия с использованием СКФ технологий микронизации и инкапсуляции.

В настоящее время развиваются представления о влиянии сверхкритической среды на кинетику и механизм химических реакций. В наибольшей степени это относится к околкритическим условиям, при которых физические свойства СКФ сильно меняются. При подходе к критической точке теплоемкость при постоянном давлении  $c_p$ , коэффициенты теплового расширения  $\alpha_p$  и изотермической сжимаемости  $\chi_T$  неограниченно возрастают, коэффициент температуропроводности  $D$  стремится к нулю [1]. Знания о термодинамических свойствах, особенностях течения и теплообмена в СКФ необходимы для оптимизации СКФ технологий.

Исследование термогидродинамического поведения СКФ проводится в рамках механики сплошных сред. Математическая модель включает уравнения неразрывности, движения и энергии вязкого теплопроводного сжимаемого газа [2]. Зависимости для  $c_p$ ,  $\alpha_p$  и  $\chi_T$  следуют из уравнения состояния, в качестве которого используется одно из уравнений несовершенного газа, учитывающее особенности вблизи критической точки. Ранее был создан авторский численный код, основанный на конечно-разностном методе, с помощью которого проведено численное моделирование адиабатического нагрева (поршневого эффекта) и тепловой гравитационной конвекции в различных условиях в однокомпонентной среде и в среде, заполняющей пористый материал, при параметрах около и выше критической точки [3-9]. Поведение СКФ обсуждалось также в [10, 11].

Существенную роль вблизи критической точки играет гидростатический эффект: увеличение плотности и давления среды книзу в поле силы тяжести под действием ее собственного веса (стратификация плотности и давления), обуславливающее различные физические явления. Особенно существенна стратификация плотности в силу высокой сжимаемости флюида при околкритических параметрах. Действие силы тяжести на СКФ изучалось в различных трудах, например, в [12-14]. В настоящей работе исследуется стратификация плотности в зависимости от температурного «расстояния» до критической точки и ее влияние на термодинамические свойства среды.

Рассмотрим флюид, который описывается уравнением состояния Ван-дер-Ваальса [15]:

$$P = \frac{B\rho T}{1-1/3\rho} - 9/8\rho^2 \quad (1)$$

Здесь  $P$ ,  $\rho$ ,  $T$  – давление, плотность, температура;  $B = R/\mu$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\mu$  – молекулярный вес вещества. Если флюид находится в состоянии покоя, то для него справедливо уравнение гидростатического равновесия

$$\nabla P = \rho \vec{g} \quad (2)$$



в котором  $\vec{g}$  – вектор ускорения силы тяжести. Перейдем к безразмерным переменным, используя в качестве масштабов критические значения плотности  $\rho_c$  и температуры  $T_c$ , давление  $B\rho_c T_c$ , характерную высоту области  $H$  и ускорение свободного падения Земли  $g_E$ . Индексом «с» отмечены критические значения. Будем рассматривать относительные переменные: плотность  $m$ , температуру  $\varepsilon$ , давление  $\pi$ , – которые характеризуют «расстояние» до критической точки. По определению,

$$m = \frac{\rho - \rho_c}{\rho_c}, \quad \varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c}, \quad \pi = \frac{P - P_c}{B\rho_c T_c} \quad (3)$$

Уравнение (1) в безразмерных переменных принимает вид [16]:

$$\pi = \frac{3\varepsilon(1+m)}{2-m} + \frac{9}{8} \frac{m^3}{(2-m)} \quad (4)$$

а (2) преобразуется к форме ( $Fr$  – число Фруда,  $\vec{e}$  – единичный вектор):

$$\nabla\pi = \frac{1}{Fr} (1+m)\vec{e}, \quad Fr = \frac{BT_c}{g_E H} \quad (5)$$

Считаем среду изотермической ( $\varepsilon = const$ ), тогда  $\nabla\pi$  зависит только от  $\nabla m$ :

$$\nabla\pi = \left(\frac{\partial\pi}{\partial m}\right)_\varepsilon \nabla m \quad (6)$$

При подстановке (6) в (5) получается уравнение относительно  $m$ :

$$\left(\frac{\partial\pi}{\partial m}\right)_\varepsilon \frac{1}{1+m} dm = \frac{1}{Fr} \vec{e} d\vec{r} \quad (7)$$

Проинтегрируем (7). Введем функцию

$$\varphi(m, \varepsilon) = \int \left(\frac{\partial\pi}{\partial m}\right)_\varepsilon \frac{1}{1+m} dm \quad (8)$$

тогда решение (7) выглядит следующим образом:

$$\varphi(m, \varepsilon) = \varphi(m^*, \varepsilon) + \frac{1}{Fr} \vec{e}(\vec{r} - \vec{r}^*) \quad (9)$$

Здесь  $\vec{r}$  – радиус-вектор произвольной точки,  $m^*$  – значение плотности в некоторой точке  $\vec{r}^*$ . Уравнение (9) с функцией (8) описывает стратификацию плотности в поле силы тяжести в общем виде. Чтобы получить уравнение стратификации для жидкости Ван-дер-Ваальса, сначала найдем производную  $\left(\frac{\partial\pi}{\partial m}\right)_\varepsilon$  по уравнению состояния (4), которую подставим в (8). Далее интегрируем по частям и используем замену переменных  $w = \frac{1}{2-m}$ . Окончательно получаем

$$\varphi(m, \varepsilon) = 3(1 + \varepsilon) \frac{1}{2-m} + (1 + \varepsilon) \ln\left(\frac{1+m}{3(2-m)}\right) - 2.25m \quad (10)$$

Таким образом, найдено аналитическое выражение для стратификации плотности жидкости Ван-дер-Ваальса, из которого, однако, выразить явно  $m(\vec{r})$  не удастся. Чтобы построить зависимость  $m(\vec{r})$ , можно рассчитать значения  $m$  в конкретных точках  $\vec{r}$  численным методом. Другой путь – получить приближенную аналитическую зависимость  $m(\vec{r})$ .

Исследуем частный случай. Имеется прямоугольная декартова система координат  $(x, y)$ , ось ординат направлена вертикально вверх. В этой системе вектор силы тяжести выражается как  $\vec{e} = (0, -1)$ , а положение произвольной точки определяется только координатой  $y$ :  $\vec{r} = (0, y)$ ,  $y \in [0, 1]$ . Пусть критическое значение достигается в середине области:  $m^* = 0$  при  $\vec{r}^* = (0, 0.5)$ , – это случай, когда средняя по объему плотность равна критической. Указанные условия используем в (9), (10). Считаем, что отклонения плотности от критической величины малы:  $m \ll 1$ , поэтому степенные и логарифмическую функции в (10) можно разложить в ряд Тейлора по  $m$ . Удерживая только члены до  $m^3$  включительно, придем к кубическому уравнению

$$2.25\varepsilon m + 0.5625m^3(1 + \varepsilon) = \frac{1}{Fr}(0.5 - y) \quad (11)$$

которое является приближенным уравнением стратификации плотности. Вместо (11) можно также записать (при  $\varepsilon \ll 1$ ):

$$2.25m(\varepsilon + 0.25m^2) = \frac{1}{Fr}(0.5 - y) \quad (12)$$

Если среда находится не слишком близко к критической точке, то  $\varepsilon \gg m^2$ . Из (12) видно, что в этом случае распределение  $m(y)$  близко к линейному. Однако при уменьшении  $\varepsilon$  величина  $m$  меняется во все более широком диапазоне, пока не достигнет таких значений, что будет справедливым соотношение  $0.25m^2 \approx \varepsilon$ . Тогда начинает работать множитель  $(\varepsilon + 0.25m^2)$  в левой части (12) и распределение  $m(y)$  становится кубическим. По (12) можно оценить температурное расстояние  $\varepsilon_n$ , при котором  $0.25m^2 \approx \varepsilon_n$ . Находим

$$\varepsilon_n \approx 0.15 \left( \frac{1}{Fr} \right)^{2/3} \quad (13)$$

В качестве примера рассмотрим  $CO_2$ :  $T_c = 304.15$  К,  $\mu = 44$  г/моль. Пусть высота области  $H$  составляет 20 см. Тогда получается  $Fr = 2.92 \cdot 10^4$ ,  $\varepsilon_n \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$ . Величина  $\varepsilon_n$  соответствует размерному температурному расстоянию до критической точки  $\Delta T = T - T_c \approx 0.05$  К.

Кубическое уравнение (11) является неполным и имеет один действительный корень, который легко найти [17]. Из-за громоздкости записи окончательное выражение не приводится; оно используется для построения распределения  $m(y)$  на рисунке (слева). Видно, что при приближении к критической температуре стратификация  $m$  увеличивается, а при  $\varepsilon = 10^{-4}$  становится нелинейной, что соответствует ожиданиям.

Исходя из зависимости  $m(y)$ , можно получить распределения по высоте термодинамических величин  $c_p(y)$ ,  $\alpha_p(y)$  и  $\chi_T(y)$ . Покажем, как найти  $\alpha_p(y)$ , выражения для  $c_p(y)$  и  $\chi_T(y)$  получаются аналогично. По определению,

$$\alpha_p = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (14)$$

Приведем (14) к безразмерному виду ( $\frac{1}{T_c}$  – масштаб  $\alpha_p$ ), затем перейдем к относительным переменным. Получим следующее выражение (безразмерный коэффициент теплового расширения обозначен так же, как и размерный):

$$\alpha_p = -\frac{1}{1+m} \left( \frac{\partial m}{\partial \varepsilon} \right)_\pi \quad (15)$$

Производную  $\left( \frac{\partial m}{\partial \varepsilon} \right)_\pi$  находим по уравнению состояния (4), представляя ее предварительно как  $\left( \frac{\partial m}{\partial \varepsilon} \right)_\pi = -\left( \frac{\partial m}{\partial \pi} \right)_\varepsilon \left( \frac{\partial \pi}{\partial \varepsilon} \right)_m$ . Приходим к окончательному выражению:

$$\alpha_p(y) = \frac{2}{3\varepsilon + 2.25m(y)^2 - 0.75m(y)^3} \quad (16)$$

На рисунке (справа) показаны кривые  $\alpha_p(y)$  при различном приближении к критической температуре. Можно заметить, что на не слишком малом «температурном» расстоянии от критической точки, когда  $\varepsilon \gg \frac{2.25}{3}m^2 = 0.75m^2$ , величина  $\alpha_p$  не меняется с высотой, т.к. определяется практически только температурой  $\varepsilon$ . По мере уменьшения  $\varepsilon$ , когда становится справедливым соотношение  $\varepsilon \approx 0.75m^2$ , плотность тоже начинает вносить свой вклад в  $\alpha_p$ . Так, при  $\varepsilon = 10^{-4}$  распределение  $\alpha_p(y)$  становится существенно немонотонным с максимумом в середине области, где  $m = 0$ . У нижней ( $y = 0$ ) и верхней ( $y = 1$ ) границ значение  $\alpha_p$  уменьшается более чем в 6 раз из-за влияния члена  $m^2$ .

При исследовании околоскритических явлений в ряде работ используется приближение критической изохоры: средняя по объему плотность равна  $\rho_c$ , а меняется лишь температурное «расстояние»  $\varepsilon$ . В этом случае считается, что характеристики среды зависят лишь от параметра  $\varepsilon$ . Однако, как показано выше, приближение критической изохоры перестает выполняться в малой окрестности критической точки – под действием силы тяжести возникают столь значительные флуктуации плотности, что вклад  $m$  становится весомым. В таких условиях наблюдается существенное изменение термодинамических свойств с высотой даже при постоянной температуре.

*Работа выполнена по теме государственного задания, № госрегистрации АААА-А20-120011690131-7.*

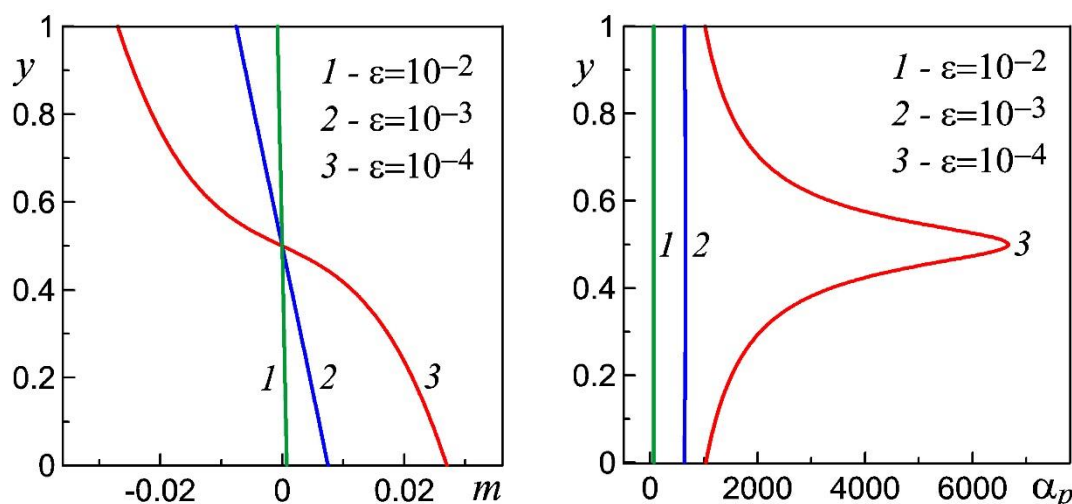


Рис. 1 Распределение плотности  $m$  (слева) и коэффициента теплового расширения  $\alpha_p$  (справа) по высоте в поле силы тяжести Земли при различном приближении к критической температуре; число Фруда  $Fr = 2.92 \cdot 10^4$ .

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Анисимов, М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах / М.А. Анисимов. – М.: Наука, 1987. – 270 с.
2. Ландау, Л.Д. Гидродинамика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1986. – 736 с.
3. Polezhaev, V.I., Gorbunov, A.A., Soboleva, E.B. Classical problems of convection near critical point. Ground-based and Microgravity Applications // Adv. Space Res., 2002. – V. 29. – № 4. – P. 581-588.
4. Soboleva, E.B. Adiabatic heating and convection caused by a fixed-heat-flux source in a near-critical fluid // Phys. Rev. E, 2003. – V. 68. – 042201.
5. Soboleva, E.B. Adiabatic heating and convection in a porous medium filled with a near-critical fluid // Annals of the New York Academy of Sciences, 2009. – V. 1161. – P. 117-134.
6. Soboleva, E.B., Nikitin, S.A. Benchmark data on laminar Rayleigh-Bénard convection in a stratified supercritical fluid: A case of two-dimensional flow in a square cell // International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014. – V 69. – P. 6-16.
7. Soboleva, E.B. Thermohydrodynamics of supercritical fluids in the presence of temperature heterogeneities // Russian Journal Physical Chemistry B, 2014. – V. 8. – № 8. – P. 1009-1018.
8. Soboleva, E.B. Adiabatic heating (cooling) of a supercritical fluid with variation in its physical properties // Fluid Dynamics, 2017. – V. 52. – № 1. – P. 25-36.
9. Gorbunov, A., Emelyanov, V., Lednev, A., Soboleva, E. Dynamic and thermal effects in supercritical fluids under various gravity conditions // Microgravity Sciences and Technology, 2018. – V. 30. – № 1-2. – P. 53-62.
10. Соболева, Е.Б. Об использовании особых физических свойств сверхкритической жидкости в технологических процессах // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным

- участием «Новые материалы и перспективные технологии», Москва, 27-30 ноября 2018 г. / Сборник материалов. Т. I. – М.: ООО «Буки Веди», 2018. – С. 491-494.
11. Соболева, Е.Б. О физических свойствах, гидродинамической модели и численном моделировании течений сверхкритических флюидов // Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», Москва, 30 октября - 1 ноября 2019 г. / Сборник материалов. Т. II – М.: ООО «Буки Веди», 2019 г. – С. 303-307.
  12. Малышенко, С.П., Мика, В.И. К теории гидростатического эффекта вблизи критических точек жидкостей // Теплофиз. высоких температур, 1974. – Т. 12. – № 4. – С. 735-742.
  13. Moldover, M.R., Sengers, J.V., Gammon R.W., Hocken R.J. Gravity effects in fluids near the gas-liquid critical point // Rev. Mod. Phys., 1979. – V. 51. – № 1. – P. 79-99.
  14. Леоненко, Ю.Г. Влияние гравитационного поля на процессы в веществе при околокритических параметрах состояния // Журнал exper. и теор. физики, 1995. – Т. 107. – № 3. – С. 765-773.
  15. Уэйлес, С. Фазовые равновесия в химической технологии / С. Уэйлес. – М.: Мир, 1989. – 304 с.
  16. Gorbunov, A., Soboleva, E. Three equations of state of near-critical fluids and numerical simulation of the piston effect // Microgravity Science and Technology, 2020. – V. 32. – P. 47-57.
  17. Корн, Г., Корн, Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров / Г. Корн. – М.: Наука, 1984. – 832 с.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА $Al_{12}Mg_{17}$ THE STUDY OF THE MECHANICALLY-ACTIVATED INTERMETALLIC $Al_{12}Mg_{17}$ POWDER

Соколов С.Д.<sup>1</sup>, Жуков И.А.<sup>1</sup>

Sokolov S.D., Zhukov I.A.

<sup>1</sup> Россия, Национальный исследовательский Томский государственный университет, sokolovsd95@gmail.ru

Первые применения металлических порошков предназначались для изготовления изделий из платины. В начале 19 века профессор Санкт-Петербургского горного института П.Г. Соболевский предложил применять платиновый порошок для изготовления монет и тиглей. Дальнейшее развитие и применение металлических порошков для различных отраслей промышленности началось значительно позже.

Внимание к высокоэнергетическим металлическим порошкам как к горючему компоненту для горящих систем выросло, когда в 20 веке российские ученые Ю. В. Кондратюк и Ф. А. Цандер предложили использовать высокоэнергетические металлы (Mg, Al, Zr, Ti, В, Ве и др.) как высокоэнергетические добавки для ракетного топлива [1]. Возможность использования порошка Al как добавка в ракетное топливо и в качестве реагента для СВС активно обсуждалось в СССР в 1960–1970 г. Было опубликовано несколько книг включая известные работы [2, 3], где законы горения микронных порошков в высокоэнергетических окислительных средах обсуждались в деталях.

Введение порошков металлов и их сплавов улучшают показатели высокоэнергетических составов взрывчатых веществ, ракетных топлив, пиротехники и др. Мелкодисперсные порошки металлов, входящие в составы высокоэнергетических систем, преимущественно используются в качестве компонентов для регулирования скорости горения и теплоты сгорания. Скорость горения таких систем зависит от дисперсности введенных порошков.

Уменьшение задержек воспламенения, более высокая скорость горения и адаптированная плотность сплавов, включая алюминий-магний, алюминий-титан и алюминий-литий делают их привлекательными высокоэнергетическими добавками. В частности, Al-Mg сплавы широко изучаются для применения в

энергетических материалах. Алюминий обеспечивает свои высокие энтальпии и температуры сгорания, в то время как магний ускоряет воспламенение. Алюминиево–магниевого сплавы воспламеняются при более низких температурах, чем чистый алюминий. Это связано с тем, что магний имеет пористую оксидную пленку, которая не препятствует проникновению кислорода. Одна из причин высоких пиротехнических свойств магния (легкость зажигания, высокая скорость горения магниевых сплавов) невысокий коэффициент Пиллинга–Бедворса: он характеризует защитные свойства поверхностных пленок (Таблица 1). При  $\alpha < 1$  оксидная пленка не обеспечивает достаточной защиты металла от окисления. Составы с магниевым порошком воспламеняются при более низкой температуре, чем с алюминиевым порошком или пудрой и могут использоваться для зажигания составов с высокой температурой воспламенения [4].

Таблица 1. Коэффициент Пиллинга–Бедворса  $\alpha$  для некоторых металлов

Элемент	Al	Mg	Ti	Si	Zr	Ca	Li
$\alpha$	1.45	0.81	1.73	2.04	1.45	0.64	0.58

Для получения Al–Mg сплава 99 % чистоты исходными компонентами были выбраны слитки алюминия технической чистоты (99 масс. % Al) и магния технической чистоты (99.95 масс. % Mg) в одинаковом массовом соотношении Al:Mg – 1:1. Сплав изготавливался металлургическим процессом (методом литья) в шамотно-графитовый тигель. Плавка компонентов проводилась в среде инертного газа (аргон). Слиток технически чистого алюминия помещался в тигель и устанавливался в печь. При достижении температуры 730 °С, его вынимали из печи и в расплав небольшими частями заружали слитки магния. Для равномерного распределения компонентов в расплаве использовалось оригинальное вихревое устройство со скоростью вращения 1500 об./мин. [5]. Механическое перемешивание проводилось до полного растворения слитка магния в расплаве алюминия. После механического перемешивания полученный расплав разливали в стальной кокиль при температуре 670 °С для дальнейшего охлаждения. В результате, были получены слитки Al–Mg сплава.

После получения Al–Mg сплава осуществлялось крупнодисперсное дробление с использованием щековой дробилки. Принцип работы основан на разрушении материала за счет сжатия рабочих стенок. Следующим этапом измельчения была механическая активация в планетарной мельнице, основным элементом которой является емкость для измельчения исследуемого материала. На крышке емкости установлено два крана. Один используется для предварительного вакуумирования рабочего пространства, а второй для закачки аргона. В качестве мелющих тел использовались стальные шары с диаметром 8.7 мм. Коэффициент соотношения массы шаров к массе порошка составлял 2:1. Частота вращения барабанов устанавливалась 12 об./с. Механическая активация проводилась в среде аргона с предварительным вакуумированием.

Рентгенофлуоресцентный анализ интерметаллического порошка проводили на спектрометре XRF-1800. Для исследования поверхности порошков с высоким разрешением использовали растровый электронный микроскоп (РЭМ) «Quanta 200 3D (FEI Company)». Фазовый состав интерметаллических порошков  $Al_{12}Mg_{17}$  проводился на дифрактометре XRD-6000. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Результат рентгенофлуоресцентного анализа интерметаллических порошков  $Al_{12}Mg_{17}$  представлен в таблице 2. Очевидно, что интерметаллический порошок  $Al_{12}Mg_{17}$ , полученный методом литья, имеет практически одинаковое содержание исходных компонентов с минимальным содержанием кислорода.

Таблица 2. Рентгенофлуоресцентный анализ интерметаллических порошков  $Al_{12}Mg_{17}$

Элемент	Al	Mg	Si	Fe	Ti	O
Результат, %	50.4	48.68	0.18	0.09	0.64	0.01

На рисунке 1 показаны SEM-изображения порошков сплава Al-Mg после 6 часов механоактивации в планетарной мельнице. Порошок имеет обособленные частицы неправильной формы, что характерно для материалов после механической обработки.

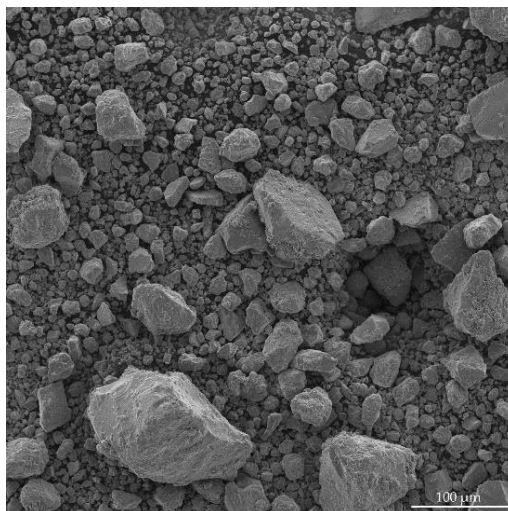


Рис. 1 SEM-изображение поверхности порошков после 6 часов механической активации

На рисунке 2 представлены результаты рентгенофазового анализа порошков сплава Al-Mg. Обнаружено, что рефлексы на дифрактограмме полученного порошка соответствуют интерметаллической фазе  $Al_{12}Mg_{17}$ . Согласно диаграмме состояния системы Al-Mg фаза  $Al_{12}Mg_{17}$  образуется при одинаковых процентных содержаниях (Al 50 % / Mg 50 %) каждого компонента в составе сплава, что подтверждается данными элементного состава.

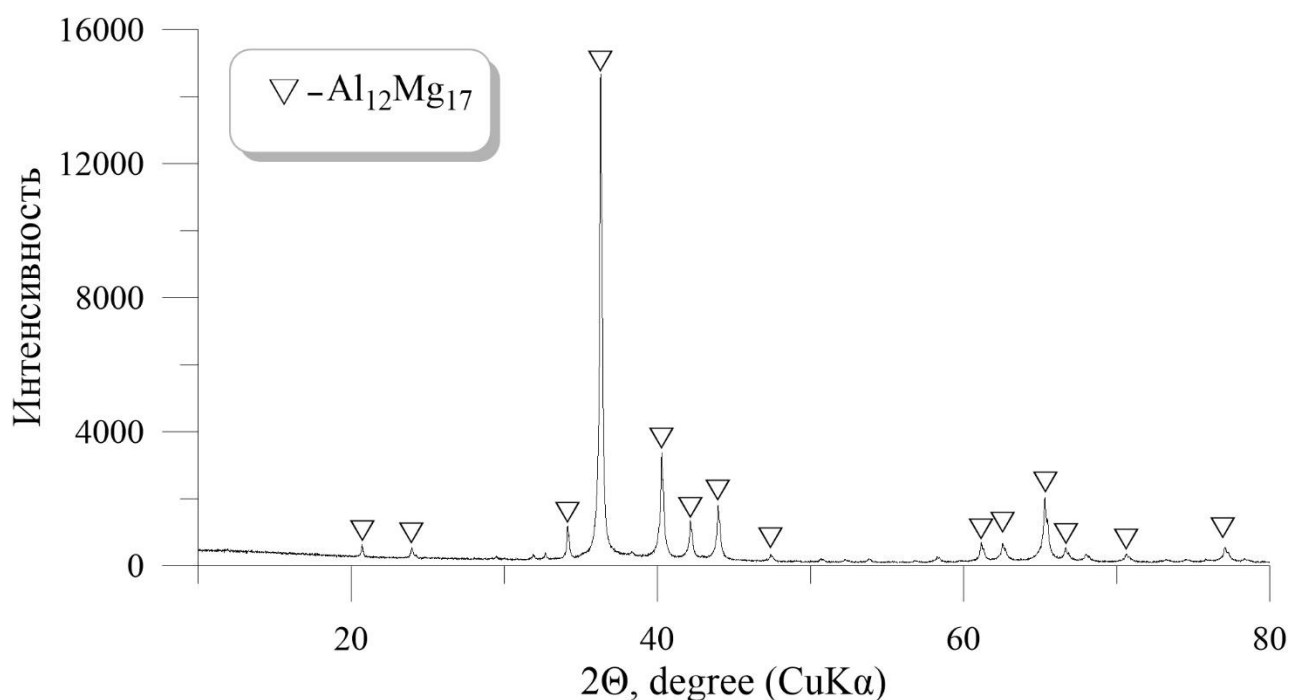


Рис. 2 Рентгенограмма порошка Al-Mg

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 0721-2020-0028

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Цандер Ф. А. Перелеты на другие планеты: (Теория межпланетных путешествий) //Пионеры ракетной техники: Кибальчич. Циолковский. Цандер. Кондратюк. Избранные труды, М.: Наука. – 1964. – С. 277-359.
2. Pokhil P. F. et al. Combustion of powdered metals in active media //Transl. into ENGLISH of the book"" Gorennye Poroshkoobraznykh Metallov v Aktivnykh Sredakh"" USSR, 1972 pp. 1-295.
3. Шидловский А. А. Основы пиротехники //М.: Машиностроение. – 1973. – Т. 320.
4. Gopienko V.G., Petrovich S. Yu., Cherepanov V. P., Metallic powders of aluminum, magnesium, titanium and silicon. Consumer properties and applications, Kor. RAS prof. AI Rudskogo. SPb .: Publishing house Polytechnic university, 2012.
5. Vorozhtsov S., Minkov L., Dammer V., Khrustalyov A., Zhukov I., Promakhov V., Khmeleva M., Ex situ introduction and distribution of nonmetallic particles in aluminum melt: modeling and experiment, JOM, 69 (12) 2017, pp. 2653-2657.

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ  
ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД  
INFLUENCE OF THE CALCIUM SILICATES SYNTHESIS CONDITIONS ON THE KINETICS OF THE MICROBIOLOGICAL  
PURIFICATION PROCESS OF WATER MEDIA**

Сомова С.Н.<sup>1</sup>, Ярусова С.Б.<sup>1</sup>, Гордиенко П.С.<sup>1</sup>, Харченко У.В.<sup>1</sup>, Беленева И.А.<sup>2</sup>

Somova S.N., Yarusova S.B., Gordienko P.S., Kharchenko U.V., Beleneva I.A.

<sup>1</sup> Россия, Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук

<sup>2</sup> Россия, Национальный научный центр морской биологии им. А.В. Жирмунского Дальневосточного отделения  
Российской академии наук, yarusova\_10@mail.ru

Природные и синтетические силикаты различного состава и структуры, а также материалы на их основе активно исследуются с позиции их применения в процессах извлечения различных поллютантов из объектов окружающей среды (тяжелых металлов, долгоживущих радионуклидов, пестицидов, красителей, фенолов, неорганических анионов). Проводятся исследования, посвященные изучению влияния данных соединений на поглощение патогенных и условно-патогенных микроорганизмов, что позволяет использовать их, например, в качестве энтеросорбентов с сорбционно-детоксикационными свойствами, а также для очистки воды [1–3].

Так, в работе [4] на примере культуры *E. coli* оценивали эффективность использования синтетического сорбента на основе разных фракций газобетона для очистки водных сред от микробиологических загрязнений. Показано, что фракция сорбента на основе газобетона менее 0,1 мм полностью очищает модельный раствор от кишечной палочки.

В работе [5] предлагается создание типовой серии малогабаритных автоматизированных установок обезжелезивания и обеззараживания воды, где на второй стадии водоподготовки для доочистки и обеззараживания предлагается использовать модифицированные ионами серебра цеолиты. Исследования на микроорганизмах (*E. coli*) показали, что вода с различной степенью бактериального загрязнения, прошедшая фильтрацию через колонки, заполненные вышеуказанным цеолитом, отвечает установленным требованиям. Цеолит, модифицированный ионами серебра, может быть включен в систему очистки воды для хозяйственно-питьевых целей, как элемент доочистки и обеззараживания воды.

В отечественной и зарубежной литературе приводятся исследования по изучению сорбционных характеристик силикатов  $n\text{CaO}\cdot m\text{SiO}_2$  и гидросиликатов  $n\text{CaO}\cdot m\text{SiO}_2\cdot p\text{H}_2\text{O}$  кальция. Приводятся данные преимущественно по сорбции тяжелых металлов [6–8]. Литературные данные по сорбции микроорганизмов синтетическими силикатами кальция практически отсутствуют, хотя логично предположить, что эти соединения должны обладать высокой сорбционной способностью по отношению к микробным популяциям. Появляются работы по антибактериальным свойствам волластонита  $\text{CaSiO}_3$ , модифицированного серебром, медью [9, 10]. Результаты, ранее полученные авторами данной работы по исследованию сорбционных свойств аморфных и кристаллических силикатов кальция относительно тестовых культур микроорганизмов *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis*, а также ассоциации пресноводных бактерий, показали целесообразность проведения дальнейших исследований [11].

Среди многообразия известных способов получения силикатов кальция гидротермальный и гидрохимический синтез относится к наиболее перспективной группе методов [12]. Выбранные условия синтеза определяют состав, структуру, морфологию частиц силикатов кальция, а также свойства получаемых соединений.

Целью данной работы является изучение кинетики процесса сорбции микроорганизмов *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis* силикатами кальция, полученными при обычных условиях ( $t=20\text{ }^\circ\text{C}$ , далее – образец 1) и в условиях автоклавного синтеза ( $t=220\text{ }^\circ\text{C}$ , далее – образец 2).

Синтез исследуемых образцов проводили по методикам, описанным в работе [13]. Образец 1 с удельной поверхностью  $105.9\text{ м}^2/\text{г}$  характеризуется наличием аморфной фазы и кальцита  $\text{CaCO}_3$ . В составе образца 2 с удельной поверхностью  $146.4\text{ м}^2/\text{г}$  присутствует аморфная фаза и фазы волластонита  $\text{CaSiO}_3$  моноклинной модификации, гидросиликата кальция  $\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5}\cdot x\text{H}_2\text{O}/1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$  и тоберморита  $9\text{ \AA Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Для исследования сорбционных характеристик работе использовались тестовые культуры микроорганизмов, хранящиеся в музее культур ННЦМБ им. А.В. Жирмунского ДВО РАН: *Escherichia coli* ATCC 15034, *Bacillus subtilis* ВКМ В501. Связывание микроорганизмов с сорбентом регистрировали турбидиметрическим методом по изменению концентрации клеток в водной среде с использованием спектрофотометра.

В таблице представлены данные по кинетике сорбции микроорганизмов исследуемыми образцами.

Таблица 1. Кинетика сорбции микроорганизмов синтетическими силикатами кальция

Культура микроорганизмов	Время, мин	Эффективность сорбции, %	
		Образец 1	Образец 2
<i>Escherichia coli</i>	30	76.1	79.4
	60	76.3	81.8
	90	81.2	89.6
	120	80.3	89.3
<i>Bacillus subtilis</i>	30	45.5	43.3
	60	51.9	50.7
	90	63.2	55.2
	120	72.7	66.7

Как видно из представленной таблицы, для образца 1 и образца 2 при сорбции исследуемых бактерий наблюдаются общие закономерности. Сорбционная емкость увеличивается с увеличением времени контакта микроорганизмов с исследуемыми образцами. При этом наибольшая сорбционная емкость наблюдается по отношению к бактериям *Escherichia coli* для исследуемых образцов, и уже через 30 мин эффективность сорбции составляет 76.1 и 79.4 % для образцов 1 и 2, соответственно. Наибольшую сорбционную емкость по отношению к *Escherichia coli* проявляет образец 2, представляющий собой материал, состоящий из нескольких кристаллических фаз силикатов кальция. Данный факт можно объяснить большей величиной удельной



поверхности исследуемого образца и большей степенью прохождения реакции формирования силикатов кальция при автоклавном синтезе. Кроме того, в составе образца 1, помимо аморфной фазы, присутствует кристаллическая фаза кальцита  $\text{CaCO}_3$ , образование которого связано с карбонизацией гидроксида кальция, который, в свою очередь, образуется при взаимодействии аморфного силиката кальция с водой и растворенным в ней углекислым газом:  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что количество  $\text{CaCO}_3$ , достигает 30%, т.е. образец представляет собой композицию, в состав которой входят силикат, карбонат кальция и аморфный кремнезем. Устойчивость такой композиции к внешним факторам (влажность, температура,  $\text{CO}_2$  воздуха) будет определять ее эксплуатационные характеристики и области применения [14].

Эффективность сорбции *Bacillus subtilis* для образцов 1 и 2 ниже по сравнению с *Escherichia coli*, и через 30 мин эффективность сорбции составляет 45.5 и 43.3 %, соответственно.

Полученные результаты представляют определенную перспективу для дальнейших исследований взаимосвязи условий синтеза, состава, структуры исследуемых силикатных сорбентов с их свойствами, что важно при выработке практических рекомендаций для их дальнейшего применения в процессах микробиологической очистки водных сред.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Hrenovic, J., Rozic, M., Sekovanic, L., Anic-Vucinic, A. Interaction of surfactant-modified zeolites and phosphate accumulating bacteria // Journal of Hazardous Materials. - 2008. - Vol.156. - P. 576. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.060
2. Сазановец, М.А., Игнатенко, А.В. Анализ влияния микроорганизмов на адсорбцию тяжелых металлов алюмосиликатными сорбентами // Труды БГТУ. - 2013. - N 4. Химия, технология органических веществ и биотехнология. - С. 205.
3. Быу Куанг Ку, Нгуен Хоай Тьяу, Везенцев, А.И., Буханов, В.Д., Соколовский, П.В., Михайлюкова, М.О. Антибактериальные свойства модифицированного бентонита месторождения «Там Бо» // Research Results in Pharmacology. - 2016. - Т.2. - Вып. N 3. - Режим доступа: <http://research-result.ru/journal/article/838/>
4. Кан, Т.Л., Мартемьянова, И.В., Плотников, Е.В., Воронова, О.А. Изучение сорбционных свойств газобетона для очистки воды от бактерий *E.Coli* // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых им. профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета, г. Томск, 17–20 мая 2016 г. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016.- С. 470.
5. Куликова, М.В., Косинцев, В.И., Сечин, А.И., Бордунов, С.В., Прокудин, И.А., Кудрин, О.А. Малогабаритная установка для хозяйственно-питьевого водоснабжения // Известия Томского политехнического университета. - 2010. - Т. 317. - N 3. - С.44.
6. Coleman, N.J. Interactions of Cd (II) with waste-derived 11 Å tobermorites // Separation and Purification Technology. - 2006. - Vol. 48. - P. 62.
7. Coleman, N.J., Brassington, D.S., Raza, A., Mendham, A.P. Sorption of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  by waste-derived 11 Å tobermorite // Waste Management. - 2006. - Vol. 26. - P. 260.
8. Ярусова, С.Б., Гордиенко, П.С., Юдаков, А.А., Азарова, Ю.А., Ящук, Р.Д. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов сорбентом, полученным из отходов производства борной кислоты // Химическая технология. - 2015. - Т.16. - N 10. - С. 620.
9. Palakurthy, S., Azeem, P.A., Reddy, K.V. *In vitro* evaluation of silver doped wollastonite synthesized from natural waste for biomedical applications // Ceramics International. - 2019. - Vol. 45. - P.25044. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.03.169

10. Azeena, S., Subhapradha, N., Selvamurugan, N., Narayan, S., Srinivasan, N., Murugesan, R., Chung, T.W., Moorthi, A. Antibacterial activity of agricultural waste derived wollastonite doped with copper for bone tissue engineering // Materials Science and Engineering. - 2017. - Vol. C 71. - P. 1156. DOI: 10.1016/j.msec.2016.11.118
11. Харченко, У.В., Беленева, И.А., Ярусова, С.Б., Сомова, С.Н., Гордиенко, П.С. Силикаты кальция как потенциальные сорбенты микроорганизмов из водных сред // Химия и химическая технология: VI Международная конференция: Сборник материалов, Республика Армения, г. Ереван, 23–27 сентября 2019 г. – Ер.: ИОНХ НАН РА, 2019. - С. 133.
12. Гладун, В.Д., Акатьева, Л.В., Холькин, А.И. Синтетические силикаты кальция. - М.: ИРИСБУК, 2011. - 232 с.
13. Ярусова, С.Б., Гордиенко, П.С., Охлопкова, А.А., Данилова, С.Н., Силантьев, В.Е., Буравлев, И.Ю., Жевтун, И.Г., Достовалов, Д.В., Пашнина, Е.В. Влияние условий синтеза на особенности формирования силикатов кальция в различных многокомпонентных системах // Химическая технология. - 2019. - Т.20. - N 14. - С. 661.
14. Гордиенко, П.С., Ярусова, С.Б., Супонина, А.П., Юдаков, А.А., Жевтун, И.Г. Влияние гидратации и атмосферного воздуха на сорбционные свойства и фазовый состав гидросиликата кальция // Экологическая химия. - 2014. - Т.23. - N 2. - С. 102.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ И ГРУНТОВОК НА ИХ ОСНОВЕ**  
**SYNTHESIS AND RESEARCH OF ANTI-CORROSION PROPERTIES OF COMPLEX OXIDES AND PRIMERS ON THEIR BASIS**

Степин С.Н., Карандашов С.А.  
Stepin S.N., Karandashov S.A.

*Россия, Казанский национальный исследовательский технологический университет, seregak2005@yandex.ru*

Повышение экологических требований побуждает разработчиков рецептур лакокрасочных материалов антикоррозионного назначения уделять большее внимание к уровню опасности составляющих ее компонентов. Актуальна задача замены токсичных хромсодержащих пигментов, входящих в состав большинства современных грунтовок ингибирующего типа для эффективной защиты металлов от коррозии. Альтернативой хроматам могут служить ферриты цинка, кальция, магния и др., относящиеся к экологически полноценным антикоррозионным пигментам [1,2].

Важным направлением исследований, имеющих экологическую составляющую, является разработка пигментов с использованием различных промышленных отходов. В основном, ферриты получают керамическим методом, в котором при повышенной температуре осуществляется твердофазная реакция между оксидами железа и солеобразующего металла. Ряд промышленных отходов содержит указанные соединения, и могут быть использованы в качестве исходного сырья для получения ферритов.

В работе [3] показана возможность получения эффективного противокоррозионного пигмента с использованием отхода литейного производства - бигхаузной пыли (БХП), содержащей 70% оксида железа. Источником солеобразующего металла выбран другой промышленный отход - суспензия гидроксида кальция, образующаяся при производстве ацетилен.

С целью расширения сырьевого ассортимента при получении ферритных пигментов в качестве источника солеобразующих металлов исследован природный доломит (содержащий 30% карбоната магния и 70%

карбоната кальция). Технология получения ферритного пигмента с использованием выбранного сырья, включала предварительную сухое измельчение смеси исходных веществ (шихты) до максимального размера частиц 10 мкм и ее термообработку.

Контроль изменения цветового параметра осуществляли посредством мониторинга хроматической составляющей  $b$  в системе CIELAB акрилатных покрытий с получаемыми продуктами. Для этого пробу прокаленной при определенных условиях шихты диспергировали с помощью лабораторной бисерной мельницы в водном растворе диспергатора и загустителя до степени дисперсности 30 мкм по прибору «Клин» (ГОСТ 6589-74), полученную суспензию смешивали с акрилатной дисперсией Лакротэн Э-241 (производство ООО «Оргхимпром»), в соотношении, отвечающем объемному содержанию дисперсной фазы в сухом остатке 30 %. Материал наносили на стекло и формировали в естественных условиях в течение 24 часов. Цветовые характеристики полученных покрытий измеряли с помощью ручного спектрофотометра на отражение X-Rite Color Digital Swatchbook. Содержание водорастворимых веществ в пигментах определяли по методике, приведенной в [4]. pH водной суспензии образца пигмента определяли по ИСО 787-9. Ингибирующую способность исследуемых пигментов (водных вытяжек в 3% растворе NaCl) оценивали по току коррозии стали, определяемого расчетным путем по уравнению Штерна-гири из поляризационных кривых. Их снимали в трехэлектродной ячейке на потенциостате IPC-Pro методом малой линейной поляризации ( $\pm 30$  мВ) при скорости развертки потенциала 0,2 мВ/мин. Рабочим электродом служила сталь 08 кп. Площадь рабочей поверхности составляла 7,1 см<sup>2</sup>. Водные вытяжки получали по методике, описанной в [4].

Дифференциальные кривые термического анализа (ДТА) доломита и образца шихты, содержащей БХП и доломит со стехиометрическим соотношением оксида железа и оксидов магния и кальция показаны на рисунке 1. Разложение доломита, являющегося двойным карбонатом кальция и магния  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , происходит в интервале температур 600-700°C в две стадии, отображаемые на кривой термоанализа (кривая 1) двумя близко расположенными эндотермическими эффектами, степень выраженности которых пропорциональна массовому соотношению между магнием и кальцием. На первой стадии образуются MgO и  $\text{CaCO}_3$  по реакции 1:

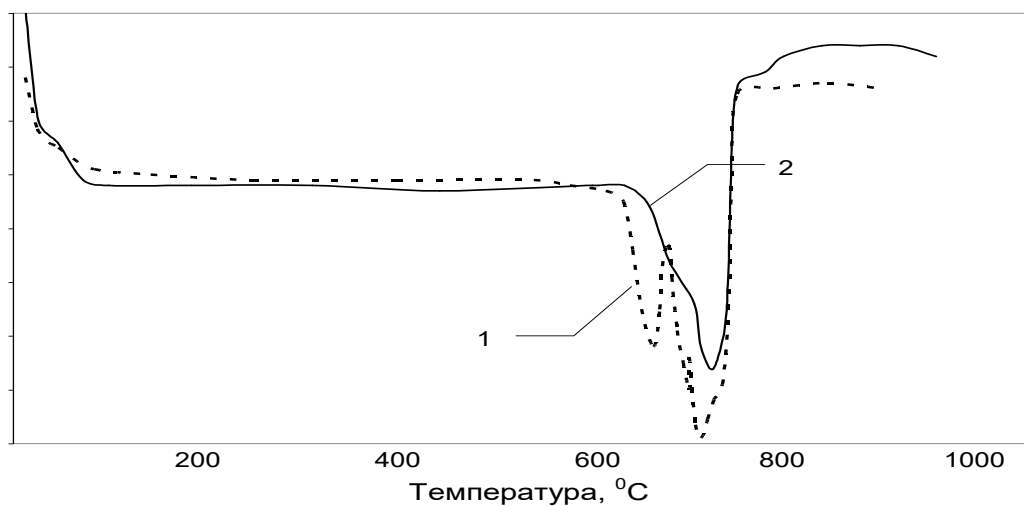


На второй стадии происходит диссоциация образовавшегося карбоната кальция по реакции 2:



Кривая термического анализа шихты характеризуется одним эндотермическим эффектом диссоциации карбоната кальция в двойном карбонате, совпадающем по температуре с аналогичным эффектом образца доломита. Исчезновение эндотермического провала, отражающего диссоциацию по первой стадии в соответствии с реакцией 1, связано с налагающимся экзотермическим эффектом взаимодействия соединений железа, содержащихся в БХП, с свежесформованным, и потому высокорекционноспособным, оксидом магния по реакции 3:





1 – доломит, 2 - шихта

Рис.1 Данные термического исследования

Как видно из результатов определения хроматической составляющей  $b$  в системе CIELAB акрилатных покрытий с получаемыми продуктами при температуре прокаливания  $630^{\circ}\text{C}$  и продолжительности 4,5 часа наблюдается четко выраженный экстремум (рис. 2), совпадающий по температуре с подтверждающимися термическим исследованием процессами диссоциации двойного карбоната магния-кальция и образования феррита магния.

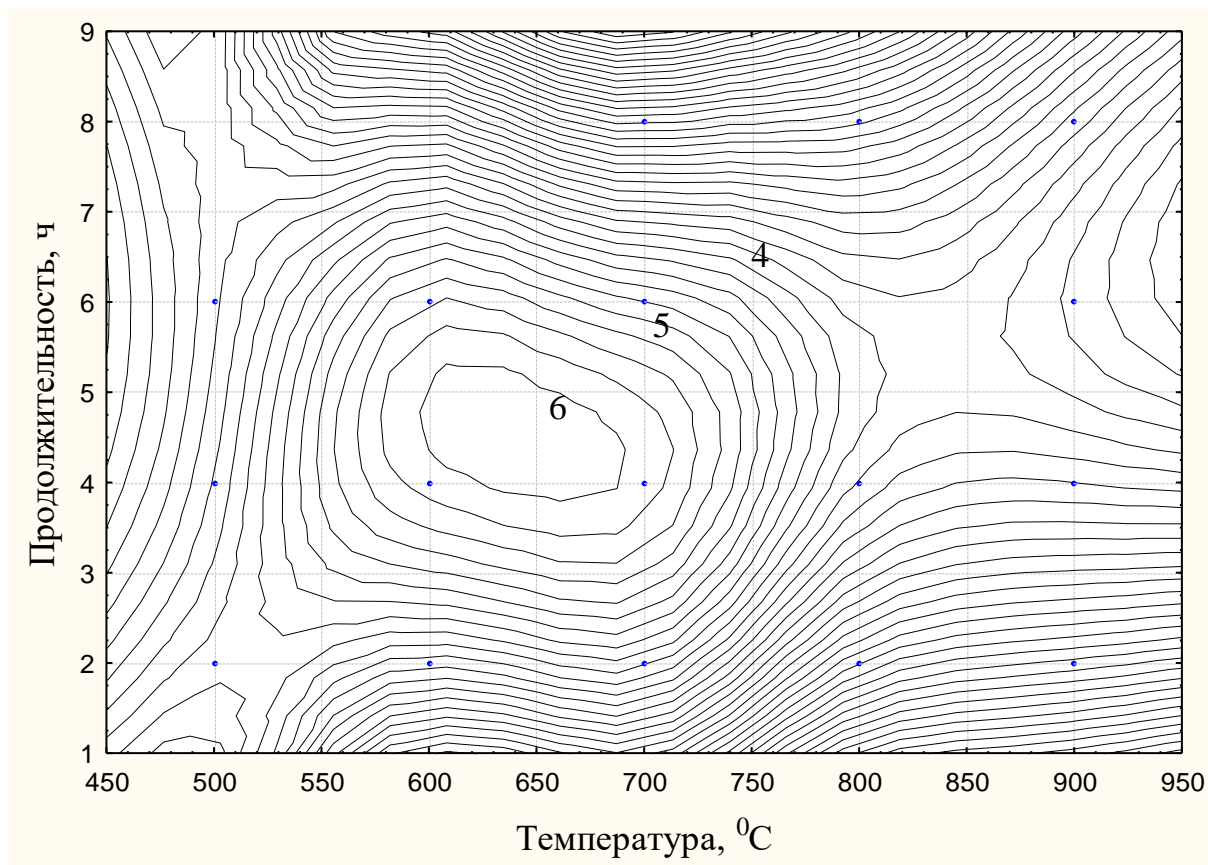


Рис.2 Контурная диаграмма оптимизации условий синтеза пигментов

Указанные условия выбрали для синтеза ряда пигментов с различным массовым соотношением между доломитом и БХП в шихте. Полученные продукты характеризуются удовлетворительной скоростью диспергирования и могут быть использованы по этому параметру в качестве пигментов в составе ЛКМ.

На всем интервале содержания доломита в шихте важные для составления рецептур лакокрасочных материалов свойства - маслоёмкость и плотность, удовлетворяют требованиям, предъявляемым к лакокрасочным пигментам. Плотность практически не зависит от состава шихты и составляет около  $3,3 \text{ г/см}^3$ . Значение маслоемкости меняется в пределах от 15 до 25 г/100 г масла, заметно снижается при увеличении в шихте доломита до 40-60%, затем увеличивается.

Невысокие значения маслоемкости первого рода полученных продуктов позволяют сделать вывод о возможности достижения высокого уровня наполнения покрытий. Укрывистость до 90%-го содержания доломита меняется с 20 до 40 г/100 г/м<sup>2</sup>, далее резко увеличивается до 200 г/м<sup>2</sup>.

Антикоррозионное действие пигментов ингибирующего типа в значительной степени определяется характеристиками их водных вытяжек, находящихся в контакте со стальной поверхностью. Полученные пигменты имеют щелочную реакцию от 10,5 до 11,3 рН, характерную для пигментов основного характера обеспечивающих смещение потенциала в область значений, отвечающих пассивному состоянию металла.

Необходимым свойством антикоррозионных пигментов является их частичная растворимость в воде, так как именно водорастворимые компоненты являются их действующим началом. Результаты определения содержания водорастворимых веществ в пигментах показаны на следующем рисунке 3.

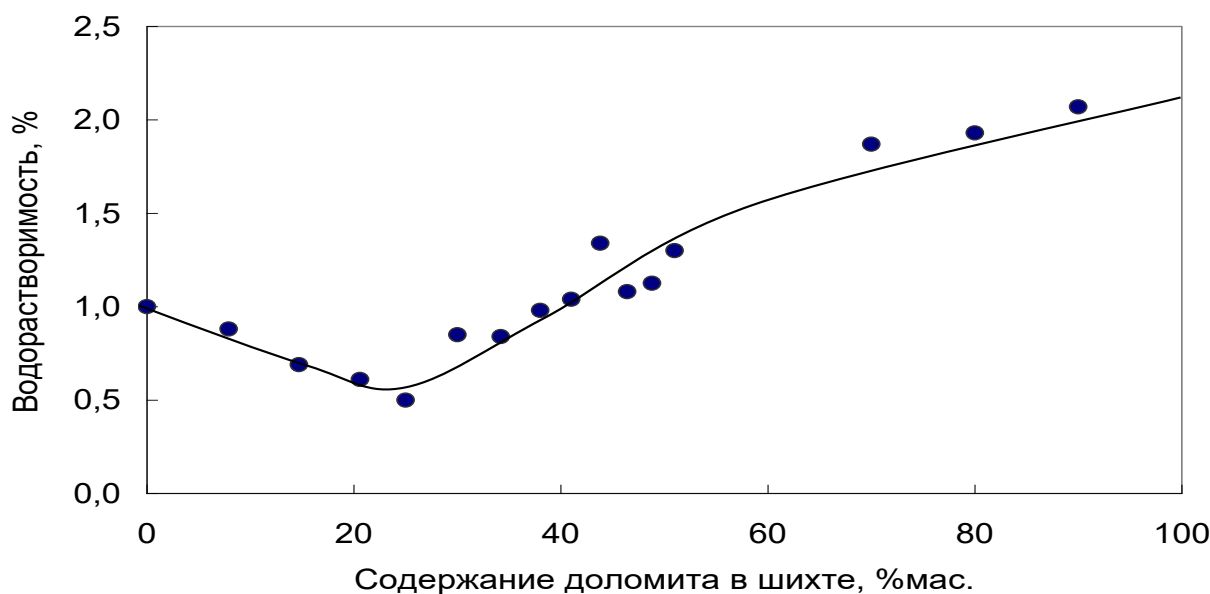


Рис.3 Зависимость содержания водорастворимых веществ в пигментах от содержания доломита в смеси с БХП

Наблюдается оптимальное соотношение исходных компонентов шихты по рассматриваемому параметру. Минимальное содержание водорастворимых веществ достигается при 25%-ом содержании доломита в шихте.

На основе результатов поляризационных измерений стальных образцов, находящихся в контакте с водной вытяжкой полученных пигментов, были рассчитаны значения плотности тока коррозии, приведенные на рис.4 в сравнении с эффективным антикоррозионным пигментом тетраоксихроматом цинка (ТОХЦ).

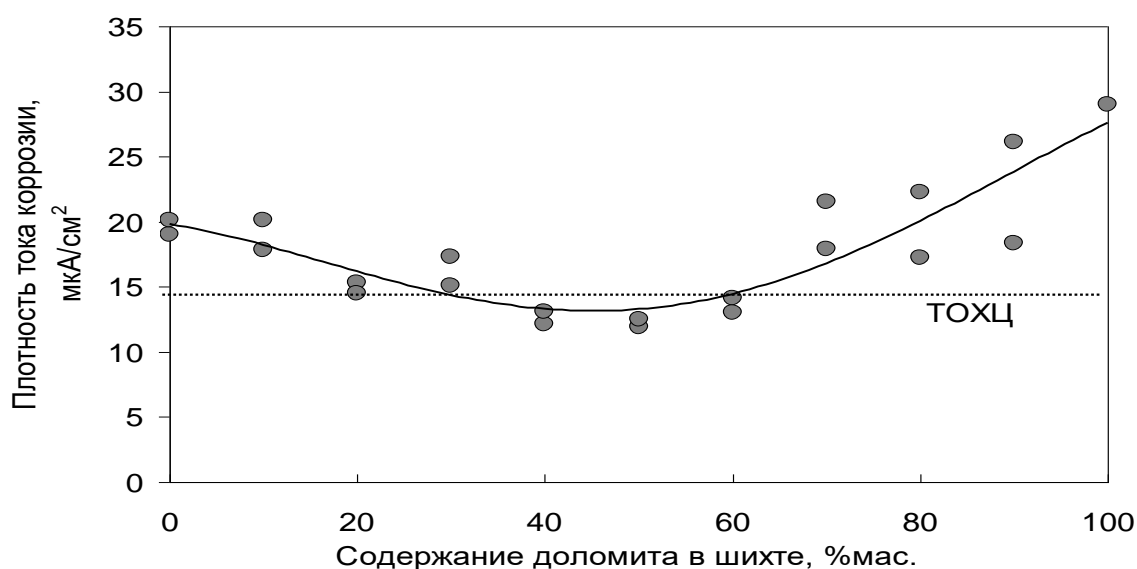


Рис. 4 Зависимость тока коррозии от содержания доломита в смеси с БХП

Полученные данные свидетельствуют о том, что для пигментов, синтезированных с содержанием доломита в шихте от 20 до 60% величина плотности тока коррозии сопоставима или меньше, чем для тетраоксихромата цинка.

Минимальное значение тока коррозии совпадает с минимумом содержания водорастворимых веществ в пигментах, что может свидетельствовать о наиболее стабильной структуре ферритного соединения, определяющего высокие ингибирующие свойства водной вытяжки.

Исследовались электрохимические свойства системы металл-покрытие-электролит. С учётом того, что по литературным данным, рекомендуемое наполнение антикоррозионных грунтовок составляет 85–90% КОСП, где КОСП – критическое объёмное содержание пигментов, а расчётное содержание пигментной части в грунтовке ГФ-0119 равно 60% КОСП, исследовали антикоррозионные свойства покрытий, сформированные на основе грунтовок, рецептура которых была получена посредством замены ТОХЦ на разрабатываемые ферритные пигменты. Объёмная доля микроталька была зафиксирована на уровне 7%об.

Алкидные покрытия, содержащие пигменты, полученные из шихты, как с низким, так и с высоким содержанием доломита, характеризуются недостаточной барьерной способностью, о чем свидетельствуют высокие значения емкости системы металл-Пк-электролит. Значительное влияние на изолирующую функцию покрытия оказывает количество водорастворимых веществ в пигменте, а эта величина, как было показано выше, достигает приемлемого уровня при содержании доломита от 20 до 50%мас., и заметно возрастает при снижении, и в большей степени, при увеличении доли доломита в шихте. Эти результаты коррелируют с емкостными измерениями рассматриваемых образцов. Покрытие, наполненное пигментом, полученным из шихты, содержащей 40% доломита, характеризующимся низким содержанием водорастворимых веществ, отличается высокой барьерной способностью. Этот же пигмент обладает высокой ингибирующей способностью, определенный по результатам расчета плотности тока коррозии. Для рассматриваемого образца наблюдается наиболее высокие значения коррозионного потенциала, отличающиеся стабильностью на всем протяжении эксперимента. Обобщенные результаты в виде концентрационной зависимости значений электрической емкости и коррозионного потенциала полученными на 500 часов испытаний для всего ряда разрабатываемых ферритных пигментов представлены на рисунке 5.

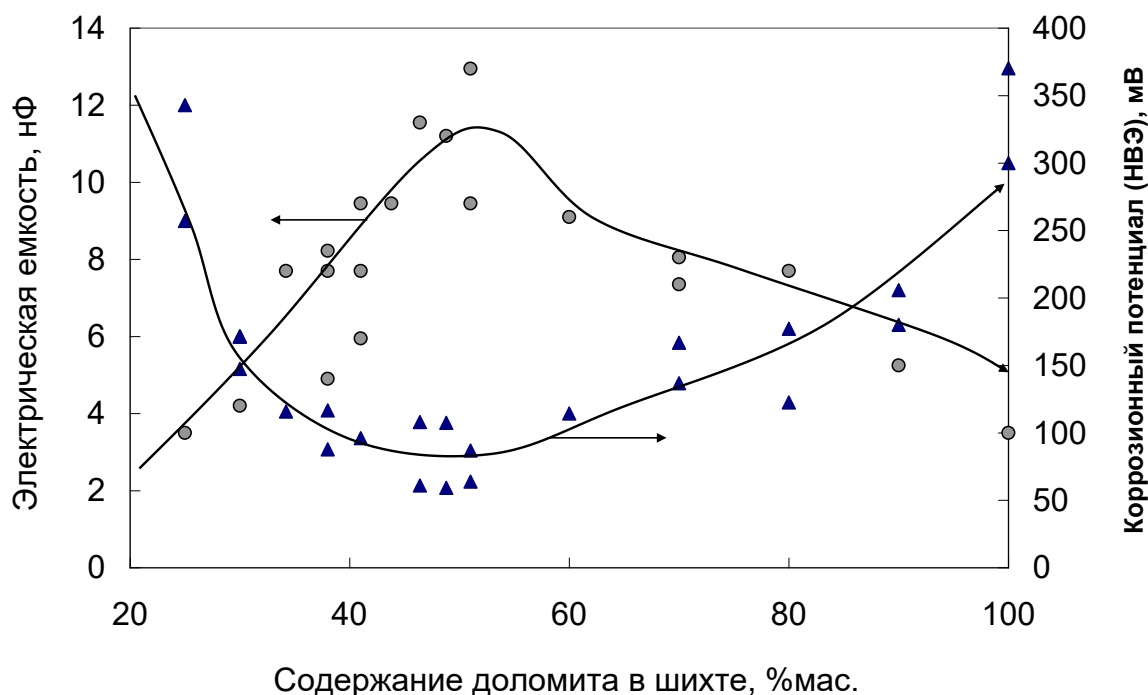


Рис. 5 Зависимость электрической емкости и коррозионного потенциала от содержания доломита в шихте

Наблюдается оптимальная область содержания доломита в шихте. В интервале 30-70% доломита покрытия по уровню барьерной способности не уступают покрытиям, сформированным из высокоэффективной ингибирующей грунтовки ГФ-0119 (значения электрической емкости для которых стабилизируются на уровне 3,5-4,5 нФ).

Кривая коррозионного потенциала коррелирует с результатами определения ингибирующей способности пигментов (рисунок 4). Покрытия, пигментированные продуктами, полученными из шихты, содержащей доломит интервале 25-80% характеризуются коррозионным потенциалом, превосходящим потенциал образцов покрытий на основе ГФ-0119 (соответствующий параметр колеблется в пределах от -100 до +100 мВ (по шкале НВЭ)).

В результате проведенных исследований определен интервал содержания доломита в исходной шихте, при котором синтезируемые ферритные пигменты характеризуются значительным положительным влиянием на защитные свойства алкидных покрытий сопоставимым с действием тетраоксихромата цинка.

1. Разработана технология получения ферритного антикоррозионного пигмента, основанная на термообработке смеси отходов металлургического производства и природного доломита.
2. Найдены температурно-временные параметры термообработки, обеспечивающие получение пигмента с максимальной степенью ферритизации.
3. Показано, что водные вытяжки синтезированных ферритных пигментов обладают высокой способностью подавлять коррозионные процессы стали.
4. Исследованы антикоррозионные свойства алкидных покрытий содержащих разработанные пигменты. Определен интервал содержания доломита в исходной шихте, при котором синтезируемые пигменты характеризуются значительным положительным влиянием на защитные свойства покрытий.

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Nanodimensional metal manganates (IV) in the protection coatings Ziganshina M.R., Aliyew F.A., Karandashov S.A., Svetlakov A.P., Shakurov I.I. В сборнике: 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConferences SGEM 2018 Conference proceedings. 2018. С. 323-330.
2. Complex oxides – non-toxic pigments for anticorrosive coatings Mayya Ziganshina, Sergey Stepin, Sergey Karandashov, Veronika Mendelson Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 67 No. 4, pp. 395-405.
3. Усманов, И. В. Ферритный пигмент на основе отходов литейного производства / И. В. Усманов, Вахин, Светлаков, С.Н.Степин // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. №10.С.40-42.
4. Горловский И.А., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Лабораторный практикум по пигментам и пигментированным лакокрасочным материалам: Учеб. пособие для вузов. – Л.:Химия, 1990. – 240 с.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ФЕРРИТА ЦИНКА  
CRYSTAL STRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF THIN ZINC FERRITE FILMS**

Стороженко В.Ю.<sup>2</sup>, Петров В.В.<sup>1</sup>, Баян Е.М.<sup>2</sup>, Варзарев Ю.Н.<sup>1</sup>, Нестеренко А.В.<sup>1</sup>  
Storozhenko V.Yu.<sup>2</sup>, Petrov V.V.<sup>1</sup>, Bayan E.M.<sup>2</sup>, Varzarev Yu.N.<sup>1</sup>, Nesterenko A.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Южный федеральный университет, Таганрог, 347922, Россия, vvr2005@inbox.ru*

<sup>2</sup>*Химический факультет, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090, Россия, viktoriasstorozhenko@gmail.com*

Одним из наиболее востребованных функциональных материалов, который широко применяется в качестве магнитомягких материалов, является феррит цинка. Также известно его использование в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов, сенсоров, адсорбентов катионов тяжелых металлов [1-3]. Немаловажным при использовании феррита цинка является его нетоксичность. С этим связано возможное применение  $ZnFe_2O_4$  в медицине [4]. Одной из активно развивающихся областей применения феррита цинка является его использование в качестве фотокатализатора [5].

В связи с развитием электронных устройств, возникают новые требования к миниатюризации применяемых материалов. Поэтому синтез наноразмерных пленочных материалов становится весьма актуальным. В связи с этим в последние десятилетия возрос интерес к тонкопленочным материалам в связи с обнаружением у них уникальных электрофизических свойств [6].

В данной работе изучены электрофизические свойства тонких пленок  $ZnFe_2O_4$ , полученных методом низкотемпературного пиролиза. В качестве прекурсоров для получения тонких пленок феррита цинка использовались ацетат цинка ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ), нитрат железа (III)  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . На первой стадии получали органические соли цинка (II) и железа (III). Раствор органических соединений цинка (II) и железа (III), взятых в мольном соотношении Zn:Fe = 1:2 наносили на заранее подготовленные поликорковые подложки типа ВК-1 с нанесенной термическим испарением пленкой никеля толщиной 0,2 мкм. После нанесения раствора образцы высушивали при комнатной температуре, затем при 100 оС. Для формирования пленок заданной толщины нанесение и высушивание повторяли трехкратно. Термическую обработку образцов проводили при нагревании со скоростью 10 град/мин с выдержкой в течение 2ч при 550 оС. После отжига пленки медленно охлаждались до комнатной температуры. Ориентировочная толщина пленки после термообработки составляла 80-120 нм.



Полученные материалы были исследованы методом рентгенофазового анализа (ARLX'TRA, Thermo ARL, CuK $\alpha$ ). На рисунке 1,а представлена рентгенограмма синтезированного материала. Основные пики соответствуют ферриту цинка ( $ZnFe_2O_4$ , COD ID 1513087 [7]) в модификации нормальной шпинели. Уширение отражений и небольшое отношение пиков сигнал/фон указывает на малый размер кристаллитов, формирующих пленку. Размер областей когерентного рассеивания рентгеновского излучения от кристаллитов  $ZnFe_2O_4$  оцененный с помощью уравнения Шерера показал, что их средний размер составляет 22 нм.

Далее методом вакуумного термического напыления на поверхности пленки были сформированы никелевые контакты диаметром 200 мкм. Таким образом была сформирована структура метал-сегнетоэлектрик-металл (МСМ-структура). С помощью программно-аппаратного стенда для автоматизированных измерений электрофизических параметров тонких пленок [8] были измерены вольт-фарадные характеристики МСМ структуры на частоте 1 МГц. На основании этих измерения были рассчитаны зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от напряженности электрического поля  $E$  (рис. 1,б).

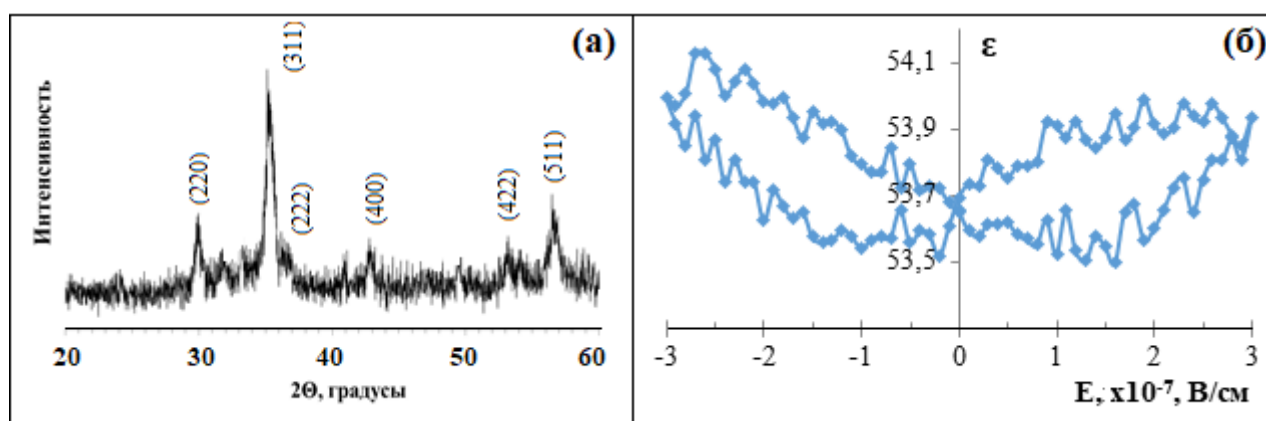


Рис.1. Рентгенограмма сформированной пленки  $ZnFe_2O_4$ (а) и зависимость  $\epsilon$  от напряженности электрического поля в МСМ структуре (б)

Измерения показали, что диэлектрическая проницаемость лежит в пределах 53-54 и зависит от величины прикладываемого электрического поля. Это указывает на наличие спонтанной поляризации у сформированных пленок. Расчитанные значения величины диэлектрической проницаемости не противоречат известным в литературе значениям полученным для ферритов никеля-цинка [9]. Последние могут принимать значения от 10 до 370. Анализ кривых (рис. 1,б) показал, что величину коэрцитивного поля можно оценить как  $(2-3) \cdot 10^7$  В/см.

Таким образом, предлагаемый новый способ получения феррита цинка является экономичным и технологически простым, требующий недорогого оборудования и нетоксичных реагентов. Этот метод позволяет получить высококачественные прозрачные пленки контролируемой толщины, в состав которых входят кристаллиты размером 22 нм. Результаты измерения электрофизических свойств свидетельствуют о возможности применения подобных структур в устройствах энергонезависимой памяти и различных сенсорах.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Jin R., Liu H., Guan Ya., Zhou Ju., Chen G.  $ZnFe_2O_4/C$  nano discs as high performance anode material for lithium-ion batteries // *Materials Letters*, 2015, V. 158. P. 218–221.
2. Zhou X., Liu Ji., Wang C., Sun P., Hu X., Li X., Shimanoe K., Yamazoe N., Lu G. Highly sensitive acetone gas sensor based on porous  $ZnFe_2O_4$  nanospheres // *Sensors and Actuators B*, 2015, V. 206. P. 577–583.
3. Jia Z., Qin Q., Liu Ji., Shi H., Zhang X., Hu R., Li S., Zhu R. The synthesis of hierarchical  $ZnFe_2O_4$  architecture and their application for Cr(VI) adsorption removal from aqueous solution // *Superlattices and Microstructures*, 2015, V. 82. P. 174–187.

4. Meidanchi A., Akhavan O., Khoei S., Shokri A.A., Hajikarimi Z., Khansari N. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as radiosensitizers in radiotherapy of human prostate cancer cells // Materials Science and Engineering C, 2015, V. 46. P. 394–399.
5. Семченко В.В., Шабельская Н.П., Кузьмина Я.А. Синтез и каталитические свойства наноразмерного феррита цинка // Успехи современного естествознания, 2018, № 4. С. 36-41.
6. Petrov V.V., Varzarev Y.N., Bayan E.M., Storozhenko V.Yu., Rozhko A.A. Study of the Electrophysical Properties of Thin Films of Mixed Zinc and Tin Oxides // Proceedings of the 2019 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics, 2019, V. 8906834.
7. Teh P. F., Pramana S.S., Kim C., Chen C.-M., Chuang C.-H., Sharma Y., Cabana J., Madhavi S. Electrochemical Reactivity with Lithium of Spinel-type ZnFe<sub>2-y</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ y ≤ 2) // The Journal of Physical Chemistry, 2013, V. 117.
8. Petrov V.V., Varzarev Yu.N., Kamentsev A.S., Rozhko A.A., Pakhomova O.A. PZT Thin Films on Silicon Substrates: Formation and Research of Properties // Nano Hybrids and Composites.-2020. V. 28. P. 65-70.
9. Буш А.А., Шкуратов В.Я., Черных И.А., Фетисов Ю.К. Толстопленочные слоистые композитные структуры цирконат-титанат свинца-феррит никеля-цинка: получение методом сеткотрафаретной печати и магнитоэлектрические свойства // Журнал технической физики, 2010, Т. 80, № 3. С. 69-76.

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ СЛОЕВ  
ТИТАНА И НИТРИДА ТИТАНА  
INFLUENCE OF MAGNETRON SPRAYING PARAMETERS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CHEAPED WAYS  
OF TITANIUM AND TITANIUM NITRIDE**

Сударчикова М.А., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Новикова Д.А., Каплан М.А.  
Sudarchikova M.A., Nasakina E.O., Sevost`yanov M.A., Novikova D.A.

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
mariahsudar@yandex.ru*

Алюминиевые сплавы благодаря малой плотности, высокой коррозионной стойкости и механическим свойствам используются во многих отраслях промышленности и науки: машиностроение, авиастроение, космонавтика и т.д. На данный момент наблюдается тенденция в научных исследованиях и разработках, особенно зарубежных, нацеленная на замену дорогостоящих антифрикционных бронз и других сплавов на основе тяжелой меди на алюминиевые сплавы [1,2]. Однако для этого прибегают к легированию алюминия оловом, свинцом и той же медью, что не позволяет снизить вес и достигнуть высоких эксплуатационных характеристик. Модификация поверхности чередующимися слоями нитрида титана и титана позволит использовать прочные алюминиевые сплавы в качестве основы, что увеличит не только несущую способность деталей и узлов, а также их ресурс, износостойкость и коррозионную стойкость. Анализ зарубежных работ показал, что существует положительный опыт получения подобного вида композиционных материалов методами CVD и PVD технологий [3-6].

В данной работе были получены слоистые композиционные материалы на основе конструкционных алюминиевых сплавов системы легирования Al-Mg и Al-Si со слоями из титана и нитрида титана методом магнетронного напыления на постоянном токе с помощью многофункциональной высоковакуумной системы напыления ВУКУ Multi tool TORR International. В процессе осаждения были проведены различные наборы экспериментов, в которых варьировались мощность, расстояние мишени до подложки (100-250 мм), различное

соотношение Ag/N<sub>2</sub> (16/13-40/7), время осаждения каждого из слоев и количество слоев Ti/TiN. Толщину и равномерность распределения поверхностных слоев оценивали с помощью атомно-эмиссионного спектрометра GDS-850A фирмы LECO. Микротвердость определяли с помощью оснащенного оптическим микроскопом прибора WOLPERT GROUP 401/402 – MVD с компьютерным управлением. Статические свойства исследованных образцов определялись на универсальной испытательной механической тонной машине INSTRON 3382.

Элементы поверхностных слоев Ti и N<sub>2</sub> оказались наиболее равномерно распределенными в области значений расстояния между мишенью до подложкой - от 150 до 200 мм. Между слоями выделяются переходные слои толщиной до 200 нм. При испытаниях на механические свойства отслаиваний и расслаиваний не происходило. С увеличением отношения толщины Ti/TiN твердость многослойных покрытий постепенно уменьшается.

*Исследование проводится при поддержке Фонда содействия инновациям по договору №15340ГУ/2020 от 2020г.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Столярова О.О., Муравьева Т.И., Загорский Д.Л., Белов Н.А. Микроскопия в исследовании поверхности антифрикционных многокомпонентных алюминиевых сплавов//Физическая мезомеханика, 2016, том 19, №5. С.105-114.
2. Щербакова О.О., Муравьева Т.И., Загорский Д., Мезрин А. М., Сачек Б.Я. Комплексное исследование поверхностных слоев и трибологических свойств антифрикционных сплавов системы Al-Si-Cu-SN + Fe//Физическая мезомеханика, 2018, том 21, №4. С.97-106.
3. Domínguez-Crespo M.A., Torres-Huerta A.M., Rodríguez E., González-Hernández A., Brachetti-Sibaja S.B., Dorantes-Rosales H.J., López-Oyama A.B. Effect of deposition parameters on structural, mechanical and electrochemical properties in Ti/TiN thin films on AISI 316L substrates produced by r. f. magnetron sputtering//Journal of Alloys and Compounds, 2018, volume 746. P.688-698.
4. Ghasemi S., Shanaghi A., Chu P.K. Nano mechanical and wear properties of multi-layer Ti/TiN coatings deposited on Al 7075 by high-vacuum magnetron sputtering//Thin Solid Films, 2017, volume 638. P.96-104.
5. Kyziola K., Kopera K., Kaczmarek Ł., Grzesika Z. Plasmochemical modification of aluminum-zinc alloys using NH<sub>3</sub>-Ar atmosphere with anti-wear coatings deposition//Materials Chemistry and Physics, 2017, volume 189. P.198-206.
6. Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Гончаренко Б.А., Заболотный В.Т., Фадеев Р.С., Фадеева И.С., Гудков С.В., Солнцев К.А. Биосовместимость наноструктурного нитинола с поверхностными композиционными слоями из титана или тантала, сформированными методом магнетронного напыления. Доклады Академии наук. 2015. Т. 461. № 1. С. 49.

**СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ДВУХВАЛЕНТНЫМ, ТРЕХВАЛЕНТНЫМ МЕТАЛЛАМИ И ИХ СМЕСЬЮ НА ПРИМЕРЕ MN И AL**

**SYNTHESIS OF CERAMIC MATERIALS WITH VARIOUS PHASE COMPOSITION BASED ON POTASSIUM POLITANATE, MODIFIED BY DIVALENT, TREVALENT METALS AND THEIR MIXTURE BY EXAMPLE MN AND AL**

Тарасенко О.Е., Зелепукина М.А., Цыганов А.Р., Викулова М.А., Третьяченко Е.В., Гороховский А.В.

Tarasenko O.E., Zelepukina M.A., Tsyganov A.R., Vikulova M.A., Tretyachenko E.V., Gorokhovskiy A.V.

Россия, ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

*vikulovama@yandex.ru*

На протяжении последних лет наибольшую популярность приобретают сложные оксиды на основе титана и щелочных, щелочноземельных, переходных и других металлов со структурой голландита и общей химической формулой  $A_xTi_8O_{16}$  (A – ион щелочного или щелочноземельного металла). Взаимное расположение титан-кислородных октаэдров, образующих широкий одномерный канал, и разнообразный спектр внутрисканальных катионов и молекул создают многообещающие перспективы для получения многофункциональных материалов со свойствами, преобладающими известные аналоги в виде различных модификаций диоксида титана и перовскитных структур. В частности, широкий одномерный канал, в котором могут располагаться наряду с катионами небольшие молекулы, обеспечивает хорошие каталитические и ионообменные способности. Переменная валентность металла в октаэдрах полианионов, обусловленная количеством и ионным зарядом канальных катионов, делает голландитоподобные твердые растворы перспективными материалами для элементов электронных устройств с уникальным набором электрофизических свойств [1].

Дополнительно, в отличие от диоксида титана, в каркасную структуру голландита легко можно внедрить различные переходные металлы в двух- и трехвалентном состоянии путем замещения титана  $Ti^{3+}$  с получением твердых растворов состава  $A_x[Ti^{4+}, M^{3+/2+}]_8O_{16}$ , что открывает возможности регулирования и контроля электронных свойств материалов путем легирования различными добавками [2].

Описанные на данный момент методы синтеза голландитоподобных структур не многочисленны и отличаются сложностью исполнения, требуют труднодоступные или дорогостоящие реагенты и характеризуются низким варьированием состава образующихся соединений.

В рамках данной работы предлагается новый технологически и материально доступный двухстадийный подход к синтезу твердых растворов со структурой голландита, позволяющий контролировать как фазовый, так и химический состав конечных продуктов посредством регулирования условий получения и состава прекурсоров. Технология включает химическое модифицирование материала-прекурсора в водных растворах солей соответствующих металлов и их температурную обработку.

Целью данной работы является исследование фазового состава керамических материалов на основе полититаната калия, модифицированного двухвалентным, трехвалентным металлами и их смесью на примере Mn и Al в зависимости от условий синтеза прекурсоров.

Прекурсорами для получения керамических материалов являются полититанаты калия (ПТК), синтезированные в гидроксидно-солевом расплаве [3] и модифицированные в водных растворах сульфатов марганца (II) и алюминия, а также их смесей при различных условиях (табл. 1).

Таблица 1. Условия модифицирования полтитаната калия

Модифицирующая соль	Концентрация раствора (моль/л)	pH
1. $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.01	7,5±0,3
		8,5±0,3
		9,5±0,3
		10,5±0,3
2. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0.01	7,5±0,3
		8,5±0,3
		9,5±0,3
		10,5±0,3
3. $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	(Mn:Al=1:1) (Mn:Al=2:1) (Mn:Al=3:1)	10,5±0,3

Концентрация и pH модифицирующего раствора являются основными факторами, влияющими на химический состав прекурсоров и, как следствие, процессы фазообразования при температурной обработке. При модифицировании полтитаната калия в водном растворе сульфата одного металла концентрация фиксированная, варьируемым фактором, обеспечивающим изменение химического состава модифицированных продуктов, выступает pH. После добавления водного раствора сульфата марганца (II) или алюминия и корректировки pH добавлением раствора KOH с концентрацией 1 моль/л до необходимого значения реакционная система выдерживается при постоянном перемешивании в течение 4 часов.

Обработка в смеси солей производится по уникальной методике, заключающейся в изолированном осаждении оксидно-гидроксидных комплексов металлов при  $\text{pH} = 10,5 \pm 0,3$  и последующем их смешении с суспензией ПТК, при этом варьированию подвергается мольное соотношение металлов в растворе (1:1; 2:1; 3:1).

Доза полтитаната калия, которая берется для модифицирования, составляет 10 г/л. Продукты дважды промываются дистиллированной водой методом декантации и сушатся при температуре 60 °C в сушильном шкафу SNOL 67/350.

Отжиг образцов проведен при 900 °C в электропечи ЧОЛ 12/16. Фазовый состав полученных керамических материалов исследован на дифрактометре ARL X'TRA фирмы Thermo Scientific (Швейцария) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15412$  нм) в диапазоне углов  $2\Theta$  (5-60 градусов).

Рентгеновские дифрактограммы синтезированных керамик приведены на рисунках 1-3.

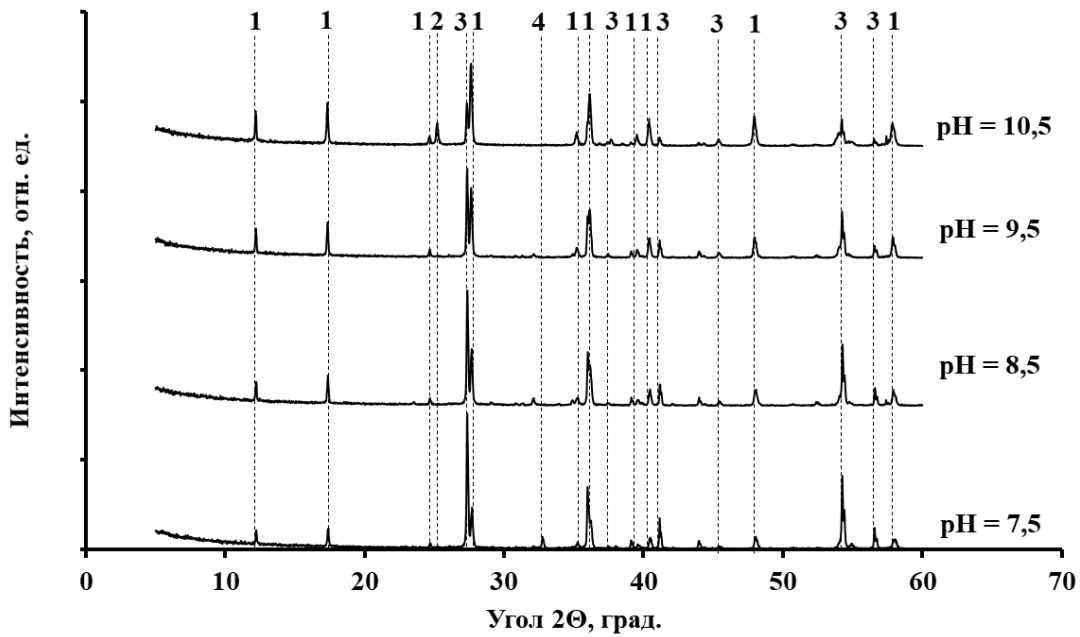


Рис.1 Рентгеновские дифрактограммы керамических материалов на основе полтитанатов калия, модифицированных в водных растворах сульфата марганца (II) при различных значениях pH

(1 -  $KMnTi_3O_8$ ; 2 -  $TiO_2$  (анатаз), 3 -  $TiO_2$  (рутил); 4 -  $Mn_2O_3$ )

Согласно результатам РФА (рис. 1), модифицированные образцы, вне зависимости от pH, при отжиге образуют структуру голландита состава  $KMnTi_3O_8$ . Во всех образцах в качестве сопутствующих фаз присутствуют диоксид титана в модификации анатаз и рутил, а также оксид марганца (III). Необходимо отметить, что при повышении pH модифицирующего раствора кристаллическая фаза голландита становится доминирующей, что связано с увеличением содержания калия (в результате подщелачивания раствора KOH) и увеличением содержания марганца (в результате высаживания оксидно-гидроксидных комплексов металла при высоком водородном показателе).

Фазовый состав керамики на основе полтитанатов калия, модифицированных в водном растворе сульфата алюминия, более разнообразный и существенно зависит от pH модифицирующего раствора. Предположительно, данный факт обусловлен амфотерными свойствами образующегося во время модифицирования гидроксида алюминия. Отсюда, низкое содержание металла в составе полученных прекурсоров и недоминирующее положение фазы голландита состава  $K_{1,5}(Al_{1,5}Ti_{6,5})O_{16}$ , которая вовсе отсутствует в составе керамического материала на основе образца, модифицированного при pH = 10,5. В результате избыточной концентрации калия на рентгенграмме наблюдается преимущественно фаза гексатитаната калия совместно с диоксидом титана в модификации анатаз. Керамические материалы, полученные путем отжига ПТК, модифицированных при pH = 8,5 и pH = 9,5, характеризуются фазовыми составами, содержащими, помимо фазы голландита и анатаза, также оксид алюминия и гидратированного оксида титана, соответственно. Образование указанных кристаллических фаз может быть вызвано недостаточным содержанием калия в системе для кристаллизации голландитоподобного сложного оксида.

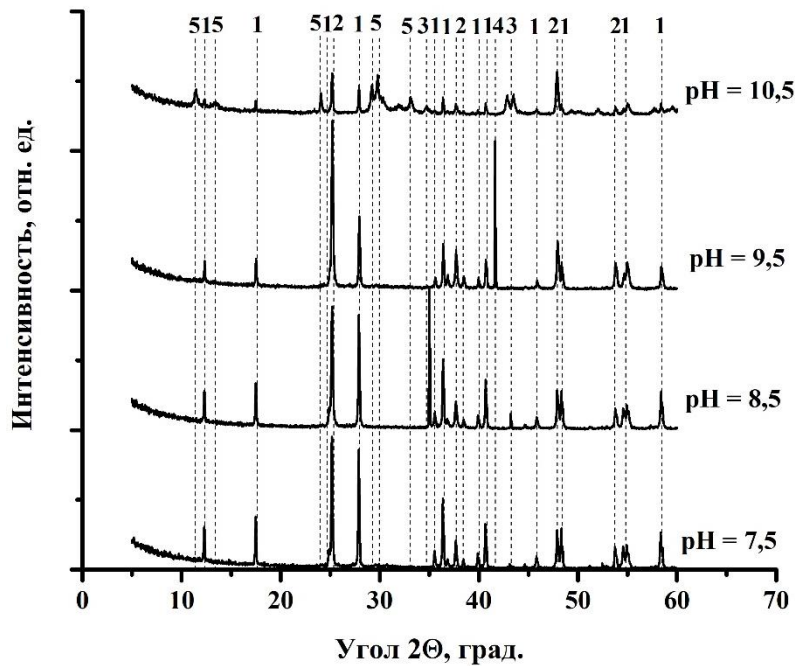


Рис.2 Рентгеновские дифрактограммы керамических материалов на основе полтитанатов калия, модифицированных в водных растворах сульфата алюминия при различных значениях pH

(1 -  $K_{1,5}(Al_{1,5}Ti_{6,5})O_{16}$ ; 2 -  $TiO_2$  (анатаз), 3 -  $Al_2O_3$ ; 4 -  $Ti_{0,374}O_{0,5}(OH)_{0,5}$ ; 5 -  $K_2Ti_6O_{13}$ )

Результаты, представленные на рисунке 3 показывают, что сочетание солей марганца и алюминия, используемых для модифицирования полтитаната калия, независимо от мольного соотношения металлов в растворе, способствует формированию однофазной системы со структурой голландита  $KMnTi_3O_8$ . Предположительно, в данном случае алюминий выполняет положительную структурообразующую функцию и выступает в качестве центров кристаллизации голландитоподобных кристаллов.

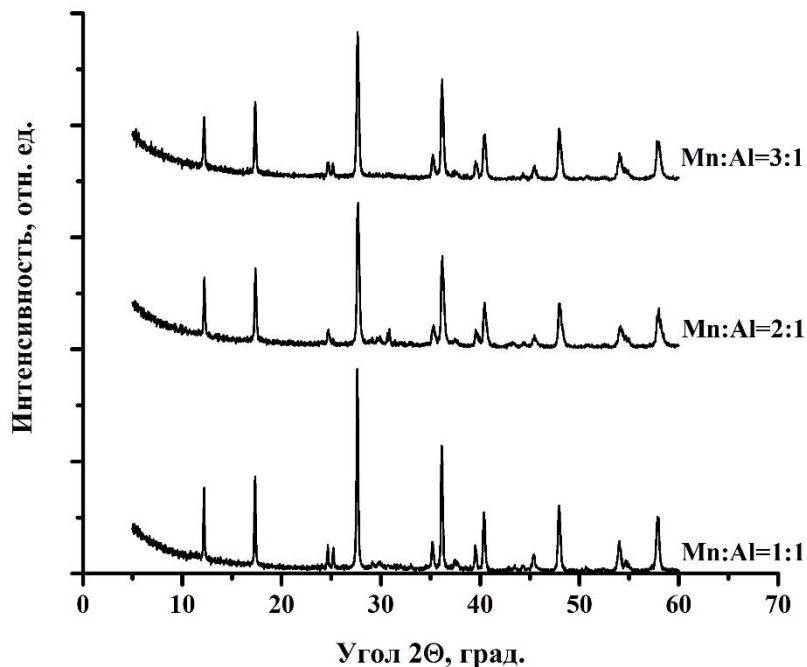


Рис.3 Рентгеновские дифрактограммы керамических материалов на основе полтитанатов калия, модифицированных в смеси водных растворов сульфатов марганца (II) и алюминия при разных мольных соотношениях металлов

Таким образом, очевидно, что фазообразование в исследуемых системах связано с химическим составом материалов-прекурсоров. Избыточное содержание марганца при недостатке калия приводит к формированию

марганецсодержащих структур, отличных от голландита. Низкая концентрация алюминия обуславливает кристаллизацию диоксида титана или гексатитаната калия в зависимости от количества щелочного металла в системе. При этом полтитанаты калия, модифицированные соединениями двух металлов в разном валентном состоянии, при отжиге кристаллизуются в виде однофазной керамики со структурой голландита.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Xu C.Y., Zhen L., Zhang Q., Tang J., Qin L.C., Microstructural characterization of single-crystalline potassium hollandite nanowires // *Materials Characterization*, 2008, Vol. 59(12). P.1805-1808.
2. Aubin-Chevaldonnet V., Caurant D., Dannoux A., Gourier D., Charpentier T., Mazerolles L., Advocat T., Preparation and characterization of (Ba, Cs)(M, Ti)<sub>8</sub>O<sub>16</sub> (M = Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) hollandite ceramics developed for radioactive cesium immobilization // *Journal of nuclear materials*, 2007, Vol. 366. № 1-2. P.137-160.
3. Gorokhovskiy A.V., Escalante-Garcia J.I., Sanchez-Monjeras T., Gutiérrez-Chavarría C.A. Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of TiO<sub>2</sub> with molten mixtures of KNO<sub>3</sub> and KOH // *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, Vol. 24(13). P.3541-3546.

#### НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И СПЛАВЫ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА NEW TECHNOLOGIES AND ALUMINUM ALLOYS FOR THE PRODUCTION OF WATER-BASED FUEL

Терещук В.С.

Tereschuk V.S.

*ИМАШ РАН, velta-nv@mail.ru*

Одной из проблем XXI века является проблема быстрого истощения топливно-энергетических ресурсов Земли. На смену углеводородному сырью, которого должно хватить на ближайшие 50-70 лет, придут возобновляемые источники энергии. К возобновляемым источникам энергии относится также и водород.

Работа посвящена поискам материалов и технологий для получения водорода в различных отраслях народного хозяйства. В основном представлены испытания получения водорода химическими методами, которые включают прежде всего использование сплавов на основе алюминия, взаимодействующими со слабыми растворами щелочей. Полученные результаты позволяют надеются на получение водорода в количествах необходимых для осуществления широкого применения водорода, заменяющего углеводородное топливо. Самое главное в решении этой проблемы это экологическая чистота водородного топлива.

Основными потребителями водорода в ближайшем будущем станет транспорт: наземный, водный и воздушный.

15 апреля 1988 года самолет Ту-155 совершил первый полет (экипаж под руководством летчика-испытателя В.Севанакаева). Это была одна из глобальных программ советского времени по замене нефтяного углеводородного топлива альтернативным и экологически чистым, т.е. водородом. В самолете была установлена емкость объёмом 17,5 куб. метров, частично заполненная жидким водородом.

Главным энтузиастом перевода бензинового двигателя на экологически чистый водород у нас в Союзе был Илья Львович Варшавский, который в своей монографии по энергоаккумулирующим веществам [1] привел описание автомобиля на водороде. На этом автомобиле на базе «Москвич-412» еще в 1975 году он проехал вокруг Кремля с А.Н. Косыгиным.



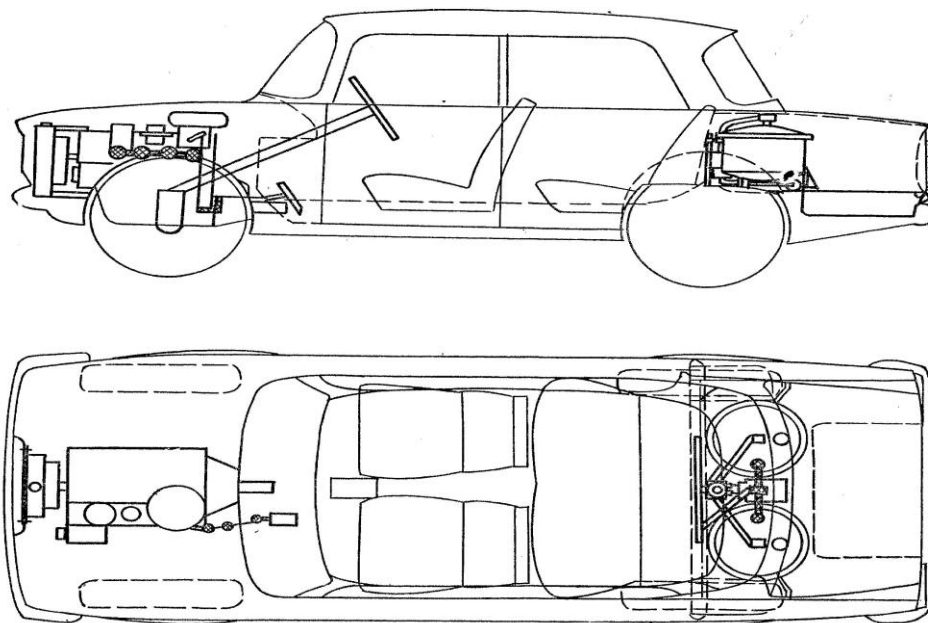


Рис.1. Автомобиль «Москвич 412» Варшавского на водородном топливе.

Трудности состояли в том, что первые водородогенерирующие сплавы изготавливались методом сопротивления из порошковой смеси алюминия, индия и галлия. Такой сплав был подвержен сильной межкристаллитной коррозии, и куски такого сплава, будучи загруженными в реактор с водой, распадались на отдельные фрагменты, и в основном шло неупорядоченное выделение водорода, что сокращало пробег автомобиля.

В 1989 году в ВАМИ Б.Н. Нечаев методом индукционной плавки получал подобные сплавы для электрохимической защиты судов, которые совершенно не были подвержены межкристаллитной и даже питтинговой коррозии при скоростях в потоке воды этих образцов до 10м/с. Проверено на стенде в МАМИ [2].

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Эти образцы водородогенерирующих сплавов на основе алюминия испытаны нами для получения водорода [3] в лаборатории ОИВТ РАН на водопроводной и дистиллированной воде. На водопроводной воде образцы с индием и галлием подвергались некоторой пассивации вероятно из-за жесткости московской водопроводной воды. Лучшие результаты были на дистиллированной воде, которая ближе к щелочной среде.

И все же использование алюминиевых сплавов на индии и галлии – это дорогое удовольствие. Поэтому нами были предложены, разработаны и испытаны алюминиевые сплавы без использования редких металлов, что представлено в таблице 1. Эти сплавы в слабой щелочной среде показали возможность их использования в автомобильном транспорте на водороде [3].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

За основу новых водородогенерирующих сплавов из алюминия нами взят известный сплав Д16 (дюраль или дюралюминий).

Этот сплав для авиации был усовершенствован в ВИАМ. Но все – таки, несмотря на его неплохие прочностные свойства и легкость, считается, что он подвержен коррозии. Но для получения водорода как раз и нужны сплавы, подверженные коррозии.

Секция V: Неорганические функциональные материалы

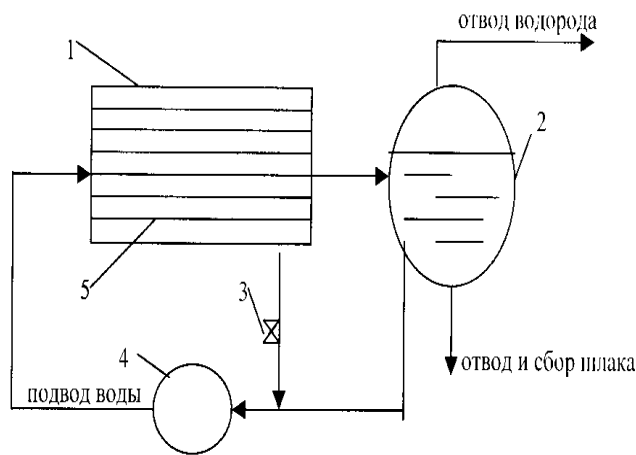


Рис.2 Схема газогенератора водорода. 1- корпус газогенератора, 2- ресивер, 3- кран слива воды, 4- насос, 5- пластины активированного А1.

Как нами выяснено, больше всего влияет на коррозию медь, т.к. она с алюминием составляет неплохую гальвано-пару из-за разности электродных потенциалов. Подавляет коррозию магний, но больше всего марганец. Поэтому при разработке водородогенерирующего сплава на основе алюминия из состава дюралаи исключали последовательно магний и марганец. Сплавы, изготовленные в литейной лаборатории ОИВТ РАН, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Процентный состав разработанных и испытанных сплавов

№ сплава	Al	Cu	Mg	Zn	Fe
1	96	4	-	-	-
2	99	1	-	-	-
3	94,5	4	1,5	-	-
4	90,5	4	1,5	4	-
5	92	4	-	4	-
6	91	4	-	4	1

Результаты испытаний представлены на рис.1

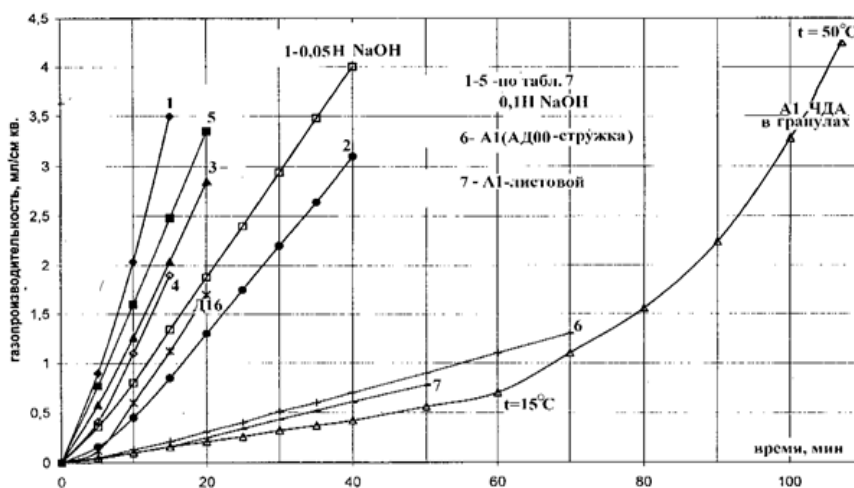


Рис.1 Газопродуктивность по водороду для различных А1-ых сплавов в растворе 0,1 N NaOH. Экспериментальные кривые 1-5 соответствуют сплавам приведенным в таблице. Кривая 1-0,05 соответствует сплаву №1 испытанному в растворе 0,05N NaOH, 8 - сплав Д16, 6 - стружка А1 марки АД00, 7 - листовая электротехническая А1, 9 - А1 ЧДА в гранулах, испытанный в диапазоне температур 15- 50 град. С. Результат по образцу №6 на графике не приводится, чтобы не загромождать соседние кривые - он проходит ровно между результатами образцов №1 и №5.

Примечание.

0,1N – это 4г NaOH/литр воды.

Испытывался недавно сплав с 8% меди, который оказался в 2 раза эффективнее сплава №1 по скорости реакции, т.е. газопроизводительности.

Взаимодействие А1 и его сплавов со слабым раствором щелочей [4]

Чтобы не зависеть на испытаниях от состава воды, специально каждый раз приготавливался свежий раствор 0,1N NaOH в дистиллированной воде. Первые испытания были проведены на чистом А1 марки АД00 (стружка), на гранулированном А1 ЧДА

(изготовление август 2000г.- гарантийный срок хранения 3 года.

– Хранился в негерметичном полиэтиленовом пакете при комнатных условиях), А1 листовой электротехнический (изготовление июнь 1988 г.) толщиной 0,5 мм. Наиболее интенсивное газовыделение наблюдалось на последнем образце, и выделение водорода началось сразу же. Чуть похуже реакция шла со стружкой. Гранулы А1 в среднем имели толщину 3,5 мм и диаметр 12 мм. Выделение водорода началось только через 19 минут и скорость выделения была настолько мала по сравнению с предыдущими образцами, что во время опыта пришлось повышать температуру от 15 до 50 град.С. При этом скорость газовыделения увеличилась почти на два порядка (см. рис.1). Задача автора в данной серии экспериментов состояла в получении и испытании А1-ых сплавов, которые корродировали бы с наибольшим эффектом с выделением водорода. Для этого автором были заказаны сплавы на основе А1 с добавками меди, магния, цинка и железа, которые увеличивают коррозию А1 и исключают стабилизирующие добавки – Mn, Ti, Ni, содержащиеся в Д16. Составы заказанных сплавов по последовательности их изготовления и испытания (см. их нумерацию) приведены в табл. 1. Для сравнения на растворе такой же концентрации был испытан сплав Д16, тоже в виде стружки.

Реакционная поверхность оценивалась через вес образца, удельный вес сплава и толщину стружки. Результаты испытаний представлены на рис.1.

Как видно из представленных результатов испытаний, самым газопроизводительным оказался сплав №1. На этом сплаве был проведен отдельный опыт, где концентрация раствора щелочи была снижена в 2 раза.

Интересен также опыт, где процент меди в сплаве был уменьшен до 1% (концентрация раствора как и на большинстве испытаний 0,1N NaOH).

В начале и в конце каждого испытания образец сплава взвешивался и по разности массы находилось теоретическое значение объема водорода и сравнивалось с тем, которое получалось в эксперименте. После каждого испытания образец тщательно высушивался.

На всех экспериментах полнота выделения водорода была близка к 100%, за исключением Д16, где она составила 87%. Анализируя результаты экспериментов, можно заметить, что полученные зависимости четко разделяются на две группы: группа сплавов А1-Си с повышенной газопроизводительностью от 3,5 л/м<sup>2</sup>·мин (сплав №1) до 0,9 л/м<sup>2</sup>·мин (сплав №2) и группа чистого А1 от 0,02 л/м<sup>2</sup>·мин (пластины электротехнического А10) до 0,01 л/м<sup>2</sup>·мин (гранулированный А1), т.е. наблюдаемая разница на два порядка при одной и той же температуре (15-20 град. С).

Как показали испытания, уменьшение содержания меди в сплаве с 4% до 1% примерно во столько же раз снижает газопроизводительность. Уменьшение концентрации раствора щелочи в два раза приводит к тройному уменьшению газопроизводительности, т.е. на одном и том же составе можно в широких пределах регулировать величину газопроизводительности за счет концентрации и температуры раствора.

В процессе этой серии экспериментов пассивации образцов не было выявлено, что и должно быть, так как в подобных растворах щелочь с окисной пленкой образует растворимый в воде тетрагидроксоалюминат натрия. Особенностью экспериментов является идеальное изготовление заказанных сплавов, когда стружка корродировала настолько равномерно, что оставалась гладкой и после опыта – никаких следов язвенной, питтинговой, растрескивающейся коррозии не было обнаружено.

Таблица 2. Сравнение весогабаритных характеристик различных схем питания водородом автомобиля класса «Жигули» с пробегом на 400км представлено на таблице 2.

Система питания автомобиля	Объем топливного бака (ТБ), Л	Вес топлива + вес ТБ, кг
Сжиженный водород	157	12 + 164
Газобаллонная система	620	12 + 1078
Термосорбционный компрессор на LaNi <sub>5</sub>	310	12 + 826
На активированном А1	43 + 30(ресивер)	57,6 + 57,6(доп. вода)
Бензин	43	40

### ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Созданы специальные сплавы и композиты на основе А1 для получения водорода при взаимодействии их со слабощелочной и дистиллированной водой. Получена экспериментальная зависимость газопроизводительности от температуры, состава воды и рецептуры сплава. При повышении температуры от 20 °С до 50 °С увеличивалась скорость выделения водорода в 10 раз. Данное явление позволяет осуществить регулирование газоприхода в реальных установках в широких пределах.

2. Проанализированы зарубежные и отечественные попытки создания водородного газогенератора и предложен вариант конструкции водородного газогенератора с учетом полученных автором результатов исследований для автомобиля класса «Жигули», не меняющий объемы ни пассажирского, ни багажного его отделений.

3. Показано возможное использование водородогенерирующих композитов для различных, в том числе и для оборонных отраслей техники, в мобильных и стационарных системах, вырабатывающих газообразное топливо для питания ДВС, турбин и других устройств и установок. Это открывает широкие перспективы внедрения водородной энергетики в промышленность, в частности в промышленной теплоэнергетике.

4. В авиационной технике можно будет заменить громоздкие и тяжелые криогенные баки с жидким водородом на рекомендуемый разработанный в ИМАШ РАН генератор водорода.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Варшавский И.Л. Энергоаккумулирующие вещества и их использование. Киев: Наукова Думка, 1980.- 240 с.
2. Терещук В.С. Снижение гидравлического сопротивления водородогенерирующими материалами // Вестник машиностроения, №2, 2008г С.20-24.
3. Терещук В.С. Материаловедческие основы создания автомобиля на водородном топливе. Журнал «Автомобильная промышленность». 2008г.№3. С.22-24.
4. Терещук В.С, Ковалев А.А., Самуйлов С.Д. Способ получения водорода на основе химической реакции алюминиевого сплава и щелочного раствора. Патент РФ на изобретение №2632815 от 10 октября 2017г.

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ КИСЛОРОДА САВА $M_4O_{7+\Delta}$  ( $M=CO, FE$ ):  
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ  
LOW-TEMPERATURE OXYGEN STORAGE MATERIALS САВА $M_4O_{7+\Delta}$  ( $M=CO, FE$ ): CRYSTAL STRUCTURE AND OXYGEN  
NONSTOICHIOMETRY**

Туркин Д.И., Базуев Г.В.

Turkin D.I., Bazuev G.V.

*Россия, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, turkin@ihim.uran.ru*

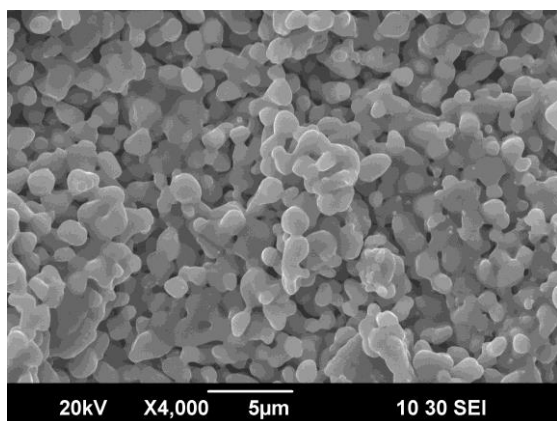
Оксиды с общей формулой  $ABaM_4O_{7+\delta}$  ( $A = PЗЭ, Ca; M = Co, Fe, Al, Ga, Zn$  и др.), условно обозначаемые в литературе как «оксиды 114», интенсивно исследуются на протяжении последнего десятилетия ввиду выраженной способности к поглощению больших количеств кислорода в низкотемпературном диапазоне 200–400°C [1]. Материалы с такими свойствами необходимы для изготовления эффективных мембран сепарации кислорода, которые применяются в ряду новых и перспективных технологий: в топливных элементах, при производстве водорода, в качестве катализаторов для ряда экологичных промышленных технологий и др. [2-6]. Высокая композиционная гибкость данного структурного типа обеспечивает широкие возможности для поиска эффективных, экономичных и экологически безопасных функциональных материалов. В данной работе проведено исследование сорбции кислорода оксидов состава  $CaBaCo_{4-x}Fe_xO_{7+\delta}$  ( $x=0; 1; 2$ ) при температурах ниже 500°C.

Поликристаллические образцы были получены методом золь-гель процесса, полнота протекания реакции синтеза и кристаллическая структура продуктов исследовалась методом рентгеновской дифракции. Микроструктура образцов оценивалась с помощью сканирующего электронного микроскопа. Способность полученных образцов к поглощению кислорода была исследована методом термогравиметрии в проточной атмосфере кислорода.

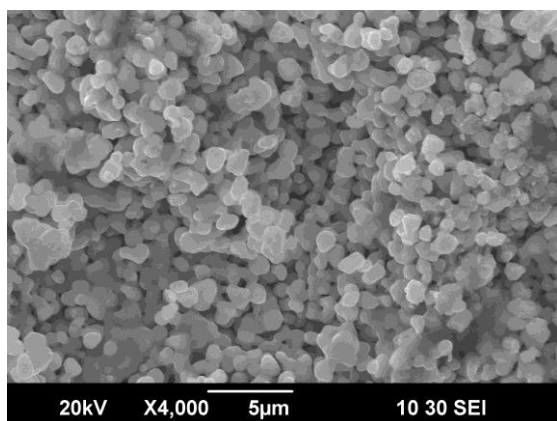
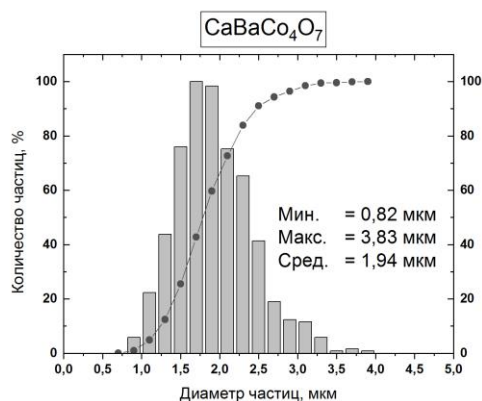
Методом рентгеновской дифракции и микроскопии показано, что термообработка полученных в результате золь-гель процесса прекурсоров при температуре 950°C в течение 15 часов приводит к формированию однофазных образцов с пористой структурой. Анализ микроскопических изображений показал, что средний размер зерна находится в пределах 1,4-1,8 мкм, при этом примерно 80% частиц обладают размером менее 2,5 мкм (Рис. 1).

Исследование кристаллической структуры с помощью рентгеновской дифракции показало, что по мере замещения ионов кобальта на железо, снижается характерное для незамещенного оксида  $CaBaCo_4O_7$  [7] орторомбическое искажение кристаллической решетки, а также наблюдается анизотропное, преимущественно в направлении [001], расширение элементарной ячейки (Таблица 1). Анализ средних длин металл-кислород для позиций подрешетки переходного металла указывает на то, что ионы железа преимущественно замещают ионы кобальта  $Co^{3+}$ , расположенные в кристаллографических позициях  $M1$  (Рис. 2).

Методом термогравиметрии в токе кислорода было показано, что при полном замещении ионов подрешетки  $A$  на кальций, сохраняется способность соединений поглощать кислород сверх стехиометрии в температурном диапазоне 200-400°C (Рис. 3). Однако замещение иттрия на кальций приводит к существенному снижению максимальных значений  $\delta$  для кобальтита  $CaBaCo_4O_{7+\delta}$ . Замещение ионов кобальтовой подрешетки на железо увеличивает максимальное количество адсорбированного кислорода, а также сдвигает температуру фазового разложения в сторону больших температур (Рис. 3).



(a)



(б)

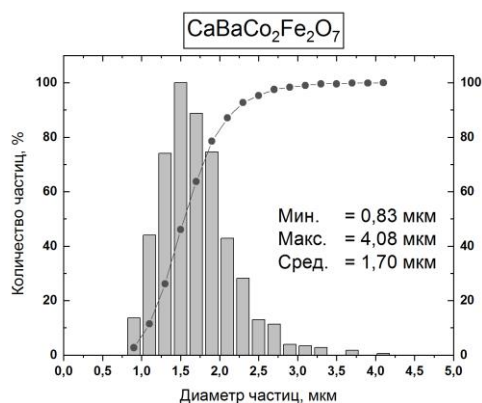


Рис. 1 Микроэлектронные изображения поверхности таблеток  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  после синтеза: (а)  $x=0$ , (б)  $x=2$ ; слева приведены данные по распределению частиц по размерам, полученные на основании анализа изображений

Увеличение массы поглощенного кислорода для образца  $\text{CaBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7+\delta}$  в сравнении с  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  можно объяснить, во-первых, небольшим расширением элементарной ячейки, которое достигается за счет замещения ионов  $\text{Co}^{3+}$  на ионы большего радиуса  $\text{Fe}^{3+}$ . Кроме того, выраженная активность Яна-Теллера, характерная для тетраэдрической анионной координации ионов  $\text{Co}^{3+}$  может негативно влиять на диффузию ионов кислорода через кристаллическую структуру в случае оксида  $\text{CaBaCo}_2^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_{7+\delta}$ . Таким образом, замещение  $3d^6$  иона  $\text{Co}^{3+}$  ( $t_2^3e^3$ ) на более стабильный в тетраэдрической координации  $3d^5$  ион  $\text{Fe}^{3+}$  ( $t_2^3e^2$ ) подавляет орторомбическое искажение, вызванное существенной концентрацией ионов  $\text{Co}^{3+}$  и, тем самым, облегчает диффузию ионов кислорода в случае оксида  $\text{CaBaCo}_2^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_{7+\delta}$ .

Полученные данные указывают на возможность улучшить свойства оксидов семейства 114 к поглощению кислорода путем снижения концентрации  $\text{Co}^{3+}$  ионов, которые могут оказывать негативный эффект на сорбцию кислорода, усиливая ромбическое искажение подрешетки переходного металла.

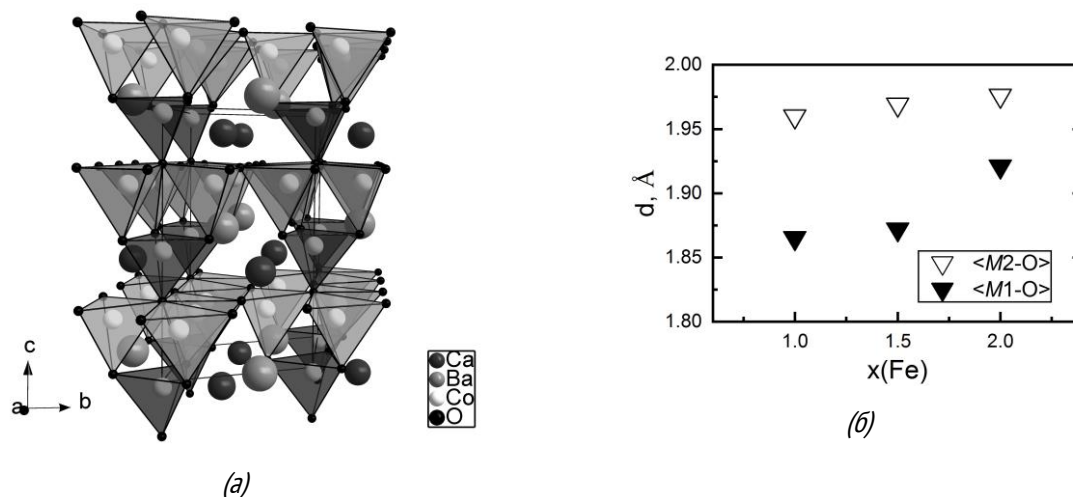


Рис. 2 (а) Кристаллическая структура оксида  $\text{CaBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ , построенная на основании данных рентгеновской дифракции (тетраэдры  $M(1)\text{O}_4$  и  $M(2)\text{O}_4$  выделены светло-серым и темно-серым, соответственно) и (б) средние расстояния металл-кислород в подрешетке переходного металла  $M$  в зависимости от концентрации железа для образцов  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $1 < x < 2$ )

Таблица 1. Структурные параметры образцов  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $x=0, 1, 2$ )

Химический состав	Сингония	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ ( $x=0$ )	орторомбическая ( $Pbn2_1$ , №33)	6.2873(1)	11.0059(2)	10.1909(1)	705.19(2)
$\text{CaBaCo}_3\text{FeO}_7$ ( $x=1$ )	тригональная ( $P\bar{3}_1C$ , №159)	6.3351(1)	6.3351(1)	10.2266(4)	355.44(2)
$\text{CaBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ ( $x=2$ )	тригональная ( $P\bar{3}_1C$ , №159)	6.3498(2)	6.3498(2)	10.2691(4)	358.58(2)

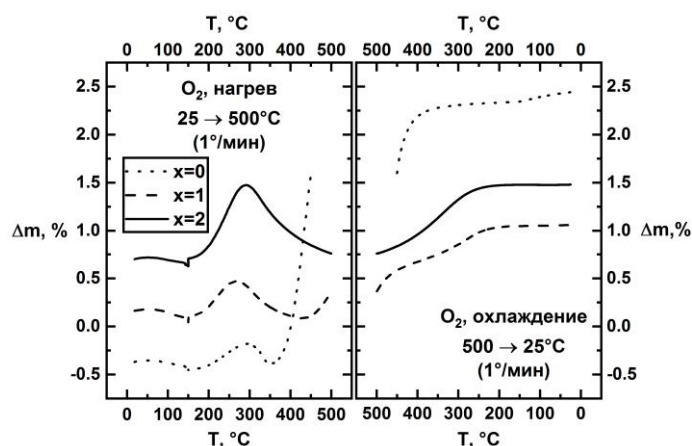


Рис. 3 Термограммы образцов  $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  в проточной атмосфере кислорода

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Karppinen, M., Yamauchi, H., Otani, S., Fujia, T., Motohashi, T., Huang, Y.-H., Valkeapaa, M., Fjellvag, H., Oxygen Nonstoichiometry in  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ : Large Low-Temperature Oxygen Absorption/Desorption Capability // Chemistry of Materials, 2006, № 18, P.490-494.

2. Kaspar, J., Fornasiero, P., Hickey, N., Automotive catalytic converters: Current status and some perspectives // *Catalysis Today*, 2002, № 77, P.419-449.
3. Kodama, T., Gokon, N., Thermochemical cycles for high-temperature solar hydrogen production // *Chemical Reviews*, 2007, № 107, P.4048-4077.
4. Xu, Z., Qi, Z., Kaufman, A., Effect of oxygen storage materials on the performance of proton-exchange membrane fuel cells // *Journal of Power Sources*, 2003, № 115, P.40-43.
5. Sakakini, B.H., Tafiq-Yap, Y.H., Waugh, K.C., A study of the kinetics and mechanism of the adsorption and anaerobic partial oxidation of n-butane over a vanadyl pyrophosphate catalyst // *Journal of Catalysis*, 2000, № 189, P.253-262.
6. Ryden, M., Lyngfelt, A., Mattisson, T., Chen, D., Holmen, A., Bjørgum, E., Novel oxygen-carrier materials for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming:  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-d}$  perovskites and mixed-metal oxides of NiO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  // *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2008, № 2, P.21-36.
7. Caignaert, V., Pralong, V., Hardy, V., Ritter, C., Raveau, B., Magnetic structure of  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ : Lifting of geometrical frustration towards ferrimagnetism // *Physical Review B*, 2010, № 81, Art.№.094417.

**СРАВНЕНИЕ МАГНИТНЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВОГО СПЛАВА Fe-30Cr-8Co ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ СПЕКАНИЯ.  
COMPARISON OF MAGNETIC AND MECHANICAL PROPERTIES OF Fe-30Cr-8Co POWDER ALLOY AT VARIOUS SINTERING TEMPERATURES**

Устюхин А.С.<sup>1</sup>, Зеленский В.А.<sup>1</sup>, Миляев И.М.<sup>1</sup>, Анкудинов А.Б.<sup>1</sup>  
Ustyukhin A.S., Zelenskiy V.A., Milyaev I.M., Ankudinov A.B.

<sup>1</sup> Россия, Институт Металлургии им. А.А. Байкова Российской Академии Наук (ИМЕТ РАН), [fcbneo@yandex.ru](mailto:fcbneo@yandex.ru)

Порошковая металлургия редко используется в производстве сплавов системы Fe-Cr-Co. Для этих сплавов применение метода порошковой металлургии имеет ряд ограничений. В частности, основным способом увеличения плотности является спекание при высоких температурах, обеспечивающее повышение плотности сформованных заготовок за счет массопереноса диффузией и самодиффузией. Этот процесс длительный и энергозатратный, а также приводит к преждевременному износу технологического оборудования. Кроме того высокие температуры спекания могут вызывать испарение отдельных элементных составляющих с поверхности заготовок из-за сильно отличающихся парциальных давлений насыщенных паров, тем самым нарушая однородность химического состава и приводя к ухудшению характеристик материала [1].

Однако, в настоящее время ведется активное исследование порошковых Fe-Cr-Co сплавов с применением современных методов порошковой металлургии, например ММ-технологии [2]. Особый интерес представляют сплавы с низким содержанием кобальта (порядка 8%), которые хорошо спекаются даже при относительно низких температурах порядка 1100 – 1200 °С [3]. В работе были исследованы магнитные свойства и проведены испытания на сжатие образцов порошкового сплава Fe-30Cr-8Co, полученных при различных температурных режимах спекания.

Сырые прессовки имели относительную плотность ~ 80%. После спекания сплав обладает хорошей относительной плотностью (~94,5%) даже при низкой температуре спекания 1100 °С (время спекания – 150 мин). С повышением температуры спекания до 1400 °С относительная плотность образцов сплава Fe-30Cr-8Co увеличивается до 98 – 98,5%.



Была проведена термообработка образцов сплавов Fe-30Cr-8Co по нескольким режимам и измерены магнитные свойства. Магнитное поле в ходе ТМО было приложено вдоль оси легкого намагничивания, совпадающей с осью цилиндрического образца. Испытания на сжатие проводили на установке Instron 3382, максимальное напряжение при сжатии составляло около 2500 МПа. Результаты измерения магнитных свойств и предела текучести спеченных образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Магнитные свойства и предел текучести порошкового сплава Fe-30Cr-8Co

Сплав	Температура спекания, °С	$B_r$ , Тл	$H_c$ , кА/м	$(BH)_{max}$ , кДж/м <sup>3</sup>	$\sigma_{0,2}$ , МПа
Fe-30Cr-8Co	1100	1,18 – 1,19	40,7 – 40,8	27,6 – 27,8	930
	1200	1,18 – 1,21	40,8 – 41,9	31,8 – 33,0	840
	1300	1,22 – 1,26	40,3 – 42,7	34,3 – 36,2	800
	1400	1,24 – 1,26	40,8 – 42,4	34,6 – 35,7	710

Из анализа этих результатов следует, что магнитные свойства порошкового сплава Fe-30Cr-8Co при всех режимах спекания находятся на уровне, а иногда и превышают характеристики аналогов, получаемых по литой технологии. Например, магнитные свойства сплава 28Х10КА согласно ГОСТ 24897-81:  $B_r$  - 1,1 Тл,  $H_{св}$  - 38 кА/м,  $(BH)_{max}$  - 26 кДж/м<sup>3</sup>. С повышением температуры спекания наблюдается рост значений остаточной индукции  $B_r$  и максимального энергетического произведения образцов  $(BH)_{max}$ , при этом значения коэрцитивной силы  $H_c$  остаются на одном уровне. Предел текучести образцов сплава Fe-30Cr-8Co напротив монотонно снижается с повышением температуры спекания, а максимальное значение составляет 930 МПа при температуре спекания 1100 °С. Возможно снижение предела текучести связано с увеличением размера зерен при повышении температуры спекания.

*Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-03-00666-а.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ustyukhin A.S., Alymov M. I., Krishenik P. M., Levinsky Yu. V., Rogachev S. A., Chromium Concentration Profiles in Vacuum-Sintered Fe-Cr-Co Alloys // Inorganic Materials: Applied Research, 2017, Vol. 8, № 3. P. 464–468.
2. Чернышев Б.Д., Камынин А.В., Хотулев Е.С., Гавриков И.С., Эверстов А.А., Белоножкин Б.Ю., Кондратьев С.Ю., Исследование микроструктуры и магнитных свойств Fe - Cr - Co-сплавов с пониженным содержанием со, полученных методом МИМ-технологии // Металловедение и Термическая Обработка Металлов, 2019, № 11. С.32-35.
3. Ustyukhin A.S., Ankudinov A. B., Zelenskii V. A., Milyaev I. M., Ashmarin A. A., Alymov M. I., Phase composition of powder hard magnetic Fe-30Cr-(8-24)Co alloys sintered under different temperature conditions. // Doklady Physical Chemistry, 2018, Vol. 482 part 2. P.140-144.

**КОМПОЗИТ  $\text{MoO}_3/\text{C}$ : СИНТЕЗ, ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА**  
**COMPOSITE  $\text{MoO}_3/\text{C}$ : SYNTHESIS, ION-SELECTIVE PROPERTIES**

Фаттахова З.А.<sup>1</sup>, Захарова Г.С.

Fattakhova Z.A., Zakharova G.S.

*Россия, Институт химии твердого тела УрО РАН, fattakhova.zilara@yandex.ru*

Интерес к материалам на основе триоксида молибдена вызван их практическим применением в качестве фотокатализатора, эффективного газосенсорного и электродного материала литиевых источников тока.

Целью данной работы является синтез и исследование ионоселективных свойств композита триоксид молибдена/углерод ( $\text{MoO}_3/\text{C}$ ).

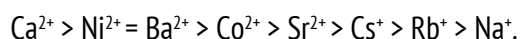
Нами предложен уникальный метод синтеза композита  $\text{MoO}_3/\text{C}$ , включающий гидротермальную обработку реакционного раствора с последующим отжигом в инертной атмосфере при  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Реакционная масса представляет собой водный раствор пероксомолибденовой кислоты и глюкозы в молярном соотношении  $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : 0.25$ . Структура, морфология, текстурные и термические свойства  $\text{MoO}_3/\text{C}$  были изучены с использованием рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), термогравиметрии совмещенной с масс-спектроскопией (ТГ-ДСК-МС), КР-спектроскопии, метода низкотемпературной адсорбции азота.

Согласно данным РФА, композит  $\text{MoO}_3/\text{C}$  кристаллизуется в орторомбической сингонии с пространственной группой  $R\bar{3}m$  и параметрами элементарной ячейки  $a = 3.996(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.861(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 3.696(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 204.747 \text{ \AA}^3$ . Согласно СЭМ, частицы композита имеют морфологию ремней шириной 0.2-0.9 мкм и длиной до 11 мкм. На КР-спектре композита в интервале  $90\text{-}1100 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются вибрационные моды характерные для орторомбической модификации  $\text{MoO}_3$ . Дополнительный анализ в высокочастотной области спектра КР  $\text{MoO}_3/\text{C}$  позволил идентифицировать наличие углерода в композите. Согласно данным ТГ-ДСК-МС анализа, содержание углерода в композите  $\text{MoO}_3/\text{C}$  составляет ~ 1 вес.%. Площадь удельной поверхности  $\text{MoO}_3/\text{C}$  равна  $3.2 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Полученное соединение  $\text{MoO}_3/\text{C}$  использовали в качестве электродноактивного вещества для определения pH и ионов щелочных металлов в растворе. Электрод изготавливали следующим образом: синтезированный порошок тщательно смешивали с 2 мл 5%-го раствора поливинилхлорида в тетрагидрофуране и 0.1 мл дибутилфталата, затем полученную массу в виде пленки наносили на графитовый стержень. Рабочий элемент электрода закрепляли в полиэтиленовом инертном корпусе. Исследование ионоселективной функции электродов проводили путем измерения ЭДС гальванического элемента типа

электрод | исследуемый раствор ||  $\text{KCl}_{\text{нас}}$ ,  $\text{AgCl}$  |  $\text{Ag}$ .

Рабочие растворы концентрацией  $10^{-1}\text{-}10^{-5}$  моль/л готовили растворением хлоридов соответствующих металлов в воде. Для определения коэффициентов селективности использовали метод непрерывных растворов. Установлено, что в интервале  $1.0 \leq \text{pH} \leq 4.0$  электрод реагирует на изменение концентрации ионов водорода с угловым коэффициентом  $46 \pm 1 \text{ мВ/pH}$ . Исследование катионной функции электрода на основе  $\text{MoO}_3/\text{C}$  по отношению к ионам щелочных металлов проводили в интервале  $4.0 \leq \text{pH} \leq 6.0$ , где слабо выражена зависимость его потенциала от кислотности среды. Электрод реагирует на изменение концентрации ионов  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$  в интервале  $1.0 \leq \text{pC}_{\text{M}^+} \leq 4.0$  с угловым коэффициентом равным 43, 45, 52, 53,  $54 \pm 1 \text{ мВ/pC}_{\text{M}^+}$ , соответственно. Мешающие катионы по степени их влияния на работу калий-селективного электрода с мембраной на основе композита  $\text{MoO}_3/\text{C}$  можно расположить в следующей последовательности:



Предлагаемый электрод умеренно селективен к ионам калия в присутствии однозарядных катионов и слабо селективен к двухзарядным катионам. Допустимые концентрации солей щелочных и щелочноземельных

металлов, не мешающие определению ионов калия в растворе, не должны превышать  $10^{-2}$  и  $10^{-3}$  моль/л, соответственно.

### КЕРМЕТНЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_3 - \text{Ag} - \text{In}$

### CERMET MEMBRANE MATERIALS BASED ON $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_3 - \text{Ag} - \text{In}$

Федоров С.В., Дергачева П.Е., Кульбакин И.В., Белоусов В.В.

Fedorov S.V., Dergacheva P.E., Kulbakin I.V., Belousov V.V.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), fedserv@rambler.ru*

В настоящее время интерес для выделения чистого кислорода из воздуха представляют среднетемпературные (600 – 800 °С) мембранные материалы со смешанной кислород-ионно-электронной проводимостью, среди которых наиболее привлекательные транспортные характеристики демонстрируют керметы на основе кислород-ионопроводящего  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  и электропроводящего Ag [1]. Для повышения селективности по кислороду и долговечности таких мембран в качестве модифицирующей добавки предложено вводить легкоплавкий и реакционно-отверждаемый индий, способствующий формированию плотной мелкозернистой структуры в  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3 - 26$  масс. % Ag – 4 масс. % In. Добавление индия в состав также позволяет снизить необходимую для перколяции долю Ag, что уменьшает себестоимость материала мембраны. Возможным вариантом дальнейшего удешевления таких мембран может быть замена Er на более дешевый Y в составе кислород-ионного проводника на основе  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , поскольку значения проводимостей  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_3$  сравнимы [3]. В связи с этим, целью данной работы является получение и исследование транспортных свойств высокоплотных керметных материалов мембран на основе  $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_3 - \text{Ag} - \text{In}$ .

Методом горячего одноосного прессования в среде аргона при 800 °С и давлении 6 МПа получены керметные мембраны  $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_3 - 40$  масс. % (Ag – 5 масс. % In) и  $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_3 - 40$  масс. % (Ag – 15 масс. % In). Показано формирование высокоплотных керметных материалов с однородным распределением серебра в объеме. При этом коэффициент проницаемости по кислороду при 650 – 800 °С составил  $1,3 \cdot 10^{-9} - 8,3 \cdot 10^{-9}$  моль/см/с для кермета с 5 масс. % In и  $1,5 \cdot 10^{-9} - 9,1 \cdot 10^{-9}$  моль/см/с для 15 масс. % In, что сравнимо с проницаемостью прототипа [2]. Кроме того, селективность по кислороду данных мембран составила более 20, что указывает на возможность их использования в мембранных сепараторах чистого кислорода.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 17-08-01079-а.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Sunarso J., Baumann S., Serra J.M., Meulenbergh W.A., Liu S., Lin Y.S., Diniz da Costa J.C. Mixed ionic – electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation // J. Membr. Sci., 2008. V. 320. P. 13-41.
2. Fedorov S.V., Lysenkov A.S., Kulbakin I.V. Reactionary-solidified oxygen permeable membrane material based on cermet  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3 - 26$  wt % Ag – 4 wt % In // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 2020. V. 848. No. 012019 (5 p).
3. Sammes N.M., Tompsett G.A., Nafe H., Aldinger F. Bismuth based oxide electrolytes – structure and ionic conductivity // J. Eur. Ceram. Soc., 1999. V. 19. P. 1801-1826.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $La_{1-x}RE_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ ,  $Bi_{1-x}RE_xGe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (RE = EU, DY, TB)**  
**STUDY OF SPECTRAL-LUMINESCENT CHARACTERISTICS OF  $La_{1-x}RE_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ ,  $Bi_{1-x}RE_xGe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (RE = EU, DY, TB) SOLID SOLUTIONS**

Хрущалина С.А.<sup>1</sup>, Рябочкина П.А.<sup>1</sup>, Юрлов И.А.<sup>1</sup>, Егорышева А.В.<sup>2</sup>, Гайтко О.М.<sup>2</sup>, Голодухина С.В.<sup>2</sup>, Таратынова А.Д.<sup>1</sup>  
 Khrushchalina S.A., Ryabochkina P.A., Yurlov I.A., Egorysheva A.V., Gajtko O.M., Golodukhina S.V., Taratynova A.D.

<sup>1</sup> Россия, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва,  
*anabel-2005@yandex.ru*

<sup>2</sup> Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, *anna\_egorysheva@rambler.ru*

Поиск новых люминофоров для светодиодов белого света остается актуальной задачей для исследователей. Соединения с редкоземельными (РЗ) ионами являются одними из перспективных материалов для использования в данном направлении [1, 2]. Важным критерием для выбора материала служит наличие высокого квантового выхода люминесценции РЗ-ионов. Существенное влияние на его величину оказывает эффект концентрационного тушения вследствие взаимодействия РЗ ионов. Для уменьшения подобного эффекта целесообразно использование соединений, в которых РЗ ионы расположены на большом расстоянии друг от друга. В качестве таковых могут быть выбраны слоистые материалы со структурой розиаита [3, 4]. В соответствии с этим, целью настоящей работы было исследование спектрально-люминесцентных свойств твердых растворов  $La_{1-x}Re_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Re_xGe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (RE = Eu, Dy, Tb, x = 0.05-0.5). Данные составы являются новыми и ранее не изучались.

В ходе проведения исследования нами были зарегистрированы спектры люминесценции ионов  $Eu^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  (Рис.1а-в) при возбуждении образцов лазерным излучением с длинами волн  $\lambda = 457$  или  $351$  нм в полосы поглощения данных ионов. Как можно видеть из рисунка 1, полученные спектры представлены полосами люминесценции в спектральных областях, типичных для переходов из возбужденных состояний соответствующих РЗ-ионов. Из данных спектров для всех составов нами также были определены координаты цветности. Сравнительный анализ спектрально-люминесцентных характеристик лантановых и висмутовых серий образцов выявил ряд их отличий.

Сравнение спектров люминесценции серий  $La_{1-x}Eu_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Eu_xGe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x= 0.05-0.5) выявило различие в соотношении интенсивностей полос, обусловленных переходами  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  и  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (Рис.1а). Отношение интегральных интенсивностей данных переходов для висмутовых соединений в два раза ниже (среднее 0,9), чем для лантановых (среднее 2). Данный факт является интересным и может указывать на различную симметрию окружения РЗ-иона в лантановых и висмутовых матрицах. В то же время в спектрах люминесценции висмутовой серии, как для образцов, легированных ионами  $Eu^{3+}$ , так и содержащих ионы  $Dy^{3+}$  (Рис.1б) и  $Tb^{3+}$ , наблюдается дополнительная полоса с максимумом на 719 нм, которая была приписана висмуту. В этом случае, различие в соотношении интенсивностей вышеуказанных полос люминесценции ионов  $Eu^{3+}$ , может быть связано с передачей энергии возбуждения от РЗ-иона к висмуту. Кроме того, из-за различий в колебательных спектрах лантановых и висмутовых составах вероятность безызлучательной релаксации с возбужденных уровней РЗ-ионов также будет различной.

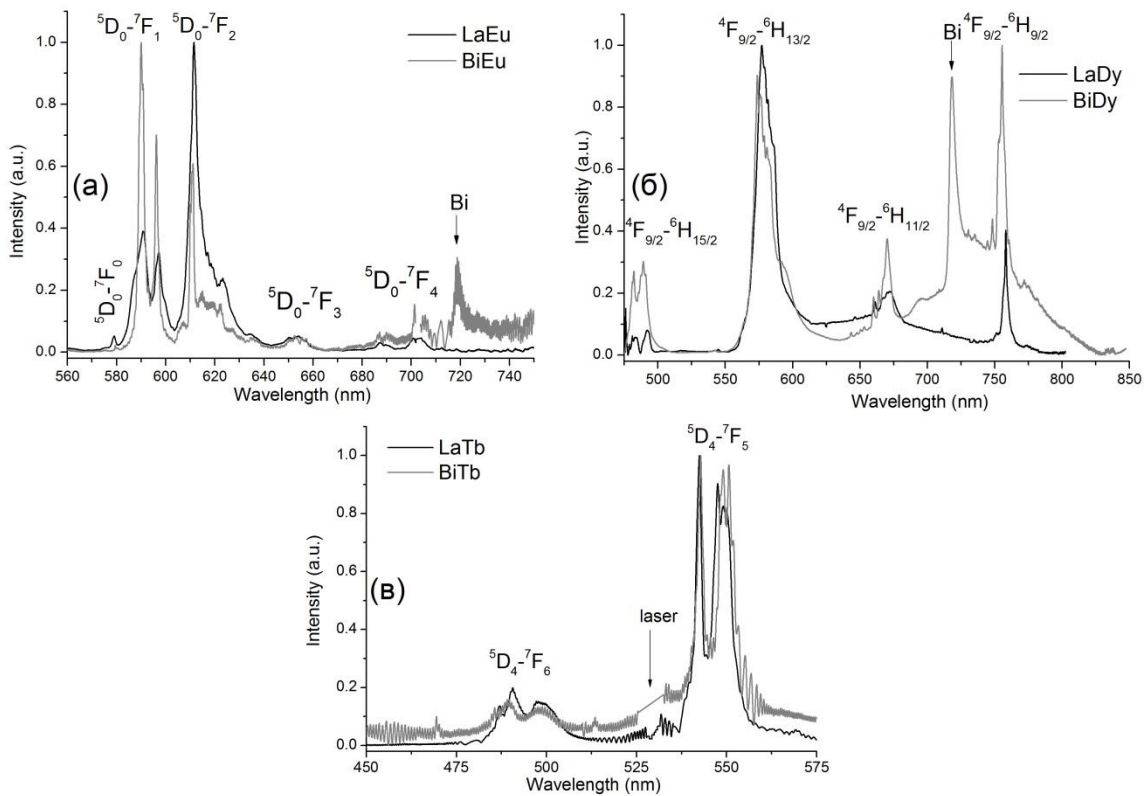


Рис. 1 Спектры люминесценции а)  $La_{0.85}Eu_{0.15}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{0.85}Eu_{0.15}Ge_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  ( $\lambda_{exc.} = 351$  нм), б)  $La_{0.85}Dy_{0.1}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{0.85}Dy_{0.1}Ge_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  ( $\lambda_{exc.} = 457$  нм), в)  $La_{0.85}Tb_{0.1}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{0.85}Tb_{0.5}Ge_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  ( $\lambda_{exc.} = 351$  нм)

Основное отличие спектров соединений  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Dy_xGe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (Рис.1б) заключается в различных соотношениях интенсивностей линий, обусловленных переходами диспрозия на уровни  ${}^6H_{11/2}$ ,  ${}^6H_{9/2}$  и  ${}^6H_{15/2}$ ,  ${}^6H_{13/2}$ . Данный факт, как и в случае ионов  $Eu^{3+}$ , может быть обусловлен как взаимодействием ионов  $Dy^{3+}$  с висмутом, так и различной вероятностью безызлучательной релаксации. Кроме того, в образцах лантановой серии на фоне полос люминесценции ионов  $Dy^{3+}$  присутствует широкая полоса с максимумом в области 650 нм, не связанная с люминесценцией РЗ-ионов и, по-видимому, обусловленная переходами между энергетическими уровнями дефектов.

Сравнение спектров  $La_{1-x}Tb_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Tb_xGe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (Рис.1в) не выявило их кардинальных отличий.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что соединения  $La_{1-x}Re_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Re_xGe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (RE = Eu, Dy, Tb,  $x = 0.05-0.5$ ), относящиеся к структурному типу розианта, могут рассматриваться в качестве потенциальных люминофоров.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-12009.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Leng Z., Yu G., Li L., Liu Y., Zhang N., Gan S., Enhanced of  $Tb^{3+}$  emission in  $KSr_4(BO_3)_3:Dy^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  phosphors via energy transfer from  $Dy^{3+}$ //Journal of Alloys and Compounds, 2015, vol. 651, P. 679-684.
2. Wu J., Zhang L., Ben Yu., Chen H., Fu X., Wong C., Improved full-color emission and switched luminescence in single  $Ca_3(PO_4)_2:Dy^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  phosphors for white LEDs// Journal of Alloys and Compounds, 2017, vol. 697, P. 215-221.
3. Egorysheva A.V., Ellert O.G., Gajtko O.M., Berseneva A.A., Maksimov Y.V., Svetogorov R.D., Subsolidus phase equilibria in the  $La_2O_3-Fe_2O_3-Sb_2O_5$  system and characterization of layered ternary oxide  $LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ //Ceramics International, 2016, vol. 42, P. 13976-13982.

4. Egorysheva A.V., Gajtko O.M., Golodukhina S.V., Khrushchalina S.A., Ryabochkina P.A., Taratynova A.D., Yurlov I.A., Synthesis and spectral-luminescent properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  solid solutions// *Ceramics International*, 2019, vol. 45, P. 16886-16892.

**ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛАСТИН НА ОСНОВЕ  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrB}_2$  МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ  
PRODUCTION OF CERAMIC PLATES BASED ON  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrB}_2$  BY THE FREE SHS COMPRESSION METHOD**

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

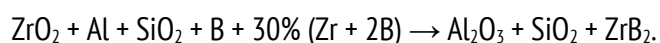
Chizhikov A.P., Bazhin P.M., Konstantinov A.S.

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

Керамические материалы на сегодняшний день находят широкое применение в различных областях промышленности. Одним из наиболее распространенных классов керамических материалов является оксидная керамика. Оксидные керамические материалы находят широкие области применения благодаря своей высокой твердости, химической инертности, способности работать при высоких температурах и относительной доступности. Наиболее распространенным видом оксидной керамики является керамика на основе оксида алюминия [1, 2]. Большой интерес на сегодняшний день вызывают также композиционные материалы на основе различных оксидов. Встречаются различные виды таких композитов, например,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  и др. Создание композиционных материалов позволяет компенсировать некоторые недостатки отдельных оксидов как, например, низкую способность оксида алюминия сопротивляться термоудару. В результате оксидные керамические композиционные материалы являются перспективными для различных областей применения, будь то огнеупорные материалы, режущая керамика, керамические фильтры и т.д.

Консолидация керамических материалов осуществляется различными методами, одним из самых распространенных является метод литья жидкого шликера. Однако он обладает рядом недостатков, таких как необходимость отжига для удаления влаги, усадка в процессе сушки. Также для получения изделий из огнеупорной керамики могут применяться методы горячего прессования и спекания, однако эти методы требуют применения интенсивного внешнего нагрева и сложного оборудования. Перспективным для получения компактных изделий на основе керамических огнеупорных материалов представляется использование сочетание процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3] и последующего высокотемпературного сдвигового деформирования продуктов синтеза. Такое сочетание реализовано в методе свободного СВС-сжатия [4], который позволяет в одну технологическую стадию получать металлокерамические пластины и слоистые композиционные материала. Особенностью метода свободного СВС-сжатия является использование схемы деформирования с подвижными боковыми стенками. Применение такой схемы деформирования продуктов синтеза позволяет избежать пристеночного трения материала, возникающего при использовании жестких пресс-форм.

Объектом исследования в настоящей работе являлась исходная смесь, состоящая из следующих порошков:  $\text{ZrO}_2$ , Al,  $\text{SiO}_2$ , Zr, В. Указанные порошки были выбраны таким образом, чтобы в результате СВС образовывался керамический композиционный материал на основе оксидов алюминия и кремния, упрочненный частицами диборида циркония. Предлагаемая схема протекания реакции синтеза следующая:



Синтез материала в указанной системе протекал за счет восстановления оксида циркония алюминием с образованием оксида алюминия, и взаимодействия циркония со свободным бором с образованием диборида

циркония. Оксид кремния в реакции синтеза не участвовал, он был введен в систему в качестве добавки, улучшающей стойкость материала при высоких температурах, а также способной образовывать муллит при взаимодействии с оксидом алюминия. Адиабатическая температура горения указанной порошковой смеси составила 2054 °С.

В настоящей работе на основе описанной исходной системы методом свободного СВС-сжатия были получены керамические пластины. Данные пластины имели композиционную структуру и состояли следующих фаз:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrB}_2$ , также в составе присутствовал частично непрореагировавший исходный оксид циркония. Схема процесса получения пластин приведена ниже на рис. 1. Исходная заготовка 4, в данной работе массой 155 грамм, помещается на основание пресс-формы 1, после чего инициируется процесс СВС. После прохождения волны горения через определенное время задержки, в данной работе оптимальное значение данного параметра составило 25 секунд, на плунжер пресса 3 подавалось давление. Оптимальное значение давления на плунжере пресса в настоящей работе составило 50-80 МПа. При этом в процессе деформирования подвижные части 5 пресс-формы двигались перпендикулярно направлению приложенной нагрузки обеспечивая возможность пластического течения материала в процессе сжатия. Полученные керамические пластины имели габаритные размеры 90/45/8 мм. Ниже приведен внешний вид полученных образцов.

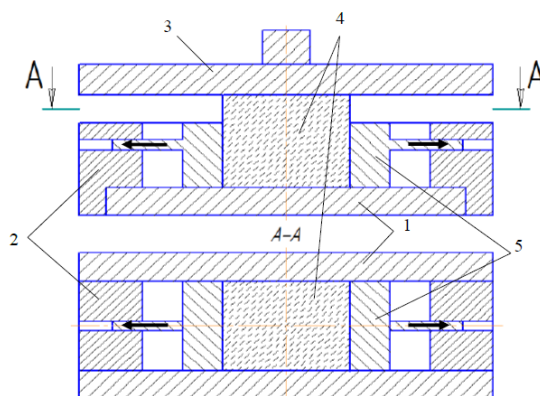


Рис. 1 Принципиальная схема процесса свободного СВС-сжатия



Рис. 2 Внешний вид полученных керамических пластин

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Danchevskaya M.N., Ivakin Y.D., Murav'eva G.P., Izotov A.D., A new method for synthesis of fine crystalline magnesium aluminate spinel // Doklady chemistry, 2019, vol. 487. P. 218-220.
2. Abyzov A.M., Aluminum oxide and alumina ceramics (review). Part 1. Properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and commercial production of dispersed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  // Refractories and industrial ceramics, 2019, vol. 60. № 1. P. 24-32.
3. Mukasyan A.S., Shuck C.E., Pauls J.M., Manukyan K.V., Moskovskikh D.O., Rogachev A.S., The solid flame phenomenon: a novel perspective // Advanced engineering materials, 2018, vol. 20. №8. 1701065.
4. Бажин П.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в условиях сдвигового высокотемпературного деформирования для получения композиционных материалов и изделий на

основе тугоплавких соединений: дисс. док. техн. наук: 05.16.06 / Бажин Павел Михайлович. – Москва, 2019. – 380 с.

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ В СПЛАВЕ TiNi С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ Ni ПОСЛЕ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И СТАРЕНИЯ**  
**STRUCTURAL FEATURES IN TiNi ALLOY WITH LARGE Ni CONTENT AFTER THERMOCYCLIC TREATMENT AND AGING**

Чуракова А.А.<sup>1,2</sup>, Каюмова Э.М.<sup>2</sup>, Гундеров Д.В.<sup>1,2</sup>

Churakova A.A., Kayumova E.M., Gunderov D.V.

<sup>1</sup> Россия, Институт физики молекул и кристаллов - обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, *churakova\_a@mail.ru*

<sup>2</sup> Россия, Уфимский государственный авиационный технический университет, *dimagun@mail.ru*

Сплавы TiNi выделяются среди материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ) наибольшими функциональными характеристиками, повышенной прочностью, пластичностью и хорошим комплексом эксплуатационных свойств, коррозионной стойкостью, биосовместимостью и т.д. Эти обстоятельства, несмотря на сравнительно высокую стоимость сплавов никелида титана, делают их незаменимыми и обуславливают в настоящее время и в будущем их широкое, а в ряде случаев, например, в медицине, исключительное практическое применение в качестве функционального материала нового поколения [1-4]. Однако исследования проводились преимущественно на сплавах в крупнозернистом состоянии, либо в состояниях с небольшой степенью деформации, и имеется ограниченное количество работ по изучению процессов накопления дислокаций и изменению свойств при термоциклировании сплавов TiNi в УМЗ и НК состояниях. Выделение частиц Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> является альтернативным эффективным методом повысить прочность матрицы и функциональную стабильность сплавов TiNi с высоким содержанием никеля [5-8]. Обычно преципитаты вводятся старением при высокотемпературной обработке сплава [9], что способствует росту зерен до нескольких микрон. Которые в свою очередь приводят к гетерогенному распределению частиц Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> как на границах зерен, так и в теле зерен [10-14], что снижает эффект упрочнения. При определенных условиях в сплавах TiNi возможно образование нанодвойников. Так нанодвойники (001)<sub>B19'</sub> были обнаружены в сплаве Ti<sub>50,0</sub>Ni<sub>50,0</sub> после термоциклирования. Подобные изменения в структуре наблюдались в сплаве Ni-50.3 ат.% Ti после отжига 340 °С 5 часов после ИПДК [15-19].

В качестве материала исследования был выбран сплав Ti<sub>49,3</sub>Ni<sub>50,7</sub> с большим содержанием Ni относительно стехиометрии, для формирования твердого раствора осуществляли закалку из области гомогенности (от 800 °С) в воду. Состояние, полученное после закалки, принято в качестве исходного. Термическая обработка в режиме старения проводилась при температуре 400 °С в течение часа. Для формирования УМЗ структуры закаленные образцы сплава TiNi цилиндрической формы были подвергнуты 8 проходам РКУП по маршруту Вс при 450 °С, угол пересечения каналов (φ) составил 120°. Термоциклирование образцов в различных исходных состояниях осуществлялось следующим образом: образцы последовательно погружали в жидкий азот (-196 °С), далее нагревали их до температуры 150 °С, что фактически ниже и выше температур M<sub>к</sub> прямого и A<sub>к</sub> обратного мартенситного превращения. Число термоциклов «нагрев – охлаждение» составляло от 0 до 100 циклов. Количественный и качественный анализ исходной структуры сплава TiNi проводили, используя металлографический микроскоп OLYMPUS GX51. Исследуемую поверхность образцов подвергали механической шлифовке и полировали на алмазных пастах, дисперсность абразива которых составляла от 7/5 до 3/2 мкм. Для выявления микроструктуры использовали травитель с составом 60%Н<sub>2</sub>О + 35%ННО<sub>3</sub> + 5%HF. Исследование тонкой структуры материала при комнатной температуре проводили на просвечивающем микроскопе JEOL JEM-



2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Заготовки для тонких фольг, вырезанные электроэрозионным методом, изготавливали струйной двусторонней электролитической полировкой на установке Tenipol-5 в растворе 10% хлорной кислоты ( $\text{HClO}_4$ ) и 90% бутанола ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ ). Вовремя электрополировки при комнатной температуре напряжение на электродах составило 50 В. Средний размер структурных элементов (зерен, субзерен, мартенситных пластин) оценивали с помощью программного пакета «GrainSize» с доверительной вероятностью  $P=0,95$  путем измерения длин хорд, относительная ошибка измерений которых не превышала 5%.

По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в исходном крупнозернистом (КЗ) состоянии наблюдаются бездислокационные границы. Термоциклирование приводит к накоплению дислокаций, которые наблюдаются и в теле зерен, и на границах зерен. Старение при температуре 400 °С состояния после термоциклирования приводит к незначительной релаксации дислокационной структуры, в отдельных областях наблюдаются частицы старения. После РКУП в сплаве TiNi образуется структура ультрамелкозернистая (УМЗ) структура с размером зерна около 200 нм. В результате термоциклирования возникает сложный дифракционный контраст, что свидетельствует об увеличении плотности дислокаций. Контуры экстинкции появляются на границах зерен, что косвенно свидетельствует об увеличении плотности дислокаций на границах зерен. Последующий отжиг приводит к тому, что происходят два процесса – возврат и старение. В результате возврата формируется структура с размером зерна в  $220 \pm 5$  нм с равновесными границами зерен, и в то же время происходит выделение преципитатов  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  в объеме зерен. Холодная осадка после РКУП на 30% приводит к образованию структуры, состоящей из полос деформации и зерен, и значительному увеличению плотности дислокаций. Ширина полос и размер структурных элементов составляли около 50 нм. Термоциклирование приводит к некоторому увеличению плотности дислокаций в отдельных областях структуры, отжиг при температуре 400 °С приводит к формированию внутри структурных элементов нанодвойников  $(001)_{\text{B19}}$  в несколько нанометров.

В результате отжига в диапазоне температур старения ( $T=400$  °С) в сплавах TiNi происходит выделение частиц старения  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  нанометрового размера. В данном сплаве это подтверждается и в крупнозернистом, и в ультрамелкозернистом состояниях при старении после термоциклирования. Но в сложно деформированном состоянии после РКУП и осадки, когда в материале формируется повышенная плотность дефектов (дислокаций и границ зерен), при последующем старении после термоциклирования энергетически выгодно образование нанодвойников  $(001)_{\text{B19}}$  для снижения энергии системы. Образование нанодвойников наблюдалось в других работах в сплавах TiNi, но после термоциклирования это обнаружено впервые.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Хачин В.Н. Никелид титана: структура и свойства. – М.: Наука, 1992.
2. Brailovski, V. Shape memory alloys: fundamentals, modeling, applications. – Montreal: Ecole de technologie superieure (ETS) Publ., 2003.
3. K. Otsuka and C.M. Wayman. – Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
4. Гюнтер В.Э. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. – Томск: ТГУ, 1998.
5. Kim J.I., Miyazaki S. Effect of nano-scaled precipitates on shape memory behavior of Ti-50.9at.%Ni alloy / Acta Mater., 2005, V, 53, P. 4545-4554.
6. Wang X., Kustov S., Li K., Schryvers D., Verlinden B., Van Humbeeck J. Fundamental Development on Utilizing the R-phase Transformation in NiTi Shape Memory Alloys / Acta Mater., 2015, V. 82, P. 231-239.
7. Karaca H.E., Saghaian S.M., Ded G., Tobe H., Basaran B., Maier H.J., Noebe R.D., Chumlyakov Y. Effects of nanoprecipitation on the shape memory and material properties of an Ni-rich NiTiHf high temperature shape memory alloy / Acta Mater., 2013, V. 61, P. 7422-7431.
8. Miyazaki S., Imai T., Igo Y., Otsuka K. Effect of cycling deformation on the pseudoelasticity characteristics of Ti-Al alloys / Metall. Trans. A., 1986, V. 17, P. 115-120.

9. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys / Prog. Mater. Sci., 2005, V.50, P. 511-678.
10. Wang X., Li C., Verlinden B., Van Humbeeck J. Effect of grain size on aging microstructure as reflected in the transformation behavior of a low-temperature aged Ti-50.8 at.% Ni alloy / Scr. Mater., 2013, V. 69, P. 545-548.
11. Wang X., Verlinden B., Kustov S.B. Multi-stage martensitic transformation in Ni-rich NiTi shape memory alloys / Functional Materials Letters - 2017, Vol. 10, No.1, pp. 1740004
12. Karbakhsh Ravari B., Farjami S., Nishida M. Effects of Ni concentration and aging conditions on multistage martensitic transformation in aged Ni-rich Ti-Ni alloys / Acta Mater., 2014, V. 69, P. 17-29.
13. Zhou Y., Zhang J., Fan G., Ding X., Sun J., Ren X., Otsuka K. Origin of 2-stage R-phase transformation in low-temperature aged Ni-rich Ti-Ni alloys / Acta Mater., 2005, V. 53, P.5365-5377.
14. Khalil-Allafi J., Dlouhy A., Eggeler G. Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations / Acta Materialia, 2002, V.50, №17, P. 4255-4274.
15. Waitz T., Kazykhanov V., Karthaler H.P. Martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi studied by TEM / Acta Materialia, 2004, V. 52., P. 137-147.
16. Khachaturyan A.G., Shapiro S.M., Semenovskaya S. Adaptive phase in Martensitic transformation / Materials Transactions, JIM, 1992, V. 33, № 3, P. 278-281.
17. Krishnan M., Singh J.B. A novel B19' martensite in nickel titanium shape memory alloys / Acta Mater., 2000, V. 48, № 6, P. 1325-1344.
18. Nishida M., Itai I., Kitamura K., Chiba A., Yamauchi K. Effect of grain size of parent phase on twinning modes of B19' martensite in an equiatomic Ti-Ni shape memory alloy / J Phys. 1995, V.5, P.C8–635.
19. Evans A.G., Burlingame N., Drory M., Kriven W.M. Martensitic Transformations in Zirconia-Particle Size Effects and Toughening / Acta Metall., 1981, V. 29, no. 4, P. 447–456.

**BiFeO<sub>3</sub> С ОПРЕДЕЛЕННЫМИ МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ, СИНТЕЗИРОВАННЫЙ В ПОТОКЕ  
КОНЦЕНТРИРОВАННОГО СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**  
**BiFeO<sub>3</sub> WITH DEFINITIONAL MAGNETIC PROPERTIES, SYNTHESIZED IN A CONCENTRATED SOLAR RADIATION  
FLOW**

Шерматов Ж.З., Пайзуллаханов М.С., Ражаматов О.Т., Нодирматов Э.З.

Shermatov Zh.Z., Payzylhanov M.S., Rajamatov O.T., Nodirmatov E.Z.

*Институт Материаловедения НПО "Физика Солнце" АН РУз, Ташкент, ул.Бодомзор йули 2-Б, e-mail: shermatov-82@bk.ru, fayz@bk.ru*

Ферриты на основе систем BaO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с гексагональной кристаллической структурой имеют высокое электрическое сопротивление 10<sup>4</sup> - 10<sup>7</sup> Омм и большую коэрцитивную силу H<sub>c</sub> > 0,5·МА/м, и широко применяются в качестве постоянных магнитов, материалов СВЧ-техники и др.

Феррит висмута (BiFeO<sub>3</sub>) перовскитовой структуры проявляет магнитоэлектрический (МЭ) эффект при комнатной температуре, в то время как у большинства магнитоэлектриков МЭ-эффект той же величины наблюдается только при экстремально низких температурах (ниже -160 градусов Цельсия).

Значение коэрцитивной силы определяется факторами, препятствующими перемагничиванию образца. Наличие в образцах примесей, дефектов кристаллической решётки, различного рода неоднородностей, а также дисперсность затрудняет движение границ магнитных доменов и тем самым повышает H<sub>c</sub>.

Доменная структура ферритов зависит от симметрии кристаллов и часто связана с природой и характером распределения в них дефектов. Дефекты в кристаллических решетках, их количество и тип зависят от параметров технологического процесса синтеза. Поэтому при синтезе материалов необходимо применять всячески доступные приемы изменения параметров технологического процесса. Предыдущие исследования показали, что синтез в потоке концентрированного солнечного излучения на Большой солнечной печи (БСП) оказывает наиболее сильное влияние на дефектную структуру структурируемого материала, следовательно появляется возможность контролировать степень дефектности варьированием технологических параметров лучистого нагрева.

Однако всестороннее исследование процессов взаимодействия концентрированного солнечного потока с веществом еще не выявили физико-химические, а также радиационно- и теплофизические механизмы структурирования или деструкции целого ряда материалов в поле концентрированного солнечного излучения. Также вызывает большой практический интерес не только возможность получения, но и прогнозирования, создание новых перспективных материалов с высокими техническими характеристиками синтезируемые по специальной технологии посредством управления оптико-энергетическими параметрами БСП.

Феррит висмута ( $\text{BiFeO}_3$ ) перовскитовой структуры проявляет магнитоэлектрический (МЭ) эффект при комнатной температуре, в то время как у большинства магнитоэлектриков МЭ-эффект той же величины наблюдается только при экстремально низких температурах (ниже  $-160$  градусов Цельсия).

Значение коэрцитивной силы определяется факторами, препятствующими перемагничиванию образца. Наличие в образцах примесей, дефектов кристаллической решетки, различного рода неоднородностей, а также дисперсность затрудняют движение границ магнитных доменов и тем самым повышает  $H_c$ .

К фундаментальным особенностям ферритов относится их способность разбиваться на большое число крошечных областей, называемых доменами. Домены отделены друг от друга доменными стенками - переходными областями, в которых магнитные моменты изменяют свое направление, характерное для одного домена, на направление в другом.

Анализ литературных данных показывает, что гексагональные ферриты бария и стронция  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , приготовленные из высокочистого сырья по керамической технологии с добавкой оксида бора, при спекании в атмосфере кислорода проявляют магнитоэлектрический эффект [1-5]. Значения мультиферроидных характеристик образцов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  существенно превышают таковые пленочных образцов наиболее изученного классического высокотемпературного мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$ .

На сегодняшний день феррит висмута является самым известным и наиболее изученным магнитным ферритом с реализацией магнитных и сегнетоэлектрических характеристик при комнатной температуре. Благодаря этим свойствам, с пленками  $\text{BiFeO}_3$  связывают перспективы построения многих приборов на магнитоэлектрическом эффекте. Остаточная намагниченность образцов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  в сотни раз больше остаточной намагниченности для пленочного образца.

Феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  относится к классу перовскитоподобных соединений  $\text{ABO}_3$  с магнитными ионами, которые занимают полностью или частично октаэдрические позиции В (рис.1).

Большинство магнитных диэлектриков способно кристаллизоваться в перовскитоподобные структуры. Это и ортоферриты  $\text{MFeO}_3$ , и перовскитоподобные манганиты  $\text{MnO}_3$ , и мультиферроики  $\text{FeTiO}_3$ ,  $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$ . Большое количество работ посвящено изучению свойств феррита висмута, так как это соединение обладает достаточно высокими температурами Кюри и температурой Нееля, а также обладает простой кристаллической структурой.

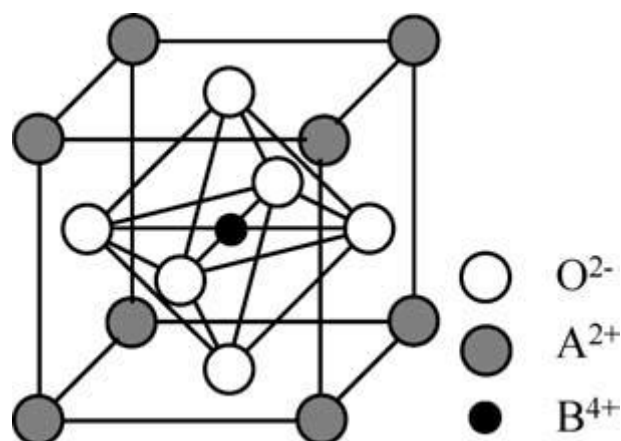


Рис.1. Кубическая перовскитовая структура  $ABO_3$ .

Оксидная система  $Fe_2O_3 - Bi_2O_3$  характеризуется возможностью образования трёх фаз:  $BiFeO_3$ ,  $Bi_{25}FeO_{39}$  и  $Bi_2Fe_4O_9$ . Соединения 25:1 ( $Bi_{25}FeO_{39}$ ), 1:1 ( $BiFeO_3$ ) и 1:2 ( $Bi_2Fe_4O_9$ ) плавятся инконгруэнтно при  $785^\circ C$ ,  $930^\circ C$  и  $960^\circ C$ , соответственно.

Феррит висмута  $BiFeO_3$  — наиболее известный сегнетомагнетик. Температура перехода из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние составляет  $T_c = 830^\circ C$ , а из антиферромагнитного в парамагнитное —  $T_N = 370^\circ C$ . Феррит висмута обладает элементарной ячейкой с группой симметрии  $R\bar{3}m$ . В вершинах куба располагаются ионы  $Bi^{3+}$ , в центре которого находится ион  $Fe^{3+}$ .

При  $T < T_c$  структура феррита висмута переходит в структуру с группой симметрии  $R3c$ . При пониженной температуре в структуре феррита висмута возникает искаженная ячейка перовскита. При этом происходит смещение всех ионов, а именно: октаэдры, в вершинах которых ионы кислорода, в соседних перовскитных кубах изменяют направление в противоположные стороны вокруг оси  $[111]$ . Это вращение приводит к смещению ионов  $Fe^{3+}$  и  $Bi^{3+}$  вдоль оси  $[111]$  и ионов  $O^{2-}$  в обратном направлении. Вследствие чего происходит деформация октаэдров. В том пространстве, куда сместились ионы  $Fe^{3+}$ , увеличиваются кислородные октаэдры. В противоположной же области они сжимаются. В результате ионы  $O^{2-}$  смещаются в плоскости  $[111]$  по направлению к оси в одной части октаэдра и от нее в другой, вследствие чего три иона  $O^{2-}$  располагаются на расстоянии  $1.96 \text{ \AA}$  от  $Fe^{3+}$ , и три —  $2.11 \text{ \AA}$  — поляризация решетки.

Ферриту висмута присуща локальная антиферромагнитная структура G-типа, когда наблюдается упорядочение спинов типа «шахматный» порядок. При данном виде упорядочения локальная спиновая структура в феррите висмута представляет структуру, где каждый ион  $Fe^{3+}$  окружен шестью ионами  $Fe^{3+}$  с противоположно направленными спинами. Взаимодействие в магнитных диэлектриках между магнитными ионами и диамагнитными ионами (например, ионом кислорода) приводит к нарушению антипараллельной ориентации спинов, которые в свою очередь формируют сложное по геометрии распределение спинов (несоизмерную спиновую циклоиду) с периодом  $620 \text{ \AA}$ .

Анализ показывает, что применяющиеся методы синтеза материалов (конденсация из паровой фазы, механическое измельчение, лазерная абляция, механохимический синтез, термическое разложения, осаждение из водных растворов, золь-гель синтез) в зависимости от типа задач представляют различную эффективность. Синтез в солевом расплаве ( $KCl$  или  $Na_2SO_4$ ) позволяет получать нанокристаллические слабо агломерированные порошки сложных оксидов с размером частиц до  $200 \text{ нм}$ . Для получения наноразмерных частиц эффективнее использовать конденсацию из газовой фазы (не всегда доступно, дорого). Механоактивационный синтез долгий, малоэффективный. Осаждение из водных растворов и золь-гель методы также пригодны для получения наноразмерных частиц с различной степенью агломерации. Термическое разложение или высокотемпературный

синтез непригоден для получения агломерированных наноразмерных частиц. Как показывает анализ результатов исследований синтез в потоке концентрированного солнечного излучения оказывает наиболее сильное влияние на дефектную структуру структурируемого материала, тем самым появляется возможность контролирования степени дефектности варьированием технологических параметров лучистого нагрева.

Солнечные лучи являются высокопотенциальными источниками энергии, так как видимая температура поверхности солнца, равна порядка 5770 К, а её угловой радиус достаточно мал и составляет около 16 угл.мин. Именно эти обстоятельства создают предпосылки для применения оптических концентрирующих систем с целью повышения плотности потока прямого солнечного излучения и получения температур, необходимых для эффективного поглощения приемником и осуществления высокотемпературных технологических процессов (получения сверхчистых материалов и сплавов, лучевая сварка и т.п.).

Воздействие концентрированного солнечного излучения на расплав и техника фиксации высокотемпературных состояний в сложных оксидных системах приводят к формированию метастабильных структурных формирований. Такие состояния будут определять направленное изменение структурно-чувствительных свойств, в первую очередь, электрических и оптических. Создание требуемого комплекса свойств материалов в значительной степени обеспечивается новыми технологиями. При этом необходимо развитие таких процессов с использованием концентрированной солнечной энергии, которые позволят фиксировать наносостояния и далее осуществлять на их основе направленный синтез материалов с требуемыми свойствами. Возможность получения ультрадисперсных и нано-структур может заключаться в воздействии на расплав заданной области солнечного спектра с целью изменения энергии межатомных связей, формировании в расплаве кластеров определенного состава и фиксации их быстрой закалкой.

Кроме того известные механизмы управления процессами синтеза по модельным представлениям физической химии на основе "состав-структура-свойства" посредством высокотемпературного нагрева на традиционных источниках (электротермический, газопламенный, плазменный, высокочастотный) позволяют получить материал с заданной структурой и необходимыми свойствами. Применение традиционных источников нагрева не всегда являются подходящими. Особенно когда требуются высокочистые, нанодисперсные материалы то применение Солнечных технологий способствует достижению создания целевого ряда материалов с высокими эксплуатационными параметрами вместе с высокой эффективностью и экологичностью процессов. Однако всестороннее исследование процессов взаимодействия концентрированного солнечного потока с веществом еще не выявили физико-химические, а также радиационно- и теплофизические механизмы структурирования или деструкции материалов в поле концентрированного солнечного излучения, а также возможности получения и прогнозирования новых материалов посредством управления оптико-энергетическими параметрами БСП.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Абдурахманов А.А., Зайнутдинова Х.К., Маматкосимов М.А., Пайзуллаханов М.С., Сарагоза Г. Солнечные технологии в Узбекистане: состояние, приоритеты и перспективы развития// Гелиотехника, 2012, №2, с.23-31.
2. Абдурахманов А.А., Пайзуллаханов М.С., Ахадов Ж. Синтез алюминатов кальция на большой солнечной печи// Гелиотехника 2012 №2, с.77-80
3. Абдурахманов А.А., Собиров Ю.Б., Пайзуллаханов М.С., Маматкосимов М.А. Наблюдение и контроль освещенности местности расположения БСП с тепловой мощностью 1000 кВт// Гелиотехника, 2012, №3
4. Payzullahanov M.S.. Particularities of the syntheses BaTiO<sub>3</sub> in the field of concentrated light energy// Horizon Research Publishing, USA Manuscript ID:16200286. 2013, №27.
5. Пайзуллаханов М.С., Нурматов Ш.Р., Шерматов Ж.З.. Титанаты бария и стронция, синтезированные в поле концентрированной световой энергии// Стекло и керамика. - 2013. - № 9. - С. 14-16

**ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ГЛИНА/ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ**  
**THERMOCHEMICAL BEHAVIOR OF THE CLAY / IONIC LIQUID COMPOSITE MATERIALS**

Шибаета В.Д., Носков А.В., Алексеева О.В., Агафонов А.В.

Shibaeva V.D., Noskov A.V., Alekseeva O.V., Agafonov A.V.

*Россия, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, vds@isc-ras.ru*

Важнейшее направление современного материаловедения связано с разработкой и исследованиями функциональных материалов на основе глинистых минералов с целью их использования в различных отраслях промышленности. Морфологические и физико-химические свойства глинистых минералов определяются их высокой удельной поверхностью и наличием в их структуре обменных катионов, гидроксильных групп и адсорбированных молекул воды.

В последнее время появился интерес к композитам, содержащим алюмосиликаты и ионные жидкости (ИЖ) [1]. Последние представляют собой соли состоящие из крупного органического катиона и органического или неорганического аниона и плавящиеся при температуре  $<100^{\circ}\text{C}$ . Композиционные материалы глина/ИЖ химически инертны, имеют низкое давление паров и высокую электропроводность, свойственную ионным жидкостям, и, в то же время, обладают более низкой текучестью.

В настоящей работе была проведена модификация монтмориллонита (ММТ) ионными жидкостями с различным катионом, получены композиционные материалы и исследованы их термические характеристики. В качестве модификаторов использовали 1-этил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)имид ([EMim]NTf<sub>2</sub>) и 1-бутил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)имид ([BMim]NTf<sub>2</sub>).

Исследования проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в температурном интервале от  $-110$  до  $+100^{\circ}\text{C}$ .

На термограммах для первого и второго нагрева синтезированных образцов точка перегиба кривой соответствует температуре стеклования ( $T_g$ ), экзотермический пик ( $T_c$ ) соответствует кристаллизации, а эндотермический пик ( $T_m$ ) соответствует плавлению. Анализ полученных данных показал, что значения характеристических температур, полученные при втором нагреве, на  $1-2^{\circ}\text{C}$  выше, чем при первом нагреве.

Необходимо подчеркнуть, что наблюдаются существенные различия результатов, полученных для композитов ММТ/ИЖ в настоящей работе, и характеристических температур для «чистых» ИЖ, приведенных в литературе. В частности, в случае композита ММТ/[BMim]NTf<sub>2</sub> экзотермический и эндотермический пики отсутствуют, что свидетельствует о подавлении процессов плавления и кристаллизации. По-видимому, можно констатировать, наличие эффекта «конфайнмента», т.е. изменение свойств [BMim]NTf<sub>2</sub> при интеркалляции в монтмориллонит.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-29-12012).*

Исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования "Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований".

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Alekseeva O.V., Noskov A.V., Grishina E.P. et al. // Materials, 2019, V. 12, N 16, Article ID 2578

**ТВЕРДОФАЗНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ SPS-RS ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ  $\text{SrWO}_4$  ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ  $^{90}\text{Sr}$**

**SRWO<sub>4</sub> CERAMIC MATRICES FABRICATION FOR  $^{90}\text{Sr}$  IMMOBILIZATION BY TECHNOLOGY SPS-RS**

Шичалин О.О.<sup>1,2</sup>, Белов А.А.<sup>1,2</sup>, Папынов Е.К.<sup>1,2</sup>

Shichalin O.O., Belov A.A., Papynov E.K.

<sup>1</sup> *Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 159, просп. 100-летия Владивостока, Владивосток 690022, Россия*

<sup>2</sup> *Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток 690091, Россия*

Термодинамически стабильные керамические материалы по совокупности физико-химических характеристик представляют прямую альтернативу остеклованным радиоактивным отходам. Твердотельные матрицы на их основе перспективны для решения важных технологических проблем, связанных с иммобилизацией опасных теплогенерирующих радионуклидов цезия-137 и стронция-90 при их концентрировании и захоронении, а также при изготовлении матриц-носителей радионуклидов в виде радиоизотопной продукции. В виду постоянного ужесточения требований к качеству матриц радионуклидного состава, возникает острая необходимость усовершенствования их эксплуатационных характеристик.

В этой связи, данное исследование направлено на решение фундаментальной задачи по разработке новых керамических матриц с регулируемыми физико-химическими, механическими характеристиками и улучшенными иммобилизационными свойствами, обеспечивающие устойчивость к выщелачиванию радионуклидов. Оригинальность предлагаемого в работе научного подхода заключается, во-первых, в выборе исходного сырья с высокой емкостью вмещения радионуклидов и способного к твердофазным превращениям с образованием устойчивой керамической основы. Во-вторых, в качестве основного подхода для формирования керамик предлагается применить нетрадиционную технологию реакционного-искрового плазменного спекания (Р-ИПС).

В работе описан синтез керамических матриц радионуклидного наполнения на основе стронциевого вольфрамата ( $\text{SrWO}_4$ ) со структурным подобием природному минералу (шелеиту), путем реакционного "in situ" взаимодействия исходных сырьевых компонентов в условиях искрового плазменного разогрева. Уникальность разрабатываемых матриц определяется регулируемыми физико-химическими и эксплуатационными характеристиками, такими как высокая емкость радионуклидов  $^{90}\text{Sr}$  (в пределах 35-40 масс.%), требуемая дозированная активность  $\pm 5\%$ , плотность (более 98 % от теоретической), низкая скорость выщелачивания радионуклидов (менее  $10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>\*сутки), высокая прочность, отвечающие требованиям российских и международных стандартов. Синтез данных материалов реализован на доступном сырье, более простым и эффективным способом по сравнению с традиционными технологиями: при низких температурах (ниже температур перехода радионуклидов в газовую фазу), за короткое время спекания (минуты), в одну стадию, без связующих компонентов.[1]

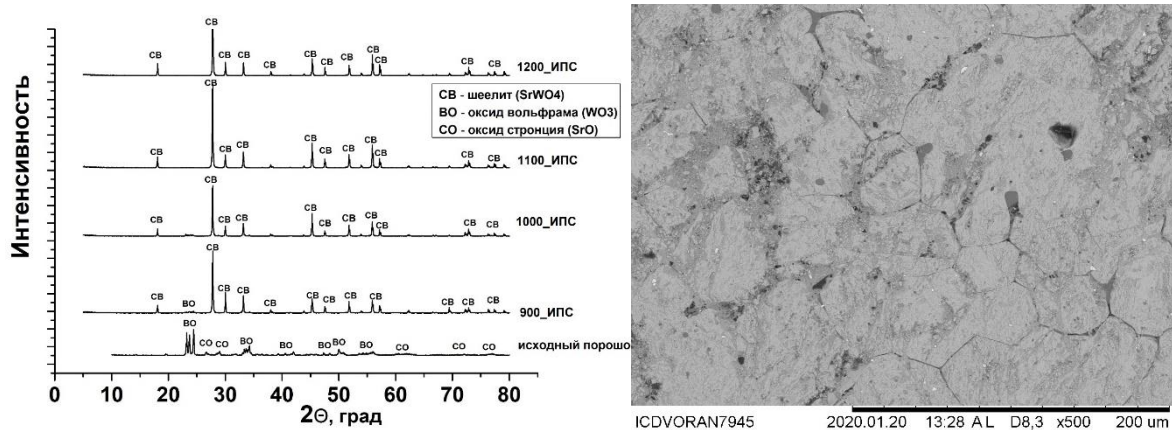


Рис. 1 Рентгенограмма образцов исходной смеси порошков и образцов керамического шееелита, содержащего стронций (31.3 масс.%), полученных по технологии Р-ИПС при различных температурах; РЭМ-изображение поверхности образца керамики

В исследовании Р-ИПС применен для получения объемной керамики, содержащей стронций, нанесенной на радиационно устойчивую сталь. Изделие представляет собой конструкцию источника ионизирующего излучения (ИИИ) открытого типа, имеющего требуемую геометрическую форму, размер и профиль.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект No. 19-33-90078 «Аспиранты»).

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Папунов Е.К., Shichalin O.O., Buravlev I.Yu., Belov A.A., Portnyagin A.S., Fedorets A.N., Azarova Yu.A., Tananaev I.G., Sergienko V.I. Кристаллическое и аморфное состояния в сплавах TiTaCu при примерном давлении// Spark plasma sintering-reactive synthesis of SrWO<sub>4</sub> ceramic matrices for 90Sr immobilization, 2020., № 180. P 109628.



**ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ Г-ОКСОНИТРИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ОТКЛОНЕНИЯХ ОТ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА:  
СИНТЕЗ, РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА  
SOLID SOLUTIONS OF NON-STOICHIOMETRIC ALUMINUM G-OXYNITRIDE: SYNTHESIS, STRUCTURE AND  
LUMINESCENCE**

Шишилов О.Н.<sup>2</sup>, Ахмадуллина Н.С.<sup>1</sup>, Каргин Ю.Ф.<sup>1</sup>, Лысенков А.С.<sup>1</sup>, Сиротинкин В.П.<sup>1</sup>, Шамрай В.Ф.<sup>1</sup>, Ищенко А.В.<sup>3</sup>,  
Ягодин В.В.<sup>3</sup>, Шульгин Б.В.<sup>3</sup>

Shishilov O.N., Kargin Yu.F., Akhmadullina N.S., Lysenkov A.S., Sirotinkin V.P., Shamray V.F., Ishchenko A.V.,  
Yagodin V.V., Shul'gin B.V.

<sup>1</sup> *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект, 49*

<sup>2</sup> *МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий,  
Россия, Москва, 119571, проспект Вернадского, 86*

<sup>3</sup> *Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Россия, Екатеринбург, 620002, ул. Мира, 19*

Высокопрочная прозрачная керамика на основе оксонитрида алюминия со структурой шпинели ( $\gamma$ -AlON) находит широкое применение в различных областях машиностроения, автомобильной и авиационной промышленности [1].  $\gamma$ -AlON является эффективной матрицей для люминофоров и сцинтилляторов на основе редкоземельных элементов [2]. Традиционный метод получения  $\gamma$ -AlON – реакция твердофазного синтеза в смесях порошков  $Al_2O_3$  и AlN при температуре 1600-1800°C. Для контроля параметров получаемого материала используются различные методы компактирования (изостатическое и горячее прессование), SPS-синтез, введение различных легирующих добавок и др. В зависимости от параметров синтеза получаемые образцы оксинитридов различаются содержанием пор, а также примесных фаз, а основная фаза  $\gamma$ -AlON может заметно отличаться по химическому составу и структурным характеристикам – величинам периодов решетки и параметрам атомно-кристаллической структуры. Фаза  $\gamma$ -AlON обладает кристаллической структурой шпинельного типа (Пр.гр.  $Fd\bar{3}m$ ). Как фазу переменного состава  $Al_{(64-x)/3}O_{32-x}N_x$  ( $0 < x < 8$ ), её часто рассматривают в модели постоянных анионов, стехиометрический состав которой определяется формулой  $Al_{23}O_{27}N_5$  ( $x = 5$ ) [3]. В этой модели принимается, что в кристаллической решетке шпинельной фазы анионные позиции полностью заняты  $O^{2-}$  и  $N^{3-}$ , в то время как катионные позиции заняты  $Al^{3+}$  и содержат вакансии. При исследовании фаз со шпинельной кристаллической структурой уточняемыми атомными параметрами служат заселенности позиций и величина «шпинельного» или  $u$ -параметра, связанного с координатами аниона. В нашей работе рентгеновским методом Ритвелда были исследованы фазовый состав и кристаллическая структура образцов фазы  $\gamma$ -AlON по химическому составу близкой к стехиометрическому ( $Al_{23}O_{27}N_5$ ) и при отклонениях от него, полученных спеканием смесей порошков AlN и  $Al_2O_3$ . Использовался порошок нитрида алюминия, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и порошок  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , полученный золь-гель методом из изопророксида алюминия с добавлением 0.75 ат. % Mg (в виде ацетата магния). Добавка магния приводит к образованию шпинели  $MgAl_2O_4$ , кристаллиты которой служат зародышами изоструктурной фазы  $\gamma$ -AlON.

Были приготовлены образцы с соотношениями  $Al_2O_3 : AlN = 62 : 38$  (образец **62**),  $67 : 33$  (образец **67**) и  $72 : 28$  (образец **72**). Соотношение  $67 : 33$  является стехиометрическим, соотношения  $62 : 38$  и  $72 : 28$  отвечают избытку и недостатку AlN, соответственно. Отжиг гомогенизированных и компактизированных смесей проводили в атмосфере азота при температуре 1750°C. Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре Ultima IV с высокоскоростным счетчиком D/teX в  $CuK\alpha$  излучении при 40 kV и 30 mA. Для предварительного рентгенофазового анализа использовали программный комплекс PDXL. Уточнение структуры шпинельной фазы методом Ритвелда выполнено в программном комплексе Jana 2006. Фон моделировали с использованием полиномов Лежандра. В течение всего процесса уточнения варьировали положение нулевой точки, шкальные факторы, профильные характеристики дифракционных пиков, период решетки, заселенности позиций алюминия

и анионов, координату анионов шпинельной фазы. Для AlN, Al<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>7</sub> и Al<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> использованы литературные данные для координат атомов и тепловых факторов [4–6].

Дифрактограммы всех исследованных образцов в качестве основной содержат шпинельную фазу с периодом решетки ~ 7.945 Å (рис. 1). Предварительный анализа показывает, что помимо шпинели в них могут присутствовать фаза δ\* и политипоиды AlN, 21R или 27R. При уточнении профильных характеристик дифракционных пиков и модели структур шпинельных фаз методом Ритвельда начало координат ячейки было совмещено с точкой симметрии -43m; соответственно, тетраэдрическая 8(a) – 000 и октаэдрическая 16(d) – 0,625; 0,625; 0,625 катионные позиции были заселены алюминием Al1 и Al2, анионная позиция 32(e) – 0,381; 0,381; 0,381 кислородом и азотом O1. Начальное значение координаты аниона, совпадающее в указанной выше установке, со шпинельным параметром  $u=0,381$ , выбрано, как чаще всего встречающееся в литературе для фазы γ-AlON. В таблице 1 приведены, соответственно, параметры Ритвельдовского уточнения и его результаты.

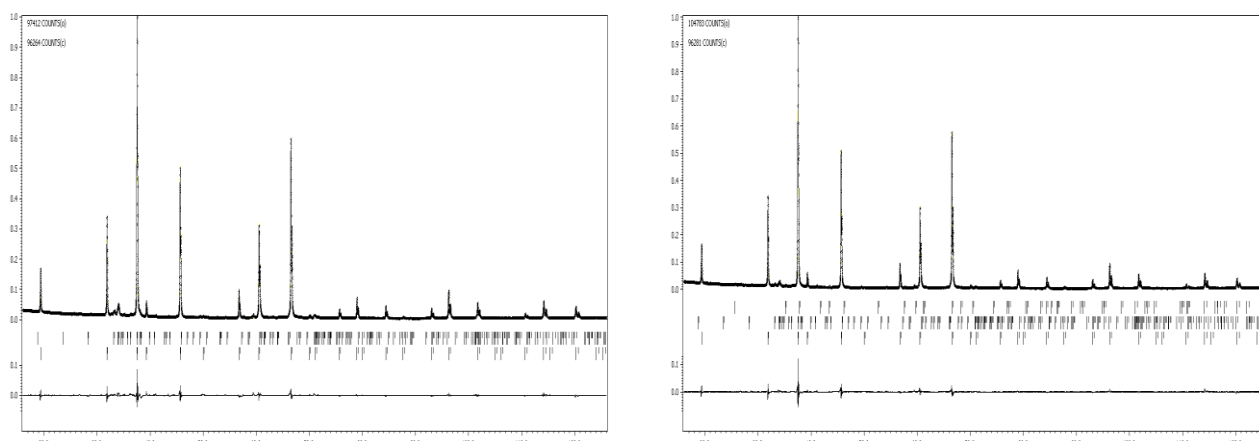


Рис 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов 62 (слева) и 67 (справа)

Таблица 1. Рентгенометрические характеристики образцов 62, 67 и 72

Образцы	62	67	72
Максимальная интенсивность пика, имп.	97412	104783	90142
R <sub>WP</sub> (%)	7.61	7.36	7.38
Число уточняемых параметров	41	41	41
Интервал углов 2 θ, град.	16 < 2θ < 126	16 < 2θ < 126	16 < 2θ < 126
Величина шага, град.	0.01	0.01	0.01
Число экспериментальных точек.	12001	12001	12001
Период решетки фазы AlON, Å.	7.9506	7.9499	7.9463
Содержание фазы Al <sub>7</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	0.055	0.017	<0.01
Содержание фазы δ*	<0.01	<0.01	0.012
Заселенности позиций Al1	0.0382	0.0389	0.0392
Заселенности позиций Al2	0.0740	0.0745	0.0760
Заселенности позиций O1	0.1655	0.1654	0.1661
Тепловой фактор U для Al1, Å <sup>2</sup>	0.009	0.014	0.011
Тепловой фактор U для Al2, Å <sup>2</sup>	0.020	0.022	0.019
Тепловой фактор U для O1, Å <sup>2</sup>	0.009	0.011	0.010
Координата O1	0.3809	0.3811	0.3812

Максимальное содержание побочных фаз в исследованных образцах не превышает 5.5 мол. % (Al<sub>7</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>) в образце 62. С увеличением соотношения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : AlN равномерно уменьшается содержание фазы Al<sub>7</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub> и возрастает содержание фазы δ\*. Периоды решетки шпинелей соответствуют значениям, имеющимся для γ-AlON в литературе. На рис. 2 приведена зависимость периода решетки *a* фазы γ-AlON от концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и

положение исследованных оксонитридов на диаграмме состояния  $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (по данным представленной работы и [7]). Нетрудно видеть, что излом на зависимости  $a$  от  $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  вблизи границы фазовых областей  $\text{AlN} + \gamma\text{-AlON}$  и  $\gamma\text{-AlON}$  приходится на  $\sim 68$  моль %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Уточнение шпинельного параметра анионов дало величины, достаточно слабо отличающиеся между собой для шпинельных фаз (0.3809; 0.3811 и 0.3812 для **62**, **67** и **72**, соответственно) и близкие к значениям, полученным в нейтронных исследованиях [8]. Из уточнения заселенностей позиций (P) следует, что ее величина для кислородных позиций P(O1)  $\sim 1$ , как и в большинстве дифракционных экспериментов, выполненных для фазы  $\gamma\text{-AlON}$ . Заселенности алюминиевых позиций A1 и A2 заметно меньше 1: P(A1)  $\sim 0,93$ ; P(A2)  $\sim 0,90$ . То есть, основная доля дефектов (вакансий) находится в позиции A2 (16(d)), как вследствие ее большей, чем у A1 заселенности, так и кратности.

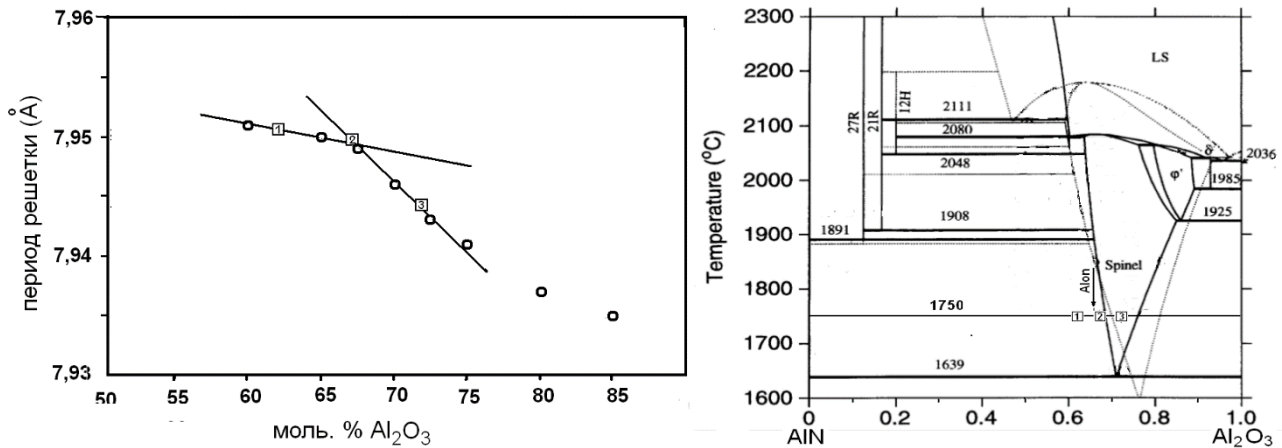


Рис. 2. Слева: зависимость периода решетки  $a$  от концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в твёрдом растворе оксонитрида алюминия после обжига при  $1750^\circ\text{C}$  согласно [7] и по результатам выполненного исследования; справа: Положение исследованных оксонитридов на диаграмме состояния  $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Таким образом, показано, что кристаллическая структура оксонитрида алюминия  $\gamma\text{-AlON}$  может быть представлена в модели постоянных анионов. Вакансии атомов алюминия в катионной подрешетке локализованы преимущественно в октаэдрических позициях. Величина периода решетки шпинельной фазы в образце состава, близкого к стехиометрии  $\gamma\text{-AlON}$  и содержащего 67 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7.9499 Å), практически совпадает с результатами ранее опубликованных работ. Точка, отвечающая этому составу, расположена на диаграмме состояния  $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре  $1750^\circ\text{C}$  на границе фазовых областей ( $\gamma\text{-AlON} + \text{AlN}$ ) и  $\gamma\text{-AlON}$ . Шпинельный параметр слабо зависит от концентрации в пределах области гомогенности фазы  $\gamma$ , его величина  $u \sim 0.3810$ .

Были выполнены измерения спектров импульсной катодолуминесценции (ИКЛ) образцов **62**, **67** и **72**. Измерения проведены с использованием установки КЛАВИ-Р. Возбуждение люминесценции осуществлялось с помощью импульсной электронной пушки РАДАН-ЭКСПЕРТ ( $U=150$  кэВ,  $\tau_n=2$  нс,  $J=150$  А/см<sup>2</sup>), регистрация ИКЛ осуществлялась с помощью монохроматора Shamrock SR-303i с ПЗС-камерой Andor Newton EMCCD 970. Спектры характеризуются широкой полосой люминесценции в области 380-620 нм с максимумом около 405 нм, при этом наибольшей интенсивностью характеризуется образец **72**. Можно предположить, что центрами люминесценции в данном случае являются собственные дефекты структуры AlON, кроме того, повышение интенсивности свечения по мере роста содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  может указывать на его связь с дефектами в кислородной подрешетке и наличием ионов  $\text{Mg}^{2+}$ , которые вводятся в состав  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в фиксированной концентрации. Однако окончательное подтверждение или опровержение этих предположений и определение механизма люминесценции в изучаемых образцах требует дополнительных исследований.

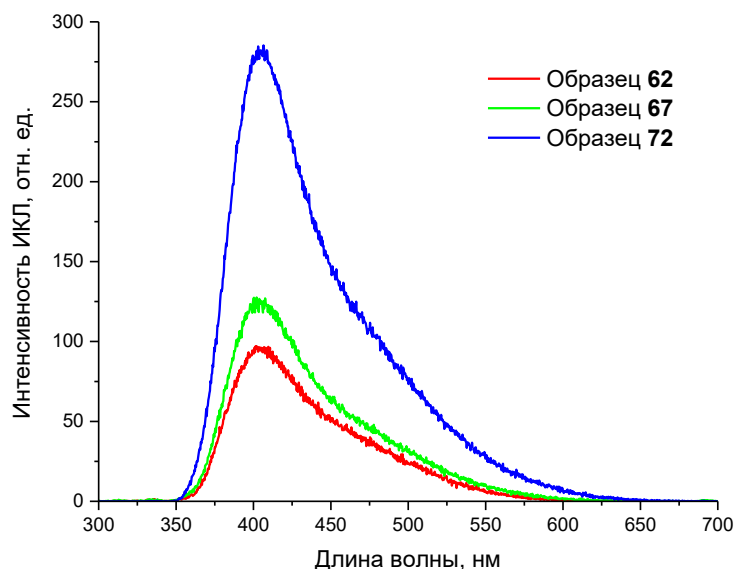


Рис 3. Спектры импульсной катодолюминесценции образцов 62, 67 и 72.

Работа выполнена в рамках госзадания № 075-00947-20-00. Синтетическая часть работы выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 20-03-00455\_а.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Arzhakov M.S., Zhirnov A.E., Arzhakov S.A., Lukovkin G.M., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Glass ceramic and polymer impact-resistant materials and protective constructions based on them // Russ. Metall. (Engl. Transl.). 2015. V. 2015. Is. 10. P. 800–804.
2. Kargin Yu.F., Akhmadullina N.S., Solntsev K.A. Ceramic Materials and Phosphors Based on Silicon Nitride and Sialon // Inorganic Materials. 2014. V. 50. Is. 13. P. 1325–1342.
3. McCauley J.W., A Simple Model for Aluminum Oxynitride Spinel // J. Am. Ceram. Soc. 1978. V. 61. P. 372–373.
4. Asaka T., Banno H., Funahashi S., Hirotsuki N., Fukuda K., Electron density distribution and crystal structure of 27R-ALON,  $Al_3O_3N_7$  // J. Sol. State Chem. 2013. V. 204. P. 21–26.
5. Asaka T., Kudo T., Banno H., Funahashi S., Hirotsuki N., Fukuda K., Electron density distribution and crystal structure of 21R-ALON,  $Al_7O_3N_5$  // Powder Diffraction. 2013. V. 28. September. P. 171-177.
6. Tabary P., Servant C., Crystalline and Microstructure of the AlN- $Al_2O_3$  Section in the Al-N-O System I. Polytypes and  $\gamma$ ALON Spinel Phase // J. App. Crystal. 1999. V. 32. P. 241–252.
7. Willems H.X., Preparation and properties of translucent gamma-aluminium oxynitride Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven. 1992. DOI: 10.6100/IR382898.
8. Willems H.X., With G., Metselar R., Hemlholdt R.B., Petersen K.K., Neutron diffraction of  $\gamma$ -aluminium oxynitride // J. Mater. Sci. Lett. 1993. V. 12. P. 1470-1472.

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО НАНОПОРОШКОВОГО НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО С ПРИМЕНЕНИЕМ БИДИСПЕРСНОГО ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯ**

**FUNCTIONAL PROPERTIES OF POROUS NANOPOWDER NICKEL OBTAINED USING BIDISPERSED POROGEN**

Шустов В.С., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Гнедовец А.Г.

Shustov V.S., Zelensky V.A., Ankudinov A.B., Gnedovets A.G.

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Nemo\_73@mail.ru*

Пористые металлические и неметаллические материалы используются во многих областях. Применение пористых материалов определяется их физико-механическими свойствами [1, 2]. Например, пористые материалы с закрытыми порами, имеющие более высокие механические свойства, в основном находят конструкционное применение. Материалы со структурой, характеризующейся взаимосвязанными открытыми порами, но обладающие худшими механическими свойствами, в основном используются как функциональные материалы. Они эффективно применяются в качестве фильтров, задерживая частицы с размером большим, чем размер пор [3,4]. Относительно высокий уровень удельной поверхности позволяет также использовать материалы с открытой пористостью в качестве катализаторов [5]. В обоих случаях важную роль играет проницаемость материала, влияющая на гидравлические характеристики готового изделия. В настоящее время для изготовления металлических пористых материалов разработаны различные методы. Одним из них является метод порошковой металлургии с применением порообразователя, который удаляется из материала в процессе спекания или после его завершения. Однако при изучении таких пористых материалов недостаточное внимание уделяется установлению зависимости их свойств от морфологии и объёмной доли порообразователя.

Целью работы являлось определение влияния бидисперсного порообразователя на пористую микроструктуру материала и его проницаемость.

В качестве объекта исследования использовали материал с открытой пористостью, полученный компактированием смеси нанопорошка никеля и порошков хлорида натрия, являющегося порообразующим агентом. Формирование пористой структуры происходило за счёт одновременного действия двух механизмов порообразования. Первый механизм заключался в том, что спекание спрессованных частиц порошка металла проводится таким образом, что не приводит к полному исчезновению пустот между частицами. При втором механизме растворение порообразователя, который добавляется к порошку металла перед прессованием, обеспечивает наличие пор, близких к размеру частиц порообразователя.

Особенностью данного исследования является применение бидисперсного порообразователя - использовали порошки хлорида натрия с размерами частиц 40-50 мкм и 315-400 мкм, которые смешивали между собой в различных пропорциях. Далее полученную смесь в количестве 80 об.% добавляли к нанопорошку никеля со средним размером частиц 70 нм, полученного методом электрического взрыва проводника в атмосфере аргона. Применяли следующие объёмные пропорции порошков соли с размерами частиц 40-50 мкм и 315-400 мкм, соответственно – 1:0, 1:3, 1:1, 3:1 и 0:1. Частицы соли имели осколчатую форму, характерную для дробленых материалов.

Получаемые смеси порошков порообразователя и никеля прессовали в цилиндрической матрице при давлении 300 МПа. Далее проводили спекание прессовок в потоке водорода при температуре 700 °С. У полученных материалов была определена жидкостная проницаемость. Измерения проводились при пропускании дистиллированной воды через образцы при комнатной температуре. По полученным данным построен график зависимости проницаемости от соотношения порошков соли в исходной смеси (рис.1). Для более удобного чтения графика по горизонтальной оси отмечено содержание соли размером 315-400 мкм в смеси порообразователя, добавляемой к нанопорошку никеля перед прессованием. Т.е., например, 0 % соответствует соотношению 1:0 порошков соли с размерами частиц 40-50 мкм и 315-400 мкм, соответственно, а 100 % - соотношению 0:1 этих же порошков. При этом содержание порообразователя в смеси с нанопорошком никеля

выдерживалось постоянным – 80 об. %. Погрешность определения проницаемости указана для доверительной вероятности 0,9.

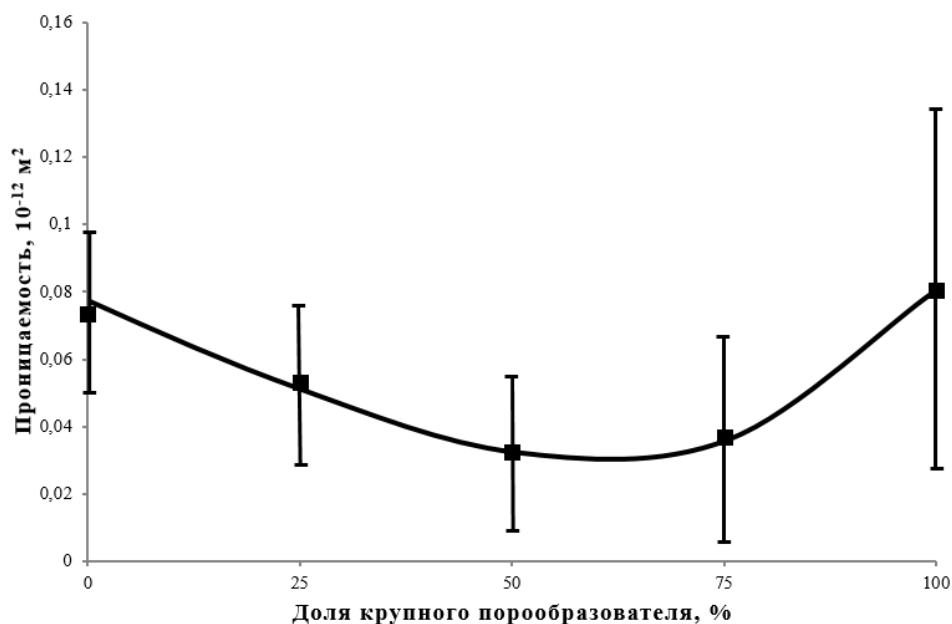


Рис. 1 Зависимость проницаемости от соотношения крупной (315-400 мкм) и мелкой (40-50 мкм) соли в исходной смеси.

Наибольшие значения проницаемости получены на образцах, в которых применяли монодисперсный порообразователь. В пределах погрешностей эти значения одинаковы для материалов, в которых применялась только мелкая (40-50 мкм) или только крупная (315-400 мкм) соль.

Кроме того исследовали механические свойства материала. На рисунке 2 представлена диаграмма деформирования при сжатии образца, при изготовлении которого порообразователь содержал частицы двух размеров в равных частях (1:1). Модуль Юнга материала составил 35,7 МПа

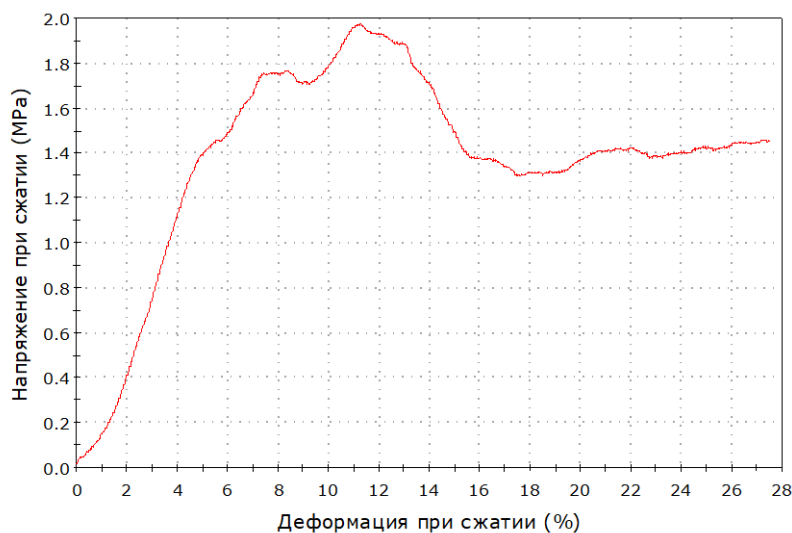


Рис. 2 Диаграмма деформирования образца, содержащего в равных долях частицы порообразователя двух размеров

Таким образом установлено, что применение бидисперсного порообразователя в материалах приводит к снижению проницаемости в случае его содержания в исходной шихте равном 80 об. %.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 20-08-00960., а также с привлечением средств по государственному заданию 075-00947-20-00.*

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Zhao B., Gain A.K., Ding W. et al. A review on metallic porous materials: pore formation, mechanical properties, and their applications// The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2018. V.95, № 5-8, pp. 2641- 2659. <https://doi.org/10.1007/s00170-017-1415-6>
2. Perego C., Millini R. Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials// Chem Soc Rev. 2013. 42(9), pp.3956–3976. <https://doi.org/10.1039/C2CS35244C>
3. Kong X., Li Z., Shen B., Wu Y., Zhang Y., Cai D. Simulation of flow and soot particle distribution in wall-flow DPF based on lattice Boltzmann method //Chemical Engineering Science, 2019, V.202, pp. 169-185.
4. S. Haj Ibrahim, J. Skibinski, G.J. Oliver, T. Wejrzanowski. Microstructure effect on the permeability of the tape-cast open-porous materials //Materials and Design, 2019, V. 167, pp. 1-7.
5. Uvarov V.I., Loryan V.É., Borovinskaya I.P., Shustov V.S., Fedotov A.S., Antonov D.O., Tsodikov M.V. Formation of Catalytically Active Metal-Ceramic Membranes for the Hybrid Reactor //Refractories and Industrial Ceramics, 2018, V. 59, Issue 2, pp. 215-217.

МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ БОРАТА ЖЕЛЕЗА, ОТОЖЖЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ И АТМОСФЕРАХ

MÖSSBAUER STUDIES OF IRON BORATE CRYSTALS ANNEALED UNDER VARIOUS CONDITIONS AND ATMOSPHERES

Ягупов С.В.<sup>1</sup>, Снегирёв Н.И.<sup>2</sup>, Старчиков С.С.<sup>2</sup>, Могиленец Ю.А.<sup>1</sup>, Стругацкий М.Б.<sup>1</sup>, Любутин И.С.<sup>2</sup>

Yagupov S.V., Snegirev N.I., Starchikov S.S., Mogilenec Yu.A., Strugatsky M.B., Lyubutin I.S.

<sup>1</sup>Россия, ФГАОУ ВО «КФУ имени В.И. Вернадского», yagupov@cfuv.ru

<sup>2</sup>Россия, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, niksnegir @yandex.ru

Высокотемпературный отжиг кристаллов представляет значительный интерес не только в качестве методики устранения постростовых напряжений в кристаллах, но и как способ трансформации фаз. Ранее нами [1,2], а также другими научными группами [3,4] было исследовано влияние высоких температур на фазовый состав отожженных кристаллов бората железа. Так, установлено, что при отжиге  $\text{FeBO}_3$  может трансформироваться в гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а при определенных температурных режимах в отожженных образцах также обнаруживается фаза ортобората  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ . Кроме того, было исследовано влияние изоморфной примеси галлия на структурную стабильность кристаллов  $\text{FeBO}_3$ . Установлено, что воздействие высоких температур на железо-галлиевый борат состава  $\text{Fe}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{BO}_3$  приводит к структурным изменениям, связанным с образованием фаз  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  и  $(\text{Fe,Ga})_2\text{O}_3$ . При этом кристаллы смешанного состава демонстрируют большую устойчивость к воздействию высоких температур по сравнению с «чистыми» фазами боратов галлия ( $\text{GaBO}_3$ ) и железа ( $\text{FeBO}_3$ ) [2]. Важно отметить, что характер подобных структурных трансформаций определяется не только температурой, но и временем отжига. Кроме того, во всех предыдущих работах [1-4] борат железа отжигался лишь в воздушной среде.

Целью настоящей работы было изучение влияния времени отжига кристаллов  $\text{FeBO}_3$  при различных температурах и в различных газовых средах на фазовый состав отожженных образцов. В качестве основного метода исследования образцов использовалась мессбауэровская спектроскопия на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ .

Для исследования эффектов, определяемых продолжительностью изотермической выдержки, кристаллы бората железа отжигались на воздухе в течение 0,5, 2 и 4 часов.

В мессбауэровских спектрах кристаллов, отожженных при  $800^\circ\text{C}$ , помимо основной шестерки резонансных линий (секстета), характерной для исходного кристалла  $\text{FeBO}_3$  (пр.гр.  $R\bar{3}c$ ), обнаружены дополнительные линии, интенсивность которых увеличивается с ростом времени отжига (Рис.1а-с). Расчет параметров сверхтонкого взаимодействия показывает, что основная компонента со значением изомерного сдвига  $\delta = 0.394 \pm 0.004$  мм/с, квадрупольного сдвига  $\varepsilon = 0.188 \pm 0.004$  мм/с и магнитного поля на ядре железа  $H_{\text{hf}} = 336.254 \pm 0.014$  кЭ отвечает ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в фазе бората железа  $\text{FeBO}_3$  [5]. Параметры дополнительного секстета имеют значения  $\delta = 0.370 \pm 0.018$  мм/с,  $\varepsilon = -0.195 \pm 0.018$  мм/с и  $H_{\text{hf}} = 516.61 \pm 0.25$  кЭ, которые характерны для фазы гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

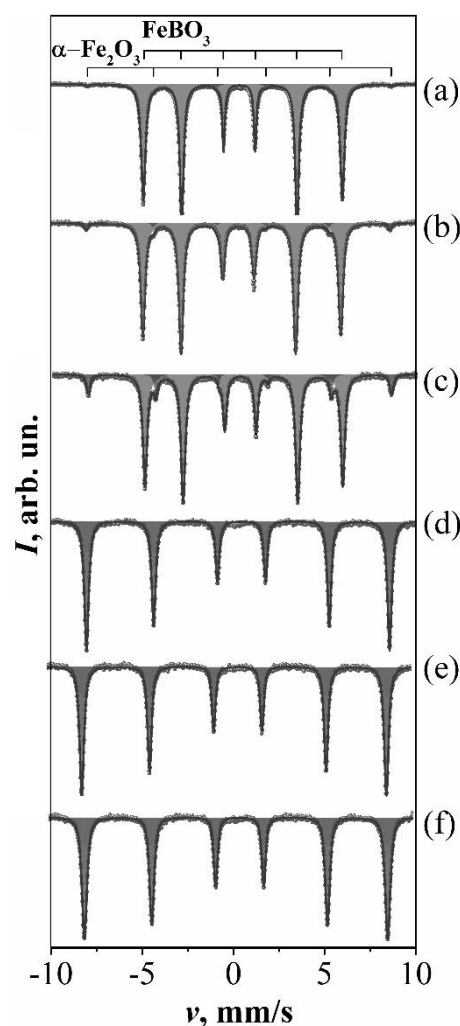


Рис. 1 Мёссбауэровские спектры  $\text{FeBO}_3$ , отожженного на воздухе при  $800^\circ\text{C}$  (a,b,c) и  $1000^\circ\text{C}$  (d,e,f) в течение 0,5, 2 и 4 часов, соответственно.



$\text{Fe}_2\text{O}_3$  (пр.гр.  $R\bar{3}c$ ) [6]. Установлено, что с увеличением времени отжига концентрация фазы гематита возрастает. При температуре отжига  $800^\circ\text{C}$  в течение времени выдержки 0.5, 2 и 4 часа содержание фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в образцах составляет 0.7, 2.7, 8.2 ( $\pm 0.2$ ) масс.%, соответственно.

Анализ мёссбауэровских спектров образцов, отожжённых при  $1000^\circ\text{C}$  показал наличие только фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , для всех времен выдержки в пределах от 0.5 до 4 часов (Рис.1d-f).

Для изучения влияния газовой среды на фазовый состав отожженных кристаллов  $\text{FeBO}_3$  исследовались образцы, подвергнутые отжигу в атмосфере воздуха, аргона и водорода при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 4 часов. Установлено, что при отжиге на воздухе и в аргоне наблюдается схожий характер трансформаций с

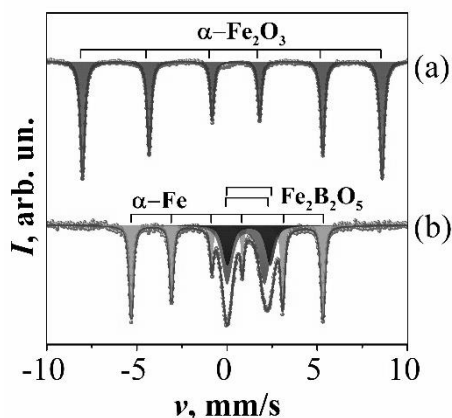


Рис.2 Мёссбауэровские спектры  $\text{FeBO}_3$ , отожженного в течение 4 часов при  $1000^\circ\text{C}$  в протоке аргона (a) и водорода (b).

перекристаллизацией  $\text{FeBO}_3$  в фазу  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Рис.2a). В мёссбауэровских спектрах образцов, отожженных в протоке водорода, исходной фазы  $\text{FeBO}_3$  не содержится (Рис.2b). Обнаружено, что преобладающей компонентой спектра является секстет с параметрами  $\delta = 0.004 \pm 0.001$  мм/с,  $\epsilon = 0.00 \pm 0.01$  мм/с и  $H_{hf} = 330.06 \pm 0.01$  кЭ, который отвечает фазе металлического железа  $\alpha\text{-Fe}$  (пр.гр.  $Im\bar{3}m$ ) [7]. Кроме того, в этом образце появляются парамагнитные дублетные компоненты с параметрами изомерного сдвига  $\delta = 1.044 \pm 0.001$  мм/с и  $1.215 \pm 0.001$  мм/с, характерными для ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Можно предположить, что они могут отвечать фазе пиробората  $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , изоструктурной суантиту (пр.гр.  $P\bar{1}$ ) [8].

Полученные результаты будут использованы для отработки технологических режимов отжига кристаллов бората железа.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-29-12016-мк.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Yagupov S. V. et al. Structural Transformations in Iron Borate under High-Temperature Annealing // Technical Physics. 2019. Т. 64. № 8. С. 1161-1163.
2. Снегирёв Н.И. и др. Трансформации кристаллических фаз в монокристаллах  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$  при отжиге // Кристаллография, 2020 Т. 65 №4 С. 596-612.
3. Biryukov Y. P. et al. Thermal Expansion of  $\text{FeBO}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  Antiferromagnets Near the Neel Temperature //Journal of Structural Chemistry. 2018. Т. 59. № 8. С. 1980-1988.
4. Joubert J. C. et al. Stability, infrared spectrum and magnetic properties of  $\text{FeBO}_3$  //Materials Research Bulletin. 1968. Т. 3. № 8. С. 671-676.
5. Eibschütz M., Pfeiffer L., Nielsen J. W. Critical-Point Behavior of  $\text{FeBO}_3$  Single Crystals by Mössbauer Effect //Journal of Applied Physics. – 1970. – Т. 41. – № 3. – С. 1276-1277.
6. Lyubutin I. S. et al. Mössbauer spectroscopy and magnetic properties of hematite/magnetite nanocomposites //Journal of Applied Physics. – 2009. – Т. 106. – № 3. – С. 034311.
7. Qiu Z. Q. et al. A Mössbauer study of fine iron particles // Journal of applied physics. 1988. Т. 63. № 8. С. 4100-4104.
8. Kawano T. et al. Synthesis, crystal structure and characterization of iron pyroborate ( $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ) single crystals //Journal of Solid State Chemistry. 2009. Т. 182. № 8. С. 2004-2009.

**СЕКЦИЯ VI**  
**ОРГАНИЧЕСКИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

**ДИСКОТИЧЕСКИЕ, ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ И ПОЛИКАТЕНАРНЫЕ МЕЗОГЕНЫ.  
АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ И ПРОГНОЗ МЕЗОМОРФИЗМА ДЛЯ НАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА И  
СОЗДАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ  
DISCOTIC, STAR-SHAPED AND POLYCATENAR MESOGENES.  
ANALYSIS OF MOLECULAR PARAMETERS AND MESOMORPHISM PROGNOSIS FOR DIRECTED SYNTHESIS AND  
CREATION OF NANOMATERIALS OF NEW GENERATION**

Акопова О.Б., Смирнова А.И., Жарникова Н.В., Бумбина Н.В., Усольцева Н.В.

Akopova O.B., Smirnova A.I., Zharnikova N.V., Bumbina N.V., Usol'tseva N.V.

Россия, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», НИИ наноматериалов, ob\_akopova@mail.ru

Предлагаемое сообщение относится к области нанотехнологий, а именно, к направленному синтезу новых мезогенных наноматериалов. Эта область исследований является приоритетной и рассматривается как комплексное решение вопросов технологической революции и роли нанотехнологий в развитии технологического комплекса России [1, 2].

Для развития новых технологий в области нанoeлектроники, фотоники или сенсорики необходимо создание принципиально новых полифункциональных материалов, к которым относятся гетероциклические дискотические [3, 4], звездообразные [5, 6] и поликатенарные [7, 8] мезогены, проявляющие колончатый (Col) мезоморфизм (рис. 1). Col-упорядочение в мезофазе, способное обеспечивать одномерную проводимость, характеризуется высокой тенденцией к формированию ориентированных монодоменов, а придание этим соединениям таких свойств, как фоточувствительность, люминесценция, способность к ориентации и т.д. путем введения определенных активных групп и фрагментов, способствует их использованию в микро- и нанoeлектронике.

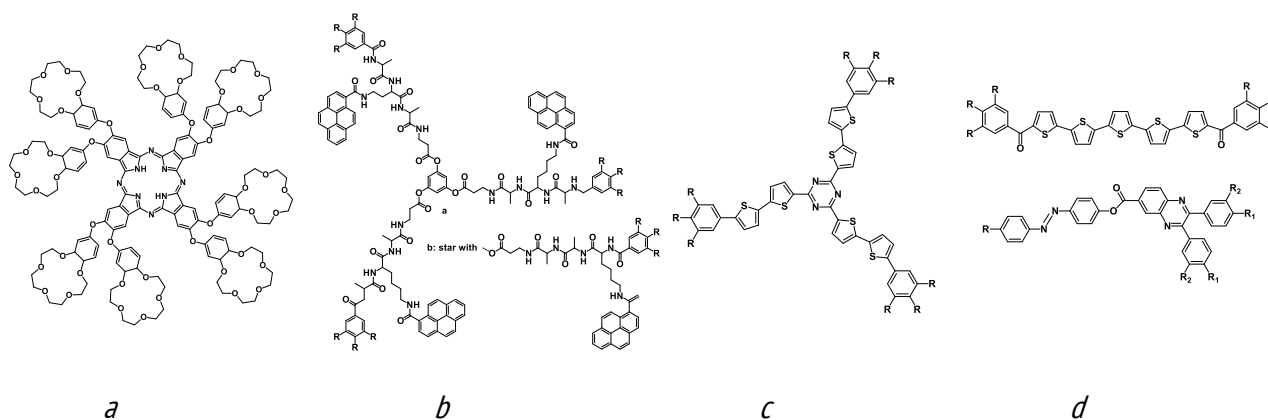


Рис.1 Примеры гетероциклических соединений с различными типами молекулярных структур, формирующих термотропные Col-мезофазы: а) – дискотические [3, 4], б) – звездообразные с гибкими ветвями [5], в) – звездообразные с жесткими ветвями [6], д) – поликатенарные [7, 8].

Данное сообщение является обобщением наших исследований по теоретико-экспериментальному подходу к дизайну и направленному синтезу новых жидкокристаллических полифункциональных наноматериалов [3, 9-13]. Предлагаемый подход связан с моделированием единичных молекул и анализом их молекулярных параметров (MP) в компьютерной программе *CMP «ChemCard»* (рис. 2) с целью априорного прогноза мезоморфизма определенного типа и последующего синтеза потенциальных мезогенов [9, 10]. Это позволяет сократить объем синтетических работ и других затрат, связанных с этим процессом. Особенно это касается сложных звездообразных мезогенов, состоящих из большого числа фрагментов различной природы и обладающих высокой молекулярной массой, процедуры синтеза которых обычно являются более трудоемкими, чем для небольших молекул или даже полимеров.

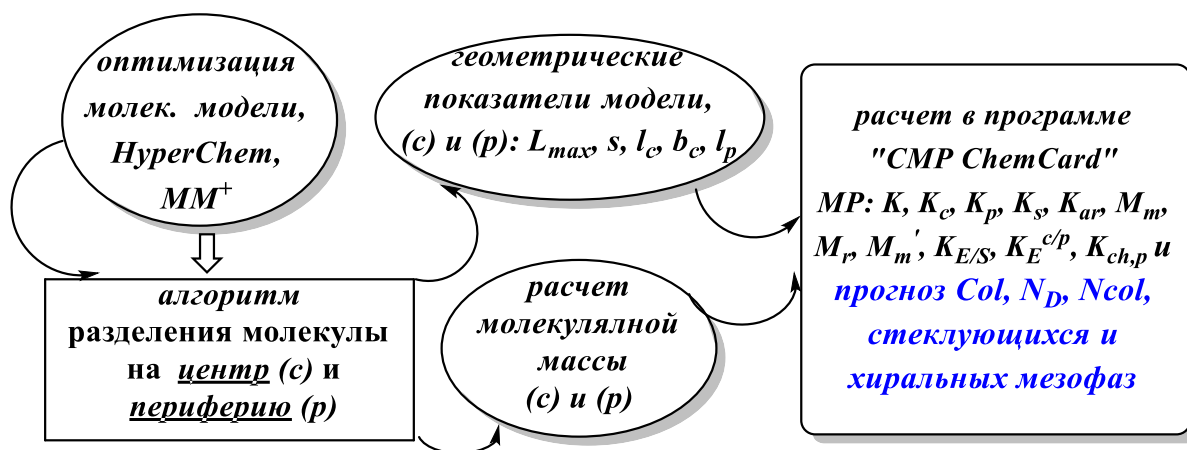


Рис.2 Схема прогнозирования мезоморфизма у низкомолекулярных дискотических соединений с помощью молекулярных параметров.

Метод имеет ряд преимуществ перед известными, поскольку требует небольших затрат машинного времени при относительно высокой прогностической способности ( $\geq 70\%$ ) и простоте его применения. Он позволяет быстро проводить поиск новых мезогенов до стадии их синтеза. По условиям данного метода существенное отклонение хотя бы одного из расчетных значений МР от граничных значений классификационного ряда (табл. 1) свидетельствует о неспособности сконструированного соединения формировать мезофазы, характерные для дискотических мезогенов. В случае незначительного отклонения расчетных значений МР можно ожидать появления латентной (скрытой) мезофазы.

К настоящему времени определены алгоритмы и классификационные ряды, для осуществления прогноза Col-мезоморфизма не только у дискотических [9, 10], но и у звездообразных [11] и поликатенарных структур [12]. Классификационные ряды (табл. 1), встроенные в программу "CMP ChemCard", позволяют на выходе получать результаты прогноза мезоморфизма заданного типа (рис. 2).

Таблица 1. Данные по модификации и достоверности метода прогноза в приложении к различным типам моделируемых структур

Тип моделируемой структуры	Классификационный ряд	Вносимые изменения	Достоверность прогноза Col-мезоморфизма, %
дискотический	$K = 2.0-8.5$ ; $K_c = 1.0-2.6$ ; $K_p = 0.2-0.7$ ; $K_s = 0.25-1.0$ ; $M_m = 0.25-0.8$ ; $M_r = 0.15-0.80$ ; $K_{ar} = 0.08-0.30$ {1}	Введен впервые	$\geq 70$ [3, 9, 10]
звездообразный	Расширение ряда {1} добавлением нового параметра $M_{Sps} = 0.15-0.25$	Вариация алгоритмов + новый МР и модификация ряда {1}	80-83 [11]
поликатенарный	Модификация ряда {1} расширением граничных значений $K_c = 1.5-5.5$ и $K_{ar} = 0.045-0.30$	Вариация алгоритмов и модификация ряда {1}	76 [12]

Первоначально метод был разработан для прогноза мезоморфизма у дискотических соединений, при этом достоверность прогноза для них составляла  $\geq 70\%$  (табл. 1) [9]. В дальнейшем метод был адаптирован для поиска звездообразных мезогенов, способных формировать колончатые структуры [11], и поликатенарных соединений [12] (табл. 1), которые также могут проявлять Col-мезоморфизм, наряду с другими типами мезофаз [7, 8]. Необходимость модификации метода «CMP ChemCard» была вызвана особенностями молекулярного строения

звездообразных и поликатенарных мезогенов, отличающихся от строения классических дискотических соединений.

В докладе будут представлены данные по молекулярному дизайну и прогнозу Col-мезоморфизма дискотических мезогенов, а также представителей гетероциклических звездообразных и поликатенарных соединений с фрагментами оксадиазола и азо-группами, протестированных с использованием модифицированных методик. Кроме того, будут приведены сведения по синтезу, исследованию мезоморфизма и физико-химическим параметрам, важным для практических применений соединений всех трех классов, а также данные по сходимости результатов прогноза с экспериментом. В дальнейшем планируется более подробно исследовать структуру и свойства синтезированных соединений в плавающих слоях и тонких пленках с целью их применения в тонкопленочных технологиях.

*Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ для Ивановского государственного университета на 2020–2022 (заявка № FZZM-2020-0006).*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Алфимов С.М., Быков В.А., Гребенников Е.П., Желудева С.И., Мальцев П.П., Чаплыгин Ю.А. Развитие в России работ в области нанотехнологий. <http://www.microsystems.ru/files/publ/753.htm>.
2. Shen Y., Dierking I. Perspectives in Liquid-Crystal-Aided Nanotechnology and Nanoscience // Appl. Sci., 2019, Vol. 9, No. 12. P. 2512-2559.
3. Акопова О.Б., Логачева Н.М., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Прогнозирование, синтез и исследование мезоморфизма новых окта-(бензо-15-краун-5)-замещенных производных фталоцианина и его металлокомплексов Zn(II), Ni(II) // ЖОХ, 2008, Т. 78, № 11. С. 1885-1890.
4. Kaller M., Laschat S. Liquid Crystalline Crown Ethers // Top. Curr. Chem., 2012, Vol. 318, P. 109-192.
5. Bahndorf K., Lehmann M. Solid Phase Synthesis of Oligobenzoate and Peptide Amphiphiles and the Preparation of New Peptide Star Mesogens // 2<sup>nd</sup> Joint German-British Liquid Crystal Conference, Wurzburg. April 3-5, Abstracts, 2017, P. 68.
6. Усольцева Н.В., Акопова О.Б., Жарникова Н.В., Смирнова А.И., Бумбина Н.В., Ковалева М.И. База данных: «Звездообразные дискотические соединения». 2017. Свид. о гос. рег. базы данных № 2017620388.
7. Roy B., De N., Majumdar K.C. Advances in Metal-Free Heterocycle-Based Columnar Liquid Crystals // Chem. Eur. J., 2012, Vol. 18, Iss. 46. P. 14560-14588.
8. Silva W.P., Girotto E., Gallardo H., Cristiano R. Synthesis and characterization of photoactive columnar liquid crystals containing azobenzene and quinoxaline moieties // J. Mol. Liq., 2020, Vol. 307, P. 112944. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.112944.
9. Усольцева Н.В., Акопова О.Б., Быкова В.В., Смирнова А.И., Пикин С.А. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с.
10. Акопова О.Б., Акопов Д.А. Программа для ЭВМ SMP "ChemCard", № Гос. Рег. 2012610165, 10.01.2012.
11. Акопова О.Б., Бумбина Н.В., Жарникова Н.В., Смирнова А.И., Усольцева Н.В. Прогноз, синтез и самоорганизация гетероциклических звездообразных дискотических соединений // Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография / под ред. В.Ф. Разумова и М.В. Ключева. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2017. 516 с. (Глава 9, С. 259-322).
12. Акопова О.Б., Смирнова А.И., Жарникова Н.В., Бумбина Н.В., Усольцева Н.В. Звездообразные соединения с фрагментами оксадиазола. III. Информативность разработанных для звездообразных соединений молекулярных параметров при прогнозе колончатого мезоморфизма у поликатенарных молекул // Жидк. крист. и их практич. использ., 2020, Т. 20, № 2. С. 45-54.
13. Акопова О.Б., Смирнова А.И., Жарникова Н.В., Бумбина Н.В., Усольцева Н.В. Создание новых звездообразных и поликатенарных соединений с прогнозируемым типом мезоморфизма и

чувствительностью к световым воздействиям // Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. Иваново: Иван.гос. ун-т, 2019. 376 с. (Глава 5. С. 112–151).

**ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВЫХ  
ОЛИГОМЕРОВ В СОЗДАНИИ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ СВЕТОВОДОВ ОПТИЧЕСКИХ КАБЕЛЕЙ**  
**PRACTICE OF APPLICATION OF PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITIONS BASED ON ACRYLIC OLIGOMERS IN THE  
CREATION OF PROTECTIVE COVERINGS OF LIGHT GUIDES FOR OPTICAL CABLES**

Бабкин О.Э.<sup>1</sup>, Айкашева О.С.<sup>2</sup>, Власов М.Ю.<sup>3</sup>, Ильина В.В.<sup>1</sup>, Бабкина Л.А.<sup>4</sup>

Babkin O.E., Aykasheva O.S., Vlasov M.Yu., Il'ina V. V., Babkina L.A.

<sup>1</sup> Россия, Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения,

*obabkin@rambler.ru, ilina-victory@yandex.ru*

<sup>2</sup> Нидерланды, PPG Industries Inc., *aikasheva-os@yandex.ru*

<sup>3</sup> Россия, АО Оптиковолокonné системы, *vlasov@rusfiber.ru*

<sup>4</sup> Россия, S&H Technology, *lubov.babkina@shteh.ru*

В докладе представлена научно-технологическая разработка в области отечественного производства оптических кабелей, которая внедрена в производство на технологической линии АО «Оптиковолокonné системы» (г. Саранск, РФ). Предложены рецептуры фотополимеризующихся ЛКМ (грунт и лак) для получения защитных покрытий технологией «мокрый-по-мокрому» по нитям кварцевого стекла. В основу разработки положен постулат о приоритетности использования акриловых олигомеров и мономеров в качестве основных сополимеризующихся агентов, как обеспечивающих оптимальный комплекс свойств формируемого покрытия: твердость, адгезионная прочность, химическая стойкость, прочность на истирание, эластичность [1,2].

В процессе работы проведено сравнительное исследование рецептур с алифатическим полиэфирным уретанакрилатом, ароматическим уретанакрилатом и с эпоксиакрилатом в смеси с мономерами из ряда метакрилатов и ряда акрилатов, в том числе: изодецилакрилат, метоксиполиэтиленглицериолакрилат, изоборнилакрилат и др. Отдельно изучался вклад мономеров, играющих в рецептурах двойную роль – как разбавителей системы (активных разбавителей), так и равноправных сополимеризующихся агентов, существенно влияющих на характеристики формируемых из композиций слоев покрытий [3,4].

В ходе работы рассмотрена взаимосвязь рецептур с вязкостью композиций и технологическими параметрами процессов их нанесения на световод (температура, давление). Вязкость композиций определяли на ротационном вискозиметре Brookfield-DVE в соответствии с ГОСТ 1929-87.

Также изучено влияние собственных температур стеклования гомополимеров сополимеризующихся агентов композиций на эксплуатационные свойства покрытий. Данные получены методом динамического механического анализа (ДМА) на приборе DMA/SDTA 861e Mettlen Toledo (при условиях: частота 1 Гц, диапазон температур от -150°C до +100°C, скорость нагрева и предварительного охлаждения – 2°C/мин).

На заключительном этапе рассмотрены способы управления адгезией как самого двухслойного покрытия к световоду, так и отдельных слоев покрытия друг к другу. Адгезионную прочность покрытия к световоду измеряли прибором Neurtek KN-10 по ISO 4624. Усилия снятия покрытия сос светвода определяли в соответствии с методикой ГОСТ Р МЭК 60793-1-32-2010 на приборе Zwick/Roell, среднее значение усилия снятия рассчитывали по ГОСТ Р МЭК 60793-1-32-2010, п. 6.3, сп.1.

При оценке качества формируемого покрытия контролировалось равномерность нанесения покрытия, определяемая по ряду показателей: диаметр защитного покрытия; эллиптичность световода и оболочки, неконцентричность световода и оболочки, и сферичность. Контроль вели методом микрофотографирования на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA3 SBH. Пример микрофотографии двухслойного покрытия по кварцевому световоду, полученному технологией «мокрый по мокрому» на линии АО «Оптическое волокно» (г. Саранск, Россия) приведена на рисунке, где выделены параметры толщин каждого слоя (26,10 и 26,12 мкм), эллиптичность волокна оценена сопоставлением диаметров во взаимноперпендикулярных плоскостях (234,72 и 246,04 мкм).

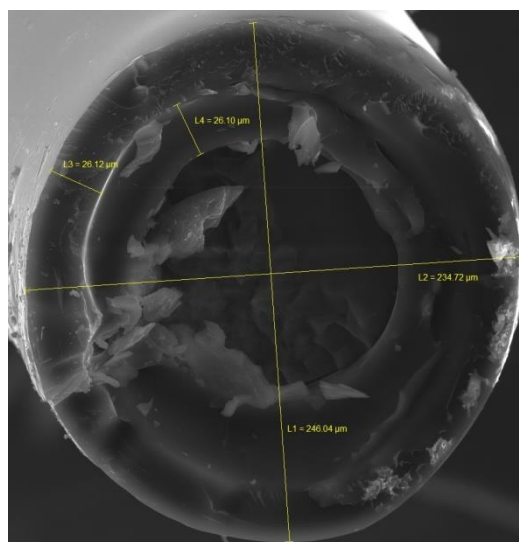


Рис. 1 Оптическое волокно с двухслойным покрытием «грунт+лак», сформированным UV отверждением технологией «мокрый по мокрому»

На заключительном этапе изучали стабильность оптического волокна с предлагаемым покрытием во времени. Исследование включало испытания в климатической камере VotschVC<sup>3</sup>7060. Субъективную оценку проводили по сохранению внешнего вида покрытия, объективную оценку стабильности свойств проводили по сохранению показателя прочности волокна на разрыв и сохранению параметра стойкости к коррозии в напряженном состоянии (динамический параметр усталости,  $n_a$ ) в соответствии с ГОСТ Р МЭК 60793-1-31-2010 и ГОСТ Р МЭК 60793-1-33-2014.

Основные характеристики грунтовочного и лакового покрытий ультрафиолетового отверждения, предлагаемых для создания двухслойного защитного покрытия по нитям кварцевого стекла, занесены в таблицу.

Таблица 1. Характеристики покрытий, полученных по разработанным рецептурам

Наименование показателя	Покрытие	
	<i>S&amp;H Techno UV Of Primer 056 (грунт)</i>	<i>S&amp;H Techno UV Of Lac 155 (лак)</i>
Твердость по ТМЛ-2124 метод А, у.е., не менее	-	0,48
Относительное удлинение (эластичность), %, не менее	50,7	3,6
Предел прочности при растяжении, МПа	0,7	39,0
Коэффициент преломления покрытия при 20°C	1,6230	1,5180

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Babkin O. E., Babkina L. A., Aikasheva O. S., Il'ina V V. Photopolymeric coatings for fiber-optic cables // *Fibre Chemistry*. 2019. Vol.50, № 6. P. 499-503.
2. Бабкин О. Э., Бабкина Л. А., Айкашева О. С., Ильина В. В. Принципы составления рецептур, определяющих свойства фотополимерных покрытий и изделий // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. 2019. № 48 (74). С. 63-67.
3. Бабкин О. Э., Бабкина Л. А., Айкашева О. С., Ильина В. В. Физико-химические основы составления рецептур жидких фотополимеризующихся композиций широкого спектра применения. Ч.1. Влияние природы мономеров // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2020. № 5. С. 20-26.
4. Бабкин О. Э., Бабкина Л. А., Ильина В. В. Роль активных разбавителей жидких фотополимеризующихся композиций в регулировании свойств получаемых покрытий // *Химическая технология*. 2016. № 11. С. 498-502.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, ПРОМОТИРОВАННЫХ КАЛИЕМ И ЦЕРИЕМ, В РЕАКЦИЯХ  
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОАМИЛЕНОВ ДО ИЗОПРЕНА  
SYNTHESIS AND PROPERTIES OF IRON OXIDES PROMOTED BY POTASSIUM AND CERIUM IN THE REACTIONS OF  
ISOAMYLENE DEHYDROGENATION TO THE ISOPRENE**

Бочков М.А., Шинкарев А.А., Харлампида Х.Э.  
Bochkov M.A., Shinkarev A.A., Kharlampidi Kh.E.

*Россия, Казанский национальный исследовательский технологический университет, m.a.bochkov@gmail.com*

В настоящее время при получении изопрена путем каталитического дегидрирования изоамиленов используются преимущественно железооксидные каталитические системы. Стабильность и селективность катализаторов регулируется промоторами, в качестве которых выступают соединения щелочных и редкоземельных металлов.

На активность и селективность железо-оксидных систем значительное влияние оказывают и способ получения катализатора, и условия его активации. В работе [1] показано, что структурные и текстурные свойства прекурсоров (оксидов железа) сказываются на каталитических свойствах промотированных калием и церием катализаторов. В работах [2, 3] показано, что значительное повышение селективности церий-железооксидных систем наблюдается в случае образования связи Ce-O-Fe в структуре (на поверхности) оксида железа, которое зависит от способа получения церий-железооксидных систем. Промотирование церий-железооксидных катализаторов щелочными металлами и последующая термическая активация ведут к образованию моно и полиферритов. В целом, промотированные железо-оксидные системы, настолько уникальны, что в работе [4] характеризуются свойствами саморазвития и саморегуляции.

Влияние фазового состава и структуры промотированных церием и калием оксидов железа на их каталитические свойства весьма актуально и является предметом нашего исследования.

*Реактивы.* Натрий гидроксид NaOH «ХЧ», ГОСТ 4328-77; Калия гидроксид «ХЧ» ГОСТ 24363-80 Железо азотнокислое 9-водное (III)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  «ЧДА» CAS 7782-61-8; Калий углекислый  $\text{K}_2\text{CO}_3$  «ХЧ» ГОСТ 4221-76; Церий (III) азотнокислый 6-водный  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  «ЧДА» ТУ 6-0-4081-75.

*Синтез гидроксида железа.* Гидроксиды железа были получены методом осаждения. Использовались 0,5 М раствор  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  и 0,5 М раствор NaOH. Раствор соли и щелочи подавали одновременно при интенсивном



перемешивании в реактор, содержащий 100 мл дистиллированной воды. Синтез проводили при постоянном значении pH=9.0 с последующим старением суспензии при перемешивании в течение 3 часов. Образцы отмывались дистиллированной водой многократным центрифугированием. Сушка производилась на воздухе при 25 °С.

*Активация гидроксида железа.* Термообработка в трубчатой муфельной печи при 600 °С в течение 2 часов. Используемые среды: воздух, азот, водород (350 °С).

*Синтез оксида железа,* промотированного церием и калием. Оксид железа, промотированный церием, получали методом соосаждения. Использовались 0,5 М раствор FeCl<sub>3</sub>, 0,5 М раствор Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и 1 М раствор КОН. Процентное соотношение между оксидом железа и оксидом церия составляло 90:10 по массе. Раствор соли и щелочи подавали одновременно при интенсивном перемешивании в термостатируемый стакан с герметичной крышкой и верхнеприводной мешалкой, содержащий 100 мл дистиллированной воды. Синтез проводили при постоянном значении pH=10.0 с последующим старением суспензии при перемешивании в течение 3 часов. Температура суспензии поддерживалась на уровне 60 °С. Образцы отмывались дистиллированной водой многократным центрифугированием, затем в состоянии вязкой пасты смешивались с K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20 % масс. K<sub>2</sub>O на абс. сухую навеску). Далее образцы высушивались при 105 °С.

*Активация оксида железа,* промотированного церием и калием. Термообработка в муфельной печи при 650 °С и 800 °С в течение 2 часов в среде воздуха.

*Каталитические исследования.* Сравнительные каталитические эксперименты проводились в изотермическом реакторе вытеснения с неподвижным слоем катализатора (рисунок 1). Сырье – промышленная изоамиленовая фракция с массовой долей изоамиленов 84,5 % (ПАО «НКНХ»). Условия проведения реакции: температура реактора и испарителя - 600 °С и 300 °С соответственно, давление - атмосферное, объемная скорость подачи сырья - 1,5 час<sup>-1</sup>, мольное разбавление водяным паром 1:20, объем загрузки катализатора в реактор 1 см<sup>3</sup>. На выходе из реактора смесь продуктов и водяного пара разбавляется гелием для предотвращения конденсации углеводородной части смеси.

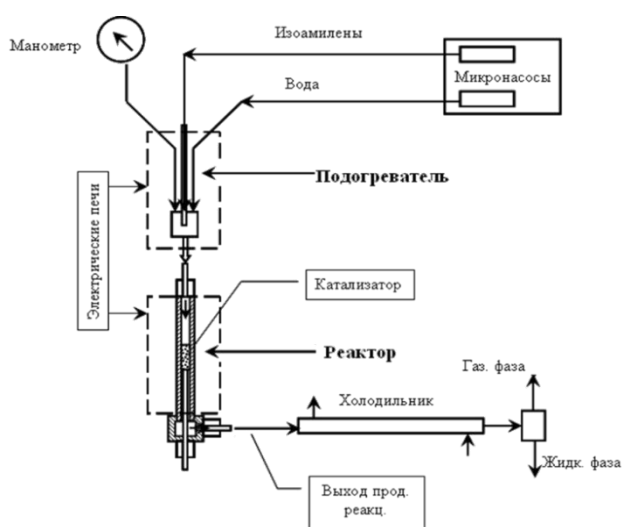


Рис. 1 Схема микрореактора вытеснения с неподвижным слоем катализатора.

отбор проб для анализа.

После загрузки катализатора и проверки установки на герметичность, включался нагрев предварительного подогревателя до 300°С и реактора до 350°С. Нагрев производился в токе технического азота 10 см<sup>3</sup>/мин. По достижении заданных температур осуществлялась подача воды в установку со скоростью 2 см<sup>3</sup>/ч. Далее производился подъем температуры реактора до 600 °С. При установлении заданной температуры в реакторе производилась выдержка 15 мин, затем прекращалась подача технического азота и производилось увеличение количества подаваемой воды до 4,7 см<sup>3</sup>/ч. Осуществлялся пуск сырья и по истечении 30 минут производился

Для определения каталитических свойств применялись стандартные параметры:

Активность ( $A_{C_{5H_8}}$ ) катализатора характеризовали по выходу изопрена на пропущенные изоамилены и рассчитывали по формуле:

$$ВП = \frac{\text{изопрен (продукты), \% об.}}{\sum \text{изоамилен(исх), \% об.} + \text{изопрен(исх), \% об.}} * 100\%$$

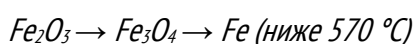
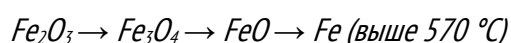
Селективность по изопрену ( $S_{C_{5H_8}}$ ) характеризовалась по выходу изопрена на разложенные изоамилены и вычислялась по формуле:

$$ВР = \frac{\text{изопрен(продукт), \% об.}}{(\sum \text{изоамилен(исх), \% об.}) - (\sum \text{изоамилен(продукт), \% об.})} * 100\%$$

*Газовая хроматография.* Анализ продуктов реакции осуществлялся на газовом хроматографе Хроматек - Кристал 5000.2 с использованием детектора по теплопроводности и капиллярной неполярной колонки с внутренним диаметром 0,25 мм и длиной 60 м. Анализ проводился при следующих условиях: газ носитель гелий, расход газа носителя через колонку 1 см<sup>3</sup> / мин, температура испарителя 100 °С, объем запускаемой пробы 0,1 см<sup>3</sup>, проба разбавлена гелием 1:4, температура колонки 35 °С, температура детектора по теплопроводности 150 °С. Обработка хроматограмм производилась при помощи программного пакета «Хроматек Аналитик 3.1».

*Рентгеновская дифракция.* Фазовая и структурная диагностика катализаторов проводилась на порошковом дифрактометре D2 Phaseг фирмы Bruker с геометрией съемки по Брэггу-Брентано  $\theta$ - $\theta$  в интервале углов  $2\theta$  от 5° - 100° с шагом 0,02°  $2\theta$ , экспозицией 2 сек/шаг и вращением образцов в собственной плоскости 30 об/мин. Для съемки образцов использовались стандартная дисковая полиметилметакрилатная и бесфоновая кварцевая кюветы. Фазовый состав образцов проводился с помощью программного модуля DIFFRAC.EVA (v.3.1) и базы дифракционных данных PDF-2 (Release 2013). Уточнение структуры и количественный расчет фаз проводились по методу Ритвельда в программном модуле DIFFRAC.TOPAS (v.4.2).

**Результаты и их обсуждение.** В процессе дегидрирования изоамиленов на железоксидном катализаторе в присутствии водяного пара устанавливается определенное значение окислительно-восстановительного потенциала системы, которое обусловлено атмосферой углеводородов, водяного пара и выделяющегося в реакциях водорода (процессы дегидрирования, регенерации катализатора, крекинга углеводородов), при этом реальный фазовый состав катализатора формируются при выходе реактора на стационарный режим работы [4]. Химия процесса восстановления металлов из оксидов водородом известна. По принципу акад. А.А. Байкова о последовательности превращений [5] процесс восстановления железа из оксидов протекает ступенчато путем последовательного перехода от высших оксидов к низшим по схемам:



Поэтому, для оценки влияния фазового состава на каталитическую активность оксидов железа, кроме активации в среде воздуха и инертного газа была проведена активация катализатора in-situ в каталитическом реакторе.

## Секция VI: Органические функциональные материалы

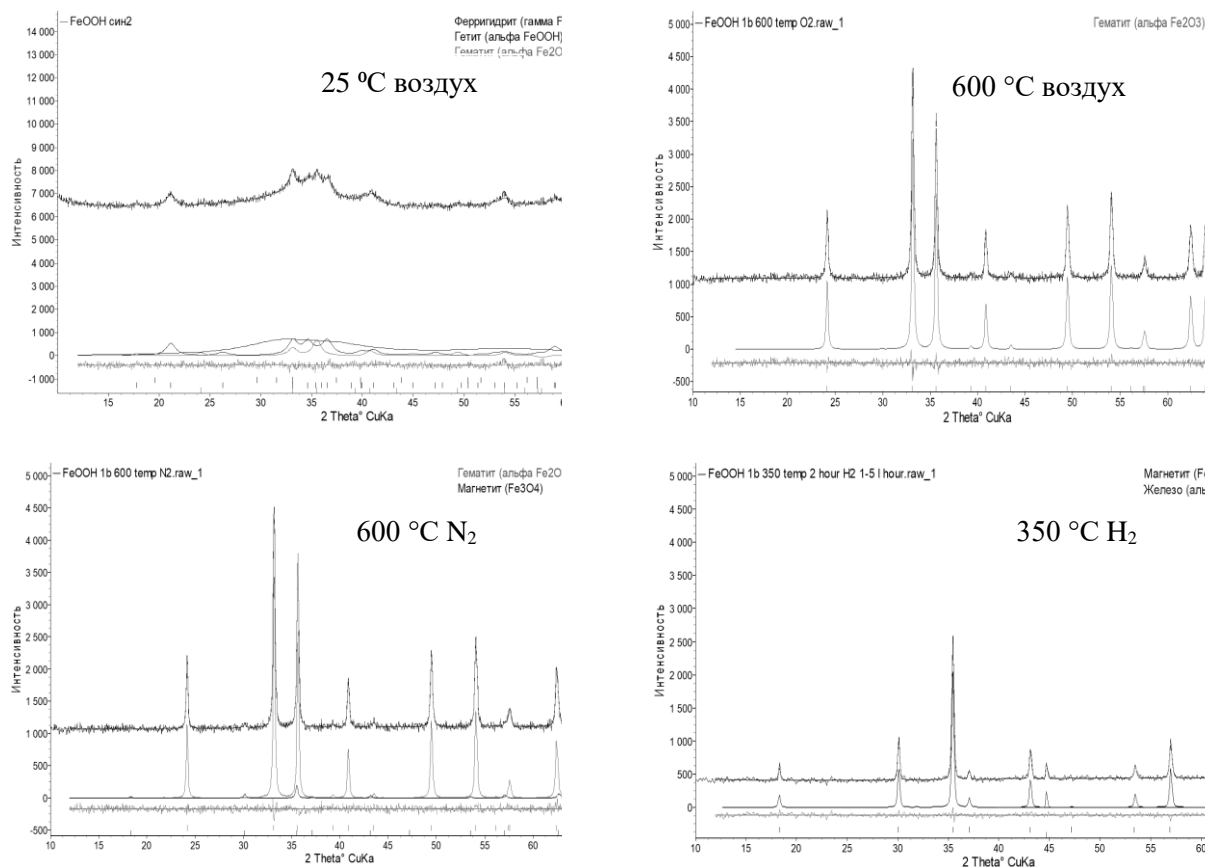


Рис. 2 Дифрактограммы и результаты полнопрофильного анализа по методу Ритвельда гидроксида железа и образцов после термической активации.

Результаты фазового анализа (Рис.2) показывают, что высушенный при 25 °C синтезированный гидроксид состоит из смеси оксигидроксидов и оксида железа, из которых основным является  $\gamma$ -FeOOH. Термическая активация на воздухе и в среде азота приводит к образованию фазы  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Термоактивация в среде водорода восстанавливает оксигидроксиды до Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и примеси металлического железа (3%).

В отработанных железооксидных катализаторах присутствуют только фаза магнетита (Рис.3). Отметим, что при выгрузке катализатора охлаждение реактора сопровождалось прекращением подачи углеводородов и водяного пара и подачей в реактор инертного газа N<sub>2</sub>, что практически исключает фазовые переходы, связанные со смещением процесса в сторону образования более окисленных фаз.

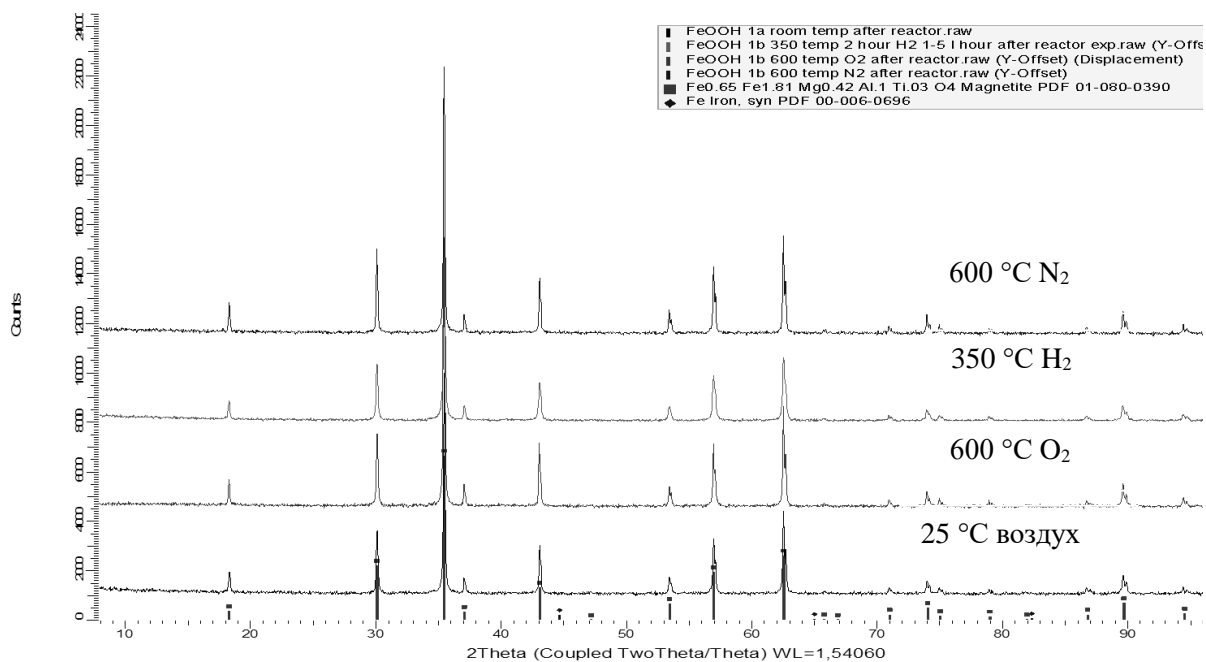


Рис.3 Дифрактограммы отработанных образцов железо-оксидных катализаторов

Наиболее высокие показатели по активности и селективности показывают образцы гидроксида железа, которые перед каталитическими исследованиями подвергались термической активации при 600 °С в среде чистого азота и в среде воздуха (Рис.4). Для образца без термообработки наблюдаются самые низкие значения каталитической активности. Для образца, восстановленного до фазы магнетита и содержащего примесь металлического железа наблюдается значительное образование побочных продуктов крекинга и более интенсивное коксообразование (Рис. 4 – 350 °С H<sub>2</sub>).

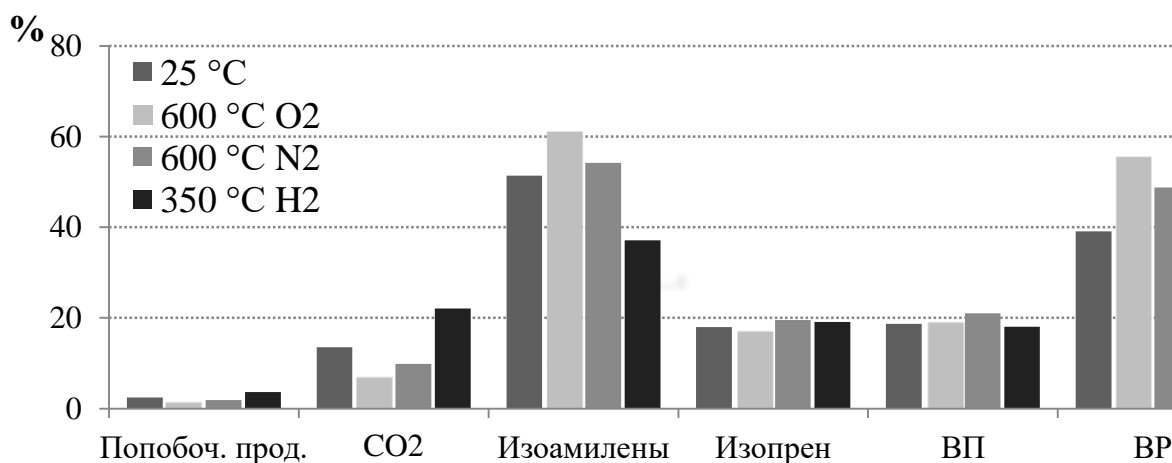


Рис.4 Результаты каталитических экспериментов на железооксидных катализаторах

Поэтому процедура приготовления катализатора из предшественников должна проводиться в среде воздуха при 600 °С, что и было использовано в последующем для железооксидных катализаторов, промотированных церием и калием.

На рисунке 5 представлена дифрактограмма оксида железа, промотированного церием и калием активированного термообработкой при 650 °С на воздухе. Дифракционные максимумы на дифрактограмме принадлежат фазам α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, моно ферриты калия.

## Секция VI: Органические функциональные материалы

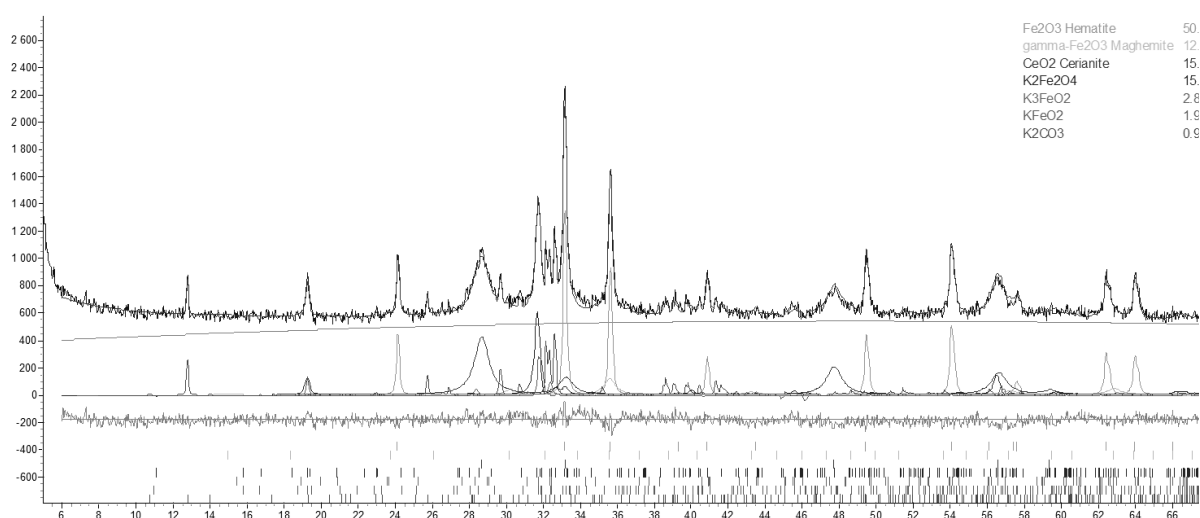


Рис. 5 Дифрактограмма и результаты полнопрофильного анализа по методу Ритвельда промотированного калием и церием оксидов железа, после термообработки на воздухе при температуре 650 °С

В таблице 1 представлены результаты хроматографического анализа проб продуктов реакции дегидрирования метилбутенов на микрокаталитической установке с использованием в качестве катализатора Fe-K-Ce системы прошедшей обжиг при температуре 650°C. В таблице приведены рассчитанные данные по выходу изопрена на пропущенные изоамилены (активность) и выходу изопрена на разложенные изоамилены (селективность).

Таблица 1. Результаты хроматографического анализа дегидрирования метилбутенов на железоксидной системе прокаленной при 650°C

№ пробы	Т °С	Состав %масс				ВП	ВР
		Углекислый газ	Побочные продукты	Изоамилены	Изопрен		
1	600	3,1	7,2	37,7	38,3	42,2	70,9
2	600	4,1	4,6	45,7	32,4	36,3	72,3
3	600	5,2	5,4	39,2	37,8	41,9	72,5

На рисунке 7 представлена дифрактограмма порошкового образца железоксидной системы полученной термообработкой при 800 °С на воздухе. Здесь фиксируются характерные для фазы полиферрита калия интенсивные дифракционные максимумы. Кроме фазы полиферрита калия в образце фиксируются фазы гематита, оксида церия и в малом количестве моно феррит калия.

## Секция VI: Органические функциональные материалы

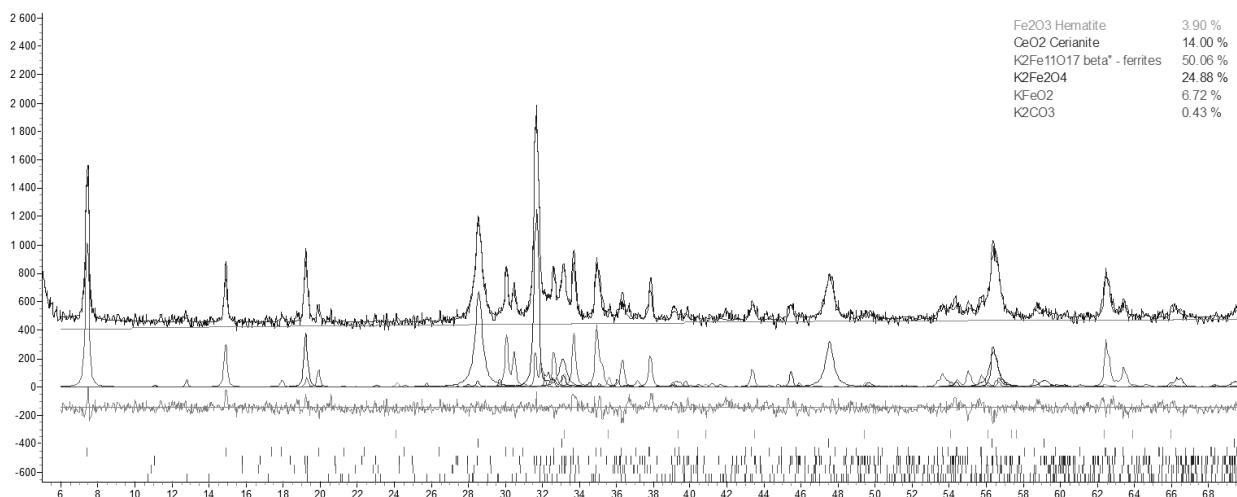


Рис. 7 Дифрактограмма и результаты полнопрофильного анализа по методу Ритвельда промотированного калием и церием оксидов железа, после термообработки на воздухе при температуре 800 °С.

В таблице 2 представлены результаты хроматографического анализа проб продуктов реакции дегидрирования метилбутонов на микрокаталитической установке с использованием в качестве катализатора Fe-K-Ce системы прошедшей обжиг при температуре 800°C. В таблице приведены рассчитанные данные по выходу изопрена на пропущенные изоамилены (активность) и выходу изопрена на разложенные изоамилены (селективность).

Таблица.2 Результаты хроматографического анализа дегидрирования метилбутонов на железоксидной системе прокаленной при 800°C

№ пробы	Т °С	Состав %масс				ВП	ВР
		Углекислый газ	Побочные продукты	Изоамилены	Изопрен		
1	600	4,0	4,0	41,4	37,7	42,2	76,8
2	600	4,2	4,7	39,6	39,5	44,0	77,0
3	600	4,8	4,5	38,0	40,9	45,4	76,9

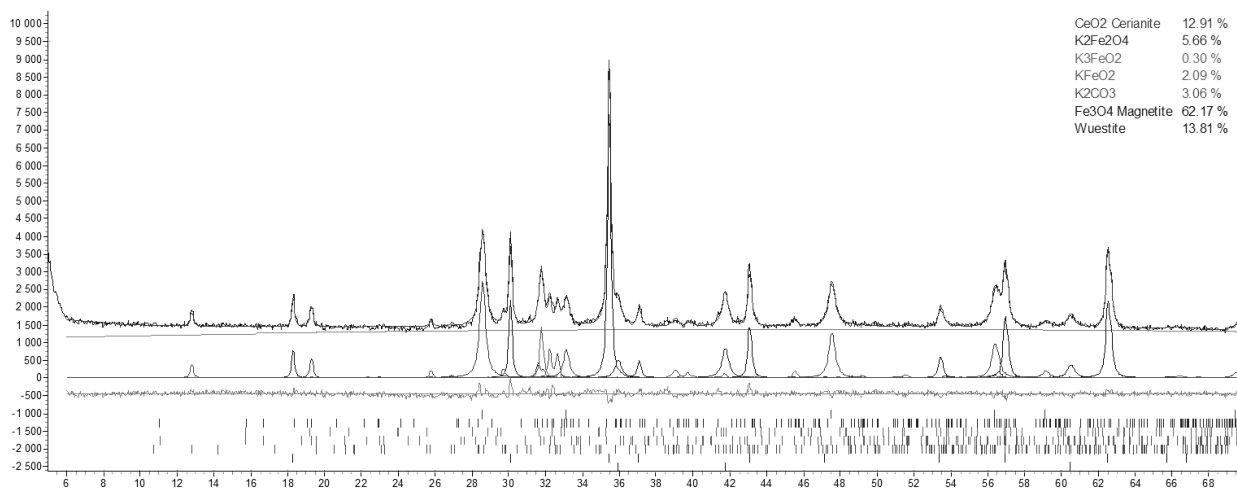


Рис. 8 Дифрактограмма и результаты полнопрофильного анализа по методу Ритвельда отработанного промотированного калием и церием оксидов железа, после термообработки на воздухе при температуре 800 °С

Для отработанных непромотированных оксидов железа единственной диагностируемой фазой согласно рентгеновской дифракции являлась фаза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  магнетита. Для отработанных промотированных калием и церием оксидов железа основной фазой также является  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на уровне 62 % и в подчиненном содержании  $\text{FeO}$  14 %. Мы связываем более глубокое восстановление оксидов железа с высокой каталитической активностью катализаторов и соответственно большим содержанием водорода в реакционной среде, следовательно окислительно-восстановительное равновесие в системе зависит от активности самих катализаторов.

Отметим что содержание моноферритов калия (см. дифрактограммы) заметно сократилось почти в 4 раза по сравнению с активированными катализаторами. Содержание полиферрита железа в активированном при 800 °С катализаторе составляло 50 %, в отработанном образце полиферрит не обнаружен. В синтезированных нами каталитических системах действующим компонентом является полиферрит калия типа  $\beta''$ -глинозема, который должен находиться в равновесии с магнетитом и моноферритом калия при проведении реакции дегидрирования, однако его отсутствие в отработанном катализаторе и преобладание в фазовом составе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeO}$  может указывать на фазовое превращение полиферрита в процессе реакции дегидрирования при частично восстановительных условиях среды.

**Выводы.** Проведена оценка влияния фазового состава непромотированных железоксидных катализаторов на их активность в процессах дегидрирования метилбутенов. Наиболее высокую активность проявляет катализатор в фазе гематита, полученный термообработкой оксигидроксидов на воздухе при 600 °С;

Активация железоксидного катализатора промотированного калием (20%) и церием (10%) при температуре 800 °С приводит к появлению значительного 50 % содержания полиферрита калия со структурой  $\beta''$ -глинозема, который проявляет максимальные значения каталитической активности в реакции дегидрирования изоамиленов в изопрен.

Авторы выражают большую благодарность Хабировой Л.М. и Имамутдинову А.Х. за помощь при выполнении работ по синтезу, а также Гневашеву С.Г. за ценные консультации.

*Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00315-20-01.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ламберов А. А. Катализаторы дегидрирования метилбутенов на основе железоксидных пигментов с различными физико-химическими свойствами //Катализ в промышленности. – 2008. – №. 2. – С. 42-49
2. Perez-Alonso J., Lopez Granados M., Ojeda M., Herranz T., Rojas S., Terreros P., Fierro J.L.G., Gracia M., Gancedo J.R. J. Phys. Chem. B, 2006, 47, 23870-23880
3. Kano Y., Ohshima M., Kurokawa H., Miura H. Reac Kinet Mech Cat, 2013, 1, 29–41
4. Аниканова Л. Г., Дворецкий Н. В. Стабилизация щелочных промоторов в структуре железоксидных катализаторов дегидрирования //Катализ в промышленности. – 2016. – Т. 16. – №. 1. – С. 29-36
5. Байков А.А. Избранные труды // М.: Металлургиздат, 1961. – с. 327
6. Дворецкий Н. В. и др. Фазовый состав промотированных железо-оксидных катализаторов в условиях реакции дегидрирования //Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1990. – Т. 33. – №. 8. – С. 3-9

## СЕЛЕКТИВНАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СТАБИЛЬНЫМИ ИМИНОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

### SELECTIVE OXIDATIVE FUNCTIONALIZATION OF ORGANIC COMPOUNDS BY STABLE IMINOXYL RADICALS

Будников А.С.<sup>1</sup>, Сегида О.О.<sup>1</sup>, Ластовко А.В.<sup>1</sup>, Крылов И.Б.<sup>1</sup>, Терентьев А.О.<sup>1</sup>

Budnikov A.S., Segida O.O., Lastovko A.V., Krylov I.B., Terent'ev A.O.

<sup>1</sup> Россия, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, alsbudnikov@gmail.com

Разработка методов окислительной функционализации и окислительного сочетания - одно из основных направлений развития современного органического синтеза. Эти процессы позволяют вводить целевую функциональную группу или органический фрагмент вместо атома водорода в одну стадию. Таким образом, исключается необходимость введения специальных функциональных групп, применяемых в традиционных методах сочетания (Hal, OTf, BR<sub>2</sub>, SnR<sub>3</sub>, MgHal, ZnHal, SiR<sub>3</sub>), минимизируется количество стадий и отходов синтеза.

Область применения окислительного сочетания сильно ограничивается трудностями контроля селективности из-за протекания побочных процессов окисления. Особенно остро эта проблема стоит в окислительном C-O сочетании; как правило, оно осуществляется в жестких условиях и требует больших избытков одного из компонентов для подавления побочных процессов [1]. Одной из новых тенденций в окислительной функционализации является применение свободных радикалов [2], которые до недавнего времени считались малоселективными интермедиатами. Благодаря принципиальному различию в механизмах ионных и радикальных реакций, свободные радикалы открывают новые возможности в органическом синтезе [3].

N-Оксильные радикалы являются одним из наиболее богатых и широко применяемых классов органических свободных радикалов. Среди N-оксильных радикалов наиболее полно изучены амин-N-оксильные радикалы (содержащие алкильные или арильные заместители при атоме азота). Многие из этих соединений стабильны в чистом виде и коммерчески доступны. Эти радикалы находят широкое применение в органической химии (в качестве органокатализаторов процессов окисления, окислителей, перехватчиков свободных радикалов), биологии и медицине (в качестве антиоксидантов, спиновых меток, контрастных реагентов для МРТ) и в науках о материалах (в качестве медиаторов живой полимеризации, молекулярных магнитов). Менее исследованы реакционноспособные имид-N-оксильные радикалы, однако их высокая активность в реакциях отщепления атома водорода от органических субстратов обусловила их широкое применение в качестве катализаторов окисления и реагентов для окислительного C-O сочетания. Из этого ряда структурных типов N-оксильных радикалов выделяются иминоксильные (или оксимные) радикалы. До недавнего времени иминоксильные радикалы почти не находили синтетического применения, вероятно, из-за низкой стабильности большинства представителей этого типа радикалов [4] (Схема 1).

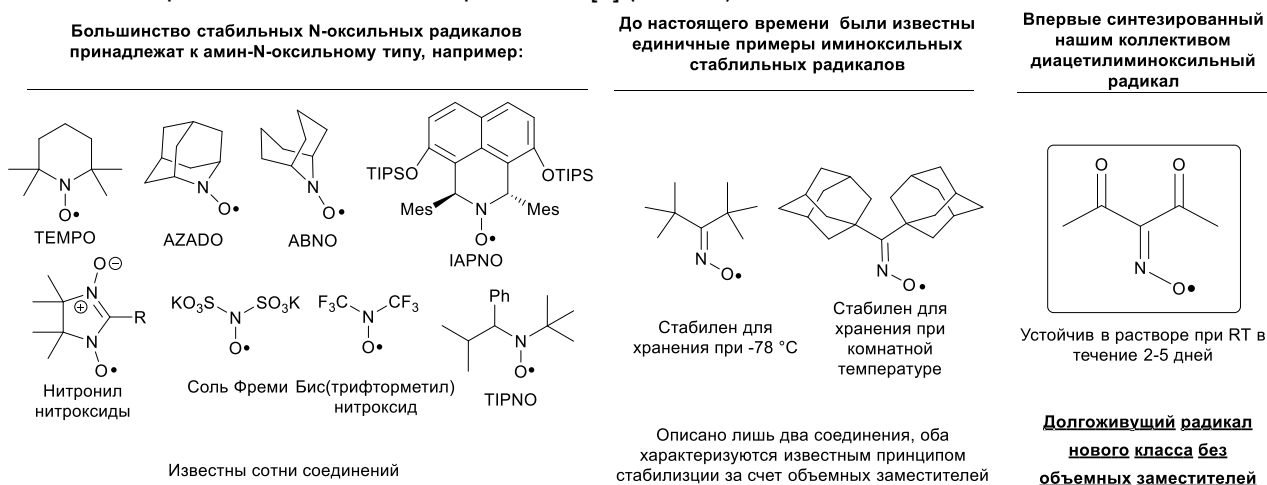


Рис. 1 Известные виды стабильных N-оксильных радикалов



В настоящей работе исследуются свойства диацетилиминоксильного радикала, недавно синтезированного нашим коллективом [5]. Данный радикал обладает выдающейся стабильностью, неожиданной для стерически незатрудненного иминоксильного радикала. Диацетилиминоксильный радикал выступает в роли окислителя и в то же время образует продукты C-O сочетания. Активность диацетилиминоксильного радикала открывает перспективы его применения в реакциях избирательного окисления одних положений органической молекулы с сохранением других незатронутыми.

*Работа ведется при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых ученых МК-3613.2019.3.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Krylov I. B., Vil V. A., Terent'ev A. O. Cross-dehydrogenative coupling for the intermolecular C–O bond formation //Beilstein journal of organic chemistry. – 2015. – Т. 11. – №. 1. – С. 92-146..
2. Yan M. et al. Radicals: reactive intermediates with translational potential //Journal of the American Chemical Society. – 2016. – Т. 138. – №. 39. – С. 12692-12714.
3. Zard S. Radicals in Action: A Festival of Radical Transformations //Organic Letters. – 2016. – Т. 19. – №. 6. – С. 1257-1269.
4. Krylov I. B. et al. Oxime radicals: generation, properties and application in organic synthesis //Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2020. – Т. 16. – №. 1. – С. 1234-1276.
5. Krylov I. B. et al. Selective cross-dehydrogenative C–O coupling of N-hydroxy compounds with pyrazolones. Introduction of the diacetyliminoxyl radical into the practice of organic synthesis //Organic Chemistry Frontiers. – 2017. – Т. 4. – №. 10. – С. 1947-1957.

#### ГРАДИЕНТНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ Н-БУТИЛАКРИЛАТА И СТИРОЛА – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МОДИФИЦИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА GRADIENT COPOLYMERS OF N-BUTYLACRYLATE AND STYRENE – PROMISING MODIFYING ADDITIVES OF POLYMETHYLMETHACRYLATE

Ваганов Е.В.<sup>1</sup>, Корельцев М.И.<sup>2</sup>, Перепелицина Е.О.<sup>1</sup>, Гарифуллин Н.О.<sup>1</sup>, Курочкин С.А.<sup>1,3</sup>

Vaganov E.V., Koreltsev M.I., Perepelitsina E.O., Garigullin N.O., Kurochkin S.A.

<sup>1</sup> Россия, Институт проблем химической физики РАН, e-mail [vaganov@icp.ac.ru](mailto:vaganov@icp.ac.ru)

<sup>2</sup> Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

<sup>3</sup> Россия, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Создание органических стекол на основе полиметилметакрилата (ПММА), отличающихся повышенными физико-механическими свойствами (ударопрочностью), термостойкостью, при сохранении уникальных оптических характеристик ПММА является актуальной задачей для полимерного материаловедения. Известные способы создания ударопрочных органических стекол основаны на введении при литье метилметакрилата эластомеров (сополимеры, блок-сополимеры, звездообразные полимеры) [1, 2]. При этом для сохранения оптической прозрачности оргстекол необходимо, чтобы эластомерная добавка была композиционно-однородной и имела показатель преломления равный показателю преломления ПММА [3].

В качестве перспективных эластомерных добавок в ПММА могут выступать линейные композиционно-однородные сополимеры, синтезированные методом «живой» радикальной полимеризации.

Контролируемая радикальная полимеризация в последнее время стала важнейшим методом получения синтетических полимерных продуктов. Одним из таких методов полимеризации является радикальная полимеризация в режиме обратимой передачи цепи по механизму присоединение-фрагментации (ОПЦ или RAFT). Основным отличием ОПЦ-процесса от обычной радикальной полимеризации является подавление квадратичной гибели макрорадикалов вследствие их обратимого взаимодействия со специальными веществами – ОПЦ-агентами, серосодержащими соединениями с дитиокарбонильной группой ( $-C(=S)-S-$ ) [4]. Разработанные пути ее осуществления позволяют эффективно управлять полимеризацией – получать полимеры с заданной молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением. Применительно к процессам сополимеризации открываются возможности управления строением макромолекул, т.е. осуществимость получения сополимеров с различной структурой (градиентные, блок-сополимеры, звездообразные и др.), что труднодостижимо традиционными синтетическими методами [5].

Целью настоящей работы является изучение кинетических особенностей ОПЦ-сополимеризации и физико-химических свойств сополимеров *n*-бутилакрилата (БА) и стирола (СТ), полученных методом ОПЦ-радикальной полимеризации и классической радикальной полимеризацией.

В работе синтезированы сополимеры БА и СТ соотношением 88:12 мас.% в растворе толуола 50 мас.% по отношению к мономерам. Процесс проводили в режиме «живой» радикальной полимеризации с использованием ОПЦ-агента дибензилтретиокарбоната (БТК) и классической радикальной полимеризации. В качестве инициатора использовали 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрил (АИБН) с начальной концентрацией равной половине  $[БТК]_0$ . Варьированием начальной концентрации ОПЦ-агента БТК, рассчитанной из закона «живых» цепей [6], получали сополимеры с заданной молекулярной массой ( $M_{теор.}$ ) равной 50 и 100 кДа. Условия проведения синтеза сополимеров представлены в таблице 1.

Таблица 1. Начальные условия синтеза сополимеров БА и СТ (соот. 88:12 мас.%) методом радикальной полимеризации и ОПЦ-радикальной полимеризации в присутствии БТК в растворе толуола (50 мас. %).  $[АИБН]_0 = 1/2[БТК]_0$ ,  $T = 80^\circ C$

№	$M_{теор.}$	$[БА]_0$ , моль/л	$[СТ]_0$ , моль/л	$[БТК]_0$ , моль/л	$[АИБН]_0$ , моль/л
1	-	3.05	0.51	-	0.0034
2	50000			0.0067	
3	-			-	0.0017
4	100000			0.0033	

Кинетику сополимеризации исследовали calorиметрическим методом в изотермических условиях на микрокалориметре типа Кальве ДАК-1-1 при 80 °С. На рис. 1 представлены кинетические кривые сополимеризации БА и СТ в режиме ОПЦ-радикальной полимеризации (кривые 2 и 4) и обычной радикальной полимеризации (кривые 1 и 3).

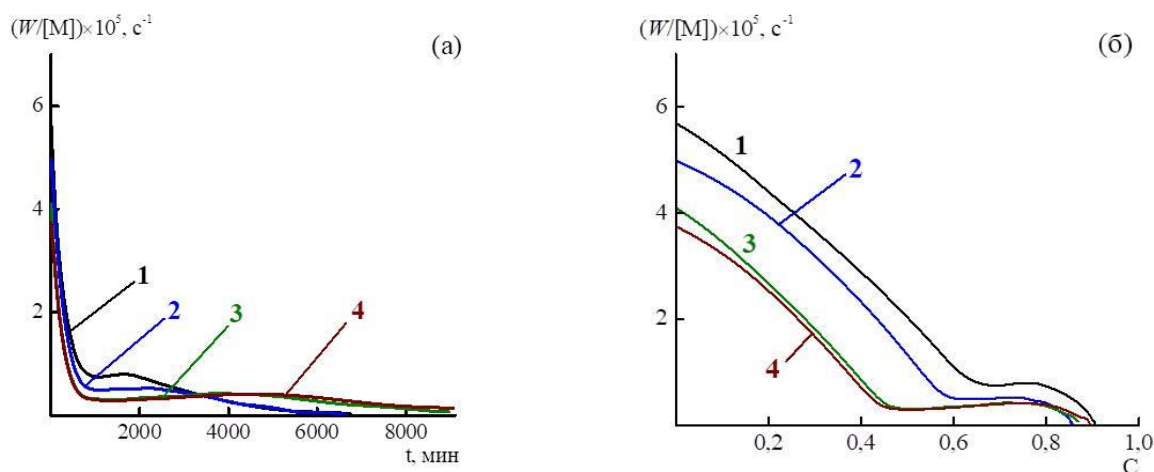


Рис. 1 Кинетические кривые сополимеризации БА и СТ в координатах «приведенная скорость ( $W/[M]$ ) – время ( $t$ )» (а), «приведенная скорость ( $W/[M]$ ) – конверсия по двойным связям ( $C$ )» (б). Условия синтеза таблица 1.

Из рис. 1 видно, что приведенная скорость ( $W/[M]$ ) ОПЦ-сополимеризации имеет значения ниже, чем классическая радикальная полимеризация. Основной причиной этой особенности заключается в том, что радикальные интермедиаты, образующиеся по ходу ОПЦ-полимеризации, в кинетическом смысле стабильные, и их медленный распад (фрагментация) является лимитирующей стадией процесса.

При свободно радикальной полимеризации БА и СТ образуется статистический сополимер, что видно из констант сополимеризации БА и СТ ( $r_1 = 0,2$ ,  $r_2 = 0,8$ ,  $r_1 r_2 = 0,16 < 1$ ) [7]. При реализации механизма «живой» радикальной полимеризации третиокарбонатная группа находится внутри цепи и рост цепи осуществляется преимущественно в оба конца. Следовательно, при сополимеризации БА и СТ, в условиях избытка БА в мономерной смеси образуются градиентные сополимеры. Концы макромолекул которых обогащены более активным мономером – СТ, а центр цепи – менее активным БА.

Молекулярно-массовые характеристики синтезированных сополимеров определяли методом эксклюзионной хроматографии на гель-хроматографе «Waters», снабженном ультрафиолетовым детектором (УФ). В таблице 2 представлены молекулярно-массовые характеристики и температуры стеклования сополимеров БА и СТ.

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики и температуры стеклования сополимеров БА и СТ, синтезированных в условиях таблицы 1.

№	UV			$T_g, ^\circ C$
	$M_n$	$M_w$	PDI	
1	56600	165200	2.9	-35
2	25400	41400	1.6	-34
3	77200	213700	2.8	-34
4	40700	72200	1.8	-36

Видно (таблица 2), что величины полидисперсности сополимеров БА и СТ, синтезированных методом ОПЦ-радикальной полимеризации  $M_w/M_n \leq 1,8$ , а при обычной радикальной сополимеризации показатель полидисперсности близок к 3 из-за протекания реакции передачи цепи на полимер.

Практическое использование сополимеров БА и СТ определяется, в частности, температурными границами их термической стабильности. Методом термогравиметрического анализа было показано, что при нагревании сополимеров БА и СТ в токе азота, потери массы не происходит вплоть до  $\sim 220^\circ C$ , затем в интервале  $220-297^\circ C$

теряется ~5% массы образца, основная потеря массы происходит в интервале температур 300–470°C. Термограмма сополимеров БА и СТ, полученного классической радикальной полимеризацией, совпадает с термограммой сополимеров, синтезированных ОПЦ-полимеризацией. На основании этих данных можно предположить, что механизм полимеризации и наличие в цепи тритиокарбонатной группы практически не влияют на термостойкость полимера.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии были определены температуры стеклования ( $T_g$ ) полученных сополимеров (таблица 1). Видно, что независимо от структуры полимерной цепи все сополимеры характеризуются одной температурой стеклования.

Таким образом, в настоящей работе синтезированы и исследованы комплексом физико-химических методов сополимеры н-бутилакрилата и стирола, полученные методом радикальной полимеризации и ОПЦ-радикальной полимеризации с целью их использования в качестве модифицирующей добавки при получении ударопрочного ПММА.

*Работа выполнена по теме № 0089-2019-0008 Государственного задания ИПХФ РАН (№ госрегистрации АААА-А19-119041090-087-4) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Способ получения ударопрочного полиметилметакрилата: пат. SU 1599387.
2. Color-stable, weather-, and impact resistant molding compositions based on polymethylmethacrylate, and process for production thereof: pat. US 5726245.
3. PMMA moulding compounds with improved impact resistance: pat. US 7605193.
4. Черникова Е.В., Сивцов Е.В. //Высокомолекулярные соединения, Б, 2017, том 59. №2. С.93-123.
5. Barner-Kowollik C. Handbook of RAFT polymerization. Sydney: Verlag GmbH and Co. KGaA, 2008.
6. Курочкин С.А., Грачев В.П. // Высокомолекулярные соединения. 2015. Т. 57. № 1. С. 25-37.
7. Brandrup J. Polymer handbook. Fourth edition. T.: Trevis, 1998. – 2315 s.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА ЧАСТИЦ ПОИАНИЛИНА, ДОПИРОВАННЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ INVESTIGATION OF POLYMERIZATION CONDITIONS IMPACT ON PROPERTIES OF POLYANILINE PARTICLES DOPED WITH PHOSPHORUS-CONTAINING COMPOUNDS

Вахитов Т.Р.<sup>1</sup>, Степин С.Н.<sup>1</sup>

Vakhitov T.R., Stepin S.N.

<sup>1</sup> Россия, Казанский национальный исследовательский технологический университет, vakhitovtr@gmail.com

Электропроводящие полимеры (ЭПП) относятся к классу высокомолекулярных соединений, состоящих из мономерных звеньев, химические связи которых сопряжены между собой. ЭПП способны проводить электрический ток при осуществлении реакции допирования, то есть при введении в состав полимерной цепи электронов за счет реакций полимера с донорами и акцепторами электронов. Основное отличие ЭПП от обычных полимеров, являющихся диэлектриками, состоит в том, что в структуре последних все электроны являются спаренными, тогда как в проводящих полимерах электроны не спарены [1]. Это свойство ведет к тому, что электроны могут перемещаться по структуре полимера под действием приложенного электрического поля, что в свою очередь ведет к электрической проводимости данных соединений.

Применение ЭПП в различных областях науки и техники многообразно. Одним из наиболее востребованных является разработка противокоррозионных добавок для различных металлических покрытий. ЭПП, благодаря своей окислительно-восстановительной природе в соответствии с диаграммой Пурбе [2] могут создать условие пассивации (потенциал поверхности и значение pH водной среды высокие) на границе покрытие/металлическая подложка. Потенциал покрытия, таким образом, сдвигает потенциал стали в более благородную область [3].

В работе синтезированы частицы ПАНИ, одновременно допированные и стабилизированные фосфорсодержащими соединениями. Изучено влияние условий синтеза на свойства получаемых продуктов. Методика синтеза включала УЗ воздействие при помощи ультразвукового гомогенизатора Hielscher UP 400S с циклом 40 секунд воздействие и 20 секунд перерыв с повтором в 10 раз водного раствора, содержащего анилин и допант для интенсификации смешения веществ в объеме жидкости. Отдельно готовили раствор пероксодисульфата аммония (ПДА) в воде методом простого механического смешения. Мольное соотношение между анилином и допантом было зафиксировано на уровне 1:1, а между анилином и окислителем 1:1,25, в соответствии с данными работы [4]. Затем в стакан с раствором гидрохлорида анилина и допантом при постоянном перемешивании по каплям добавляли раствор ПДА при комнатной температуре. Отслеживание значений pH и электрохимического потенциала E осуществлялось с применением хлорсеребряного и платинового электродов в течение всего времени полимеризации, составлявшего 240 минут. В то же время осуществляли отбор проб реакционной массы для получения графиков зависимости оптической плотности с помощью спектрофотометра Proscan MC 122 в диапазоне длин волн 350-1100 нм с шагом 5 нм.

В качестве допантов использовались два вещества (рисунок 1), ди-(алкилполиэтиленгликолевый) эфир фосфорной кислоты (Оксифос КД-6) и оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ), так как фосфорсодержащие соединения сами способны подавлять коррозию стали из-за их способности к комплексообразованию [5,6].

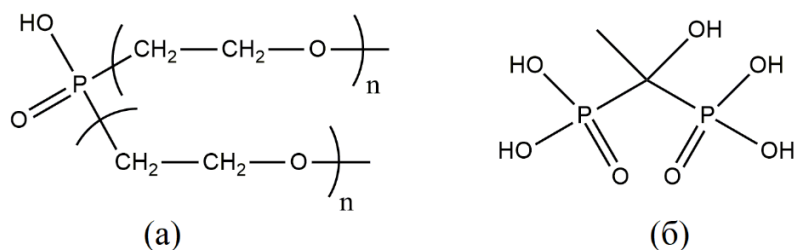


Рис.1 Химические структурные формулы Оксифос КД-6 (а) и ОЭДФ (б).

На рисунке 2 в качестве примера представлены спектры поглощения разбавленных проб ПАНИ в процессе полимеризации с использованием Оксифос КД-6. Наблюдается тренд по постепенному увеличению значений оптической плотности и появлению и усилению пиков в двух областях: 420-430 нм и 770-790 нм, что находит подтверждение в нескольких литературных источниках. Первая область является характеристической полосой π-π\* перехода (т.е., происходит увеличение длины сопряженной части цепи), а вторая – полосой полярона (характерна для самодопированной формы ПАНИ) [8,9]. Также в ходе полимеризации происходит смещение пиков в красную область спектра, что объясняется постепенным увеличением полимерной цепи ПАНИ [10].

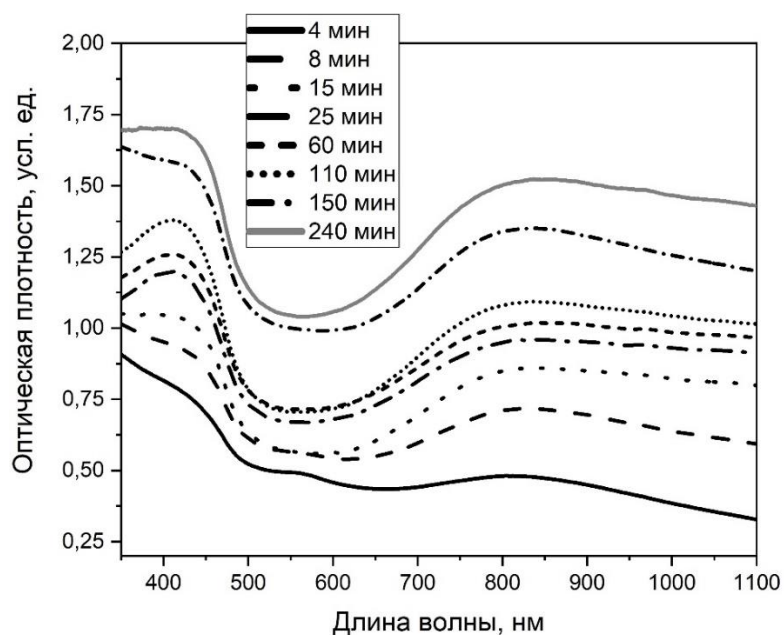


Рис.2 Спектры поглощения для ПАНИ, допированного Оксифос КД-6, снятые при различном времени полимеризации.

На рисунке 3 представлены зависимости окислительно-восстановительного потенциала  $E$  от времени синтеза для ПАНИ с использованием ОЭДФ и Оксифос КД-6 в качестве допантов. Видна разница во времени наступления пикового значения потенциала, для ОЭДФ оно составляет 7-8 минут, тогда как для Оксифос КД-6 – 25-30 минут с момента старта полимеризации. Данное отличие может быть объяснено разницей в размерах молекул допантов, ОЭДФ, будучи более маленькой, испытывает меньше стерических затруднений, поэтому взаимодействует с молекулами ПАНИ быстрее, нежели чем крупная молекула Оксифос КД-6. Разное максимальное значение окислительно-восстановительного потенциала можно объяснить тем, что допирующие вещества отличаются по природе друг от друга.

Известно, что процесс окислительной полимеризации анилина является экзотермическим [11]. Кроме того, во время процесса синтеза при использовании ПДА в качестве окислителя, изменяется значение pH системы из-за серии окислительно-восстановительных процессов, происходящих с ПАНИ и влияющих на его структуру (а именно протоны, выпущенные в процессе окисления, ответственны за снижение значения pH) [12]. На рисунке 4 в качестве примера приведены соответствующие зависимости значений pH и температуры от времени для ПАНИ, допированного Оксифос КД-6. Время, когда начинается рост температуры, совпадает с пиковым значением окислительно-восстановительного потенциала, а также с постепенным снижением значения pH. Исходя из этого можно сделать обобщение о точном времени и продолжительности процесса окислительной полимеризации анилина при допировании двумя видами фосфорсодержащих соединений.

В соответствии с данными работ [12,13], происходят последовательные изменения изначально находящихся в реакционной среде катионов анилина в катионные радикалы анилина, затем в бензидин или н-фенил-п-фенилендиамин и в итоге в ПАНИ в форму пернигранилина и, наконец, в форму соли эмеральдина.

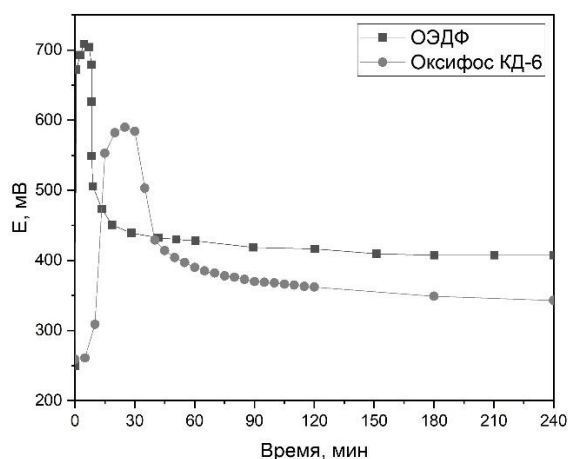


Рис.3 Хронограммы окислительно-восстановительного потенциала  $E$  для ПАНИ, допированного ОЭДФ и Оксифос КД-6. Линии служат в качестве помощи для отслеживания трендов.

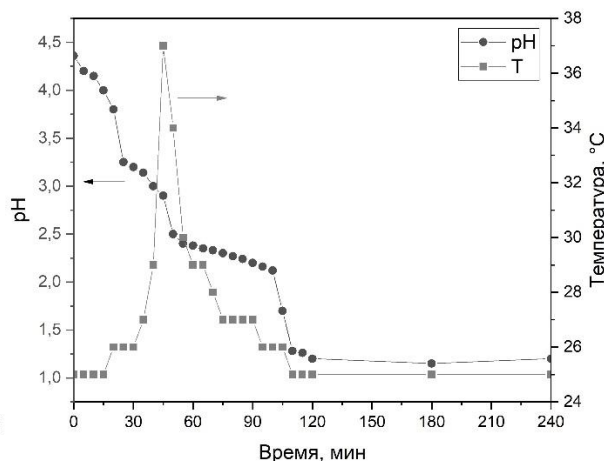


Рис.4 Изменение температуры и pH среды в процессе полимеризации ПАНИ, допированного Оксифос КД-6. Линии служат в качестве помощи для отслеживания трендов.

Известно, что температура синтеза может влиять на конечные свойства синтезируемого ЭПП [14]. В связи с этим был проведен синтез при охлаждении реакционной смеси с использованием бани с постоянно обновляемым льдом, причем температура поддерживалась в диапазоне 3-9 °С в продолжение всего времени синтеза. При этом контролировались аналогичные параметры процесса полимеризации.

На рисунке 5 приведены зависимости значений pH и температуры от времени полимеризации для ПАНИ, допированного Оксифос КД-6 в условиях охлаждения. Заметно, что значение pH среды падает более плавно по сравнению с проведением полимеризации при комнатной температуре. Небольшие флуктуации в значении температуры синтеза были связаны с необходимостью постоянно обновлять лед, а также с экзотермическим характером процесса. Резкое увеличение значения температуры наблюдается при времени синтеза около 90-95 минут, что на 40-45 минут позже, чем при процессе полимеризации аналогичных реактивов при комнатной температуре. Исходя из этого можно сделать вывод о замедлении полимеризации при более низких температурах проведения этого процесса.

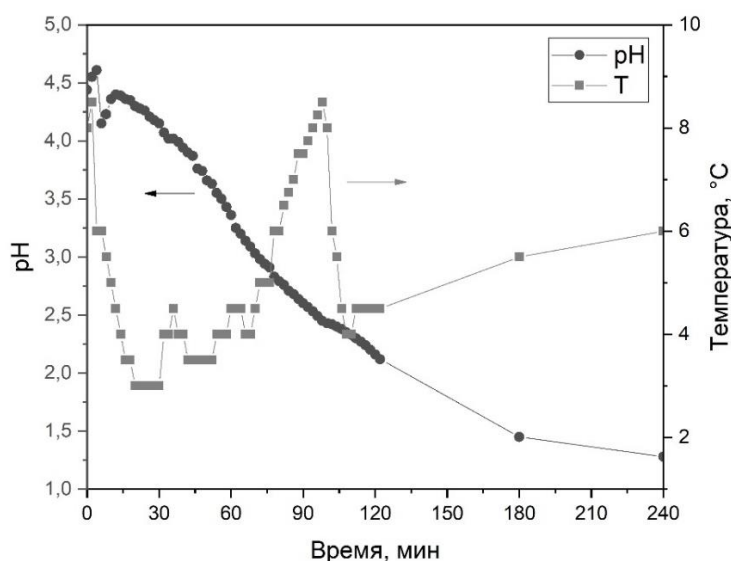


Рис.5 Изменение температуры и pH среды в процессе полимеризации ПАНИ, допированного Оксифос КД-6 при пониженной температуре полимеризации. Линии служат в качестве помощи для отслеживания трендов.

Для определения влияния температуры было проведено исследование стабильности полученных систем с помощью измерения дзета-потенциала ( $\zeta$ ) и размеров частиц полученных образцов. Измеренные данные представлены в таблице 1. Видно, что в целом большой разницы в числовых показателях нет, значения  $\zeta$  указывают на то, что обе системы не обладают достаточной стабильностью, однако чуть лучший показатель у образца, полученного при комнатной температуре, соответственно, можно сделать вывод, что для данного допанта предпочтительнее использовать именно эти условия проведения процесса полимеризации.

Таблица 1. Характеристики синтезированных образцов ПАНИ, допированных Оксифос КД-6 при разной температуре проведения синтеза

Температура полимеризации	Размер частиц по интенсивности, нм	Размер частиц по объему, нм	$\zeta$ , мВ
Комнатная	1625	2264	-21
При охлаждении	2219	1839	-17

Также было исследовано влияние времени полимеризации на свойства итогового продукта. Оксифос КД-6 в качестве допанта, а время полимеризации было зафиксировано на 600 минут, исходя из зависимостей значения окислительно-восстановительного потенциала для синтезов с продолжительностью 240 минут, когда выход на плато наступает уже спустя 120-150 минут. Было решено удостовериться, что большая продолжительность процесса не приведет к изменениям конечных продуктов синтеза.

Значения ОВП, температуры и pH для ПАНИ, допированным Оксифос КД-6, приведены на рисунке 6. Данные зависимости близки к аналогичным кривым для образцов ПАНИ, синтезированных в течение 240 минут, что является логичным следствием того, что исходные компоненты и условия проведения реакции за исключением времени полимеризации были одинаковыми.

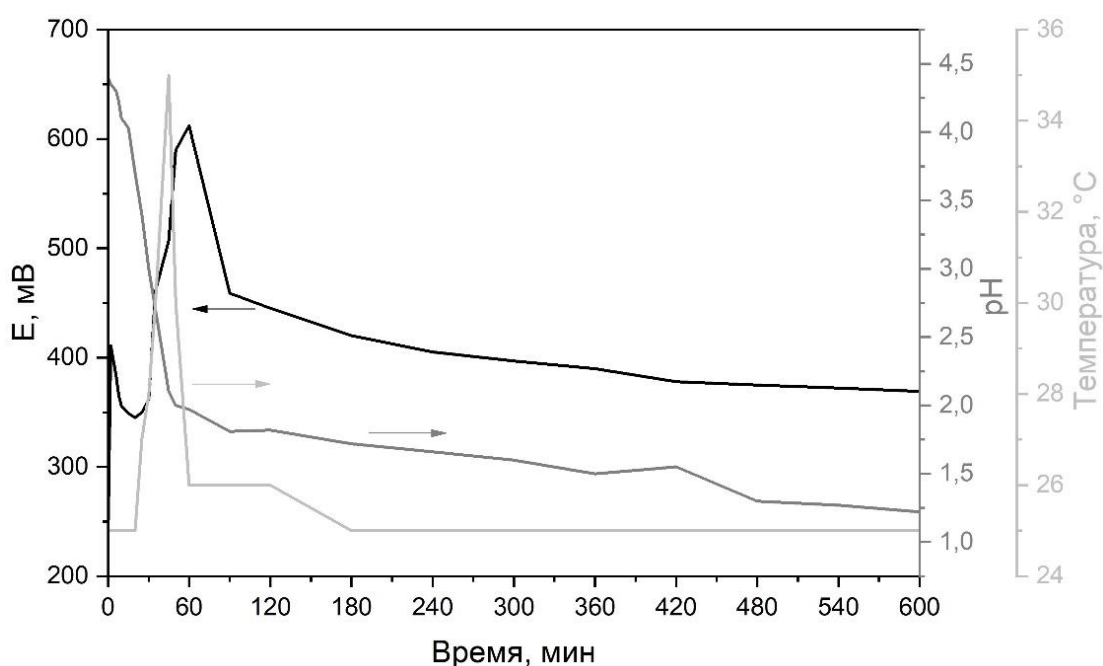


Рис.6 Изменение окислительно-восстановительного потенциала  $E$ , температуры и pH среды в процессе полимеризации ПАНИ, допированного Оксифос КД-6 в течение 600 минут при комнатной температуре.

Исходя из всех проделанных экспериментов, можно сделать обобщение о том, как именно параметры синтеза влияют на процесс окислительной полимеризации анилина при использовании в качестве допантов двух веществ, Оксифос КД-6 и ОЭДФ. Эти результаты представлены в таблице 2.



Из приведенных данных видно, что более стабильной системой при варьировании условий синтеза является ПАНи, допированный ОЭДФ, который почти не испытывает флуктуаций в значениях. Процесс полимеризации при использовании Оксифос КД-6, напротив, подвержен изменениям.

Таблица 2. Сводные данные основных параметров окислительной полимеризации анилина двумя фосфорсодержащими соединениями при различных условиях проведения синтеза

Допант	Время полимеризации, мин	Температура полимеризации	$E_{\text{пик}}$ , мВ	Время при $E_{\text{пик}}$ , мин	$E_{\text{плато}}$ , мВ	pH при $E_{\text{плато}}$	F*, нм
Оксифос КД-6	240	Комнатная	590	25	345	1,23	410-415 и 805-810
Оксифос КД-6	240	При охлаждении	603	40	350	1,28	405-410 и 800-805
Оксифос КД-6	600	Комнатная	612	60	370	1,22	410-415 и 810-815
ОЭДФ	240	Комнатная	678	8	405	1,05	395-400 и 795-800
ОЭДФ	240	При охлаждении	675	25	402	1,08	390-395 и 795-800
ОЭДФ	600	Комнатная	680	10	400	1,01	400-405 и 800-805

\*F - Диапазон длины волны в двух пиковых областях при максимальном времени синтеза

Таким образом были исследованы влияния условий синтеза (времени и температуры полимеризации) на свойства итоговых частиц ПАНи, допированных фосфорсодержащими соединениями.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Bredas J. L., Street G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers //Accounts of Chemical Research. – 1985. – Т. 18. – №. 10. – С. 309-315.
2. Umoren S. A. Polymers as corrosion inhibitors for metals in different media-A review //The Open Corrosion Journal. – 2009. – Т. 2. – №. 1.
3. Gašparac R., Martin C. R. Investigations of the mechanism of corrosion inhibition by polyaniline. Polyaniline-coated stainless steel in sulfuric acid solution //Journal of The Electrochemical Society. – 2001. – Т. 148. – №. 4. – С. B138-B145.
4. Fu Y., Elsenbaumer R. L. Thermochemistry and kinetics of chemical polymerization of aniline determined by solution calorimetry //Chemistry of materials. – 1994. – Т. 6. – №. 5. – С. 671-677.
5. Степин С.Н., Кузнецова О.П., Вахин А.В., Хабибрахманов Б.И., Применение фосфорсодержащих комплексонов и комплексонатов в качестве ингибиторов коррозии металлов //Вестник Казанского технологического университета, 2012, №13. С. 88-98.
6. Montemor M. F. Functional and smart coatings for corrosion protection: a review of recent advances //Surface and Coatings Technology, – 2014, – Т. 258. – С. 17-37.
7. Rohwerder M. Conducting polymers for corrosion protection: a review //International journal of materials research. – 2009. – Т. 100. – №. 10. – С. 1331-1342.
8. Perrin F. X., Phan T. A., Nguyen D. L. Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in phosphonic acid amphiphile aqueous micellar solutions for waterborne corrosion protection coatings //Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2015. – Т. 53. – №. 13. – С. 1606-1616.
9. Roy B. C. et al. Studies on water soluble conducting polymer: Aniline initiated polymerization of m-aminobenzene sulfonic acid //Synthetic metals. – 1999. – Т. 100. – №. 2. – С. 233-236.

- Wallace G. G. et al. Conductive electroactive polymers: intelligent materials systems. – CRC press, 2002. – 248 с.
- Sapurina I. Y., Shishov M. A. Oxidative polymerization of aniline: molecular synthesis of polyaniline and the formation of supramolecular structures //New Polymers for Special Applications. – 2012. – Т. 740. – №. 7. – С. 272.
- Грибкова О.Л., Сафьянова Л.В., Тамеев А.Р., Лыпенко Д.А., Тверской В.А., Некрасов А.А. Водорастворимый комплекс полианилина для формирования оптоэлектронных устройств методом струйной печати Письма в "Журнал технической физики", Наука. С.-Петербург. отд-ние (СПб.), – Т. 44, – № 6, – С. 34-4.
- Stejskal J., Špírková M., Kratochvíal P. Polyaniline dispersions 4. Polymerization seeded by polyaniline particles //Acta polymerica. – 1994. – Т. 45. – №. 5. – С. 385-388.
- Cao Y. Et al. Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline //Polymer. – 1989. – Т. 30. – №. 12. – С. 2305-2311.

### ВЛИЯНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СТРУКТУР В ПОЛИЭТИЛЕНЕ ПРИ ТЕРМОВОЗДЕЙСТВИИ

#### THE EFFECT OF ALUMINUM OXIDE ON THE CHANGE IN THE CONTENT OF UNSATURATED STRUCTURES IN POLYETHYLENE DURING THERMAL EXPOSURE

Воробьева Е.В., Холявкина Д.Д.

Vorobyova E.V., Holiavkina D.D.

*Республика Беларусь, Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, evorobyova@gsu.by*

На сегодняшний день металлополимерные материалы и изделия из них широко используются в различных областях промышленности. Невысокая стоимость, доступность и эффективность таких материалов легко объясняют их растущую с каждым днем популярность. Например, их используют в автомобилестроении, для изготовления различных деталей, в строительстве, герметизации труб, для устранения повреждений, вызванных коррозией и др. Популярность металлополимерных изделий достигается за счет их особых свойств: металлы в составе таких изделий придают полимеру прочность, плотность, а связующий полимер защищает металл от негативного воздействия окружающей среды. Высокая прочность композита определяется адгезией металла к связующему полимеру, которая зависит от химического строения полимера [1]. При выборе металла (наполнителя или подложки в слоистых композитах) инженерам технологом необходимо знать его влияние на химическую структуру полимера, поскольку со временем эксплуатации или хранения это воздействие может привести к ухудшению механических свойств или изменению других физико-химических показателей.

*Цель работы:* изучить особенности изменения содержания непредельных структур в пленках полиэтилена при изотермическом воздействии при содержании в них наполнителя оксида алюминия.

Для исследований были подготовлены пленки толщиной 100 мкм из навесок порошкообразного полиэтилена низкого давления (ПЭНД) и оксида алюминия (1% от общей массы навески). Для лучшего перемешивания компонентов использовали растворитель (ацетон). Пленки изготавливали путем термического прессования при температуре 150 °С, давлении 70-80 кгс/см<sup>2</sup>. Затем образец помещали в термоювету для Фурье-ИК-спектрометра Vertex 70 (фирма «Brüker», Германия), где он находился в течение 3 часов при постоянной температуре (150°C). ИК-спектры регистрировались каждые 15 минут, прямо во время процесса термовоздействия, методика исследования «*in situ*», подробно методика описана в работе [2].

Для характеристики непердельных структур в полимере выбраны 4 полосы поглощения: 965 см<sup>-1</sup> – полоса поглощения транс-виниленовых групп; 908 см<sup>-1</sup> – полоса поглощения терминальных винилов; 889 см<sup>-1</sup> – полоса поглощения винилиденовых групп; 991 см<sup>-1</sup> – полоса поглощения сопряженных винилов.

Изначально полимер содержит некоторое количество непердельных группировок (например, для ПЭНД характерно следующее соотношение непердельных групп: 43% – винильные группировки; 32% – винилиденовые группировки; 25% – транс-виниленовые группы) [3].

В таблице 1 приведены результаты анализа ИК-спектров, полученных при изотермическом окислении образцов чистых пленок полиэтилена и пленок, наполненных оксидом алюминия.

При термическом воздействии на чистый полиэтилен происходят небольшие изменения концентрации непердельных структур, это следует из того, что в ИК-спектрах образца полиэтилена снижается интенсивность трех полос поглощения. Эти изменения незначительны: для полосы 991 см<sup>-1</sup> интенсивность снижается с 0,003 до 0,002; для полосы 908 см<sup>-1</sup> – с 0,015 до 0,013 (в конце процесса термоокисления полоса увеличивается по интенсивности до 0,017 ед.); для полосы 887 см<sup>-1</sup> – от 0,006 до 0,003. Значения 965 см<sup>-1</sup> полосы поглощения увеличились с 0,002 до 0,003 ед.

Наличие наполнителя в полиэтилене несколько меняет ситуацию. В образцах с наполнителем оксидом алюминия исходное содержание непердельных структур чуть выше. Это положение можно рассматривать следующим образом. Оксид алюминия, который является кислотой Льюиса [4], электрофильной частицей со свободной незаполненной орбиталью, способствует отрыву гидрид-иона от углеводородной цепочки. На углероде макромолекулы полимера образуется карбений-ион, который взаимодействуя со свободной валентностью, может приводить к образованию кратной связи [4]. Косвенным доказательством протекания этого процесса выступает тот факт, что в основном увеличивается содержание непердельных структур, расположенных на конце полимерной молекулы (терминальных винилов).

Таблица 1. Изменение интенсивности (высота пика, Н) полос поглощения 991; 965; 908; 887 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах полимерных пленок при термовоздействии

Время, час	Н <sub>991</sub> (сопряженные винилы)		Н <sub>965</sub> (транс-винилы)		Н <sub>908</sub> (терминальные винилы)		Н <sub>887</sub> (винилидены)	
	ПЭ	ПЭ+1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ПЭ	ПЭ+1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ПЭ	ПЭ+1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ПЭ	ПЭ+1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0	0,003	0,003	0,002	0,003	0,015	0,022	0,006	0,008
0,25	0,003	0,003	0,002	0,003	0,015	0,021	0,006	0,008
0,5	0,003	0,003	0,002	0,003	0,015	0,021	0,006	0,008
0,75	0,003	0,003	0,002	0,003	0,014	0,021	0,005	0,008
1	0,003	0,003	0,002	0,003	0,014	0,021	0,005	0,007
1,25	0,003	0,003	0,002	0,003	0,014	0,020	0,004	0,007
1,5	0,003	0,003	0,002	0,003	0,014	0,020	0,004	0,007
1,75	0,003	0,003	0,002	0,003	0,013	0,020	0,004	0,006
2	0,003	0,002	0,003	0,003	0,014	0,019	0,003	0,006
2,5	0,002	0,002	0,003	0,003	0,014	0,019	0,003	0,005
3	0,002	0,002	0,003	0,003	0,017	0,019	0,003	0,005

При термовоздействии на образцы полиэтилена, наполненные оксидом алюминия, происходит снижение непердельных структур. В ИК-спектрах три полосы поглощения уменьшают свою интенсивность: для полосы

991см<sup>-1</sup> интенсивность снижается с 0,003 до 0,002; для полосы 908 см<sup>-1</sup> – с 0,022 до 0,019; для полосы 887 см<sup>-1</sup> – от 0,008 до 0,005. Значения 965см<sup>-1</sup> полосы поглощения не изменилось (0,003).

Таким образом, при термовоздействии (3 ч, 150°C) на пленки полиэтилена низкого давления, как ненаполненных, так и содержащих оксид алюминия, общее количество неопределенных структур уменьшается. В пленках, содержащих наполнитель оксид алюминия, содержание неопределенных структур изменяется в более широком количественном диапазоне, изменения количества неопределенных структур происходят более интенсивно, при этом наибольшие количественные изменения затрагивают терминальные винилы.

*Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований РБ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Полимерные материалы и технологии», задание 6.77, № 20192761).*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Charmels J. M., Meier R.J. Molecular characterization and analysis of polymer. USA, 2008.– 784 p.
2. Лин Д.Г., Воробьева Е.В. Снижение эффективности фенольного антиоксиданта при получении пленок ингибированного полиэтилена методом термического прессования // Журнал прикладной химии, 2017, Т. 90, № 5, С. 648-656.
3. Полиэтилен низкого давления. Под ред. Н. М. Егорова, М.: Госхим-издат, 1960.
4. Бурсиан Н. Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. М.: Химия, 1985, 192 с.

#### НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЗРАЧНЫХ SiO<sub>2</sub> АЭРОГЕЛЕЙ A NEW METHOD FOR PRODUCING HIGHLY TRANSPARENT SiO<sub>2</sub>

Гожикова И.О.<sup>1</sup>, Лермонтов С.А.<sup>1</sup>, Сипягина Н.А.<sup>1</sup>

Gozhikova I.O., Lermontov S.A., Sipyagina N.A.

<sup>1</sup> Россия, Институт физиологически активных веществ РАН, Inna8102@yandex.ru

Аэрогели – это полимерные материалы, которые на первой стадии синтезируются низкотемпературными приёмами традиционной золь-гель химии. В нашем случае используется прекурсор тетраметоксисилан (ТМОС), который гидрализуется в водно-органической среде с образованием золя (Рисунок 1). Для того, чтобы из «мокрого» геля получить аэрогель необходимо применять более сложные методы удаления растворителя из пор геля, главным образом метод сверхкритической сушки (т.е. удаление растворителя при температуре и давлении, превышающих критические параметры растворителя). В результате такого процесса высушивания сухие образцы сохраняют необычную пористую структуру, которую они имеют в мокром состоянии.



Рис 1. Реакция получения аэрогеля

Как правило, эти сухие твёрдые тела обладают очень низкой плотностью, большой удельной поверхностью и в большинстве случаев они демонстрируют аморфную структуру при исследовании методами рентгеновской дифракции. Такие аэрогели сочетают свойства высокодисперсных твёрдых тел с метастабильностью, они могут проявлять привлекательные физические и химические свойства, недостижимые другими способами низкотемпературного химического синтеза.

Одним из свойства  $\text{SiO}_2$  аэрогелей является высокая прозрачность. Он может быть применён как прозрачный теплоизолирующий материал в составе оконных стёкол. В то же время в подавляющем большинстве подобные аэрогели – не прозрачные.

Мы нашли, что при использовании диметилсульфоксида в качестве органического компонента аэрогели на основе  $\text{SiO}_2$  всегда высокопрозрачные (Рисунок 2), что позволяет применять оптические методы, проводить спектрофотометрические измерения компонентов, внесённых в прозрачный аэрогель.



Рис.2 Полученный прозрачный аэрогель

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Lermontov S.A, Malkova A.N., Sipyagina N.A., Comparative Analysis of the Physicochemical Characteristics of  $\text{SiO}_2$  Aerogels Prepared by Drying under Subcritical and Supercritical Conditions //Inorganic Materials, 2017,Vol. 53. № 12. pp.1270-1278.
2. Lermontov S.A, Baranchikov A.E., Sipyagina N.A., Is Supercritical So Critical? The Choice of Temperature to Synthesize  $\text{SiO}_2$  Aerogels //Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2020,Vol. 2. № 2. pp.255-262.

#### НОВЫЕ ГЕТЕРОКАРКАСНЫЕ СИСТЕМЫ ДИАМАНТАНОВОГО РЯДА NEW HETEROCAGE SYSTEMS BASED ON DIAMANTANE

Голованов И.С.<sup>1</sup>, Семакин А.Н.<sup>1</sup>, Сухоруков А.Ю.<sup>1,2</sup>, Иоффе С. Л.<sup>1</sup>

Golovanov I.S., Semakin A.N., Sukhorukov A.Yu., Ioffe S.L.

<sup>1</sup> Россия, Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского РАН, cell-25@yandex.ru

<sup>2</sup> Россия, РЭУ им. Г. В. Плеханова

Жесткая трехмерная структура диаманта представляет собой перспективный мультивалентный скаффолд для дизайна молекул самого различного функционального назначения. “Допирование” диамантанового каркаса гетероатомами дополнительно расширяет возможности применения таких соединений. Гетероатомы влияют на распределение электронной плотности, изменяя физико-химические свойства диамантанового скелета. Кроме того, гетероатомы могут выступать в роли функциональных групп, координируя ионы металлов в комплексах или связываясь с остатками аминокислот биомолекул, а также служить удобными центрами для дериватизации диамантанового каркаса. Стоит отметить, что лиганды диамантановой структуры в литературе практически не описаны.

Представленное исследование сфокусировано на создании подходов к синтезу диамантанов новых типов, содержащих несколько гетероатомов в узловых и мостиковых положениях. Целевые структуры представляют интерес как новые полидентатные лиганды для получения металлокомплексов функционального назначения

(катализаторов, координационных полимеров типа MOF), а также как новые скаффолды для дизайна фармакологически активных соединений.

Принципиальная возможность синтеза гетеродиамтанов подобного строения была нами показана на примере конденсации 1,4,6,10-тетраазадамантан-триола с бороновыми кислотами, приводящей к стабильной структуре В,О,N-диадамтанана (Рис. 1). Нами были продемонстрированы возможности использования таких диамтанов в органической химии и химии материалов.[1]

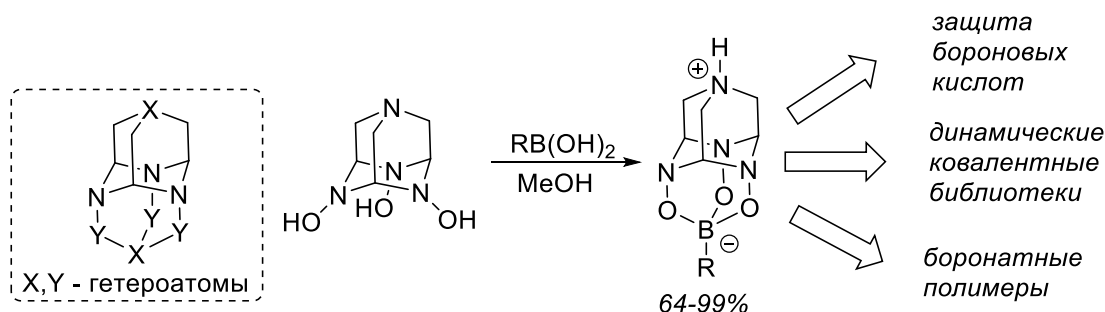


Рис. 1 Синтез новых гетеродиамтанов

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00510.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Golovanov I.S., Mazeina G.S., Nelyubina Y.V., Novikov R.A., Mazur A.S., Britvin S.N., Tartakovsky V.A., Ioffe S.L., Sukhorukov A.Yu. Exploiting Coupling of Boronic Acids with Triols for a pH-Dependent “Click-Declick” Chemistry // Journal of Organic Chemistry, 2018, V. 83. № 17. P. 9756-9773.

#### СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ АКТИВНОСТЬЮ SYNTHESIS OF NEW CARBAZOLE DERIVATIVES WITH POTENTIAL ANTITUMOR ACTIVITY

Ермолинская А.Л., Дубатовка Е.И., Игнатович Ж.В., Куликовская В.И., Королева Е.В.  
Ermolinskaya A.L., Dubatouka K.I., Ignatovich Zh.V., Kulikouskaya V.I., Koroleva E.V.

Республика Беларусь, Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси,  
nastja-lush@mail.ru

Известным природным источником ингибиторов протеасом, селективно уничтожающим клетки опухоли, а также повышающим чувствительность опухолевых клеток к химиотерапевтическим агентам [1], являются экстракты листьев *Murraya koenigii*, основным компонентом которых является карбазольный алколоид Марайяфолин-А – 1-метокси-3-метилкарбазол **1**. Фрагмент 2-аминопиримидина – один из важнейших фармакофоров [2], определяющий биологическую функцию его производных, присутствует в большом числе известных фармацевтических препаратов различного терапевтического назначения, таких как иматиниб, нилотиниб, фторурацил, офлоксацин, плазмохин, хлорохин, сорафениб. Современная концепция разработки новых лекарственных препаратов с мультиактивным профилем селективности и воздействующих на более, чем одно звено мишени цепи опухолевого процесса заключается в комбинировании фрагментов соединений с разными видами фармакологической активности.

Цель данного исследования состояла в разработке препаративного метода синтеза полусинтетических производных карбазола **1**, содержащих фармакофорный фрагмент

2-ариламинопиримидина, потенциальных противоопухолевых соединений, для последующего получения на их основе липосомальной формы целевой доставки.

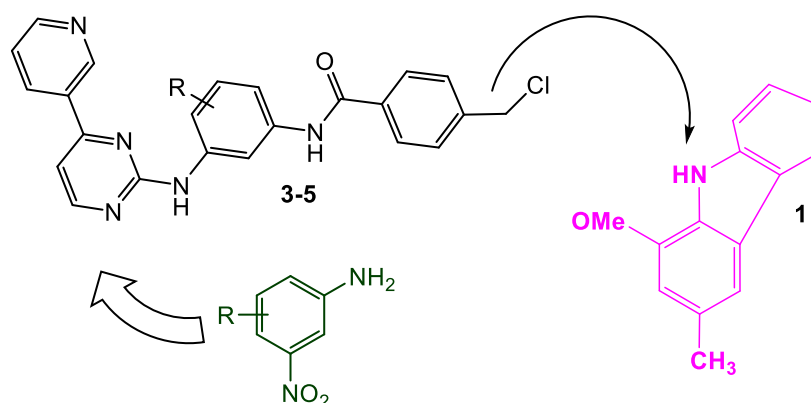


Рис. 1 Схема синтеза полусинтетических производных карбазола, содержащих фармакофорный фрагмент 2-ариламинопиримидина

В качестве ключевых соединений в синтезе новых функционализированных производных карбазола с использованием разработанной нами ранее методики [3] были синтезированы замещенные 2-ариламинопиримидины **3-5**, которые благодаря наличию 4-хлорметильной группы являются универсальными ключевыми соединениями для синтеза полусинтетических аналогов природного алкалоида Марайяфолина-А. Проведение последующей химической трансформации - алкилирования 4-хлорметилбензамидами **3-5** карбазола **1** с препаративными выходами 65-74% обеспечивают переход к новым функционализированным производным карбазола **8-10** :

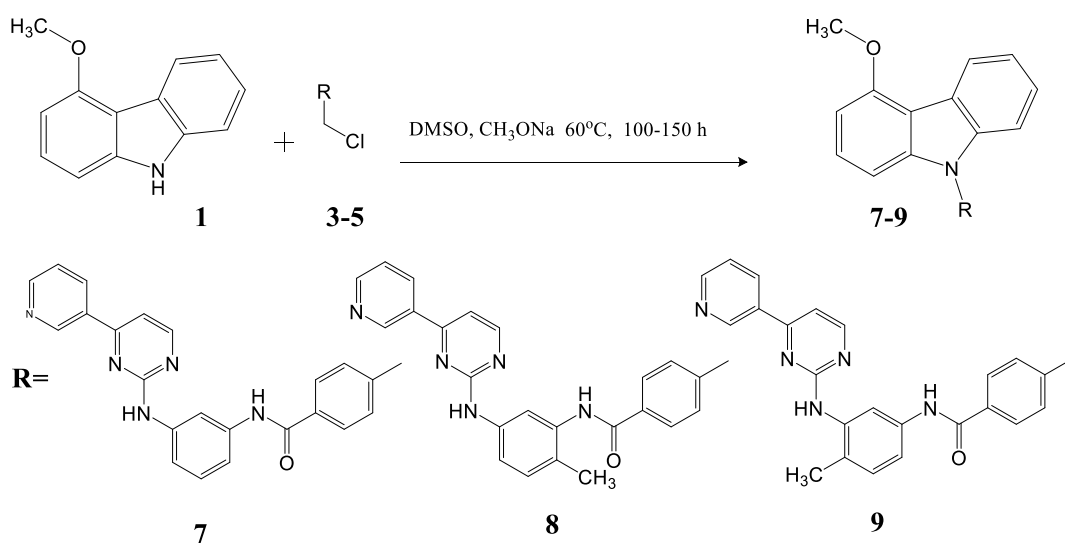


Рис. 2 Синтез потенциальных противоопухолевых соединений на основе карбазола **1** с применением реакции алкилирования 4-хлорметилбензамидами **3-5**

Работа профинансирована БРФФИ №Х20В-001.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ahmad K. [et al.], Cytotoxic and Anti-Tumour Promoting Activities of Carbazole Alkaloids from Malayan *Murraya koenigii* (L.) Spreng // American Journal of Plant Sciences, 2014, V. 5. P. 2869-2877.
2. Королева Е.В., Гусак К.Н., Игнатович Ж.В., Синтез и применение производных 2-аминопиримидина в качестве ключевых интермедиатов химического синтеза биомолекул // Усп. Хим, 2010, Т. 79. С. 720.

3. Королева Е.В., Игнатович Ж.В., Ермолинская А.Л., Синютч Ю.В., Барановский А.В., Махнач С.А., Синтез замещенных 2-ариламинопиримидинов – ключевых соединений в направленном синтезе биомолекул // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. Навук*, 2013, № 3. С. 79.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР В ЛНФ ОИЯИ

### STUDY OF METAL-ORGANIC FRAMEWORKS IN FLNP JINR

Иваньшина О.Ю., Зуба И., Сумников С.В., Павлюкойч А.

Ivanshina O.Y., Zuba I., Sumnikov S.V., Pawlukoјc A.

<sup>1</sup>Россия, Объединённый институт ядерных исследований, [ioyi@nf.jinr.ru](mailto:ioyi@nf.jinr.ru)

Металл-органические каркасные структуры (МОКС), являясь кристаллическими соединениями, в которых ионы или кластеры металлов координированы органическими лигандами с образованием пористых структур, привлекают внимание благодаря уникальным адсорбционным свойствам. МОКС перспективны для создания сенсоров и применения в катализе. Ещё одной важной областью применения МОКС является адсорбция тяжёлых металлов. С одной стороны, это важно для очистки воды от вредных ионов  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  и т.д. С другой стороны, - для извлечения ионов ценных металлов, таких как  $Ru^{3+}$  и  $Pd^{2+}$ , из растворов. Использование хиральных биомолекул, в частности аминокислот, в качестве органических линкеров в МОКС позволяет получать биосовместимые материалы, способные селективно адсорбировать стереоизомеры органических соединений. Однако, большинство двухкомпонентных систем на основе металлов и аминокислот не обладают достаточной жёсткостью и высокой пористостью. Эффективным подходом для синтеза гомохиральных пористых МОКС, предложенным в работе [1], является использование двух лигандов: хирального гибкого лиганда, например, аминокислоты, и жёсткого мостикового, например, терефталевой кислоты.

В настоящей работе мы исследовали несколько МОКС. Некоторые материалы, описанные в литературе [2,3,4], были синтезированы и изучены методами рентгеновского дифракционного анализа, рамановской спектроскопии, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Особое внимание было уделено устойчивости материалов в водной среде, а также к выходу молекул растворителя из пор при нагревании (процесс активации). На основе L-триптофана (L-trp) и 1,2-бис(4-пиридил)этилена (bpe) было синтезировано новое соединение  $\{[Ni(L-trp)(bpe)(H_2O)] \cdot H_2O \cdot NO_3\}_n$ . Аналогичное гомохиральное соединение на основе цинка было изучено в работе [4]. Известно, что цинк и никель могут формировать МОКС с разной кристаллической структурой при использовании одних и тех же органических линкеров [3]. В случае  $\{[Ni(L-trp)(bpe)(H_2O)] \cdot H_2O \cdot NO_3\}_n$  кристаллическая структура идентична структуре  $\{[Zn(L-trp)(bpe)(H_2O)] \cdot H_2O \cdot NO_3\}_n$ .

Данные материалы, устойчивые в водной среде и обратимо теряющие молекулы воды в процессе активации, могут быть интересны как для биологического применения, так и для адсорбции тяжёлых металлов из водных растворов.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Dybtsev D.N., Nuzhdin A.L., Chun H., Bryliakov K.P., Talsi E.P., Fedin V.P., Kim K., A homochiral metal-organic material with permanent porosity, enantioselective sorption properties, and catalytic activity// *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, V.45, № 6. P.916-920.
2. Sakurai T. and Iwasaki H., Bis(L-histidinato)nickel(II) Monohydrate// *Acta Cryst.*, 1978, V.B34 P.660-662.
3. Gould J.A., Bacsá J., Park H., Claridge J.B., Fogg A.M., Ramanathan V., Warren J.E., and Rosseinsky M.J., Nanoporous Amino Acid Derived Material Formed via In-Situ Dimerization of Aspartic Acid// *Cryst. Growth Des.*, 2010, V.10 P.2977-2982.



4. Mendiratta S., Usman M., Luo T., Chang B., Lee S., Lin Y., and Lu K., Anion-Controlled Dielectric Behavior of Homochiral Tryptophan-Based Metal–Organic Frameworks//Cryst. Growth Des., 2014, V.14 P.1572–1579.

**СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА КАК ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ  
ПРОБОПОДГОТОВКИ К МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ.  
STRUCTURES BASED ON LANGMUIR MONOLAYERS AS A FUNCTIONAL MATERIAL FOR MALDI MASS  
SPECTROMETRY ANALYSIS**

Кельцьева О.А.<sup>1,2</sup>, Горбунов А.Ю.<sup>3</sup>, Калниня Я.К.<sup>2</sup>, Рейнюк В.Л.<sup>2</sup>, Александрова М.Л.<sup>2</sup>, Бабаков В.Н.<sup>3</sup>,  
Суходолов Н.Г.<sup>1,4</sup>, Подольская Е.П.<sup>2,1</sup>

Keltcieva O.A., Gorbunov A.U., Kalninya Ya.K., Reinyuk V.L., Alexandrova M.L., Babakov V.N.,  
Sukhodolov N.G., Podolskaya E.P.

<sup>1</sup> Россия, Институт аналитического приборостроения РАН, [keltcieva@gmail.com](mailto:keltcieva@gmail.com)

<sup>2</sup> Россия, Институт токсикологии Федерального медико-биологического агентства [keltcieva@gmail.com](mailto:keltcieva@gmail.com)

<sup>3</sup> Россия, Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека Федерального  
медико-биологического агентства [gorbunov.a@gmail.com](mailto:gorbunov.a@gmail.com)

<sup>4</sup> Россия, Санкт Петербургский государственный университет

Обнаружение и количественное определение органических соединений, присутствующих в сложных биологических матрицах в следовых концентрациях, является сложной аналитической задачей и требует использования высокочувствительных аналитических методов. В настоящее время эти задачи решаются комбинированными методами, в первую очередь с применением методов масс-спектрометрии. Применение этих методов дает мощный скачок качества получаемой информации, однако и предъявляет особые требования к общей методологии анализа и пробоподготовке образцов.

В настоящее время метод МАЛДИ-масс-спектрометрического анализа широко используется, например, в области протеомики, где он является основным методом анализа пептидов, образующихся при гидролизе белков. При анализе таких образцов зачастую лимитирующими факторами являются не только низкая концентрация аналита, но и минимальное количество образца, доступного для анализа.

В МАЛДИ-масс-спектрометрии (МАЛДИ-МС) одной из стадий анализа является нанесение образца на специальную пластину – носитель, называемую мишенью, с которой происходит запись масс-спектра. Однако МАЛДИ-мишень может рассматриваться не только с точки зрения носителя для образцов, но и как функциональная часть аналитического метода. Показано, что многочисленные этапы аналитических процедур могут быть выполнены непосредственно на мишени перед масс-спектрометрическим анализом. Этапы таких процедур могут включать в себя предварительную концентрацию, очистку, извлечение, разложение, разделение, обнаружение с помощью дополнительных методов. Появился даже термин «лаборатория на мишени» в качестве определения формата для проведения обширной обработки образцов [1].

На сегодняшний день одна из стратегий для концентрирования аналитов подразумевает модификацию поверхности мишени функциональным материалом, с которым аналит может селективно связываться. Таким материалом чаще всего выступают металлсодержащие частицы или структуры, которые различными способами закрепляют на поверхности.

Технология Ленгмюра позволяет получать уникальные структуры регулярные на молекулярном уровне. При нанесении раствора амфифильного соединения (чаще всего длинноцепочечной жирной кислоты (ЖК), например, стеариновой) в легколетучем неполярном растворителе (гексане) на поверхность водной субфазы,

содержащей катионы металла, на границе раздела фаз образуется нерастворимая в воде строго упорядоченная мономолекулярная структура, одна поверхность которой полностью состоит из атомов металлов. Как известно, ионы переходных металлов, согласно концепции жестких и мягких кислот и оснований Пирсона, могут с различной эффективностью взаимодействовать с функциональными группами органических и биоорганических молекул, на основании чего основан метод металл-аффинной хроматографии, входящий в число высокоселективных методов разделения и экстракции целевых аналитов из сложных матриц. Технология Ленгмюра позволяет легко варьировать металл, входящий в состав получаемых монослоев, благодаря чему имеется возможность регулировать их специфичность к аналитам. При этом атомы металлов, входящие в состав монослоев, доступны для аналитов, так как составляют поверхность структуры и не переходят в образец при анализе, поскольку ковалентно связаны с остатками амфифильного соединения, что полностью соответствует требованиям, предъявляемым к металл-аффинным сорбентам. Так, были получены и исследованы монослои стеаратов ряда переходных металлов, и показана возможность применения таких структур в качестве металл-аффинных сорбентов для экстракции фосфорилированных белков и пептидов, аддуктов ксенобиотиков с белками крови, пестицидов, циантоксенов и лекарственных препаратов [2,3].

Технология Ленгмюра предполагает получение регулярного монослоя с использованием специальной ванны. Мы исследовали возможность формирования коллапсированных монослоев Ленгмюра непосредственно на твердой подложке.

В этой работе мы представляем способ модифицирования поверхности мишени для МАЛДИ-МС стеаратами переходных металлов с применением технологии Ленгмюра, который позволит проводить обогащение образцов перед масс-спектрометрическим анализом на ее поверхности.

Получение монослоев Ленгмюра на мишени МАЛДИ проводили по следующей схеме: каплю объемом 0,6 мкл водного раствора соли соответствующего металла с концентрацией 10<sup>-3</sup> моль/л наносили в ячейку на поверхности мишени. На поверхность водной капли сверху наносили 0,5 мкл насыщенного раствора стеариновой кислоты в н-гексане. Раствор стеариновой кислоты в гексане скатывался по капле, наслаиваясь непосредственно на поверхность мишени вокруг капли. После испарения гексана на поверхности мишени вокруг капли субфазы оставался сформированный регулярный слой. Процедуру повторяли несколько раз. Остатки капли убирали и на сформированную неоднородную поверхность наносили 8-10 мкл дистиллированной воды для отмывки остатков соли. Такое многократное наслаивание монослоя на монослой порождает специфичную объемную структуру с надломами поверхности (рисунок 1). Каждый последующий монослой, при повторных нанесениях на это же пятно, скатывается не на поверхность уже нанесенных монослоев, а проникает под них, дополнительно надламывая и разворачивая предыдущие. В результате на пятне мишени образуется волнообразная структура с периодическими утолщениями и взломами, увеличивающая рабочую площадь поверхности сорбента. Способ формирования на капле позволил сформировать в ячейке мишени шесть монослоев, которые не выходят за границы ячейки.

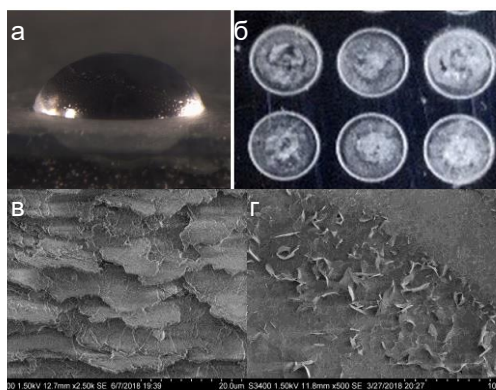


Рис. 1 Капля субфазы с нанесенным раствором стеариновой кислоты после высыхания гексана (а); фотография модифицированных ячеек мишени (б); микрофотографии монослоев стеарата меди, увеличение в 1000 раз (в) и в 2000 (г) (сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N с аналитической приставкой EDX)

Способ формирования монослоев на капле позволяет за короткое время провести модификацию поверхности пятен мишени различными сорбентами. Так, в течение 20 минут мишень была модифицирована стеаратами следующих металлов: медь, никель, кобальт, железо. Металл в монослое существует в виде дистеарата, что было подтверждено МАЛДИ-МС анализом в присутствии матрицы.

На модифицированных пятнах мишени была проведена экстракция аддуктов производного хлорацетиланилина с гемоглобином человека из гидролизата гемоглобина. Для активации поверхности на пятно мишени с сорбентом предварительно наносили 10 мкл буфера для сорбции (вода дистиллированная). Каплю убирали. На пятно наносили 6 мкл буфера для сорбции и 1 мкл образца, инкубировали 20 минут. Затем каплю образца с поверхности собирали и переносили на соседнее, не покрытое сорбентом пятно мишени для дальнейшего контроля несвязавшейся фракции. Точки нанесения образца несколько раз промывали буфером для сорбции для удаления несвязавшегося с покрытием материала. Затем наносили 3 мкл 70% водного раствора ацетонитрила и 1 мкл стандартного раствора МАЛДИ матрицы (4-хлор- $\alpha$ -цианокоричная кислота), которая при сокристаллизации с образцом обеспечивает дальнейший МАЛДИ масс-спектрометрический анализ. Особенности структуры сорбента (гидрофобность) позволили нам не только нанести на пятно мишени каплю большого объема без растекания по поверхности при проведении сорбции, но и тщательно отмыть образец для снижения неспецифического связывания.

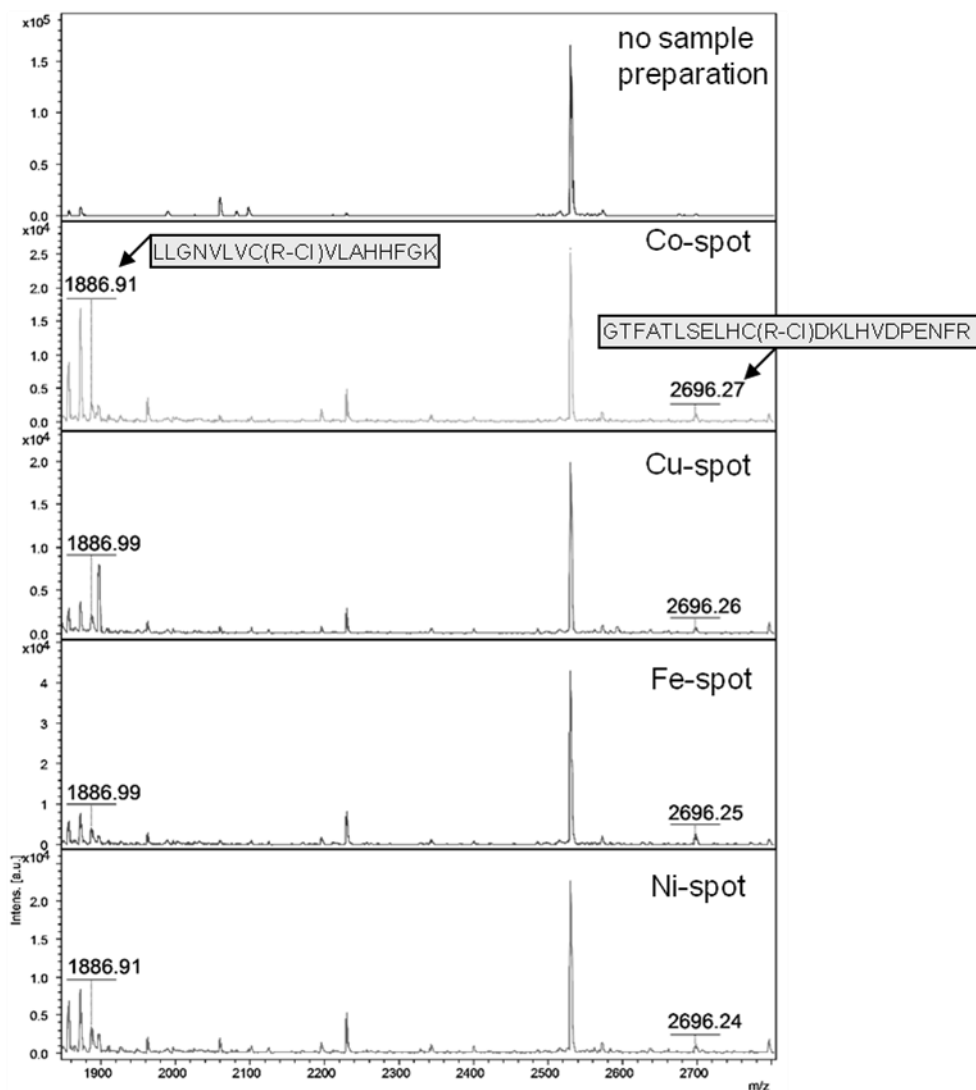


Рис. 2 Масс-спектры образца гидролизата гемоглобина человека, содержащего аддукты хлорацетанилина (сверху вниз): без экстракции; после экстракции на монослоях различных стеаратов металлов кобальт, медь, железо, никель.

Эффективность экстракции на модифицированных пятнах мишени оценивали по наличию в масс-спектрах (Bruker Ultraflextreme) сигналов, соответствующих пептидам, содержащим аддукт хлорацетанилида (R-Cl), при различных концентрациях последних в общем гидролизате. Начальная концентрацией белка в образцах 1 мг/мл. Для определения предела обнаружения гидролизат, содержащий аддукты R-Cl, последовательно разбавляли образцом гидролизата-контроля.

В масс-спектре исходного образца сигналы аддуктов отсутствуют. При проведении экстракции на модифицированной поверхности мишени сигналы, соответствующие аддуктам R-Cl ( $m/z$  1886.9,  $m/z$  2696.2) регистрировали в образцах с соотношением R-Cl:нативный пептид до 1:100 включительно (рисунок 2). Предел обнаружения для всех стеаратов металлов составил 1% модифицированного пептида в гидролизате. Однако масс-спектры, записанные со стеаратов никеля, кобальта и железа, были менее насыщены примесными сигналами, в отличие от спектров, записанных со стеарата меди. Это объясняется тем, что медь в данном ряде металлов занимает позицию «промежуточного» согласно концепции жестких и мягких кислот и оснований Пирсона, тогда как никель, кобальт и железо жесткими.

Таким образом, показано, что модификация поверхности ячеек мишени МАЛДИ стеаратами переходных металлов позволяет проводить в ячейках пробоподготовку образцов гидролизата, уменьшить компонентность образца, таким образом, позволяя повысить качество масс-спектрометрического анализа.

*Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Развитие молекулярных и клеточных технологий».*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Urban, P.L., Amantonico A., Zenobi R., Lab-on-a plate: Extending the functionality of MALDI-MS and LDI-MS targets // *Mass Spectrom. Rev.*, 2011, 30: 435-478.
2. Babakov V.N., Shreiner E.V., Keltsieva O.A., Dubrovskii Y.A., Shilovskikh V.V., Zorin I.M., Sukhodolov N.G., Zenkevich I.G., Podolskaya E.P., Selyutin A.A., Application of lanthanum stearate monolayers as a metal-affinity sorbent for the selective sorption of soman adducts to human serum albumin // *Talanta*, 2019, T. 195. С. 728-731.
3. Шрейнер Е. В., Кельциева О. А., Шустов В. Э., Суходолов Н. Г., Шиловских В. В., Ширкин А. Ю., Александрова М. Л., Жаковская З. А., Подольская Е. П., Разработка металл-хелатного сорбента на основе стеарата никеля(II) // *Научное приборостроение*, 2015, Т. 25. № 4. С. 19–24.

#### ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫЕ N-ОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ - НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ В СЕЛЕКТИВНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ ELECTRON-DEFICIENT N-OXYL RADICALS – NEW REAGENTS FOR SELECTIVE OXIDATIVE FUNCTIONALIZATION OF ORGANIC SUBSTRATES

Крылов И.Б.<sup>1,2</sup>, Будников А.С.<sup>1</sup>, Лопатьева Е.Р.<sup>1,2</sup>, Сегида О.О.<sup>1,2</sup>, Павельев С.А.<sup>1</sup>, Терентьев А.О.<sup>1,2</sup>

Krylov I.B., Budnikov A.S., Lopat'eva E.R., Segida O.O., Paveliev S.A, Terent'ev A.O.

<sup>1</sup> Россия, ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, krylovigor@yandex.ru

<sup>2</sup> Россия, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, krylovigor@yandex.ru

Окислительная функционализация органических молекул, т.е. введение новых функциональных групп в молекулу в результате окислительного расщепления связей C–H [1–9], π-связей C=C [10–14] или δ-связей C–C [15], является одним из основных направлений развития методологии современного органического синтеза. Эти процессы позволяют минимизировать количество стадий синтеза целевых продуктов и избегать нежелательных отходов за счет прямого введения целевых функциональных группы в доступные исходные молекулы. Большое применение в этой области получили в последние годы свободные радикалы, генерируемые под действием одноэлектронных окислителей [16,2,3,7–9,13,17–20], фоторедокс-катализаторов [15] и электрического тока [11]. Особую проблему представляет селективная функционализация с расщеплением C(sp<sup>3</sup>)–H связей, в том числе в связи с инертностью этих связей к активации под действием металлокомплексных катализаторов [21]. Широкое применение в решении этой проблемы получили электронодефицитные имид-N-оксильные радикалы благодаря легкости их генерации в мягких условиях, устойчивости к самораспаду и высокой активности в реакциях отщепления атома водорода (НАТ), в том числе с расщеплением связей C(sp<sup>3</sup>)–H [19,16,22–24] (Рисунок 1). Как правило, предшественники имид-N-оксильных радикалов – N-гидроксиимиды – использовались как катализаторы в реакциях избирательного C–H-окисления. Среди других направлений применения генерируемых с использованием имид-N-оксильных радикалов C-радикалов можно назвать окисление с присоединением различных нуклеофилов, галогенирование, присоединение по кратным связям углерод-углерод и связи N=N.

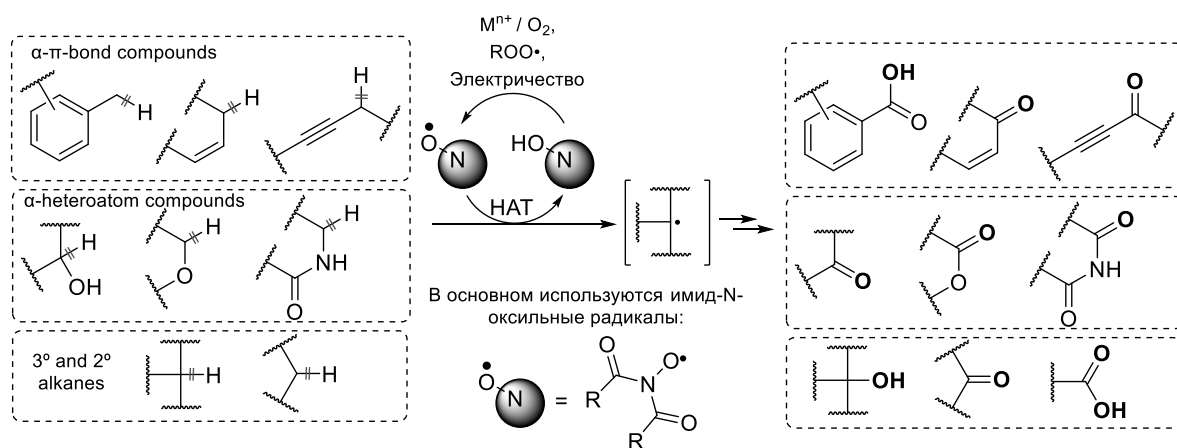
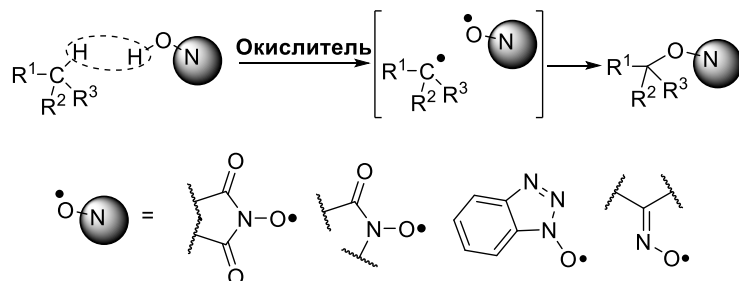


Рис. 1 Имид-N-окисльные радикалы в качестве катализаторов селективного окисления субстратов с расщеплением связей  $C(sp^3)-H$

Цикл работ нашего коллектива развивает новое направление применения электронодефицитных N-окисльных радикалов (имид-N-окисльных, амид-N-окисльных, триазолил-N-окисльных и оксимных) – их использование в качестве реагентов для окислительного C-O сочетания с различными фундаментальными классами органических CН-реагентов (алкиларены [8], виниларены [12–14], карбонильные соединения и родственные CН-кислоты [6,7,9,17,20] и гетероциклические соединения [18]). Разработанные синтетические методы упрощенно обобщены на рисунке 2. Сложность процессов данного типа связана с тем, что в реакционной среде необходимо образование двух радикальных интермедиатов, O-центрированного и C-центрированного, каждый из которых обладает высокой реакционной способностью и может вступать в побочные процессы. В связи с этим необходим точный подбор условий проведения синтеза и окислительной системы с учетом свойств каждого класса CН- и NOH-реагентов.



**Окислитель** =  $t\text{-BuOO}t\text{-Bu}$ ,  $Fe(ClO_4)_3$ ,  $Mn(OAc)_3$ ,  $KMnO_4$ ,  $Mn(OAc)_2/KMnO_4$ ,  $Co(OAc)_2/KMnO_4$ ,  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  (выбор оптимального окислителя зависит от природы CН-реагента и NOH-реагента)

Рис. 2 Электронодефицитные N-окисльные радикалы как реагенты для селективной окислительной функционализации органических субстратов с получением O-замещенных органических производных гидросиламина

Разработанные методы открывают доступ к ценным органическим производным гидросиламина [23]. Например, был осуществлен эффективный одностадийный синтез [6] коммерческого продукта, прекурсора аминирующего реагента Барана [25], традиционный синтез которого включает 4 стадии (Рисунок 3). Разработанный метод обеспечивает более высокий выход и позволяет избежать трудоемких стадий синтеза, в том числе связанных с применением токсичных реагентов.

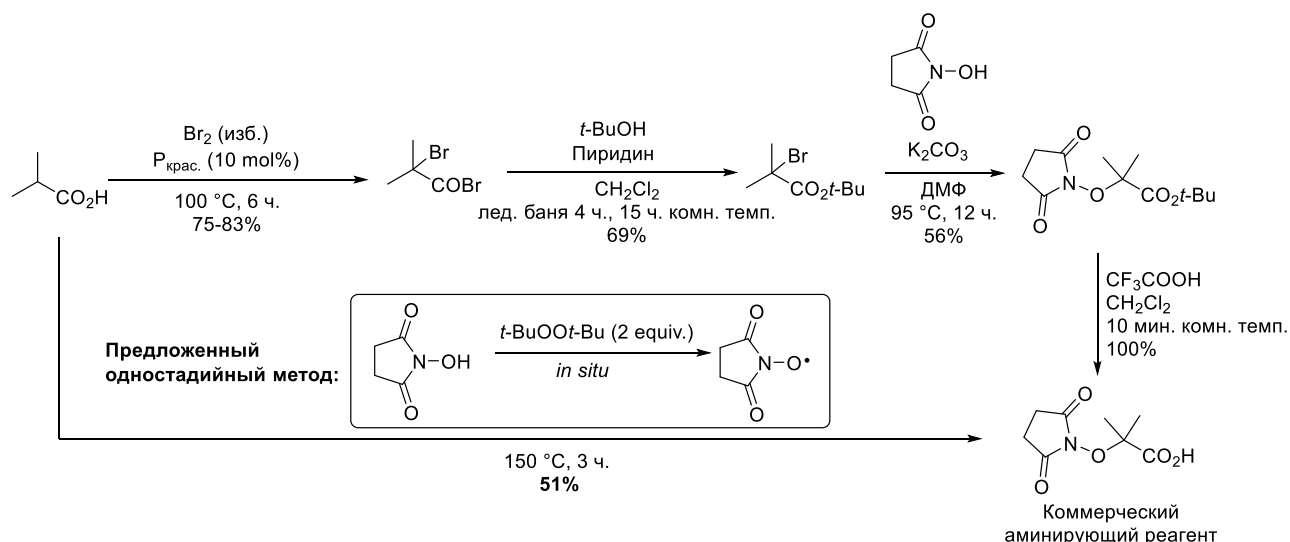


Рис. 3 Предложенный одностадийный метод синтеза коммерческого продукта путем окислительного сочетания с участием генерируемых *in situ* сукцинимид-*N*-оксильных радикалов в сравнении с традиционным многостадийным синтетическим подходом

Работа ведется при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых ученых МК-3613.2019.3.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Gulzar N., Schweitzer-Chaput B., Klussmann M. Oxidative coupling reactions for the functionalisation of C–H bonds using oxygen // *Catal. Sci. Technol.* 2014. Vol. 4, № 9. P. 2778.
- Krylov I.B., Vil' V.A., Terent'ev A.O. Cross-dehydrogenative coupling for the intermolecular C–O bond formation // *Beilstein J. Org. Chem.* 2015. Vol. 11. P. 92–146.
- Majji G. et al. Synthesis of esters via  $sp^3$  C–H functionalisation // *Org. Biomol. Chem.* 2016. Vol. 14, № 35. P. 8178–8211.
- Munz D., Strassner T. Alkane C–H Functionalization and Oxidation with Molecular Oxygen // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, № 11. P. 5043–5052.
- Samanta R., Matcha K., Antonchick A.P. Metal-Free Oxidative Carbon-Heteroatom Bond Formation Through C–H Bond Functionalization: Metal-Free Oxidative Carbon-Heteroatom Bond Formation // *Eur. J. Org. Chem.* 2013. Vol. 2013, № 26. P. 5769–5804.
- Krylov I.B. et al. Metal-Free Cross-Dehydrogenative C–O Coupling of Carbonyl Compounds with *N*-Hydroxyimides: Unexpected Selective Behavior of Highly Reactive Free Radicals at an Elevated Temperature // *J. Org. Chem.* 2020. Vol. 85, № 4. P. 1935–1947.
- Krylov I.B. et al. Iminoxyl Radical-Based Strategy for Intermolecular C–O Bond Formation: Cross-Dehydrogenative Coupling of 1,3-Dicarbonyl Compounds with Oximes // *Adv. Synth. Catal.* 2014. Vol. 356, № 10. P. 2266–2280.
- Terent'ev A.O. et al. Generation and cross-coupling of benzyl and phthalimide-*N*-oxyl radicals in a cerium(IV) ammonium nitrate/*N*-hydroxyphthalimide/ $ArCH_2R$  system // *Tetrahedron.* 2012. Vol. 68, № 50. P. 10263–10271.
- Terent'ev A.O. et al. Oxidative C–O Cross-Coupling of 1,3-Dicarbonyl Compounds and Their Heteroanalogues with *N*-Substituted Hydroxamic Acids and *N*-Hydroxyimides // *Adv. Synth. Catal.* 2013. Vol. 355, № 11–12. P. 2375–2390.
- Bag R. et al. Recent Advances in Radical Dioxygenation of Olefins: Recent Advances in Radical Dioxygenation of Olefins // *Eur. J. Org. Chem.* 2017. Vol. 2017, № 37. P. 5424–5438.

11. Sauer G.S., Lin S. An Electrocatalytic Approach to the Radical Difunctionalization of Alkenes // *ACS Catal.* 2018. Vol. 8, № 6. P. 5175–5187.
12. Krylov I.B. et al. Addition of N-hydroxyphthalimide and atmospheric oxygen to styrenes using *tert*-butyl hydroperoxide as a radical initiator // *Russ. Chem. Bull.* 2019. Vol. 68, № 7. P. 1454–1457.
13. Krylov I.B. et al. Cerium(IV) ammonium nitrate: Reagent for the versatile oxidative functionalization of styrenes using N-hydroxyphthalimide // *Tetrahedron.* 2019. Vol. 75, № 17. P. 2529–2537.
14. Krylov I.B. et al. Hypervalent iodine compounds for anti-Markovnikov-type iodo-oxyimidation of vinylarenes // *Beilstein J. Org. Chem.* 2018. Vol. 14. P. 2146–2155.
15. Yu X.-Y., Chen J.-R., Xiao W.-J. Visible Light-Driven Radical-Mediated C–C Bond Cleavage/Functionalization in Organic Synthesis // *Chem. Rev.* 2020. P. acs.chemrev.0c00030.
16. Galli C., Gentili P., Lanzalunga O. Hydrogen Abstraction and Electron Transfer with Aminoxyl Radicals: Synthetic and Mechanistic Issues // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Vol. 47, № 26. P. 4790–4796.
17. Krylov I.B. et al. Iminoxyl radicals *vs.* *tert*-butylperoxyl radical in competitive oxidative C–O coupling with  $\beta$ -dicarbonyl compounds. Oxime ether formation prevails over Kharasch peroxidation // *RSC Adv.* 2018. Vol. 8, № 11. P. 5670–5677.
18. Krylov I.B. et al. Selective cross-dehydrogenative C–O coupling of N-hydroxy compounds with pyrazolones. Introduction of the diacetyliminoxyl radical into the practice of organic synthesis // *Org. Chem. Front.* 2017. Vol. 4, № 10. P. 1947–1957.
19. Recupero F., Punta C. Free Radical Functionalization of Organic Compounds Catalyzed by *N*-Hydroxyphthalimide // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107, № 9. P. 3800–3842.
20. Krylov I.B., Terent'ev A.O. Oxidative C–O coupling of benzylmalononitrile with 3-(hydroxyimino)pentane-2,4-dione // *Russ J Org Chem.* 2015. Vol. 51, № 1. P. 10–13.
21. He J. et al. Palladium-Catalyzed Transformations of Alkyl C–H Bonds // *Chem. Rev.* 2017. Vol. 117, № 13. P. 8754–8786.
22. Chen K. et al. Metal-free allylic/benzylic oxidation strategies with molecular oxygen: recent advances and future prospects // *Green Chem.* 2014. Vol. 16, № 5. P. 2344.
23. Budnikov A.S., Krylov I.B. N-(Alkoxy)- and N-(acyloxy)phthalimides in organic synthesis: free radical synthetic approaches and applications (microreview) // *Chem. Heterocycl. Comp.* 2020. Vol. 56, № 1. P. 36–38.
24. Wertz S., Studer A. Nitroxide-catalyzed transition-metal-free aerobic oxidation processes // *Green Chem.* 2013. Vol. 15, № 11. P. 3116.
25. Foo K. et al. A Mild, Ferrocene-Catalyzed C–H Imdation of (Hetero)Arenes // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136, № 14. P. 5279–5282.



**ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК ПОЛИ[2-(2-ХЛОР-1-МЕТИЛБУТ-2-ЕН-1-ИЛ)АНИЛИНА]  
CHEMICAL SENSORS BASED ON THIN FILMS OF POLY[2-(2-CHLORO-1-METHYLBUT-2-EN-1-YL)ANILINE]**

Латыпова Л.Р., Андриянова А.Н., Мустафин А.Г.

Latypova L.R., Andriianova A.N., Mustafin A.G.

Россия, ФГБНУ «Уфимский институт химии Уфимского научного центра Российской академии наук» 450054,  
Уфа, пр.Октября,71, e-mail: Lesa06091991@yandex.ru

В последнее время наибольшее распространение получили электронные датчики влажности на основе органических полимерных плёнок, электрическая ёмкость и проводимость которых зависит от внешних условий [1-2]. Датчики влажности на основе полианилина (ПАНИ) и его производных представляют потенциальную область применения этих материалов [3]. В настоящей работе исследованы зависимости тока, проходящего через резистивные структуры на основе тонких плёнок поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина], синтезированного нами ранее [4]. Для получения полимерных плёнок применялось центрифугирование из растворов.

На рис. 1 представлены зависимости тока от влажности для резистивных датчиков на основе тонких плёнок производного полианилина, допированного различными неорганическими кислотами.

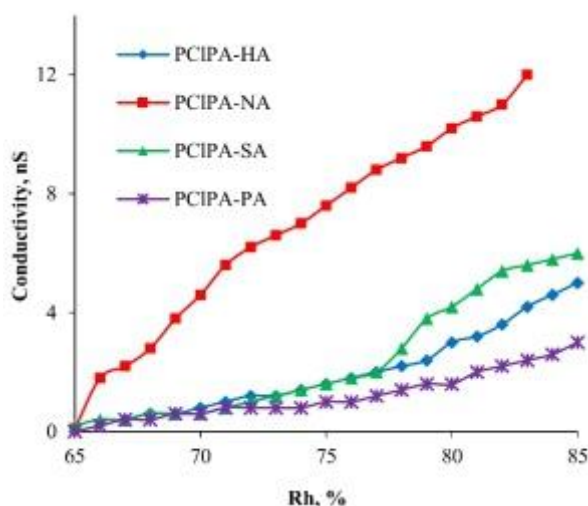


Рис.1 Зависимость проводимости плёнок от относительной влажности воздуха.

Проводимость образцов растёт (т. е. удельное сопротивление уменьшается) с увеличением влажности окружающей атмосферы (рис. 1). В соответствии с результатами проводимости (табл. 1) сопротивление образцов, использованных для этих измерений, уменьшилось в следующем порядке: PCIPA-NA>PCIPA-SA>PCIPA-HA>PCIPA-PA.

Таблица 1. Проводимость полимеров

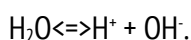
№	G, nS
ПАНИ	$36.2 \times 10^{-6}$
PCIPA-HA (HCl)	1.7
PCIPA-NA (HNO <sub>3</sub> )	0.5
PCIPA-SA (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0.5
PCIPA-PA (HClO <sub>4</sub> )	0.7

Значительное изменение электропроводности наблюдалось в образцах допированных HNO<sub>3</sub> – рост почти на порядок до величины в 12 nS. От 0.5 nS до 5 nS растёт проводимость в образцах, допированных H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Немного

слабее изменяется проводимость в образце PCIPA-NA и меньше всего реагируют на влажность образцы допированные  $\text{HClO}_4$ .

Результаты по определению быстродействия полученных датчиков при резком уменьшении влажности воздуха показали, что время срабатывания датчиков составляет не более 2-3 с, что является хорошим показателем для электронных гигрометров. Скорее всего, это время соответствует диффузионному выравниванию влажности при резком открытии колпака, под которым находился датчик при повышенной влажности в 85%, с влажностью окружающего воздуха.

Изменение электропроводности в процессе повышения влажности может быть вызвано допированием исследуемого полимера. Этот эффект используется при создании химических сенсоров, в том числе датчиков влажности, т.к. известно, что при взаимодействии отдельных фрагментов полимерной молекулы с гидроксильной группой или ионом водорода может образоваться комплекс с переносом заряда. Этот комплекс образуется вследствие того, что при попадании в полимерную плёнку, молекула воды диссоциирует по схеме:



В полианилинах наличие ионов  $\text{H}^+$  приводит к протонированию, как это происходит в эмеральдиновой форме и, как следствие, повышению электропроводности.

Следовательно, синтезированные производные PCIPA-NA, PCIPA-SA, PCIPA-NA, PCIPA-PA могут использоваться в качестве активного материала в датчиках влажности с высокой скоростью срабатывания, в которых сопротивление можно регулировать путём выбора подходящего допирующего агента.

*Работа выполнена по теме госзадания № АААА-А19-119020890014-7.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н. ГПП синтез поли-п-ксилилен-металл (полупроводник) нанокomпозиционных материалов для химических сенсоров //Российские нанотехнологии, 2006, том 1. №. 1-2. С.58-70.
2. Макеева Н.А., Семенистая Т.В. Получение электропроводящего материала на основе медьсодержащего полиакрилонитрила для химических сенсоров газов //Известия Южного федерального университета. Технические науки, 2009, том 95. №. 6. С.202-208.
3. Муллагалиев И.Н., Сафаргалин И.Н., Салихов Р.Б. Химические датчики на основе тонких полимерных пленок //Электротехнические и информационные комплексы и системы, 2017, том 13. №. 3. С.86-91.
4. Latypova L.R., Andriianova A.N., Salikhov S.M., Mullagaliev I.N., Salikhov R.B., Abdrakhmanov I.B., Mustafin A.G. Synthesis and physicochemical properties of poly [2-(2-chloro-1-methylbut-2-en-1-yl) aniline] obtained with various dopants //Polymer International, 2020, DOI 10.1002/pi.6016.

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИУРЕТАНА НА ОСНОВЕ ПОЛИ-Е-КАПРОЛАКТОНА**  
**STUDY OF EFFECT OF THE INTERPHASE BORDER ON THE OF CRYSTALLIZATION OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE BASED ON POLY-E-CAPROLACTONE**

Лелекова В.А.<sup>2</sup>, Горбунова М.А.<sup>1,2</sup>, Анохин Д.В.<sup>1,2</sup>, Малков Г.В.<sup>1,2</sup>, Бадамшина Э.Р.<sup>1,2</sup>  
 Lelecova V.A.<sup>2</sup>, Gorbunova M.A.<sup>1,2</sup>, Anokhin D.V.<sup>1,2</sup>, Malkov G.V.<sup>1,2</sup>, Badamshina E.R.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Россия, Институт проблем химической физики РАН, e-mail: zav@icp.ac.ru

<sup>2</sup> Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Частично-кристаллические термочувствительные полиуретаны (ТПУ), состоящие из мягких и жестких блоков, относятся к классу адаптивных материалов, которые изменяют свою форму при нагреве выше температуры плавления кристаллов полиэфирного блока, называемой температурой переключения формы. Известно, что кристаллизация мягкого полиэфирного блока существенно изменяет структуру и свойства ТПУ. Размер кристаллов и скорость их роста зависят от условий кристаллизации и определяют температуру переключения. Таким образом, контроль тепловых свойств ТПУ может осуществляться путем регулирования условий кристаллизации в мягких блочных доменах без изменения состава полимера. Выбор оптимальных условий кристаллизации позволяет получать материалы с заданными свойствами, что важно для практического применения.

В настоящей работе методом ДСК исследована кинетика изотермической кристаллизации ТПУ на основе поли-е-капролактон диола в диапазоне от  $-5^{\circ}\text{C}$  до  $+20^{\circ}\text{C}$ . Полимер синтезирован двухстадийным методом через стадию макродиизоцианата с использованием удлинителя цепи 1,4-бутандиола. По своему строению полиуретан является блок-сополимером с термодинамически несовместимыми мягкими и жесткими блоками. Мягкий блок представляют фрагменты поли-е-капролактодианола, жесткий блок - диолуретановые фрагменты на основе диизоцианатов ароматической (2,4-толуилеидиизоцианат, ТПУ-2), циклоалифатической (изофорондиизоцианат, ТПУ-1) и алифатической (1,6-гексаметилендиизоцианат) природы. Показано влияние условий кристаллизации (температура кристаллизации, время выдержки, скорость нагрева) на строение кристаллической фазы и степень кристалличности для каждой серии образцов, отличающихся строением жесткого блока (Рис.1).

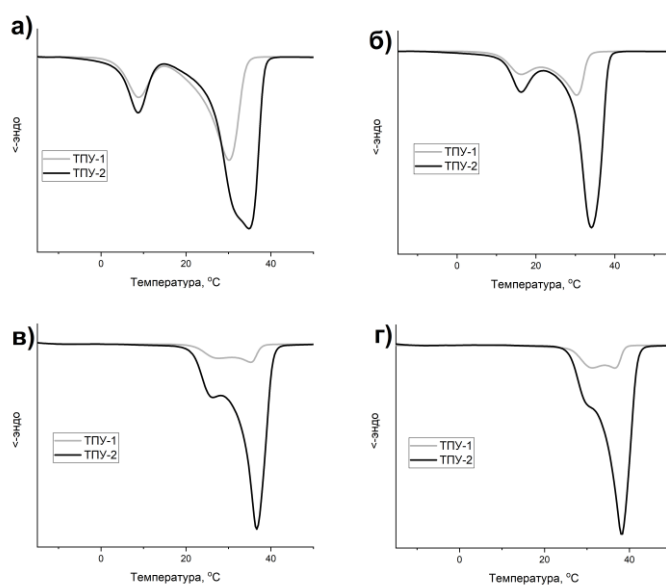


Рис. 2. ДСК-термограммы первого нагрева образцов ТПУ после изотермической кристаллизации при  $-5^{\circ}\text{C}$  (а),  $5^{\circ}\text{C}$  (б),  $15^{\circ}\text{C}$  (в) и  $20^{\circ}\text{C}$  (г) в течении 240 мин.

Установлены оптимальные параметры, позволяющие получать материал с максимальной степенью кристалличности. Методом оптической микроскопии было показано влияние условий кристаллизации на

морфологию ТПУ, скорость роста и размер сферолитов. Таким образом, в настоящей работе получены важные результаты о влиянии температуры расплава ТПУ на формирование кристаллической структуры полимера, которые являются одним из шагов на пути к глубокому пониманию полного процесса кристаллизации полиуретана.

*Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (проект № 19-53-15016) и госзадание 0089-2019-0012 (№ гос. регистрации AAA-A19-119032690060-9) за финансовую поддержку.*

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕМ РАСПЛАВОВ  
СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ПОЛИСТИРОЛОМ И КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ  
STRUCTURE AND PROPERTIES OF NONWOVEN MATERIALS, PRODUCED BY MELT ELECTROSPINNING OF  
POLYPROPYLENE-POLYSTYRENE BLENDS FILLED WITH CALCIUM CARBONATE**

Малахов С.Н., Демина В.А., Чвалун С.Н.  
Malakhov S.N., Demina V.A., Chvalun S.N.

*Россия, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», s.malakhov@mail.ru*

В настоящее время активно исследуются и разрабатываются многокомпонентные полимерные и композиционные системы, материалы и изделия на их основе. Это обусловлено тем, что однокомпонентные системы в ряде случаев уже перестают удовлетворять возрастающим требованиям к современным и перспективным материалам. В то же время, многокомпонентные составы позволяют получать материалы, сочетающие как свойства исходных компонентов, так и специфические свойства. Например, при смешении полиамида-6 и полилактида происходит изменение составов смесей (образование сополимеров) в результате межцепных реакций, что улучшает их биоразлагаемость.

Введение наполнителя в полимерную матрицу может быть использовано для достижения трех условных целей. Первая – улучшение имеющихся свойств: например, слоистосиликатные наполнители, такие как монтмориллонит, улучшают механические и теплофизические характеристики полимера. Вторая – придание композиции новых свойств: гидроксипатит обладает способностью к ускорению роста костной ткани; наночастицы серебра придают материалу бактерицидные свойства; введение углеродных нанотрубок позволяет получать проводящие полимерные композиты. Для этих двух групп доля вводимых добавок невелика и обычно находится в диапазоне от долей процента до единиц процентов. Третья цель – снижение себестоимости выпускаемых изделий, в этом случае доля вводимой добавки может достигать до 50-60%, а сама она должна быть недорогой. Одним из наиболее распространенных наполнителей подобного рода является карбонат кальция, который активно используется для наполнения полиолефиновых композиций.

Одной из форм конечных полимерных изделий являются разнообразные волокнистые материалы, которые могут быть получены методом электроформования. В то же время, получение нетканых материалов «традиционным» растворным электроформованием затруднено в силу крайне ограниченной растворимости полиолефинов. Поэтому наиболее рациональным способом получения волокнистых материалов из полипропилена и его смесей является переработка (в т.ч. электроформование) из расплава.

В рамках данной работы методом электроформования расплава были получены нетканые композиционные материалы на основе смесей полипропилена с полистиролом, содержащих минеральный наполнитель – карбонат кальция. Показано, что введение в расплав стеарата натрия приводит к снижению его вязкости и увеличению электропроводности, что позволяет снизить средний диаметр формируемых волокон. Морфология, структура и свойства полученных материалов были охарактеризованы с использованием методов

оптической и электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Установлено, что введение карбоната кальция приводит к небольшому увеличению среднего диаметра формируемых волокон (что связано с увеличением вязкости расплава) и не влияет на их гидрофобность.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых-кандидатов наук (проект МК-92.2020.3).*

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ АМИДНЫЕ ФРАГМЕНТЫ, НА АГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ**  
**REGULARITIES OF THE EFFECT OF PILLAR[5] ARENES CONTAINING AMIDE FRAGMENTS ON THE AGGREGATION PROPERTIES OF THE TETRAZOLE- CONTAINING POLYMERS**

Махмутова Л.И.<sup>1</sup>, Шурпик Д.Н.<sup>1</sup>, Кижняев В.Н.<sup>2</sup>, Стойков И.И.<sup>1</sup>

Makhmutova L.I., Shurpik D.N., Kizhnyayev V.N., Stoikov I.I.

<sup>1</sup> Россия, Казанский (Приволжский) федеральный университет, LIMakhmutova@kpfu.ru

<sup>2</sup> Россия, Иркутский государственный университет, kizhnyayev@chem.isu.ru

Одной из интенсивно изучающихся областей супрамолекулярной химии являются исследования углеродных нанотрубок, липосом, полимеров, дендримеров, макроциклических молекул-капсул, магнитных наночастиц для использования в качестве систем-носителей лекарственных препаратов.<sup>1-4</sup> Весьма перспективными благодаря своим уникальным характеристикам являются полимерные наночастицы.<sup>5</sup> Полимеры на основе поливинилтетразолов (ПВТ) проявляют ярко выраженную противовоспалительную активность, способствуют свертыванию крови, ускоряют заживление ран.<sup>6</sup> Однако полимерные композиции на основе ПВТ не образуют устойчивых наноразмерных агрегатов в водных растворах.<sup>7</sup> Для и создания из полимерных композиций наноразмерных частиц с заданной формой и размерами<sup>8</sup> применяются полифункциональные макроциклические соединения.<sup>9-10</sup> Эти макроциклические соединения обладают рядом привлекательных характеристик, таких как наличие предорганизованной пространственной структуры, макроциклической полости, участвующей в формировании систем типа гость-хозяин, и наличие функциональных групп, регулирующих рецепторные свойства макроциклической системы.<sup>11</sup> На сегодняшний день наиболее перспективными макроциклическими соединениями являются представители нового класса *пара*-циклофанов – пиллар[*l*]арены. Наиболее изученные гомологи пиллар[*l*]аренов – пиллар[5]арены, содержащие различные гидрофильные группы (карбоксильные, аммониевые, амидные, аминогруппы), – обладают высокой растворимостью в воде и проявляют высокую комплексообразующую способность.<sup>12</sup>

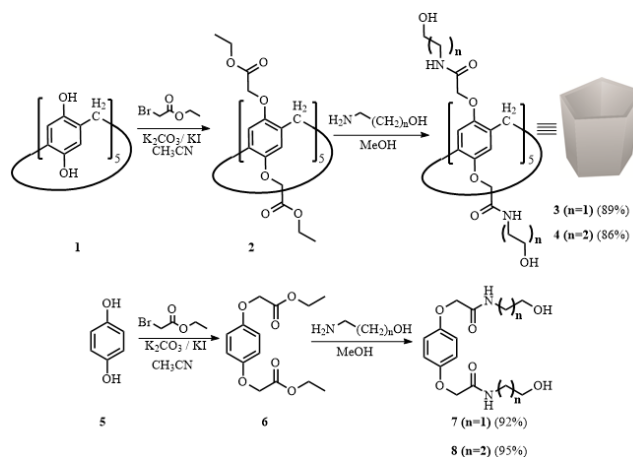


Рис. 1 Получение макроциклов 3, 4, 7, 8.

Взаимодействие пиллар[5]аренов **3** и **4** (рис. 1) с ПВТ и ПВТЭ изучали методами ДСР, УФ-спектроскопии и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и двумерной спектроскопии ЯМР. С помощью УФ-спектроскопии было показано, что при добавлении избытка ПВТ и ПВТЭ (в УФ-диапазоне не поглощают) к макроциклам **3** и **4** не наблюдается сдвигов максимумов поглощения, однако в случае макроцикла **3** ( $10^{-5}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ ) и ПВТЭ ( $10^{-4}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ ) происходит «подъем» базовой линии (рис. 2). В случае соединения **4** подъема базовой линии при добавлении избытка ПВТ и ПВТЭ в электронных спектрах поглощения не наблюдается. По-видимому, подъем базовой линии в электронных спектрах поглощения пиллар[5]арена **3** обусловлен процессами его агрегации с ПВТЭ.

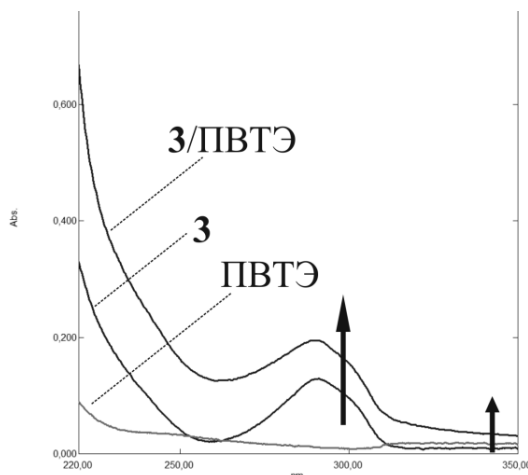


Рис. 2 Электронные спектры поглощения ПВТЭ ( $10^{-4}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ ), пиллар[5]арена **3** ( $10^{-5}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ ) и системы **3** ( $10^{-5}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ )/ПВТЭ ( $10^{-4}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ ) в воде.

При помощи метода ДСР были исследованы системы макроцикл/полимер при различном соотношении компонентов в диапазоне концентраций  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ . Было установлено, что в случае макроцикла **3** ( $10^{-4}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ ) в присутствии ПВТЭ ( $10^{-5}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ ) образуются монодисперсные (PDI = 0.21) стабильные ассоциаты **3**/ПВТЭ со средним гидродинамическим диаметром 118 нм (рис. 3).

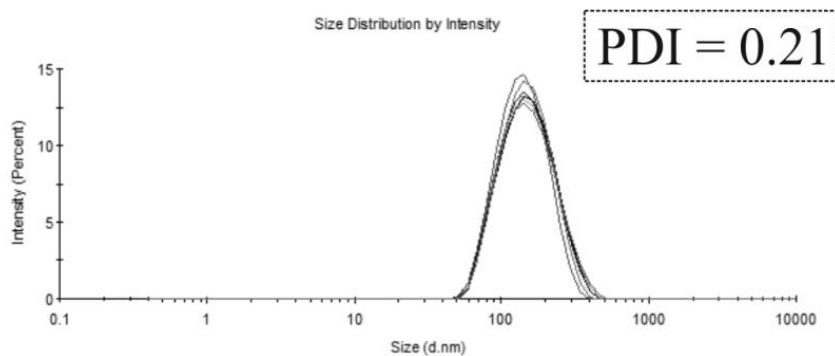


Рис. 3 Распределение ассоциатов **3** ( $10^{-4}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ )/ПВТЭ ( $10^{-4}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ ), образующихся в воде, по размерам. Индекс полидисперсности частиц PDI = 0.21.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) индивидуальный макроцикл **3** ( $10^{-3}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ ) образует агрегаты субмикронных размеров (рис. 4, а и б), а для ПВТЭ ( $10^{-4}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ ) наблюдаются микронные дендритные агрегаты (рис. 4, в и г). Следует отметить, что по данным СЭМ ассоциаты **3** ( $10^{-3}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ )/ПВТЭ ( $10^{-4}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ ) имеют сферическую форму и средний диаметр 117 нм (рис. 4, д и е).

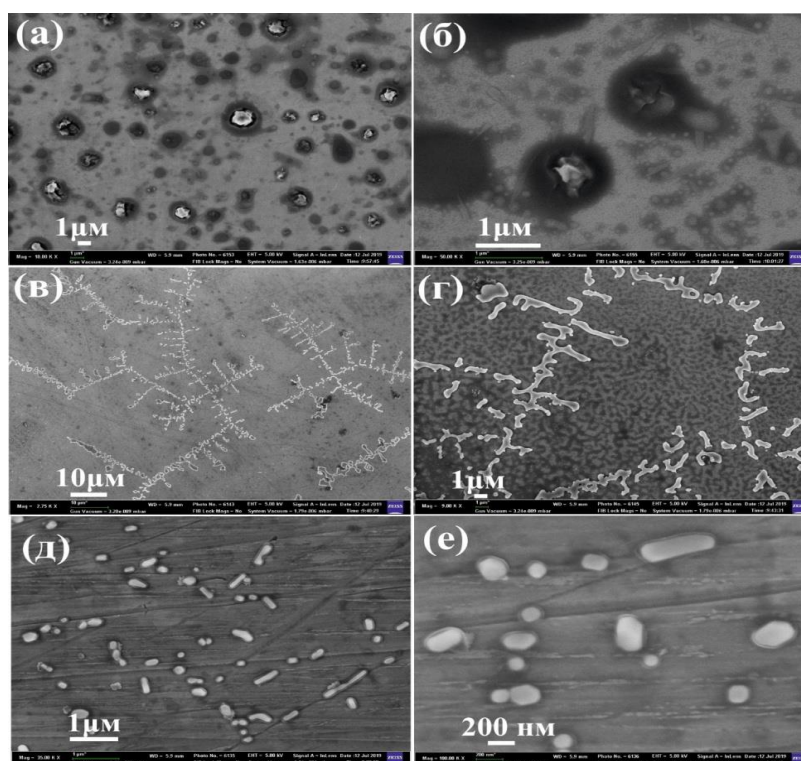


Рис. 4 СЭМ-Изображения ассоциатов пиллар[5]арен **32** ( $10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>)/ПВТЭ ( $10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>) (а, б), агрегатов макроцикла **32** ( $10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>) (в, г) и ПВТЭ ( $10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>) (д, е) в воде.

Для выяснения влияния макроциклической платформы пиллар[5]арена на образование наноразмерных ассоциатов с ПВТ и ПВТЭ методом ДСР было изучено поведение модельных соединений **7** и **8** в присутствии ПВТ и ПВТЭ при различных соотношениях в диапазоне концентраций  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>. Оказалось, что модельные соединения **7** и **8** не образуют устойчивых наноразмерных ассоциатов с ПВТ и ПВТЭ в исследуемом диапазоне концентраций.

Таким образом, из экспериментальных данных следует, что при ассоциации важная роль, помимо возможности образования множественных водородных связей, принадлежит макроциклической платформе пиллар[5]арена **3**.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-03-00315 и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (НШ-2499.2020.3).*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Parmentier J., Thewes B., Gropp F., Fricker G., Oral peptide delivery by tetraether lipid liposomes// Int. J. Pharmacol., 2011, № 415. P. 150–157.
2. Masood F., Polymeric Nanoparticles for Targeted Drug Delivery System for Cancer Therapy//Mater. Sci. Eng., 2016, №60. P. 569.
3. Singh R., Lillard J. W., Nanoparticle-based Targeted Drug Delivery//Exp. Mol. Pathol., 2009, №86. P. 215.
4. Fahmy S., Brüßler J., Alawak M., El-Sayed M., Bakowsky U., Shoeib T., Chemotherapy Based on Supramolecular Chemistry: A Promising Strategy in Cancer Therapy// Pharmaceuticals, 2019, №11. P. 292.
5. Кижняев В., Верещагин Л., Винилтетразолы. Синтез и свойства//Успехи химии, 2003, №72. P. 159.
6. Кижняев В., Покатилов Ф., Житов Р., Пройдаков А., Крахоткина Э., Вынужденное смешение поли-5-винилтетразола с полимерами на основе виниловых мономеров//Высокомолекуляр. соединения, Сер. Б, 2015, № 57. P. 363.
7. Chen Y., Sun S., Lu D., Shi Y., Yao Y., A periodic metallo-supramolecular polymer from a flexible building block: self-assembly and photocatalysis for organic dye degradation//Chin. Chem. Lett., 2019, №30. P. 37.

8. Barbera L., De Plano L. M., Franco D., Gattuso G., Guglielmino S., Lando G., Notti A., Parisi M., Pisagatti I., A water-soluble pillar[5]arene as a new carrier for an old drug//Chem. Commun., 2018, №54. P. 10203.
9. Mostovaya O., Padnya P., Shurpik D., Vavilova A., Evtugyn V., Osin Yu., Stoikov I., Iminodiacetic derivatives of p-tert-butylthiacalix[4]arene: Synthesis and influence of conformation on the aggregation with bismarck brown Y// Macroheterocycles, 2017, №10. P. 154.
10. Ogoshi T., Kakuta T., Yamagishi T., Applications of Pillar[n]arene-Based Supramolecular Assemblies//Angew. Chem., 2019, №131. P. 2219.
11. Shurpik D., Padnya P., Evtugyn V., Mukhametzyanov T., Khannanov A., Kuttyreva M., Stoikov I., Synthesis and properties of chiral nanoparticles based on (pS)- and (pR)-deca-substituted pillar[5]arenes containing secondary amide fragments//RSC Adv., 2016, №6. P. 9124.
12. Smolko V., Shurpik D., Porfireva A., Evtugyn G., Stoikov I., Hianik T., Electrochemical aptasensor based on poly(Neutral red) and carboxylated pillar[5]arene for sensitive determination of Aflatoxin M1//Electroanalysis, 2018, №30. P. 486.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ ДЕСКРИПТОРНОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК**  
**BENCHMARKING ANALYSIS OF DESCRIPTOR REPRESENTATION OF CHEMICAL REACTIONS FOR KINETIC PROPERTIES MODELING**

Минибаяева Г.И.<sup>1</sup>, Рахимбекова А.<sup>1</sup>, Мазитов Д.<sup>1</sup>, Кокорин А.<sup>1</sup>, Семенова А.<sup>1</sup>, Нугманов Р.И.<sup>1</sup>, Полищук П.Г.<sup>2</sup>,  
Маджидов Т.И.<sup>1</sup>, Варнек А.<sup>3</sup>  
Minibaeva G.I., Rahimbekova A., Mazitov D., Kokorin A., Semenova A., Nugmanov R.I., Polishchuk P.G.,  
Madzhidov T.I., Varnek A.

<sup>1</sup> Россия, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский Федеральный Университет, Кремлевская 18,  
guziminibaeva@kpfu.ru

<sup>2</sup> Чехия, Университет Палацкого в Оломоуце, pavel\_polishchuk@ukr.net

<sup>3</sup> Франция, Страсбургский Университет, varnek@unistra.fr

В настоящее время, особое внимание специалистов по моделированию «структура-свойство» привлекают нетрадиционные химические объекты: химические реакции, смеси молекул, наноматериалы, полимеры и т.д. Химическая реакция является более сложным объектом для моделирования «структура-свойство», чем молекула, поскольку ее описание включает спецификацию как химических соединений (реагентов и продуктов реакции), так и условий проведения реакции (температуры, катализаторов, растворителей и разнообразных добавок). Одной из актуальных проблем в области моделирования связи «структура-реакционная способность» является поиск оптимального набора дескрипторов, которые смогли бы описать данную взаимосвязь для разнообразных типов химических реакций.

В текущей работе проведено сравнение различных способов дескрипторного представления химических реакций, в том числе на основе Конденсированного графа реакции (КГР) [1]. Реакции были представлены в виде (1) дескрипторов набора реагентов и продуктов, либо их конкатенации или разности, (2) фрагментных дескрипторов ISIDA для КГР, или в виде (3) дескрипторов смеси молекул реагентов и продуктов [2]. Представление реакции в виде КГР также использовали для вычисления векторов контекстного сходства, графовых ядер сходства, а также для применения графовых нейронных сетей. Для сравнения использовались широко применяемые в литературе разностные молекулярные отпечатки, имплементированные из библиотеки RDKit [3-4].



Сравнение различных подходов проведено на четырех наборах данных по реакциям: бимолекулярного замещения [5], бимолекулярного элиминирования [6], реакций Дильса-Альдера [7] и таутомерного равновесия [8].

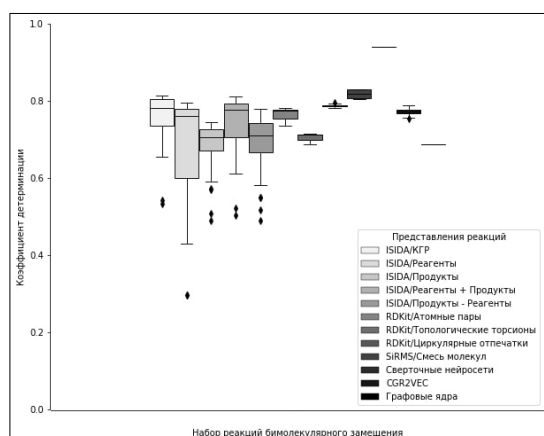


Рис. 1 Распределение значений коэффициента детерминации от способа представления химических реакций для набора реакций бимолекулярного замещения после перекрестной проверки модели.

В результате проведенного сравнения было найдено, что каждый из рассмотренных способов представления реакций может быть использован для QSRR моделирования (рис. 1). Однако графовые нейронные сети на КГР и модели, построенные на фрагментных дескрипторах КГР в среднем показывают более высокое качество результатов по сравнению с остальными способами описания реакций.

*Исследование поддержано Министерством образования молодежи и спорта Чешской Республики, соглашение MSMT-5727/2018-2, а также Министерством высшего образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.587.21.0049 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58718X0049).*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Varnek, A. Substructural fragments: an universal language to encode reactions, molecular and supramolecular structures / A. Varnek, D. Fourches, F. Hoonakker, V.P. Solov'ev // Journal of Computer - Aided Molecular Design. – 2005. – V. 19 – P. 693–703.
2. Polishchuk, P. Structure-reactivity modeling using mixture-based representation of chemical reactions / P. Polishchuk, T. Madzhidov, T. Gimadiev, A. Bodrov, R. Nugmanov, A. Varnek // Journal of Computer - Aided Molecular Design. – 2017. – V. 31 – P. 829–839.
3. Schneider, N. Development of a novel fingerprint for chemical reactions and its application to large-scale reaction classification and similarity / N. Schneider, D.M. Lowe, R.A. Sayle, G.A. Landrum // Journal of Chemical Information and Modeling. – 2015. – V. 55 – P. 39–53.
4. Schneider, N. What's what: The (nearly) definitive guide to reaction role assignment / N. Schneider, N. Stiefl, G.A. Landrum // Journal of Chemical Information and Modeling. – 2016. – 56 – P. 2336–2346.
5. Gimadiev, T. Bimolecular nucleophilic substitution reactions: Predictive models for rate constants and molecular reaction pairs analysis / T. Gimadiev, T. Madzhidov, I. Tetko, R. Nugmanov, I. Casciuc, O. Klimchuk, A. Bodrov, P. Polishchuk, I. Antipin, A. Varnek // Molecular informatics. – 2019. – V. 38. – P. 1–15.
6. Madzhidov, T. I. Structure–reactivity relationship in bimolecular elimination reactions based on the condensed graph of a reaction / T. I. Madzhidov, P. A.V. Bodrov, T.R. Gimadiev, R.I. Nugmanov, A. I. Lin, A.A. Varnek, I.S. Antipin // Journal of Structural Chemistry. - 2015. - V. 56 - P. 1227–1234.
7. Gimadiev, R.I. Assessment of tautomer distribution using the condensed reaction graph approach / T.R. Gimadiev, T.I. Madzhidov, R.I. Nugmanov, I.I. Baskin, I.S. Antipin, A.A. Varnek // Journal of Computer-Aided Molecular Design. - 2018. - V. 32 - P. 401–414.

8. Gimadiev, R.I. Assessment of tautomer distribution using the condensed reaction graph approach / T.R. Gimadiev, T.I. Madzhidov, R.I. Nugmanov, I.I. Baskin, I.S. Antipin, A.A. Varnek // Journal of Computer-Aided Molecular Design. - 2018. - V. 32 - P. 401–414.

**ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, СФОРМИРОВАННЫХ В СРЕДЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА С ХАОТРОПНЫМИ ДОБАВКАМИ, ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМОРАЖИВАНИЯ**  
**DEPENDENCE OF PROPERTIES OF POLYVINYL ALCOHOL CRYOGELS FORMED IN THE DIMETHYLSULFOXIDE MEDIUM IN THE PRESENCE CHAOTROPIC AGENTS ON THE FREEZING TEMPERATURE**

Мичуров Д.А., Колосова О.Ю.

Michurov D.A., Kolosova O.Yu.

*Россия, Институт Элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, 119334, Москва, ул. Вавилова, д.28,  
Dmitriial7.8@gmail.com*

Криогели поливинилового спирта (ПВС) – гетерофазные макропористые полимерные гели кристаллизационного типа, образующиеся в результате криогенной обработки (т.е. замораживания, выдерживания в замороженном состоянии и последующего оттаивания) концентрированных растворов данного полимера [1]. Криогели ПВС представляют большой интерес в различных прикладных областях. Во многом этот интерес обусловлен превосходными механическими, диффузионными и теплофизическими свойствами криогелей ПВС, доступностью самого полимера, его нетоксичностью и биосовместимостью, неканцерогенностью, а также относительной несложностью методики формирования геля. Физико-химические свойства и пористая структура криогелей ПВС зависят от многих факторов, таких как характеристики самого поливинилового спирта (молекулярная масса полимера, тактичность цепей, количество неомыленных О-ацильных группировок), концентрация полимера, режимы замораживания системы, ее выдерживании в замороженном состоянии и скорость оттаивания, количество циклов «замораживания-оттаивания» [2].

Одним из методов получения гелей ПВС является метод «замораживания-оттаивания», в результате которого образуются так называемые криогели данного полимера [3]. Данный метод является физическим способом получения гелей ПВС. Образование трехмерной сетки геля в данном случае происходит за счет водородных связей. Преимущество данного метода заключается в том, что, варьируя исходную концентрацию ПВС, условия криогенной обработки, количество циклов «замораживания-оттаивания», можно получить криогели с заданными характеристиками [3]. Однако, существуют еще и другие способы получения гелей, например – получение химически сшитых гидрогелей, которые образуются в результате химической реакции с использованием сшивающих агентов, или радиоактивного облучения. В последнее время существенно увеличилась потребность именно в физических гелях, поскольку в процессе их формирования не используются токсичные сшивающие агенты.

Достаточно широко изучено образование криогелей ПВС из водных растворов этого полимера, тем не менее, известно, что формирование криогелей ПВС возможно и в органических средах, в частности, в среде диметилсульфоксида (ДМСО). Ранее нами были исследованы такие криогели ПВС, оценены их физико-механические и теплофизические свойства, а также изучена зависимость жесткости и теплостойкости материала от присутствия низкомолекулярных хаотропных добавок в исходном растворе полимера [4]. Целью данной работы было выяснение характера влияния температуры криогенной обработки на физико-механические свойства и теплостойкость образующихся криогелей ПВС, сформированных как с добавками низкомолекулярных хаотропных агентов – мочевины и гуанидин гидрохлорида, так и без них. Для формирования образцов температуру замораживания варьировали с шагом в 10°C, то есть -11,6°C, -21,6°C и -31,6°C. Остальные параметры

режима криогенной обработки: время выдерживания образцов в замороженном состоянии – 12 часов, скорость нагревания при оттаивании – 0.03°C/мин; концентрация мочевины была от 0 моль/д до 4 моль/л, концентрация гуанидин гидрохлорида – от 0 моль/л до 2 моль/л; характеристики исходного полимера и его концентрация в ДМСО (10 г/дл) оставались неизменными.

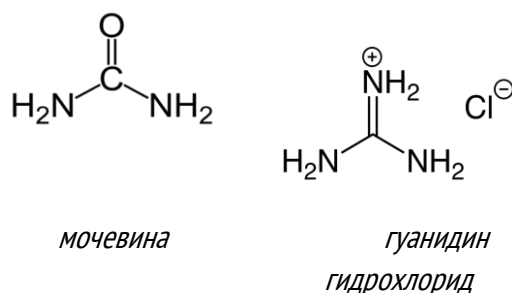


Рис. 1 Формулы мочевины и гуанидин гидрохлорида

### Свойства криогелей ПВС, сформированных в среде ДМСО в присутствии мочевины

Показано, что при всех температурах замораживания происходит криотропное гелеобразование, приводящее к формированию криогелей ПВС как без добавок, так и с добавками низкомолекулярных хаотропных веществ – мочевины или гуанидин гидрохлорида. Например, значение модуля Юнга для не содержащего добавок криогеля ПВС, сформированного при -11.6°C составило 2.4 кПа, для образца, полученного замораживанием при -21.6°C, значение было 3.35 кПа, а замораживанием при -31.6°C – 1.75 кПа (таблица 1), т.е. температурная зависимость жесткости гелевого материала имела характерный для криогелей ПВС экстремальный вид [3].

Таблица 1. Модуль Юнга и температура плавления криогелей ПВС с мочевиной

Концентрация мочевины, моль/л	0	1	1,5	2	3	4
Температура замораживания -11,6 °C						
Модуль Юнга, кПа	2,4±0,4	3,7±0,5	10,1±0,4	15,4±0,8	30,3±2	70±2
Температура плавления, °C	40,5±0,5	49,5±0,2	51±0,1	53,5±0,2	61,2±0,2	66,7±0,1
Температура замораживания -21,6 °C						
Модуль Юнга, кПа	3,3±0,3	5,8±0,5	10,5±0,6	15,5±1	40±2	87±3
Температура плавления, °C	42,5±0,5	50±0,7	51±0,1	53,5±0,5	57,5±0,2	66,5±0,3
Температура замораживания -31,6 °C						
Модуль Юнга, кПа	1,75±0,5	5,8±0,2	15,5±0,6	17,5±1	37±1	75±3
Температура плавления, °C	35,7±0,2	38,5±0,5	42,2±0,1	42,7±0,2	45±0,4	50,5±0,5

Введение хаотропного агента – мочевины – в состав исходного ДМСО-раствора полимера приводило к росту значений модуля упругости и температуры плавления, получающихся в результате криогелей ПВС. Для каждого температурного режима наблюдается аналогичная тенденция: с возрастанием концентрации мочевины в исходном растворе полимера, значения модуля Юнга и температуры плавления значительно возрастают. Так, с повышением концентрации мочевины от 1 моль/л до 4 моль/л значение модуля упругости возросло от 3.7 кПа до 70 кПа (-11.6°C), от 5.8 до 80 кПа (-21.6°C) и от 1.75 до 75 кПа (-31.6°C), а температура плавления криогелей

ПВС с добавками мочевины повысилась от 49.5°C до 66.7°C (-11.6°C), от 50°C до 66.5°C (-21.6°C) и от 35.7°C до 50.5°C (-31.6°C). Поскольку значения и модуля Юнга, и температуры плавления криогелей были близки у эквиконцентрированных по полимеру и низкомолекулярной добавке образцов, полученных при различных температурах замораживания, то, очевидно, что добавки мочевины вносят существенно больший вклад в процесс криотропного гелеобразования, чем режим криогенной обработки.

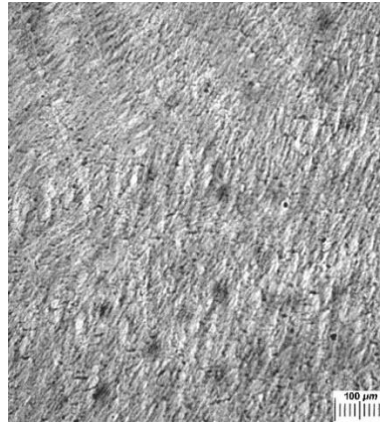
#### Свойства криогелей ПВС, сформированных в среде ДМСО в присутствии добавок гуанидин гидрохлорида

В таблице 2 приведены значения модуля упругости и температуры плавления криогелей ПВС, сформированных в присутствии другой хаотропной добавки - гуанидин гидрохлорида. Как было показано ранее в работе [4], добавки гуанидин гидрохлорида в исходный ДМСО-раствор полимера приводят к несколько иным зависимостям физико-механических свойств криогелей ПВС. Так, при невысокой (0.5 моль/л) концентрации гуанидин гидрохлорида значения модуля Юнга несколько ниже по сравнению с образцами, сформированными без добавок, а именно, 1.9 кПа (-11.6°C), 2.0 кПа (-21.6°C) и 1.43кПа (-31.6°C), а затем с ростом концентрации добавки, значения модуля упругости постепенно возрастают, и в случае криогелей ПВС, сформированных при -11.6°C, достигают значений модуля образцов без добавок, либо превышает эти значения в 2-3 раза (для образцов, полученных замораживанием при -21.6°C и -31.6°C). Таким образом, хаотропный в воде гуанидин гидрохлорид [5] ведет себя как типичный космотропный агент при формировании криогелей ПВС в среде ДМСО. При этом наиболее жесткие и теплостойкие криогели ПВС с добавками гуанидин гидрохлорида образуются при температурах криогенной обработки -21.6°C и -31.6°C.

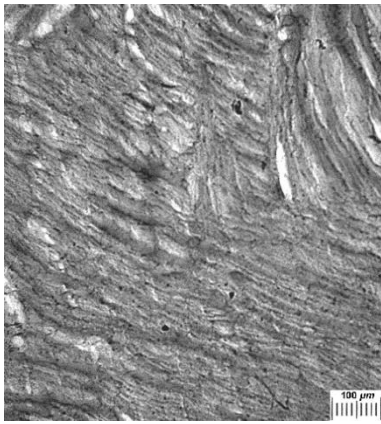
Таблица 2. Модуль Юнга и температура плавления криогелей ПВС с гуанидин гидрохлоридом

Концентрация гуанидин гидрохлорида, моль/л	0	0.5	1	1.5	2
<b>Температура замораживания -11,6 °C</b>					
Модуль Юнга, кПа	2,4±0,4	1,9±0,5	2,2±0,2	2,3±0,3	2,4±0,4
Температура плавления, °C	40,5±0,5	46,5±0,5	47,5±0,1	48,5±0,2	49,5±0,2
<b>Температура замораживания -21,6 °C</b>					
Модуль Юнга, кПа	3,35±0,3	2±0,5	3,61±0,3	3,62±0,5	4,84±0,5
Температура плавления, °C	42,5±0,2	37,5±0,5	38,5±0,5	39,3±0,3	44,5±0,5
<b>Температура замораживания -31,6 °C</b>					
Модуль Юнга, кПа	1,75±0,5	1,43±0,3	2,51±0,4	3,29±0,2	5,09±0,6
Температура плавления, °C	35,7±0,2	40±0,5	44,5±0,2	45,5±0,1	47±0,3

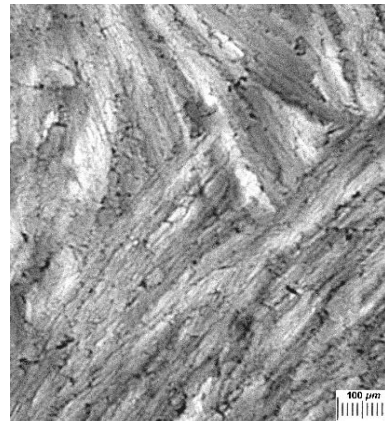
*Зависимость пористой морфологии криогелей ПВС от наличия хаотропных добавок*



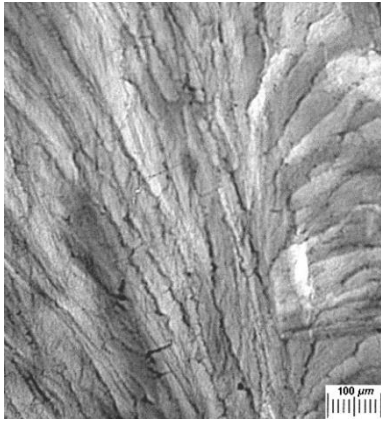
*Без добавок*



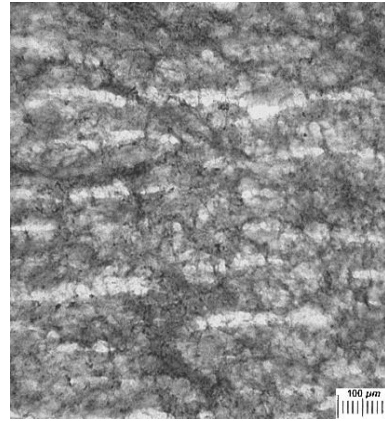
*Концентрация мочевины - 1 моль/л*



*Концентрация мочевины - 3 моль/л*



*Концентрация гуанидин  
гидрохлорида - 1 моль/л*



*Концентрация гуанидин  
гидрохлорида - 2 моль/л*

*Рис. 2 Микрофотографии тонких срезов криогелей ПВС*

Темные области на микрофотографиях - гелевая фаза гетерофазного криогеля. Светлые участки - макропоры. Исходя из микрофотографий можно сказать, что гуанидин гидрохлорид и мочевины влияют на пористую морфологию кригелей ПВС, приготовленных в среде ДМСО. Наблюдаемые изменения зависят от природы и концентрации добавленного низкомолекулярного вещества. Тем не менее, наблюдалось снижение

структурной закономерности по сравнению с кригелями ПВС без добавок. Повышение концентраций гуанидин гидрохлорида и мочевины вызвало заметное увеличение разнообразия форм и размеров пор.

Таким образом, в данном исследовании показано, что такие хаотропные агенты, как мочевина и гуанидин гидрохлорид, оказывают разное влияние на процессы криотропного гелеобразования ПВС в водных средах, но оба агента в ДМСО-растворах полимера проявляют космотропные свойства. В то же время, в этом случае температурный режим криогенной обработки не оказывает сильного влияния на теплофизические и физико-механические свойства полученных образцов. Криогели ПВС, сформированные в присутствии мочевины из ДМСО-растворов данного полимера обладают повышенной жесткостью и теплостойкостью, что делает их (после замены ДМСО на воду) перспективными материалами для биомедицинского применения.

***Благодарности.** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. В.И. Лозинский. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта// Успехи химии – 1998. – том 67. - №7. – С. 649-650.
2. Hassan C.N., Peppas N.A. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods//Adv. Polym. Sci. – 2000. - V.153. - P.37-65.
3. В.И. Лозинский. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии – 1998. – том 67. - №7. – С. 641-655.
4. V.I. Lozinsky, O.Yu. Kolosova, D.A. Michurov, A.S. Dubovik, V.G. Vasil'ev, V.Ya. Grinberg. Cryostructuring of Polymeric Systems. 49. Unexpected “Kosmotropic-Like” Impact of Organic Chaotropes on Freeze–Thaw-Induced Gelation of PVA in DMSO // Gels. – 2018. – vol. 4. №4. – p. 81 - 101.
5. O.Yu. Kolosova, I.N. Kurochkin, I.I. Kurochkin, V.I. Lozinsky Cryostructuring of polymeric systems. 48. Influence of organic chaotropes and kosmotropes on the cryotropic gel-formation of aqueous poly (vinyl alcohol) solutions // Europ. Polym. J. – 2018 – V. 102 – P. 169-177.

#### 1,2,3-ТРИФОСФОЛИД-АНИОНЫ: СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1,2,3-TRIPHOSPHOLIDE-ANIONS: SYNTHESIS AND CHEMICAL PROPERTIES

Петров А.В., Безкишко И.А., Загидуллин А.А., Милюков В.А.  
Petrov A.V., Bezkishko I.A., Zagidullin A.A., Milyukov V.A.

*Россия, ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,  
toandreypetrov21@gmail.com*

Фосфолид-анионы (фосфациклопентадиенид-анионы) - фосфор-содержащие 6π-электронные ароматические гетероциклы. Будучи изолобальными аналогами циклопентадиенид-аниона, в реакциях комплексообразования с участием соединений переходных металлов для фосфолид-анионов характерно формирование η<sup>5</sup>-типа координации. В то же время, НЭП атомов фосфора, обуславливает возможность реализации дополнительной η<sup>1</sup>-координации с атомами металлов. Благодаря своим уникальным свойствам, данные гетероциклы, активно используются в качестве строительных блоков для конструирования координационных полимеров и супрамолекулярных систем и в катализе. В ряду фосфолид-анионов, наиболее изученными являются моно-, 1,2-ди- и пентафосфолиды щелочных металлов. Вместе с тем, химия 1,2,3-трифосфолид-анионов развита значительно хуже, поскольку их направленный синтез являлся достаточно трудоемким.

Нами был предложен улучшенный и более эффективный подход к синтезу 4,5-дизамещенных-1,2,3-трифосфолидов натрия (R = арил, алкил, ферроценил), который заключается в трёхкомпонентной реакции металлического натрия, белого фосфора и различных ацетиленов в кипящем диглиме. Комплексообразующие свойства 1,2,3-трифосфолид-анионов были изучены на примере взаимодействия с карбонилами марганца(I) и комплексами железа(II). Кроме того, было установлено, что 1,2,3-трифосфолиды натрия, реагируя с различными алкенилгалогенидами, приводят к образованию соответствующих 1,2,3-трифосфолов, которые, обладают высокореакционной гетеродиеновой системой и вступают в дальнейшие реакции [4+2] циклоприсоединения, приводя к образованию трициклических каркасных фосфинов (Рисунок 1).

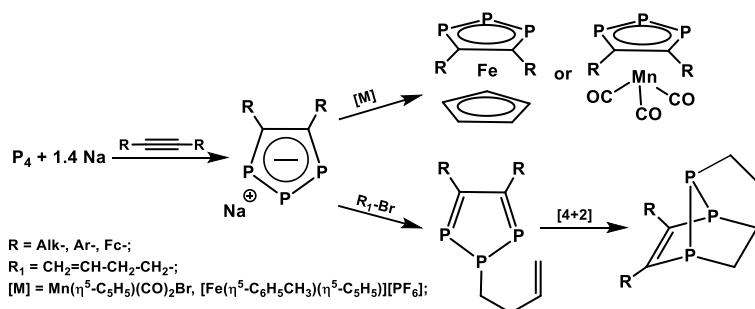


Рис. 1 Синтез и химические свойства 1,2,3-трифосфолид-анионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта №18-43-160025.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Безкишко И.А., Загидуллин А.А., Милуков В.А., Сняшин О.Г., Фосфолиды щелочных и переходных металлов // Успехи химии, 2014, том 83. С.555-574.
2. Le Floch P., Phosphaalkene, phospholyl and phosphinine ligands: new tools in coordination chemistry and catalysis // Coordination Chemistry Reviews, 2017, volume 250. P.627-681.
3. Bezkishko I.A., Zagidullin A.A., Petrov A.V., Miluykov V.A., One-pot synthesis of aryl-substituted 1,2,3-triphospholide anions // Journal of Organometallic Chemistry, 2017, volume 844. P. 1-7.

#### АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ БИЦИКЛИЧЕСКОГО ТРЕТИЧНОГО АМИНА И ПРОПИЛЕНОКСИДА

#### ANIONIC POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE UNDER THE ACTION OF BICYCLIC TERTIARY AMINE AND PROPYLENE OXIDE

Подвальная Ю.В., Тарасов А.Е., Грищук А.А., Бадамшина Э.Р.

Podvalnaya Yu.V., Tarasov A.E., Grischuk A.A., Badamshina E.R.

Россия, Институт проблем химической физики РАН

E-mail: podvalnaya\_yv@icp.ac.ru

Полиакрилонитрил (ПАН), получаемый методом радикальной полимеризации, является одним из основных волокнообразующих полимеров. ПАН-волокна, характеризующиеся высокой прочностью и термостойкостью, широко используются в текстильной промышленности, а также являются сырьем для получения углеволокон. Все производимые ПАН-волокна являются сополимерами акрилонитрила с небольшим количеством кислородсодержащих мономеров (метилакрилатом, акриламидом, итаконовой кислотой и пр.), которые можно рассматривать как добавки, позволяющие увеличить пластичность волокон и способствующие снижению

температуры циклизации полимерной цепи при отжиге в процессе производства углеволокна. Нами в качестве такой модифицирующей добавки предложен разветвленный ПАН (рПАН), получаемый методом анионной полимеризации, его отличительной особенностью (от кислородсодержащих мономеров) является идентичность составу линейного ПАН. Кроме того, за счет своего строения рПАН обладает пониженной вязкостью по сравнению с линейным полимером, что позволяет готовить более концентрированные прядильные растворы. Таким образом, использование добавки разветвленного полиакрилонитрила, выполняющей одновременно две функции, может привести к удешевлению производства ПАН-волокон.

Разветвленный ПАН получен анионной полимеризацией акрилонитрила (АН) в присутствии разработанной нами иницирующей системы на основе бициклических диаминов и низших эпоксидов. Цель настоящей работы – исследование влияния условий полимеризации АН под действием системы 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (ДАБКО) – пропиленоксид (ПО) на кинетику процесса и свойства получаемого полимера. В ходе исследования варьировали концентрацию ПО, общую концентрацию иницирующей системы и температуру.

Установлено, что увеличение общей концентрации иницирующей системы от 0.006 до 0.3 моль/л при фиксированном соотношении ее компонентов закономерно приводит к возрастанию константы скорости анионной полимеризации АН от  $1.7 \cdot 10^{-6}$  до  $1.6 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup>. Следует отметить, что при этом возрастает интенсивность протекания реакции передачи цепи на полимер, приводящей к образованию рПАН. В свою очередь, к таким же результатам приводит увеличение соотношения концентрации ПО к ДАБКО в интервале от 1.85 до 27.8: наблюдается рост константы скорости от  $3.9 \cdot 10^{-6}$  до  $5.4 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup> (при постоянной концентрации ДАБКО и АН) и увеличение содержания разветвленных макромолекул. Отметим, что исследованные реакции имеют первый порядок по мономеру. Полученные данные подтверждают тот факт, что, как и в случае изучаемой нами анионной полимеризации АН под действием системы ДАБКО – этиленоксид, ПО, аналогично этиленоксиду, наряду с участием в образовании активного центра иницирующего полимеризацию акрилонитрила, катализирует реакцию передачи цепи на полимер. С понижением температуры обе реакции, а именно, полимеризации и передачи цепи на полимер замедляются.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, исследовательских проектов № 18-03-00612 и № 18-29-17058. Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 0089-2019-0008 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.*

### ТАНДЕМ АЦИЛИРОВАНИЕ/[3,3]-СИГМАТРОПНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА НИТРОНАТОВ: ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В НАПРАВЛЕННОМ СИНТЕЗЕ

### TANDEM ACYLATION / [3,3] –SIGMATROPIC REARRANGEMENT OF NITRONATES: USE IN DIRECTIONAL SYNTHESIS

Поспелов Е.В.<sup>1,2</sup>, Иоффе С.Л.<sup>1</sup>, Сухоруков А.Ю.<sup>1,3</sup>

Pospelov E.V., Ioffe S.L., Sukhorukov A.Yu.

<sup>1</sup> Россия, Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, evpos00@mail.ru

<sup>2</sup> Россия, Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова

<sup>3</sup> Россия, РЭУ им. Г. В. Плеханова

Циклические нитронаты используются как удобные синтетические предшественники биологически активных веществ, таких как природные соединения или медицинские препараты [1]. Недавно в нашей лаборатории был разработан метод оксигенирования  $\alpha$ -положения нитронатов с использованием тандемного процесса ацилирование/[3,3]-сигматропная перегруппировка [2]. В настоящей работе была исследована



возможность использования этого превращения для осуществления асимметрического синтеза известного ингибитора фосфодиэстеразы (ФДЭ) 4-го типа (-)-СМРО.

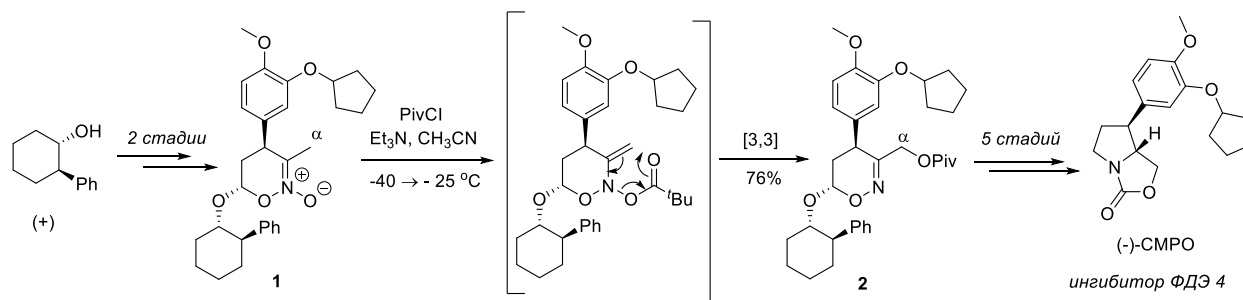


Рис. 1 Схема синтеза ингибитора ФДЭ 4

Нами было показано, что пивалоилирование энантиомерно чистого циклического нитроната **1** – ключевого интермедиата в предлагаемом синтезе (-)-СМРО – гладко приводит к продукту **2**, содержащему ацилокси-группу в  $\alpha$ -положении. Важно, что при этом сохраняется конфигурация всех имеющихся в молекуле асимметрических центров. 1,2-Оксазин **2** был далее трансформирован в целевой ингибитор ФДЭ 4 (-)-СМРО в 5 стадий.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01411).*

**Ключевые слова:** нитронаты, ацилирование, сигматропные перегруппировки, полный синтез, ингибиторы ФДЭ-4.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. S. E. Denmark, A. Thorarensen, *Chem. Rev.* 1996, *96*, 137-166.
2. A. O. Kokuev, Y. A. Antonova, V. S. Dorokhov, I. S. Golovanov, Y. V. Nelyubina, A. A. Tabolin, A. Yu. Sukhorukov, S. L. Ioffe, *J. Org. Chem.*, 2018, *83*, 11057-11066.

#### НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ КАРБОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫХ N-ГИДРОКСИПИПЕРИДИНОВ A NEW APPROACH TO THE SYNTHESIS OF CARBOXY-SUBSTITUTED N-HYDROXYPIPERIDINES

Поспелов Е.В.<sup>1,2</sup>, Иоффе С.Л.<sup>1</sup>, Сухоруков А.Ю.<sup>1,3</sup>

Pospelov E.V., Ioffe S.L., Sukhorukov A.Yu.

<sup>1</sup> Россия, Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, [evpos00@mail.ru](mailto:evpos00@mail.ru)

<sup>2</sup> Россия, Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова

<sup>3</sup> Россия, РЭУ им. Г. В. Плеханова

Замещенные N-гидроксипиперидины являются ценными интермедиатами в синтезе природных соединений, в частности алкалоидов индолизинового ряда [1]. Однако синтез N-гидроксипиперидинов, особенно несимметрично-замещенных, не всегда является простой задачей [1]. Нами предложена схема синтеза N-гидроксипиперидинов-4,4-дикарбоксилатов **1**, которые могут рассматриваться как предшественники в синтезе конформационно жестких неприродных  $\gamma$ -аминокислот. Ключевой стадией синтеза является реакция восстановительной циклизации несимметричных 1,5-диоксимов **2** под действием цианоборогидрида натрия в уксусной кислоте. Необходимые диоксимины **2** были синтезированы путем последовательного присоединения по Михаэлю двух молекул нитрозоалкенов NSA к малоновому эфиру. В качестве удобного источника нестабильных

NSA нами были использованы их устойчивые нитрозоацетали – *N,N*-бис(силокси)енамины BENA – которые позволяют генерировать NSA в мягких условиях под действием нуклеофилов [2].

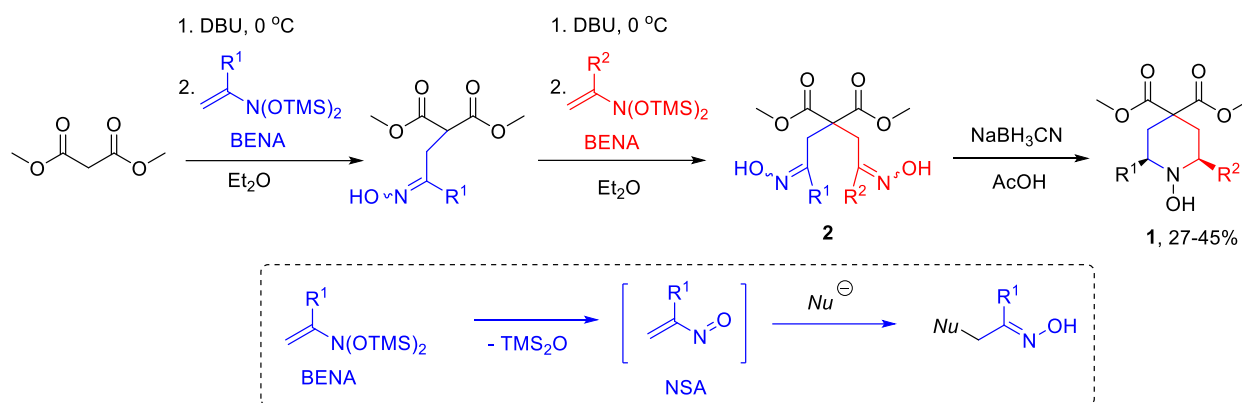


Рис. 1 Общая схема синтеза целевых *N*-гидроксипиперидинов

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МД-1312.2020.3).

**Ключевые слова:** *N*-гидроксипиперидины, несимметричные диоксими, восстановление

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. G. Archibald, C.-P. Lin, P. Boyd, D. Barker, V. Caprio, *J. Org. Chem.* 2012, 77, 7968–7980.
2. Y. D. Boyko, V. S. Dorokhov, A. Y. Sukhorukov, S. L. Ioffe, *Beilstein J. Org. Chem.* 2017, 13, 2214–2234.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ФОСФИНОКСИДОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ВЗАМЕН ИМПОРТНЫХ АНАЛОГОВ, ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ RESEARCH OF DOMESTIC PHOSPHINOXIDE SAMPLES SYNTHESIZED IN REPLACEMENT OF IMPORT ANALOGUES FOR THE EXTRACTION AND SEPARATION OF RARE-EARTH METALS

Самиева Д.А.<sup>1</sup>, Юрасова О.В.<sup>1</sup>, Туманов В.В.<sup>2</sup>, Василенко С.А.<sup>1</sup>

Samieva D.A., Yurasova O.V., Tumanov V.V., Vasilenko S. A.

<sup>1</sup> Россия, АО «Гиредмет», [dinara-samieva@mail.ru](mailto:dinara-samieva@mail.ru)

<sup>2</sup> Россия, ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», [nejivlad@mail.ru](mailto:nejivlad@mail.ru)

Одними из основных экстрагентов для экстракции металлов являются фосфорсодержащие органические соединения. На основании этого факта в ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» были синтезированы моно- и разнорадикальные алкилфосфиноксиды, в том числе и аналог широко используемого как за рубежом, так и в России Суапех 923 производства США (триоктилфосфиноксид – 16,1%, гексилдиоктилфосфиноксид – 37,4%, дигексилотилфосфиноксид – 30,4%, тригексилфосфиноксид – 8,5%). Поскольку в России на данный момент не производится подобных экстрагентов, их синтез и изучение является актуальной научной задачей и носит не только фундаментальный характер, но и вызывает большой прикладной и практический интерес.

Общая формула фосфиноксидов представлена на рисунке 1.

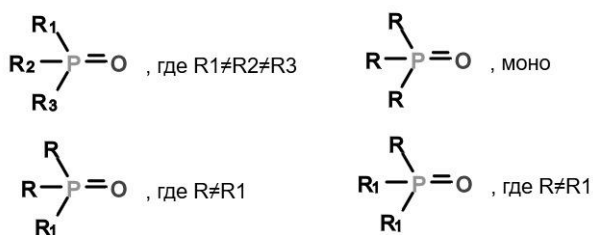


Рис. 1 Общая формула моно- и разнорадикальных фосфиноксидов (аналог Суапех 923).

Исследования экстракционной способности, как монорадикальных, так и разнорадикальных алкилфосфиноксидов недостаточно широко освещены в литературе. По большей части все исследования сводятся к трибутилфосфиноксиду, триоктилфосфиноксиду (Суапех 921) и смеси разнорадикальных фосфиноксидов гексил-октилового ряда под торговой маркой Суапех 923 [1]. Экстракция ценных компонентов (металлов) фосфиноксидами происходит преимущественно по сольватному механизму с образованием промежуточных комплексных соединений в органической фазе [2].

Образцы фосфиноксидов были синтезированы в АО «ГНИИХТЭОС» по методу Гриньяра, что позволяет получать не только монорадикальные фосфиноксиды, но и смеси разнорадикальных фосфиноксидов заданного состава (таблице 1).

Таблица 1. Состав синтезированных образцов экстракционных смесей фосфиноксидов

Образец	Содержание компонентов, % масс.				M <sub>ср</sub> , г/моль
	(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> PO	(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> )PO	(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> )(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> PO	(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> PO	
ТГФО	92,0	-	-	-	302,50
ДГОФО	27,0	38,3	21,3	5,2	331,96
ГОФО (аналог Суапех 923)	10,8	33,1	33,8	11,5	345,10
ГДОФО	2,9	17,7	38,6	28,6	360,22
ТОФО	-	-	-	89,0	386,64
Суапех 923	8,500	30,400	37,400	16,100	354,16

С целью определения возможности применения синтезированных фосфиноксидов в технологии редкоземельных металлов (РЗМ), в АО «Гиредмет» выполнены исследования по извлечению и разделению РЗМ образцами экстрагентов триоктилфосфиноксид (ТОФО) и дигексилфосфиноксид (ДГОФО).

Изучено влияние содержания кислоты в водной фазе на процесс перераспределения РЗМ в экстрагенте. Исследования выполнены на примере растворов азотной кислоты и гольмия. Содержание HNO<sub>3</sub> изменяли в интервале от 0,0075 до 2,2 моль/л, концентрация Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в исходном растворе составляла 20 г/л, экстрагенты разбавляли в м-ксилоле до 0,75 моль/л. Результаты исследований приведены на рисунке 2.

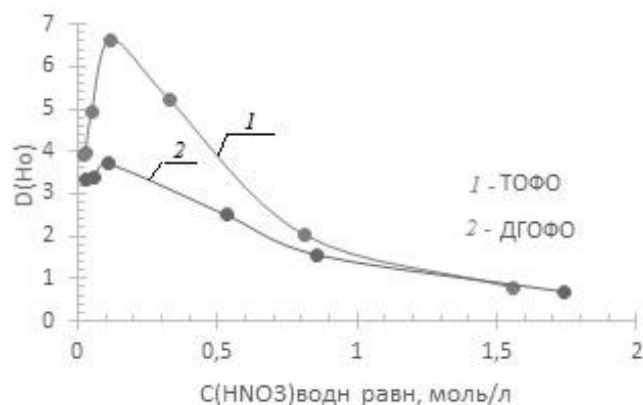


Рис. 2 Экстракция  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$  0,75 моль/л ТОФО и 0,75 моль/л ДГОФО в м-ксилоле в зависимости от концентрации азотной кислоты.

Сделан вывод, что с увеличением содержания  $\text{HNO}_3$  в водном растворе экстракция лантаноида снижается за счет конкурирующей экстракции кислоты. Наиболее эффективно фосфиноксиды работают при  $[\text{H}^+] = 0,13 \pm 0,2$  моль/л. В этом интервале коэффициенты распределения ( $D$ ) достигают значений:  $D_{\text{Ho}} = 6,6$  для ТОФО и  $D_{\text{Ho}} = 3,7$  для ДГОФО. Экстрагент ТОФО обладает лучшей экстракционной способностью по отношению к гольмию - полученные коэффициенты распределения почти в два раза выше, чем при экстракции ДГОФО. Реэкстракция металла из экстрагентов легко осуществляется раствором  $\text{HNO}_3$  2-2,5 моль/л.

Исследована экстракция гольмия 0,75 моль/л ТОФО в м-ксилоле из нитратных растворов в зависимости от содержания гольмия в водной фазе (рис.3). Концентрацию металла в исходном водном растворе изменяли от 4,5 до 232 г/л. Установлено, что максимальное насыщение экстрагента по гольмию составляет 38 г/л.

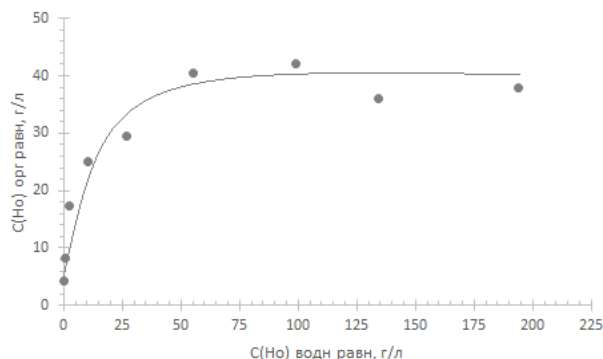


Рис. 3 Изотерма экстракции гольмия 0,75 моль/л ТОФО в м-ксилоле из нитратных растворов,  $[\text{H}^+] = 0,13$  моль/л.

Для проверки возможности извлечения и разделения редкоземельных металлов выполнены исследования по определению коэффициентов распределения и разделения РЗМ 0,75 моль/л ТОФО в м-ксилоле из нитратных растворов. Содержание РЗМ в исходном водном растворе составляло по 0,01 моль/л каждого металла (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Ho, Er, Lu, Sc и Y). Результаты исследований представлены на рисунке 4 и таблице 2.

Секция VI: Органические функциональные материалы

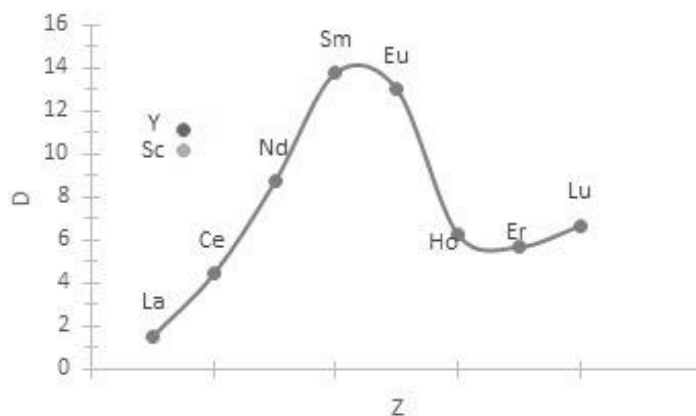


Рис. 4 Зависимость коэффициентов распределения РЗМ от порядкового номера элемента при экстракции 0,75 моль/л ТОФО в м-ксилоле из нитратных растворов,  $[H^+]=0,16$  моль/л.

Таблица 2. Коэффициенты разделения пар РЗМ при экстракции 0,75 моль/л раствором ТОФО в м-ксилоле из нитратных растворов

Элемент	Ce/La	Nd/Ce	Sm/Nd	Eu/Sm	Ho/Er	Lu/Er
$\beta$	2,88	1,97	1,58	1,06	1,11	1,17

Сделан вывод, что изученная экстракционная система: 0,75 моль/л ТОФО в м-ксилоле – нитратный раствор РЗМ, эффективно извлекает все элементы группы РЗМ и применима для разделения лантаноидов средней группы от легкой и тяжелой. В исследованных условиях коэффициенты распределения иттрия и скандия находятся между неодимом и самарием, что указывает на расположение иттрия и скандия в области средней группы РЗМ. Полученные коэффициенты разделения соседних пар лантаноидов (таблица 2) не превышают 1,58, кроме пары лантан-церий, показатель которой составляет 2,88, что говорит о возможности применения экстрагента ТОФО для эффективного разделения: лантан – церий, спутывающие РЗМ (рис. 4), из нитратных растворов.

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Euzebiusz Dziwinski & Jan Szymanowski. Composition of CYANEX 923, CYANEX 925, CYANEX 921 AND TOPO / Solvent Extraction and Ion Exchange. - 1998. - P.1515-1525.
2. Михайличенко А.И., Пименова Р.М. Некоторые вопросы экстракции нитратов редкоземельных элементов нейтральными фосфорорганическими экстрагентами. // ЖНХ. – 1973. – вып. 7. – С. 1907-1911.

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНА МАРГАНЦА  
SUPRAMOLECULAR ORGANISATION OF MANGANESE PHTHALOCYANINE THIN FILMS**

Сачков Ю.И.<sup>1</sup>, Травкин В.В.<sup>2</sup>, Юнин П.А.<sup>1,2</sup>, Скороходов Е. В.<sup>2</sup>

Sachkov Yu.I., Travkin V. V. Yunin P. A. Skorohodov E. V.

<sup>1</sup>Россия ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского sachkovura2011@gmail.com

<sup>2</sup>Россия, Институт физики микроструктур РАН trav@ipmras.ru

В последнее время тонкие пленки различных веществ представляют все больший интерес не только для прикладной, но и для фундаментальной физики. Одним из методов получения поликристаллических пленок является метод осаждения молекулярного пучка в вакууме. Свойства пленки зависят от множества параметров,

таких как: геометрия установки, свойства пучка, температура и вид подложки, наличие электромагнитного поля и т. д. [1, 2]

Фталоцианин марганца (MnPc) является одним из наиболее сильных молекулярных магнитов [3], что может быть полезно при разработке фотовольтаических преобразователей. Несмотря на подробные исследования свойств MnPc [4-6], в литературе слабо освещен вопрос фотопроводимости тонкой пленки, а также влияния кристаллической структуры на ее величину. Также в некоторых работах упоминается перспективность MnPc слоя-фотоадсорбера в фотовольтаических ячейках [7], но это утверждение так и не было проверено.

Для выяснения условий перехода хаос-порядок при формировании тонкой пленки, рост осуществлялся методом термического испарения в вакууме с последующим осаждением на подложку при различных температурах (25 °С, 120 °С, 200 ±10°С), и с разным направлением магнитного поля.

В эксперименте использовались неодимовые магниты двух видов: в виде прямоугольного параллелепипеда с размерами 10×20×40 мм с напряженностью поля на поверхности 0.16 Т, и в виде цилиндра диаметром 40 мм и высотой 10 мм с напряженностью поля на поверхности 0.25Т (вид установки представлен на рис. 1). Во время изготовления образцов осаждалось одинаковое количество вещества, которое измерялось при помощи кварцевого резонатора.

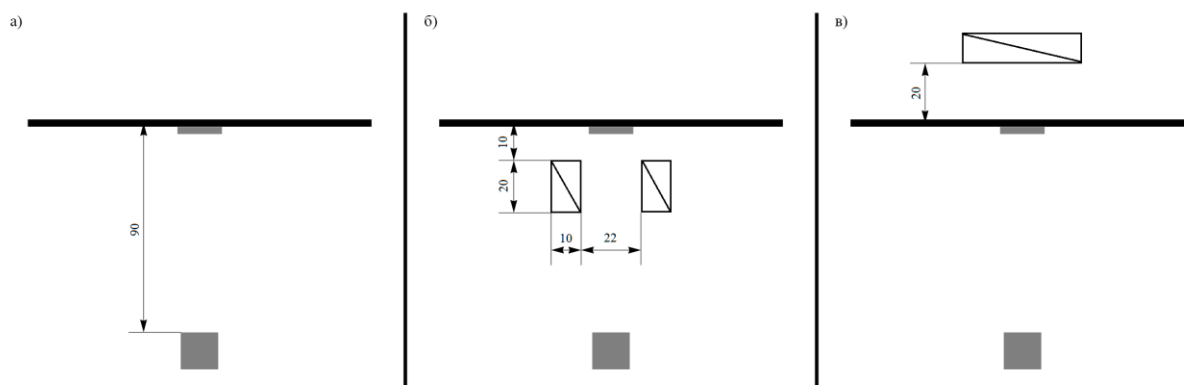


Рис 1. Вид установки.

Поверхность пленок на макроскопическом масштабе имеет два типа ландшафта со среднеквадратичной шероховатостью порядка единиц или сотен нанометров. При этом увеличение температуры подложки привело к значительному увеличению шероховатости, а приложение магнитного поля, наоборот, к уменьшению. Это косвенно свидетельствует о меньшем количестве кристаллитов в веществе, и более хаотическом их расположении. Также приложение магнитного поля приводит к уменьшению эффективной плотности вещества, которая слабо зависит от температуры подложки.

На масштабе порядка микрометра поверхности образцов существенно отличаются. Для пленок, полученных при комнатной температуре, вид поверхности не зависит от приложенного магнитного поля, а проводимость подложки является более сильным фактором. Так, образцы, полученные на диэлектрических подложках, имеют гораздо меньший размер зерна на поверхности, чем те, что получены на проводящих подложках. Для образцов, полученных при температуре подложки 200°С (рисунок 2), приложение магнитного поля привело к образованию на поверхности тонких игл, отдаленно напоминающих кристаллы фталоцианина и ориентированных вдоль внешнего магнитного поля.

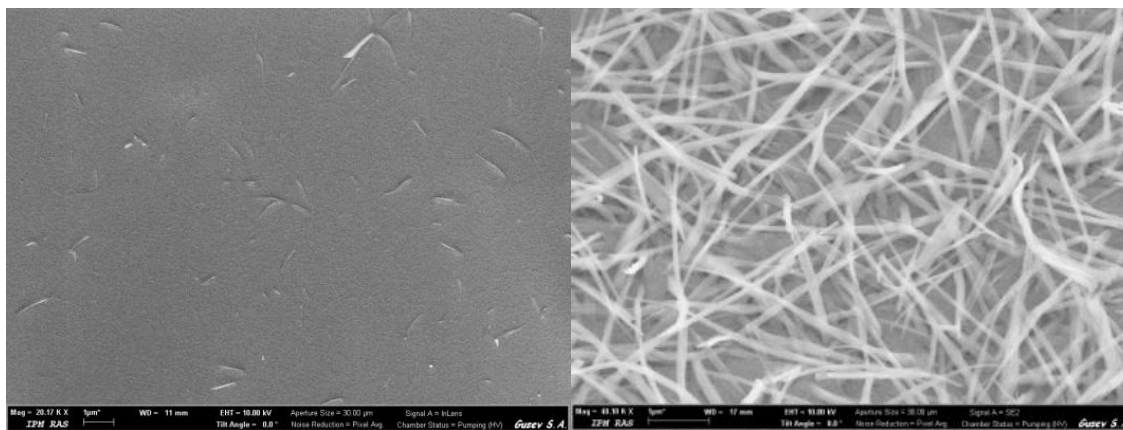


Рис 2. Поверхность пленки MnPc, полученной при температуре подложки 200°C. Слева в отсутствие магнитного поля, справа – при поле, параллельном подложке.

Однако исследование пленок при помощи рентгеноструктурного анализа показало, что поле приводит к образованию меньшего количества кристаллитов и их более хаотическому расположению в образце, а увеличение температуры, наоборот, к увеличению степени упорядоченности вещества.

Также была измерена проводимость пленок, полученных в разных условиях, в темноте и на свету. Латеральная проводимость пленки возрастает на два порядка с увеличением температуры подложки при осаждении вещества. Вертикальная проводимость пленок увеличивается при наличии магнитного поля, но падает с увеличением температуры. Можно заметить, что ток, протекающий через образец, заметно падает уже во время первого измерения, что говорит о крайней неустойчивости кристаллической структуры к протеканию через нее тока.

Не смотря на то, что сам MnPc не подходит на роль слоя-фотоадсорбера, тем не менее, он может быть использован как ориентирующий (зарядотранспортный) слой для другого фталоцианина.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Lu Menga, Kai Wang, Yuyan Hanb, Yi Yaoa, Pin Gaoa, Chao Huang, Wenhua Zhanga, Faqiang. Synthesis, structure, and optical properties of manganese phthalocyanine thin films and nanostructures // Progress in Natural Science: Materials International, 2017, vol. 27 №3. p 329–332
2. Hiroyuki Yamada, Toshihiro Shimada, Atsushi Koma. Preparation and magnetic properties of manganese(II) phthalocyanine thin films // The Journal of Chemical Physics, 1998, vol. 108 №24. p 10256
3. Larry Le Ngoc Duong. Magnetic properties of manganese phthalocyanine thin films // B.S., 2016, University of California, Los Angeles
4. R. Seoudi, G.S. El-Bahy, Z.A. El Sayed. FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes // Journal of Molecular Structure 2005, vol. 753 №1-3. p 119–126
5. K.R. Rajesha and C.S. Menon. Electrical and optical properties of vacuum deposited MnPc thin films // Eur. Phys. J. B 2005, vol. 47. p. 171–176
6. D. Schlettwein, J.-P. Meyer, N. I. Jaeger. Influence of Mn as a redox-active central metal on the electrical conduction behaviour of phthalocyanine thin films // J. Porphyrins Phthalocyanines, 2000, vol. 4. №1 p 23–30
7. Lu Menga, Kai Wang, Yuyan Hanb, Yi Yaoa, Pin Gaoa, Chao Huang, Wenhua Zhanga, Faqiang Xua. Synthesis, structure, and optical properties of manganese phthalocyanine thin films and nanostructures // Progress in Natural Science: Materials International, 2017, vol. 27 №3. p 329–332

**НОВЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ С РАЗВЕТВЛЯЮЩИМ УГЛЕРОДНЫМ ЦЕНТРОМ**  
**NOVEL NANOSTRUCTURED LUMINOPHORES WITH A BRANCHED CARBON CENTER**

Скоротецкий М.С.<sup>1</sup>, Сурин Н.М.<sup>1</sup>, Борщев О.В.<sup>1</sup>, Свидченко Е.А.<sup>1</sup>, Пономаренко С.А.<sup>1</sup>  
Skorotetcky M.S., Borshchev O.V., Surin N.M., Svidchenko E.A., Ponomarenko S.A.

<sup>1</sup> Россия, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН *Skorotetckiy@ispm.ru*

Кремнийорганические наноструктурированные люминофоры (КНЛ) - это индивидуальные соединения состоящие как минимум из двух типов органических люминофоров, соединенных между собой через атомы кремния, в единую разветвленную или дендритную макромолекулу [1,2]. КНЛ проявляют уникальные оптические свойства, по сути, сочетая преимущества органических люминофоров и квантовых точек – высокое сечение поглощения, высокий квантовый выход люминесценции, короткое время жизни в возбужденном состоянии и хорошую перерабатываемость из растворов. Такие соединения могут найти применение в качестве основных компонентов пластмассовых сцинтилляторов, спектросмещающих красителях, органических светоизлучающих диодах и транзисторах, а также в медицине и биологии в качестве флуоресцентных меток [3].

В данной работе впервые получены полностью органические аналоги КНЛ на основе разветвляющего углеродного центра, изучены их свойства в сравнении с их кремнийорганическими аналогами. Для создания наноструктурированных люминофоров с эффективным внутримолекулярным переносом фотоиндуцированной энергии, необходим тщательный подбор хромофорных фрагментов, которые будут входить в их структуру. В связи с этим в качестве донорных фрагментов используются производные и п-терфенила и дифенилоксазола с солюбилизирующими алкильными заместителями. Они обладают набором необходимых свойств - коротковолновое поглощение, большой молярный коэффициент экстинкции, высокий квантовый выход люминесценции и хорошая фотохимическая стабильность. Поскольку оба центра ветвления – кремний и углерод из одной группы и имеют одинаковую  $sp^3$ -гибридизацию, то должны эффективно препятствовать сопряжению между хромофорными фрагментами. В работе будут рассмотрены методы получения и оптические свойства синтезированных молекул с использованием методов оптической спектроскопии в УФ- и видимом диапазоне спектра и фотолюминесцентной спектроскопии в растворе и в тонких пленках.

*Автор выражает благодарность за финансовую помощь гранту Президента Российской Федерации МК-2065.2020.3.*

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. S.A. Ponomarenko, at.al., Nanostructured organosilicon luminophores and their application in highly efficient plastic scintillators, Sci. Rep. 2014, 4, 6549
2. S.A. Ponomarenko, N.M. Surin, O.V. Borshchev, M.S. Skorotetcky, A.M. Muzafarov. Nanostructured organosilicon luminophores as a new concept of nanomaterials for highly efficient down-conversion of light. Proceedings of SPIE, 2015, Vol. 9545, 954509-1.
3. M.S. Skorotetcky, O.V. Borshchev, N.M. Surin, S.A. Ponomarenko. Novel highly efficient blue-emitting branched oligoarylsilanes. Journal of Physics: Conference Series 1124 (2018) 051010



## ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И ОКТАДЕЦИЛТРИХЛОРСИЛАНА ДЛЯ СТАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

### PROTECTIVE COATINGS BASED ON POLYURETHANE AND OCTADECYLTRICHLOROSYLANE FOR STEEL SURFACES

Соломянский А.Е.<sup>1</sup>, Агабеков В.Е.<sup>1</sup>, Чишанков И.Г.<sup>1</sup>, Мельников Г.Б.<sup>2</sup>, Ту Тхи Хуан Ханг<sup>3</sup>, Нгуен Тхан Дуонг<sup>3</sup>,  
Бу Ке Оанх<sup>3</sup>, Тран Даи Лам<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Беларусь, Государственное научное учреждение «Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси», *solasy@mail.ru*

<sup>2</sup> Беларусь, Государственное научное учреждение «Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси», *galachka@gmail.com*

<sup>3</sup> Вьетнам, Институт тропической технологии Вьетнамской академии наук и технологий, *solasy@gmail.com*

Наиболее эффективным материалом для антикоррозионной защиты металлических поверхностей является полиуретан [1, 2]. Тонкопленочные полиуретановые покрытия характеризуются атмосферо-, абразиво- и термостойкостью, а также высокой адгезией к углеродистой стали [2]. Для улучшения антифрикционных свойств и увеличения гидрофобности полиуретановых пленок перспективным является формирование на их поверхности слоев из кремнийорганических соединений [3].

Цель настоящей работы – создание композиционных покрытий на основе полиуретана и октадецилтрихлорсилана (ОТС) для увеличения гидрофобности и износостойчивости прецизионных узлов трения, а также стальных поверхностей различного функционального назначения.

Покрытия полиуретана (ПУ) толщиной 30 мкм формировали на стальных пластинах из гидроксилсодержащего полиакрилата и алифатического полиизоционата (Nippon Polyurethane Industry, Япония) методом центрифугирования [2]. Слой октадецилтрихлорсилана (ОТС) формировали, погружая стальную пластину, модифицированную ПУ на 15 минут в 1 мМ раствор ОТС в смеси растворителей гексадекан: тетрахлоруглерод с объемным соотношением 4:1, затем гидрофобные пластины тщательно промывали последовательно гексадеканом, тетрахлоруглеродом, этиловым спиртом и дистиллированной водой. Триботехнические испытания покрытий в паре трения сталь 95Х18 (сфера) – сталь 35 (плоскость) осуществляли на микротрибометре возвратно-поступательного типа который регистрирует изменение коэффициента трения стального индентора по образцу в зависимости от числа циклов скольжения [4]. Условия тестирования: приложенная нагрузка: 0,5 Н, индентор – стальной шарик диаметром 3 мм, длина хода индентора в одном направлении 3 мм, в цикле (в прямом и обратном направлениях) – 6 мм, его линейная скорость 4 мм/с. Граничные условия проведения эксперимента: абразивное изнашивание стальных поверхностей при коэффициентах трения ~ 0,47 – 0,6 [4]. Краевой угол смачивания образцов определяли на приборе DSA 100E (Kruss, Германия) методом неподвижной капли по диаметру и высоте капли дистиллированной воды или гексадекана объемом 3 мкл, нанесенной на образец [5].

Немодифицированная стальная поверхность изнашивается после ~ 34 циклов скольжения (Рисунок 1, кривая 1). Разрушение слоя ПУ происходит через ~ 73 цикла, при его модификации ОТС абразивное изнашивание стали наблюдается после ~ 100 циклов скольжения (Рисунок 1).

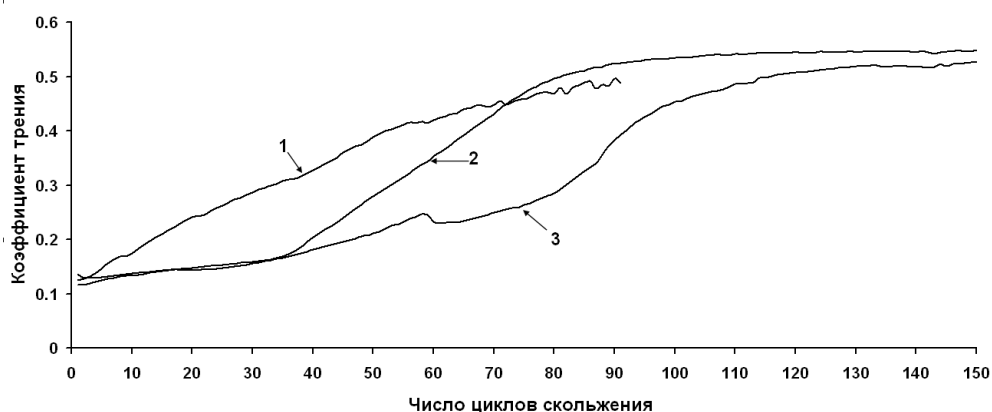


Рис. 1 Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения: 1 – немодифицированная сталь, 2 – сталь/ПУ, 3 – сталь/ПУ/ОТС

Увеличение износостойкости покрытия ПУ после его модификации ОТС обусловлено частичным обратимым переносом молекул кремнийорганических соединений между трущимися поверхностями [3, 5].

Углеводородные радикалы молекул ОТС увеличивают гидрофобность покрытия ПУ [5]. Значение краевого угла смачивания водой слоя ПУ после его модификации ОТС увеличивается с  $63,0^\circ$  до  $110,0^\circ$  (Рисунок 2).

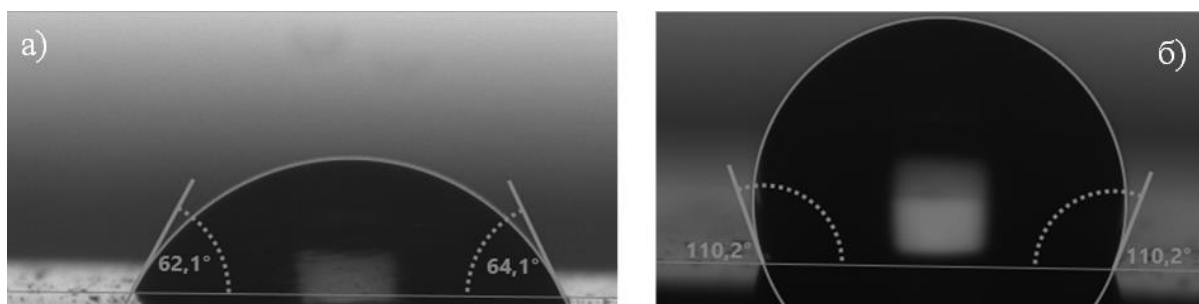


Рис. 2 Фото капель воды на поверхности слоя ПУ до (а) и после (б) его модификации ОТС

Таким образом, установлено, что модификация слоя ПУ ОТС увеличивает его гидрофобность и износостойчивость.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований – договор №Х19ВА004 и Вьетнамской академии наук и технологий – договор № QТВУ02.01/19-20.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Nguyen Thuy Duong et.al// Progress in organic coatings, 2016, Vol. 101. P. 331–341.
2. Somarathna Н.М.С.С. et.al // Construction and Building Materials, 2018, Vol. 190. P. 995–1014.
3. Yousefi E. et.al// Applied Surface Science, 2018, Vol. 454. P. 201–209.
4. Комков О.Ю. // Трение и износ, 2003, Т. 24, №6. С. 642–648.
5. Lisovskaya G.B. et.al// Proceedings of SPIE, 2009, Vol. 7377. P. 737716-1–737716-5.

**СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe(III) SALTRIEN- ТИПА**  
**SYNTHESIS AND IR SPECTRAL INVESTIGATIONS OF Fe (III) SALTRIEN-TYPE CATION COMPLEXES**

Спицына Н.Г.<sup>1</sup>, Лобач А.С.<sup>1</sup>, Благов М.А.<sup>1,2</sup>, Чайкин Д.С.<sup>1,2</sup>

Spitsyna N.G.<sup>1</sup>, Lobach A.S.<sup>1</sup>, Blagov M.A.<sup>1,2</sup>, Chaikin D.S.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Россия, Институт проблем химической физики РАН, e-mail: spitsina@icp.ac.ru

<sup>2</sup> Россия, МГУ имени М.В. Ломоносова, ФФФХИ, e-mail: mblagov@gmail.ru

Координационные соединения Fe(III) с основанием Шиффа saltrien-типа в качестве лигандов (saltrien – продукт конденсации двух молекул X-салицилальдегида с триэтилентетрамином) надежно зарекомендовали себя в качестве спин-переменных систем (СКО).<sup>[1]</sup> Данным комплексам свойственно многообразие типов спиновых переходов, что достигается путем варьирования внешнесферного аниона и модификацией заместителей в лиганде. Эти вариации позволяют воздействовать на величину энергии расщепления поля лиганда и мотив кристаллической упаковки, что в свою очередь позволяет регулировать параметр температуры полуперехода ( $T_{1/2}$ ) и сам тип СКО перехода. При спиновом переходе Fe(III) в соединениях saltrien-типа координационный полиэдр претерпевает значительные структурные изменения, но во всех случаях остается одним и тем же и представляет собой искаженный октаэдр  $N_4O_2$  типа. Ранее проведенные исследования показали перспективность применения ИК спектроскопии для оценки конформации лиганда/спинового состояния Fe(III) в комплексах saltrien-типа.<sup>[2-4]</sup>

С целью развития данных работ, мы синтезировали катионные СКО комплексы  $[Fe(X-Sal_2trien)](A) \cdot nY$  (где X = H-,  $3MeO-$ ,  $5Br-$ ,  $5Cl-$ ; Y =  $H_2O$ ,  $CH_3CN$ ), в качестве анионов (A) использовали  $NO_3^-$ , I- и  $[Au(dddt)_2]^-$ ,  $[Au(dmit)_2]^-$ ,  $[Fe(tdas)_2]^-$ . Провели с помощью метода колебательной инфракрасной спектроскопии систематический контроль соотношения в ряду: конформация лиганда - спиновое состояние Fe(III) - ИК спектр. Кроме того, это также позволило дать объяснение комплексных эффектов влияния природы заместителя в лиганде, аниона, и растворителя на кристаллическую структуру синтезированных комплексов. Квантово-химические расчеты, проведенные в рамках теории функционала плотности, подтверждают экспериментально полученные результаты.

*Работа выполнена в рамках Гос. задания, регистрационный номер No. АААА-А19-119092390079-8 с использованием приборной базы Центра Коллективного Пользования ИПХФ РАН.*

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Olguín J. Spin crossover active iron (II) complexes of selected pyrazole-pyridine/pyrazine ligands.//Coord. Chem. Rev., **2020**, 407, 213148.
2. Tweedle M.F., Wilson L.J. Variable Spin Iron(III) Chelates with Hexadentate Ligands Derived from Triethylenetetraamine and Various Salicylaldehydes.//J. Am. Chem. Soc., **1976**, 98 (16), 4824-4834.
3. Spitsyna N.G., Shvachko Y.N., Starichenko D.V., Lahderanta E., Komlev A.A., Zorina L.V., Simonov S.V., Blagov M.A., Yagubskii E.B. Evolution of Spin-Crossover Transition in Hybrid Crystals Involving Cationic Iron Complexes  $[Fe(III)(3-OMe-Sal_2trien)]^+$  and Anionic Gold Bis(dithiolene) Complexes  $Au(dmit)_2$  and  $Au(dddt)_2$ .//Crystals, **2018**, 8, 10, 382.
4. Blagov M.A., Krapivin V.B., Simonov S.V., Spitsyna N.G. Insights into the influence of ethylene groups orientation on iron(III) spin state in the spin crossover complex  $[Fe(III)(Sal_2-trien)]^+$ .//Dalton Trans., **2018**, 47, 16040-16043.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ОДНОРЕАКТОРНЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,5-ОКСАДИАЗОЛОВ  
DEVELOPMENT OF NEW ONE-POT METHODS FOR THE SYNTHESIS OF 1,2,5-OXADIAZOLE DERIVATIVES

Тесленко Ф.Е., Ферштат Л.Л., Махова Н.Н.

Teslenko F.E., Fershtat L.L., Makhova N.N.

Россия, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, fete01@mail.ru

Производные 1,2,5-оксадиазол-2-оксидов (фуроксанов) являются перспективными фармакологически активными веществами из-за способности выделять оксид азота (NO), обуславливающего их антипаразитарную, цитотоксическую и сосудорасширяющую активность [1]. С другой стороны, 1,2,5-оксадиазолы (фуразаны), не содержащие N-оксидного фрагмента, являются потенциальными противораковыми и антипролиферативными агентами. Однако существующие методы синтеза фуразанов и фуроксанов, содержащих дополнительные фармакофорные группы, основаны, как правило, на применении агрессивных реагентов и не отличаются высокими выходами [2]. Поэтому целью данной работы является разработка новых путей конструирования фармакологически ориентированных систем, включающих 1,2,5-оксадиазольный цикл.

На первом этапе работы был разработан однореакторный метод получения (1,2,4-оксадиазолил)-1,2,5-оксадиазолов. Предложенный подход основан на взаимодействии фуроксаниламидоксимов **1** с альдегидами в присутствии кислоты Льюиса в качестве катализатора и молекулярного иода в качестве окислителя промежуточно образующихся 1,2,4-оксадиазолинов **2** до целевых 1,2,4-оксадиазолов **3**. Введение в реакцию амидоксима **1b** приводит к фуразанам **4** в результате сопутствующей внутримолекулярной перегруппировки.

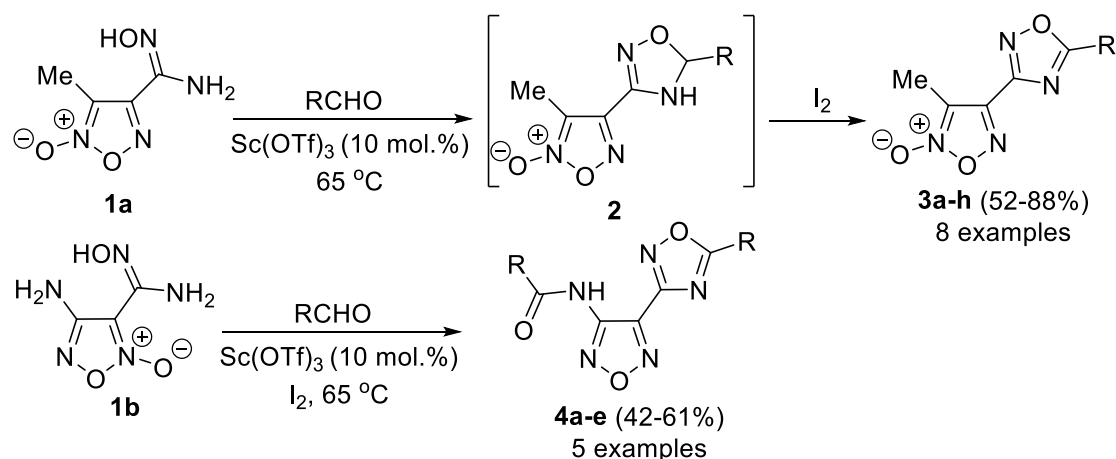


Рис. 1 Схема получения 1,2,4-оксадиазолил-1,2,5-оксадиазолов

На втором этапе работы был изучен синтетический потенциал 3-аминофуроксанов **5** как исходных веществ для получения карбамоилфуразанов **6**, обладающих высокой антипролиферативной активностью [2]. Общая схема двухстадийного процесса представлена на рисунке 2.

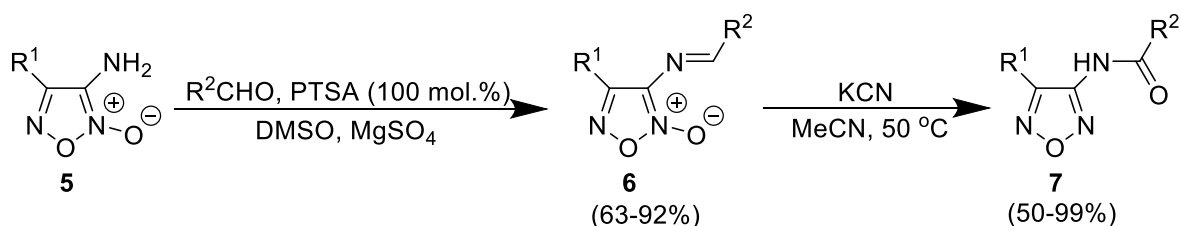
R<sup>1</sup> = Ph, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R<sup>2</sup> = Ph, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, PhCHCH, 5-nitrofur-2-yl

Рис. 2 Общая схема синтеза амида 7 из амина 5

Вторая стадия является внутримолекулярной перегруппировкой, протекающей при добавлении к субстрату нуклеофильного агента. Исходя из предполагаемого механизма реакции (рисунок 3) катализатор должен обладать с одной стороны достаточной нуклеофильностью для атаки на иминиевый атом углерода, а с другой стороны он должен быть хорошей уходящей группой.

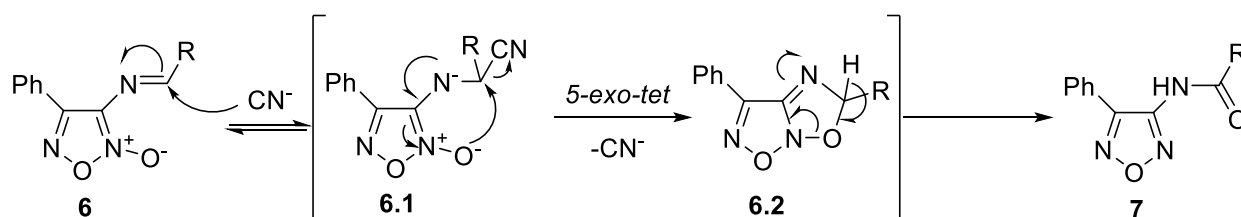


Рис. 3 Предполагаемый механизм реакции

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Fershtat L.L., Makhova N.N., Molecular hybridization tool in development of furoxan-based NO-donor prodrugs//ChemMedChem, 2017, том 12, С. 622.
2. Porta F., Gelain A., Barlocco D., Ferri N., Marciánò S., Capello V., Basile L., Guccione S., Meneghetti F., Villa S., A field-based disparity analysis of new 1,2,5-oxadiazole derivatives endowed with antiproliferative activity//Chem. Biol. Drug Des. 2017, том 90, С. 820.

#### СИНТЕЗ 5-ЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ФОРМАЛЬНОГО [4+1]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ.

#### SYNTHESIS OF FIVE-MEMBERED HETEROCYCLE SYSTEMS BY FORMAL [4+1]-CYCLOADDITION REACTION

Ушаков П.Ю.<sup>1</sup>, Сухоруков А.Ю.<sup>2,3</sup>

Ushakov P.Yu., Sukhorukov A.Yu

<sup>1</sup> Россия, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, paul08orgchem@gmail.com

<sup>2</sup> Россия, Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского РАН

<sup>3</sup> Россия, РЭУ им. Г. В. Плеханова

5-членные гетероциклические системы **1**, а именно изоксазолы, пиразолы и их насыщенные аналоги, зарекомендовали себя как удобные синтетические интермедиаты в процессах, направленных на получение природных соединений и фармакологических субстанций. Наличие в их структуре лабильных связей позволяет реализовывать различные восстановительные протоколы, приводящие к ценным полупродуктам. В связи с этим, развитие новых эффективных методов синтеза подобных структур является актуальной задачей для современной органической химии. Нами предложен способ, идея которого заключается в использовании реакции формального [4+1]-циклоприсоединения нитрозо (NSA) и азаалкенов (AZA) как ключевого этапа сборки циклического скелета. Так как упомянутые выше алкены нестабильны, в данных превращениях удобно использовать их предшественники: эннитрозоацетали **2** и  $\alpha$ -бромгидразоны **3** соответственно. В качестве C-1 компоненты могут выступать различные илиды и их синтетические эквиваленты, а также цианид анион. Данный способ позволяет эффективно получать полизамещенные 5-аминоизоксазолы и 5-аминопиразолы, а также изоксазолины и пиразолины, содержащие заместители при C-3 и C-5 атомах цикла.

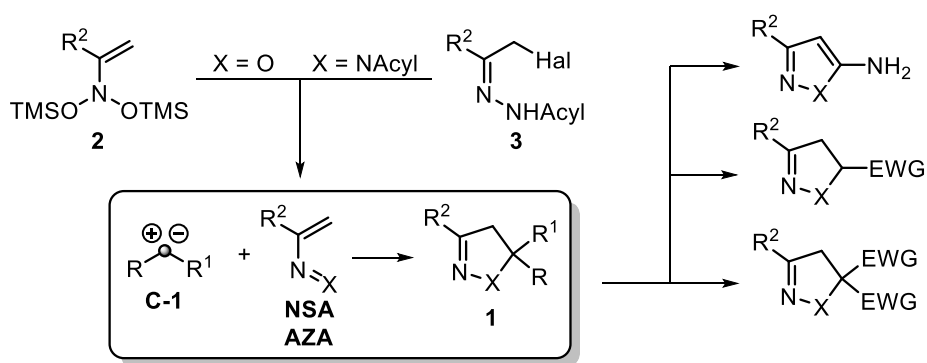


Рис. 1 Формальное [4+1]-циклоприсоединение нитрозо и азаалкенов

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МД-1312.2020.3).

## ФУРОКСАНЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОБЪЕКТЫ В РЕАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЙ ДВОЙНОГО НАЗНАЧЕНИЯ FUROXANS AS PROMISING OBJECTS FOR THE REALIZATION OF DUAL-USE TECHNOLOGIES

Ферштат Л.Л., Быстров Д.М., Жилин Е.С., Ларин А.А., Чаплыгин Д.А., Махова Н.Н.

Fershtat L.L., Bystrov D.M., Zhilin E.S., Larin A.A., Chaplygin D.A., Makhova N.N.

Россия, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, fershtat@bk.ru

В последние годы производные фуруксанов (1,2,5-оксадиазол-2-оксидов) привлекают особое внимание исследователей со всего мира благодаря их возможному применению в разработке т.н. технологий двойного назначения: в качестве фармакологически активных соединений и компонентов энергоемких составов [1-3]. Однако методы конструирования фуруксанового цикла из доступных ациклических предшественников зачастую многостадийны и требуют выделения лабильных и чувствительных к механическим воздействиям промежуточных продуктов. Также в настоящее время остаются крайне малочисленны методы регио- и хемоселективной функционализации фуруксанового цикла.

В настоящей работе представлен комплекс исследований по развитию методологии синтеза и функционализации фуруксанового цикла. Исходя из легкодоступных хлороксимов, нами был разработан однореакторный региоселективный подход к синтезу 3-нитрофуруксанов **1**, которые могут быть изомеризованы в термодинамически более стабильные 4-нитроизомеры **2**. Нами также было обнаружено, что 3-нитрофуруксаны **1** подвергаются восстановлению до аминифуруксанов **3**, в то время как 4-нитрофуруксаны **2** восстанавливаются в тех же условиях хемоселективно до 4-аминифуруксанов **4** (рис. 1) [4].

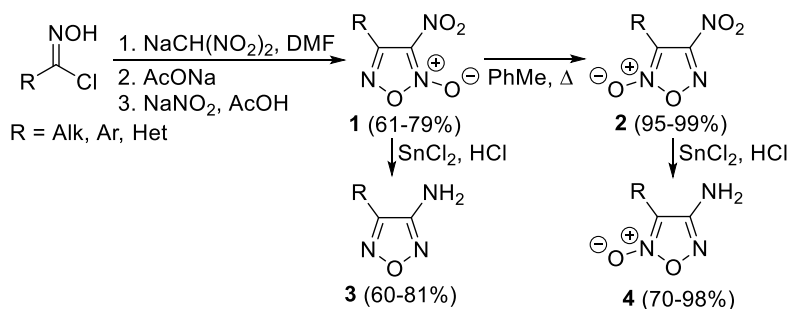


Рис. 1 Синтез 3-аминофуразанов и 4-аминофуруксанов

На основе реакции [3+2]-циклоприсоединения азид-аниона к легкодоступным цианфуроксанам **5** разработан метод синтеза аммониевых солей (1*H*-тетразолил)фуроксанов **6**. Некоторые соли **6**, содержащие эксплозифорные группы (N<sub>3</sub>, N=N), были последовательно подвергнуты двойному метатезису катионов с образованием высокоэнергетических соединений **7** со структурно диверсифицированной серией высокоазотных катионов (рис. 2). Для полученных структур были определены физико-химические и детонационные параметры [5].

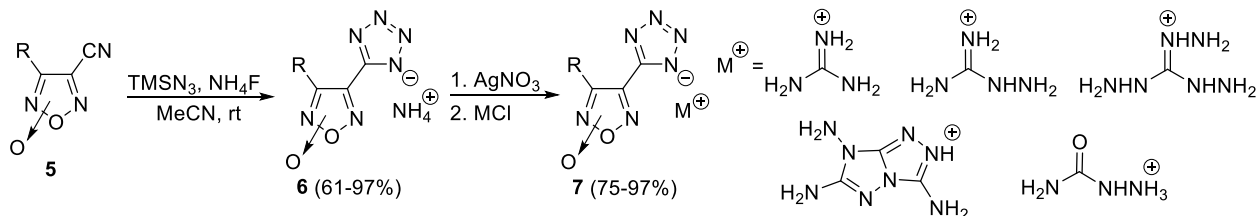


Рис. 2 Синтез энергоемких солей тетразолилфуроксанов

На основе каскадных трансформаций 4-аминофуроксанов **4** был разработан метод синтеза ранее недоступных (*N*-фуроксанил)гидразонов **8**. Этот метод включает в себя диазотирование исходных субстратов **4**, *in situ* восстановление образующихся диазониевых солей **9** до гидразинов **10** с их последующей конденсацией с соответствующими альдегидами (рис. 3).

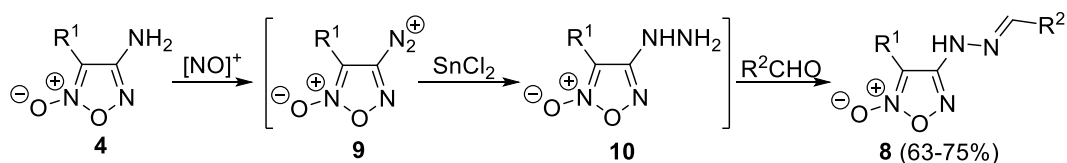


Рис. 3 Синтез (*N*-фуроксанил)гидразонов **8**

Аналогичная генерация диазониевых солей **9** с последующим их азосочетанием с анионом нитроформа и двойной перегруппировкой приводит к (фуроксанил)азасиднонам **11** с хорошими и высокими выходами (рис. 4) [6]. Соединения **11** содержат два структурно различных NO-донорных фрагмента и проявляют высокую NO-донорную активность.

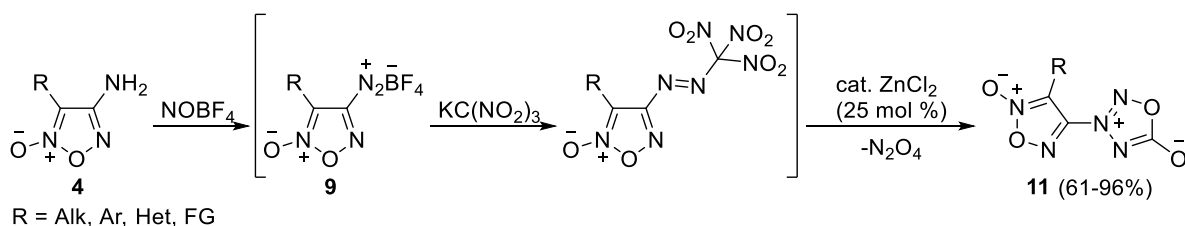


Рис. 4 Синтез (фуроксанил)азасиднонов **11**

Монозамещенные фуроксаны могут быть использованы в качестве предшественников других родственных азот-кислородных гетероциклических систем. В частности, посредством тандема реакций раскрытия цикла и [3+2]-циклоприсоединения монозамещенных фуроксанов **12** была синтезирована серия изоксазолов и изоксазолинов **13**, которые в щелочных условиях перегруппировываются в функционально замещенные фуразаны **14**. Важно отметить, что данные синтетические стадии могут быть также реализованы в одnoreакторном режиме (рис. 5).

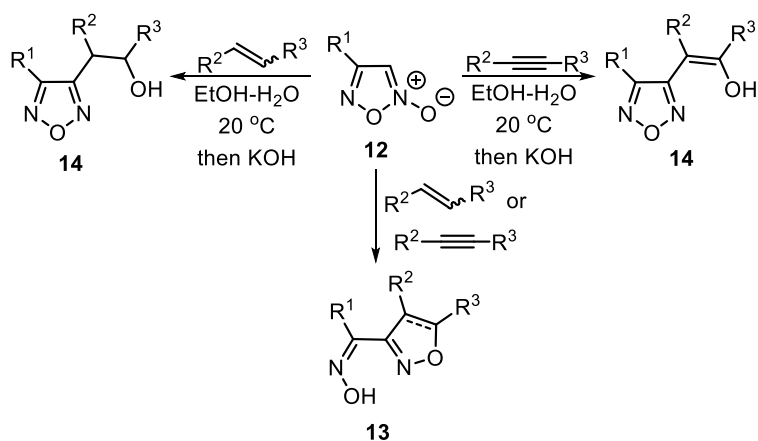


Рис. 5 Трансформации монозамещенных фуросанов 12

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (гранты 18-33-20030, 19-03-00069).

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Fershtat L.L., Makhova N.N., Molecular Hybridization Tools in the Development of Furoxan-Based NO-Donor Prodrugs // ChemMedChem, 2017, том 12. № 9. С. 622-638.
2. Fershtat L.L., Makhova N.N., Advances in the synthesis of non-annelated polynuclear heterocyclic systems comprising the 1,2,5-oxadiazole ring // Russ. Chem. Rev., 2016, том 85. № 10. С. 1097-1145.
3. Makhova N.N., Fershtat L.L., Recent advances in the synthesis and functionalization of 1,2,5-oxadiazole 2-oxides // Tetrahedron Lett., 2018, том 59. № 24. С. 2317-2326.
4. Fershtat L.L., Bystrov D.M., Zhilin E.S., Makhova N.N., *N*-Oxide-Controlled Chemoselective Reduction of Nitrofuroxans // Synthesis, 2019, том 51. № 3. С. 747-756.
5. Larin A.A., Muravyev N.V., Pivkina A.N., Suponitsky K.Yu., Ananyev I.V., Khakimov D.V., Fershtat L.L., Makhova N.N., Assembly of Tetrazolylfuroxan Organic Salts: Multipurpose Green Energetic Materials with High Enthalpies of Formation and Excellent Detonation Performance // Chem. Eur. J., 2019, том 25. № 16. С. 4225-4233.
6. Zhilin E.S., Bystrov D.M., Ananyev I.V., Fershtat L.L., Makhova N.N., Straightforward Access to the Nitric Oxide Donor Azasydnone Scaffold by Cascade Reactions of Amines // Chem. Eur. J., 2019, том 25. № 63. С. 14284-14289.

#### ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ВОДНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ ОЛИГОИЗОЦИАНУРАТОВ ИЗОФОРОНДИИЗОЦИАНАТА

#### SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF WATERBORNE POLYURETHANES BASED ON ISOPHORONE DIISOCYANATE OLIGOISOCYANURATES

Черняев Д.А., Карпов С.В., Джалмуханова А.С., Лодыгина В.П., Бадамшина Э.Р.  
Chernyayev D.A., Karpov S.V., Dzhalmukhanova A.S., Lodygina V.P., Badamshina E.R.

Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка, пр-т Академика Семенова, 1, e-mail: chernyayevda@icp.ac.ru

Олигоизоцианураты (ОИЦ), являющиеся продуктами реакции циклотримеризации различных диизоцианатов (рис. 1), потенциально могут быть использованы в качестве изоцианатсодержащего компонента



при синтезе водных дисперсий полиуретана (ВДПУ). Известно [1, 2], что полиуретаны, полученные с использованием олигоизоциануратов, обладают повышенной термо-, огнестойкостью, а также устойчивостью к УФ-излучению. Наиболее предпочтительным для синтеза ВДПУ является использование олигоизоциануратов на основе ИФДИ (ОИФДИ), поскольку данный олигоизоцианурат обладает повышенной устойчивостью к гидролизу, а также, как было отмечено в работе [3], ОИФДИ являются полностью растворимыми даже при конверсии изоцианатных групп ~ 70 %.

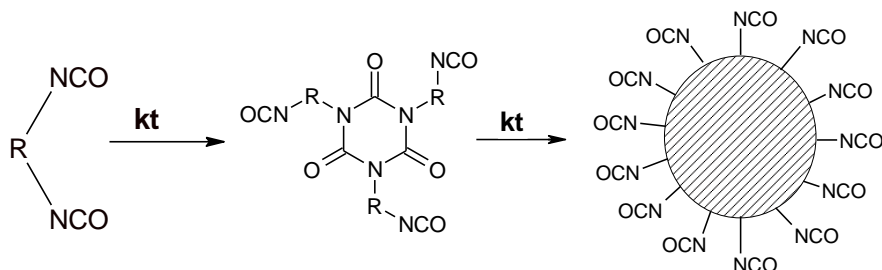


Рис. 1 – Принципиальная схема синтеза олигоизоциануратов

Из-за высокой функциональности ОИФДИ при синтезе полиуретанов в присутствии олигодиолов могут образовываться трехмерные структуры, что приведет к получению сшитого нерастворимого продукта.

В рамках настоящей работы было проведено исследование возможности использования олигоизоциануратов ИФДИ в качестве компонентов водоразбавляемых полиуретанов. Ранее, в работе [4], нами была установлена зависимость критической конверсии гелеобразования в реакции ОИФДИ с диолами от конверсии NCO-групп в соответствующем олигоизоцианурате, а именно: чем выше конверсия NCO-групп в ОИФДИ, тем меньшее количество бифункционального соединения необходимо для того, чтобы система перешла в нерастворимое состояние. Таким образом, при использовании ОИФДИ в качестве изоцианатосодержащих компонентов для синтеза ВДПУ необходимо проводить частичное блокирование NCO-групп ОИФДИ. В качестве блокирующих агентов были испытаны метиловый спирт, аминокислотная кислота и морфолин. Установлено, что морфолин является наиболее предпочтительным блокирующим агентом, т.к. дисперсия, синтезированная с его участием, наиболее устойчива к расслаиванию. Таким образом, опираясь на полученные данные, были синтезированы и охарактеризованы различными методами анализа полиуретановые дисперсии на основе чистого ИФДИ и дисперсии, содержащие в своем составе ОИФДИ с частично заблокированными морфолином NCO-группами.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Шмитц Й., Мундшток Х., Борисов А., Сырейщиков А., Буланов М., Филипс Л., Худзински Л., Алифатические полиизоцианаты для современных полиуретановых *лакокрасочных материалов* // *Лакокрасочные материалы и их применение*, 2006, № 8. С. 3-6.
2. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Чижова Н.В., Коршак В.В., Совместная циклотримеризация 2,4-толуилеңдиизоцианата и фенилизоцианата // *Высокомолекулярные соединения – Серия А*, 1982, №24. С. 2352-2356.
3. Джалмуханова А.С., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Бадамшина Э.Р., Особенности кинетики совместной полициклотримеризации изофорондиизоцианата и 1,6-гексаметилендиизоцианата // *Сборник трудов XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров*, 2017. С. 66.
4. Chernyayev D.A., Karpov S.V., Jalmuhanova A.S., Badamshina E.R., Synthesis of Waterborne Polyurethanes Using the Isophorone Diisocyanate Oligoisocyanurates // *Key Engineering Materials*, 2019, Vol. 816. P. 323-327.

**ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПЕРОКСИДЫ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРОТИВОРАКОВЫХ, ПРОТИВОПАЗИТАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ**

**CYCLIC PEROXIDES AS A PLATFORM FOR THE DEVELOPMENT OF ANTICANCER, ANTIPARASITIC AND PLANT PROTECTION COMPOUNDS**

Ярёменко И.А.<sup>1,2</sup>, Радулов П.С.<sup>1,2</sup>, Белякова Ю.Ю.<sup>1</sup>, Фоменков Д.И.<sup>1</sup>, Терентьев А.О.<sup>1,2</sup>

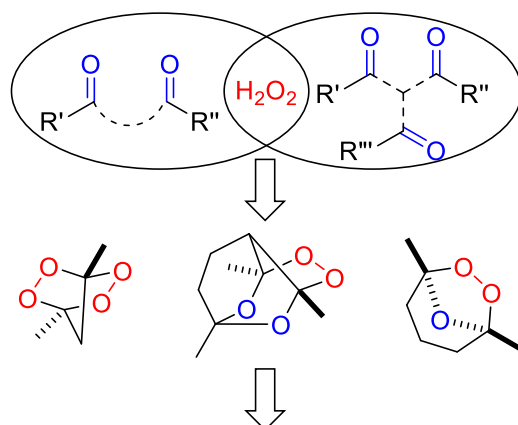
Yaremenko I.A., Radulov P.S., Belyakova Yu.Yu., Fomenkov D.I., Terent'ev A.O.

<sup>1</sup> Россия, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, yaremenko@ioc.ac.ru

<sup>2</sup> Россия, Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии

Циклические органические пероксиды являются важным и привлекательным классом соединений для разработки биологически активных веществ. Установлено, что органические пероксиды обладают противомаларийной [1-4], противораковой [5-9], антигельминтной [10-15], противотуберкулезной активностью [16-18]. Наиболее перспективными классами пероксидов являются 1,2-диоксоланы, 1,2,3-триоксоланы и 1,2,4,5-тетраоксаны. Несмотря на большие достижения в области синтеза органических пероксидов, их селективный синтез из ди-, а тем более из трикарбонильных соединений представляется очень трудной задачей.

В цикле работ нашей группы разработаны подходы к синтезу циклических пероксидов из ди- и трикарбонильных соединений [19-25], а именно β-дикетонов, β,δ'-трикетонов и пероксида водорода. За более чем вековую историю химии пероксидов был разработан метод синтеза 1,2,4-триоксоланов (озонидов) без использования озона.



**Противораковые, противопаразитарные соединения и средства защиты растений**

Рис. 1 Синтезированные классы пероксидов

Продолжая проводить систематические исследования соединений, содержащих фрагмент -O-O-, мы открыли новый класс фунгицидов для защиты растений – циклические пероксиды [25]. Эта находка была практически непредсказуемой, потому что ни один из применяемых в агрохимии фунгицидов не содержит пероксидный фрагмент. Кроме того циклические пероксиды ингибируют рост энтомопатогенного гриба *Ascosphaera apis*, который наносит огромный урон пчелосемьям [26]. Установлено, что циклические пероксиды проявляют высокую цитотоксичность и селективность по отношению к раковым клеткам перечи HepG2 [27, 28], а также высокую антипаразитарную активность [29, 30].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-73-20190).

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Jefford C.W. Synthetic Peroxides as Potent Antimalarials. News and Views // *Curr. Top. Med. Chem.*, 2012, том 12. С. 373-399.
2. Hao H.D., Wittlin S., Wu Y. Potent antimalarial 1,2,4-trioxanes through perhydrolysis of epoxides // *Chem. - Eur. J.*, 2013, том 19. С. 7605-7619.
3. Wang X., Dong Y., Wittlin S., Charman S.A., Chiu F.C.K., Chollet J., Katneni K., Manila J., Morizzi J., Ryan E., Scheurer C., Steuten J., Santo Tomas J., Snyder C., Vennerstrom J.L. Comparative antimalarial activities and ADME profiles of ozonides (1,2,4-trioxolanes) OZ277, OZ439, and their 1,2-dioxolane, 1,2,4-trioxane, and 1,2,4,5-tetraoxane isosteres // *J. Med. Chem.*, 2013, том 56. С. 2547-2555.
4. Fisher L.C., Blackie M.A. Tetraoxanes as antimalarials: harnessing the endoperoxide // *Mini-Rev. Med. Chem.*, 2014, том 14. С. 123-135.
5. Rubush D.M., Morges M.A., Rose B.J., Thamm D.H., Rovis T. An Asymmetric Synthesis of 1,2,4-Trioxane Anticancer Agents via Desymmetrization of Peroxyquinols through a Brønsted Acid Catalysis Cascade // *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, том 134. С. 13554-13557.
6. Dwivedi A., Mazumder A., du Plessis L., du Preez J.L., Haynes R.K., du Plessis J. In vitro anti-cancer effects of artemisone nano-vesicular formulations on melanoma cells // *Nanomed-Nanotechnol.*, 2015, том 11. № 8. С. 2041-2050.
7. Abrams R.P., Carroll W.L., Woerpel K.A. Five-Membered Ring Peroxide Selectively Initiates Ferroptosis in Cancer Cells // *ACS Chem. Biol.*, 2016, том 11. С. 1305-1312.
8. Yaremenko I.A., Syroeshkin M.A., Levitsky D.O., Fleury F., Terent'ev A.O. Cyclic peroxides as promising anticancer agents: in vitro cytotoxicity study of synthetic ozonides and tetraoxanes on human prostate cancer cell lines // *Med. Chem. Res.*, 2017, том 26. № 1. С. 170-179.
9. Chaudhari M.B., Moorthy S., Patil S., Bisht G.S., Mohamed H., Basu S., Gnanaprakasam B. Iron-Catalyzed Batch/Continuous Flow C-H Functionalization Module for the Synthesis of Anticancer Peroxides // *J. Org. Chem.*, 2018, том 83. № 3. С. 1358-1368.
10. Keiser J., Veneziano V., Rinaldi L., Mezzino L., Duthaler U., Cringoli G. Anthelmintic activity of artesunate against *Fasciola hepatica* in naturally infected sheep // *Res. Vet. Sci.*, 2010, том 88. С. 107-110.
11. Boissier J., Portela J., Pradines V., Coslédan F., Robert A., Meunier B. Activity of trioxaquine PA1259 in mice infected by *Schistosoma mansoni* // *C. R. Chimie*, 2012, том 15. С. 75-78.
12. Ingram K., Yaremenko I.A., Krylov I.B., Hofer L., Terentev A.O., Keiser J. Identification of antischistosomal leads by evaluating bridged 1,2,4,5-tetraoxanes, alphaperoxides, and tricyclic monoperoxides // *J. Med. Chem.*, 2012, том 55. С. 8700-8711.
13. Keiser J., Ingram K., Vargas M., Chollet J., Wang X., Dong Y., Vennerstrom J.L. In vivo activity of aryl ozonides against *Schistosoma* species // *Antimicrob. Agents Chemother.*, 2012, том 56. С. 1090-1092.
14. Küster T., Kriegel N., Stadelmann B., Wang X., Dong Y., Vennerstrom J.L., Keiser J., Hemphill A. Amino ozonides exhibit in vitro activity against *Echinococcus multilocularis* metacestodes // *Int. J. Antimicrob. Agents*, 2014, том 43. С. 40-46.
15. Vil' V.A., Yaremenko I.A., Ilovaisky A.I., Terent'ev A.O. Peroxides with Anthelmintic, Antiprotozoal, Fungicidal and Antiviral Bioactivity: Properties, Synthesis and Reactions // *Molecules*, 2017, том 22. № 11. С. 1881.
16. Miller M.J., Walz A.J., Zhu H., Wu C., Moraski G., Möllmann U., Tristani E.M., Crumbliss A.L., Ferdig M.T., Checkley L., Edwards R.L., Boshoff H.I. Design, Synthesis, and Study of a Mycobactin-Artemisinin Conjugate That Has Selective and Potent Activity against Tuberculosis and Malaria // *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, том 133. № 7. С. 2076-2079.
17. Zhou F.W., Lei H.S., Fan L., Jiang L., Liu J., Peng X.M., Xu X.R., Chen L., Zhou C.H., Zou Y.Y., Liu C.P., He Z.Q., Yang D.C. Design, synthesis, and biological evaluation of dihydroartemisinin-fluoroquinolone conjugates as a novel type of potential antitubercular agents // *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2014, том 24. С. 1912-1917.

18. Chaudhary S., Sharma V., Jaiswal P.K., Gaikwad A.N., Sinha S.K., Puri S.K., Sharon A., Maulik P.R., Chaturvedi V. Stable Tricyclic Antitubercular Ozonides Derived from Artemisinin // *Org. Lett.*, 2015, том 17. С. 4948-4951.
19. Terent'ev A.O., Yaremenko I.A., Vil' V.A., Moiseev I.K., Kon'kov S.A., Dembitsky V.M., Levitsky D.O., Nikishin G.I. Phosphomolybdc and phosphotungstic acids as efficient catalysts for the synthesis of bridged 1,2,4,5-tetraoxanes from [small beta]-diketones and hydrogen peroxide // *Org. Biomol. Chem.*, 2013, том 11. С. 2613-2623.
20. Terent'ev A.O., Yaremenko I.A., Vil' V.A., Dembitsky V.M., Nikishin G.I. Boron Trifluoride as an Efficient Catalyst for the Selective Synthesis of Tricyclic Monoperoxides from beta,delta-Triketones and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // *Synthesis-Stuttgart*, 2013, том 45. № 2. С. 246-250.
21. Terent'ev A.O., Yaremenko I.A., Vil' V.A., Moiseev I.K., Kon'kov S.A., Dembitsky V.M., Levitsky D.O., Nikishin G.I. Phosphomolybdc and phosphotungstic acids as efficient catalysts for the synthesis of bridged 1,2,4,5-tetraoxanes from beta-diketones and hydrogen peroxide // *Org. Biomol. Chem.*, 2013, том 11. № 16. С. 2613-2623.
22. Terent'ev A.O., Yaremenko I.A., Glinushkin A.P., Nikishin G.I. Synthesis of peroxides from  $\beta,\delta$ -triketones under heterogeneous conditions // *Russ. J. Org. Chem.*, 2015, том 51. С. 1681-1687.
23. Gomes G.D., Yaremenko I.A., Radulov P.S., Novikov R.A., Chernyshev V.V., Korlyukov A.A., Nikishin G.I., Alabugin I.V., Terent'ev A.O. Stereoelectronic Control in the Ozone-Free Synthesis of Ozonides // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, том 56. № 18. С. 4955-4959.
24. Yaremenko I.A., Gomes G.d.P., Radulov P.S., Belyakova Y.Y., Vilikotskiy A.E., Vil' V.A., Korlyukov A.A., Nikishin G.I., Alabugin I.V., Terent'ev A.O. Ozone-Free Synthesis of Ozonides: Assembling Bicyclic Structures from 1,5-Diketones and Hydrogen Peroxide // *J. Org. Chem.*, 2018, том 83. № 8. С. 4402-4426.
25. Yaremenko I.A., Radulov P.S., Belyakova Y.Y., Demina A.A., Fomenkov D.I., Barsukov D.V., Subbotina I.R., Fleury F., Terent'ev A.O. Catalyst development for the synthesis of ozonides and tetraoxanes under heterogeneous conditions. Disclosure of an unprecedented class of fungicides for agricultural application // *Chem. Eur. J.*, 2020, том 26. С. 4734-4751.
26. Yaremenko I.A., Syromyatnikov M.Y., Radulov P.S., Belyakova Y.Y., Fomenkov D.I., Popov V.N., Terent'ev A.O. Cyclic Synthetic Peroxides Inhibit Growth of Entomopathogenic Fungus *Ascosphaera apis* without Toxic Effect on Bumblebees // *Molecules*, 2020, том 25. № 8. С. 1954.
27. Coghi P., Yaremenko I.A., Prommana P., Radulov P.S., Syroeshkin M.A., Wu Y.J., Gao J.Y., Gordillo F.M., Mok S., Wong V.K.W., Uthaipibull C., Terent'ev A.O. Novel Peroxides as Promising Anticancer Agents with Unexpected Depressed Antimalarial Activity // *Chemmedchem*, 2018, том 13. № 9. С. 902-908.
28. Yaremenko I.A., Coghi P., Prommana P., Qiu C., Radulov P.S., Qu Y., Belyakova Y.Y., Zanforlin E., Kokorekin V.A., Wu Y.Y.J., Fleury F., Uthaipibull C., Wong V.K.W., Terent'ev A.O. Synthetic Peroxides Promote Apoptosis of Cancer Cells by Inhibiting P-Glycoprotein ABCB5 // *ChemMedChem*, 2020, 10.1002/cmdc.202000042. С. doi:10.1002/cmdc.202000042.
29. Ingram K., Yaremenko I.A., Krylov I.B., Hofer L., Terent'ev A.O., Keiser J. Identification of Antischistosomal Leads by Evaluating Bridged 1,2,4,5-Tetraoxanes, Alphaperoxides, and Tricyclic Monoperoxides // *J. Med. Chem.*, 2012, том 55. № 20. С. 8700-8711.
30. Cowan N., Yaremenko I.A., Krylov I.B., Terent'ev A.O., Keiser J. Elucidation of the in vitro and in vivo activities of bridged 1,2,4-trioxolanes, bridged 1,2,4,5-tetraoxanes, tricyclic monoperoxides, silyl peroxides, and hydroxylamine derivatives against *Schistosoma mansoni* // *Bioorg. Med. Chem.*, 2015, том 23. № 16. С. 5175-5181.

**СЕКЦИЯ VII**  
**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В МЕТАЛЛУРГИИ**

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И РАСХОДА ВОССТАНОВИТЕЛЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА, НИОБИЯ И  
МАРГАНЦА ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ РУД ЧУКТУКОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ  
INFLUENCE OF TEMPERATURE AND CONSUMPTION OF REDUCING AGENT ON THE DISTRIBUTION OF  
PHOSPHORUS, NIOBIUM AND MANGANESE DURING THE REDUCING ROASTING OF ORES OF THE CHUKTUKON  
DEPOSIT**

Агафонов Д.Г.<sup>1</sup>, Садыхов Г.Б.<sup>1</sup>, Копьев Д.Ю.<sup>1</sup>, Олюнина Т.В.<sup>1</sup>

Agafonov D.G., Sadykhov G.B., Kopyev D.Y., Olyunina T.V.

<sup>1</sup>Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, *agafonov-1802@mail.ru*

На данный момент редкометалльная и редкоземельная продукция находит широкое применение в наиболее перспективных отраслях промышленности: в альтернативной энергетике, электронике и военно-промышленном комплексе. Поэтому развитие экономики России непосредственно связано с ростом производства и потребления этих металлов [1].

Несмотря на то, что по прогнозным ресурсам РЗМ Россия на мировой арене занимает второе место после Китая [2], в нашей стране до сих пор отсутствует собственная сырьевая база по производству РЗМ. Единственным предприятием, производящим РЗМ концентрат в виде смешанных карбонатов, является Соликамский магниевый завод. Многолетние попытки реализации проектов по производству редкоземельной продукции в нашей стране не увенчались успехом в виду низкого качества руд и расположения месторождений в труднодоступных регионах. Среди всех российских месторождений богатыми по содержанию ниобия и РЗМ выделяются только два месторождения - Томторское и Чуктуконское. Эти месторождения могут создать серьезную конкуренцию месторождениям мирового класса в Бразилии (Араша) и Китае (Баюнь-Обо) по ниобию и РЗМ, соответственно [3].

По стоимости руды, Томторское месторождение предпочтительнее, чем Чуктуконское. Однако, оно расположено в отдаленном и неразвитом районе Сибири, что говорит о сложности освоения и разработки данного месторождения. Чуктуконское месторождение находится в 110 км от города Козьмодемьянск, вблизи Богучанской ГЭС. Этот фактор решает вопросы энергоснабжения и транспортной доступности при создании сырьевой базы РЗМ в России на основе данного месторождения [4].

Высокожелезистые редкометалльно-редкоземельные руды Чуктуконского месторождения представляют собой коры выветривания карбонатитов. Основными минералами руды являются гётит, гематит, псиломелан, пирохлор, флоренсит и монацит. Данные руды имеют сложный состав и характеризуются высокой дисперсностью и сросченностью минеральных фаз, что делает обогащение руд практически невозможным [5]. Их непосредственная гидрометаллургическая переработка также неприемлема из-за высокого содержания железа и фосфора, что приводит к потере ниобия, РЗМ и марганца, а также образованию больших объемов железосодержащих отходов, требующих утилизации [6]. Поэтому в качестве первого этапа переработки чуктуконской руды нами была рассмотрена возможность перевода железа и фосфора в чугуны пирометаллургическим способом. Это существенно облегчило бы извлечение ниобия, РЗМ и марганца из шлаковой фазы при последующей гидрометаллургической переработке [7].

В связи с этим нами было исследовано влияние температуры и расхода восстановителя (кокса) на распределение фосфора, ниобия и марганца между металлической и шлаковой фазами при восстановительном обжиге чуктуконской руды. Установлено, что с повышением температуры процесса с 1300 до 1400 °С и расхода кокса с 11 до 15 % от массы руды наблюдается увеличение выхода металлического продукта с 42 до 46 %, в то время как выход шлака уменьшается с 26 до 22 %. Это связано преимущественно со степенью восстановления железа в чугун и переходом ряда других компонентов в металл. Наилучшие результаты по извлечению ниобия и марганца в шлаковую фазу были получены при 1400 °С и добавке восстановителя в количестве 15 % от массы руды. При данных параметрах извлечение ниобия в шлак составило около 95 %, марганца - 85 %. Степень восстановления фосфора в металл составила более 85 %. При этом РЗМ практически полностью переходят в шлак.

В качестве металлического продукта получался фосфористый чугун, который может быть востребован в производстве тормозных колодок ж/д транспорта [8].

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, д.т.н. Садыхову Г.Б., а также н.с. Копьеву Д.Ю. и с.н.с. Олюниной Т.В. в проведении исследований и обсуждении результатов.

*Работа выполнена по государственному заданию №075-00746-19-00.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Указ Президента РФ от 7 июля 2011 г. № 899 «Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники и перечня критических технологий Российской Федерации».
2. Андреев М.Н. Анализ современного состояния добычи и обогащения редкоземельных металлов в России//Геотехнология разработки месторождений твердых полезных ископаемых. Санкт-Петербург. 2014. С. 9-11.
3. Сердюк С.С., Ломаев В.Г., Кузьмин В.И. и др. Красноярский кластер – стратегический приоритет развития редкометальной промышленности России//Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. Красноярск. 2015. № 7 (8). С. 816-834.
4. Кузьмин В.И., Пашков Г.Л., Кузьмина В.Н. и др. Технологические аспекты переработки редкометальных руд Чуктуконского месторождения//Химия в интересах устойчивого развития. Новосибирск. 2010. № 18. С. 331-338.
5. Кузьмин В.И., Кузьмин Д.В., Жижаев А.М. Изучение вещественного состава и технологических свойств редкометальных руд Чуктуконского месторождения//Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. Красноярск. 2013. №3. С. 303-312.
6. Nebeal Faris, Rahul Ram, James Tardio et al. Application of ferrous pyrometallurgy to the beneficiation of rare earth bearing iron ores – A review//Minerals Engineering. 2017. № 110. P. 20-30.
7. Садыхов Г.Б., Копьев Д.Ю., Агафонов Д.Г. и др. Исследования по восстановительному обжигу ниобий-редкоземельных руд Чуктуконского месторождения с получением фосфористого чугуна и ниобий-редкоземельного шлака//Металлы. Москва. 2020. №3. С. 3-13.
8. Маршев В.И. Высокофосфористый чугун для тормозных колодок скоростных локомотивов: Автореферат. Дис. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Москва. 2006. С. 19-21.

#### ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В ЖЕЛЕЗЕ, КОБАЛЬТЕ И ЖЕЛЕЗОКОБАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВАХ

#### INFLUENCE OF SILICON ON OXYGEN SOLUBILITY IN IRON, COBALT AND IRON-COBALT MELTS

Александров А.А., Дашевский В.Я.

Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya.

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, e-mail: a.a.aleksandrov@gmail.com*

Железобальтовые сплавы широко используют в современной технике, в частности в магнитомягких материалах. Одним из наиболее часто применяемых раскислителей для сплавов системы Fe-Co является кремний. Для практики производства железобальтовых сплавов представляет значительный интерес изучение влияния кремния на растворимость кислорода в этих сплавах.

Для оценки влияния кремния на растворимость кислорода в расплавах системы Fe-Co необходимо рассмотреть данные о термодинамике растворов кислорода в жидких железе [1, 2] и кобальте [3, 4]. В работе [5]

рассмотрена универсальная методика пересчета значений параметров взаимодействия элементов с одной основы сплава на другую на базе теории квазирегулярных растворов. В качестве наиболее достоверных справочники [1, 2] рекомендуют следующие значения параметров взаимодействия кремния и кислорода в расплавах железа:  $e_{\text{Si(Fe)}}^{\text{Si}} = 0,103$ ;  $e_{\text{O(Fe)}}^{\text{Si}} = -0,066$ ;  $e_{\text{Si(Fe)}}^{\text{O}} = -0,119$ . Данные по аналогичным параметрам взаимодействия в расплавах кобальта разноречивы:  $e_{\text{Si(Co)}}^{\text{Si}}$  (0,197 [6]; 0,05 [3]; 0,139 [7]),  $e_{\text{O(Co)}}^{\text{Si}}$  (-0,206 [6]; 0,069 [7]),  $e_{\text{Si(Co)}}^{\text{O}}$  (-0,365 [6]; 0,118 [7]). Автором работы [5] предложена методика оценки значений параметров взаимодействия в кобальте методом пересчета параметров в железе [7]. Приведены формулы пересчета для определения параметров взаимодействия кремния и кислорода в кобальте [5, 7]:

$$e_{\text{O(Co)}}^{\text{Si}} = 0,9911 \frac{M_{\text{Co}}}{M_{\text{Fe}}} \left( e_{\text{O(Fe)}}^{\text{Si}} + e_{\text{Co(Fe)}}^{\text{Co}} - e_{\text{O(Fe)}}^{\text{Co}} - e_{\text{Si(Fe)}}^{\text{Co}} \right) + \frac{1}{230} \left( 0,9911 \frac{M_{\text{Co}}}{M_{\text{Fe}}} - 1 \right) \left( \frac{M_{\text{Co}}}{M_{\text{Si}}} - 1 \right),$$

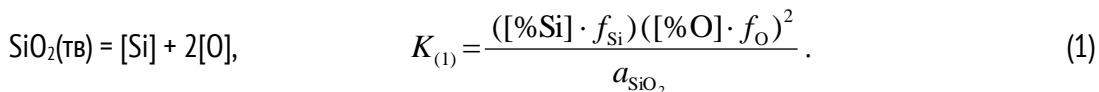
$$e_{\text{Si(Co)}}^{\text{O}} = 0,9911 \frac{M_{\text{Co}}}{M_{\text{Fe}}} \left( e_{\text{Si(Fe)}}^{\text{O}} + e_{\text{Co(Fe)}}^{\text{Co}} - e_{\text{Si(Fe)}}^{\text{Co}} - e_{\text{O(Fe)}}^{\text{Co}} \right) + \frac{1}{230} \left( 0,9911 \frac{M_{\text{Co}}}{M_{\text{Fe}}} - 1 \right) \left( \frac{M_{\text{Co}}}{M_{\text{O}}} - 1 \right),$$

$$e_{\text{Si(Co)}}^{\text{Si}} = 0,9911 \frac{M_{\text{Co}}}{M_{\text{Fe}}} \left( e_{\text{Si(Fe)}}^{\text{Si}} + e_{\text{Co(Fe)}}^{\text{Co}} - 2e_{\text{Si(Fe)}}^{\text{Co}} \right) + \frac{1}{230} \left( 0,9911 \frac{M_{\text{Co}}}{M_{\text{Fe}}} - 1 \right) \left( \frac{M_{\text{Co}}}{M_{\text{Si}}} - 1 \right),$$

где  $M_i$  – молекулярная масса компонента  $i$ .

Учитывая значения  $e_{\text{Co(Fe)}}^{\text{Co}} = 0,00509$  [2],  $e_{\text{O(Fe)}}^{\text{Co}} = 0,008$  [2],  $e_{\text{Si(Fe)}}^{\text{Co}} = -0,0035$  [8], расчет по приведенным выше формулам дает:  $e_{\text{O(Co)}}^{\text{Si}} = -0,068$ ;  $e_{\text{Si(Co)}}^{\text{O}} = -0,123$ ;  $e_{\text{Si(Co)}}^{\text{Si}} = 0,121$ .

Процесс взаимодействия кремния с кислородом в расплавах системы Fe-Co может быть описан реакцией



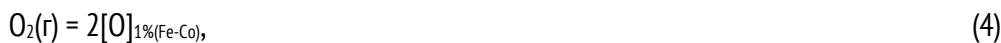
Реакцию (1) можно представить как сумму реакций



$$\Delta G_{(2)}^\circ = 949\,704 - 198,87 T, \text{ Дж/моль [6];}$$



$$\Delta G_{(3)}^\circ = RT \ln \left( \frac{\gamma_{\text{Si(Fe-Co)}}^\circ M_{\text{Fe-Co}}}{M_{\text{Si}} \cdot 100} \right),$$



$$\Delta G_{(4)}^\circ = 2RT \ln \left( \frac{\gamma_{\text{O(Fe-Co)}}^\circ M_{\text{Fe-Co}}}{M_{\text{O}} \cdot 100} \right),$$

где  $\gamma_{i(\text{Fe-Co})}^\circ$  – коэффициент активности компонента  $i$  в расплаве при бесконечном разбавлении. В качестве стандартного состояния для кремния и кислорода, растворенных в железокобальтовом расплаве, выбран обладающий свойствами идеального разбавленного раствора 1%-ный раствор.

Для расплавов системы Fe-Co значения коэффициента активности  $\gamma_{i(\text{Fe-Co})}^\circ$  рассчитывали по уравнению [9]



$$\ln \gamma_{i(\text{Fe-Co})}^{\circ} = X_{\text{Fe}} \ln \gamma_{i(\text{Fe})}^{\circ} + X_{\text{Co}} \ln \gamma_{i(\text{Co})}^{\circ} + X_{\text{Fe}} X_{\text{Co}} \left[ X_{\text{Co}} \left( \ln \gamma_{i(\text{Co})}^{\circ} - \ln \gamma_{i(\text{Fe})}^{\circ} + \varepsilon_{i(\text{Co})}^{\text{Fe}} \right) + X_{\text{Fe}} \left( \ln \gamma_{i(\text{Fe})}^{\circ} - \ln \gamma_{i(\text{Co})}^{\circ} + \varepsilon_{i(\text{Fe})}^{\text{Co}} \right) \right],$$

а молекулярную массу по формуле  $M_{\text{Fe-Co}} = M_{\text{Fe}} X_{\text{Fe}} + M_{\text{Co}} X_{\text{Co}}$ .

Рассчитанные значения константы равновесия реакции (1), значения коэффициентов активности  $\gamma_{\text{Si}}^{\circ}$  и  $\gamma_{\text{O}}^{\circ}$  для железа и кобальта и рассчитанные для железокобальтовых сплавов при 1873 К приведены в табл. 1. В расчетах величин  $\gamma_{\text{Si}}^{\circ}$  и  $\gamma_{\text{O}}^{\circ}$  использовали следующие значение параметров взаимодействия:  $\varepsilon_{\text{O}(\text{Fe})}^{\text{Co}} = 1,9$  [2];  $\varepsilon_{\text{O}(\text{Co})}^{\text{Fe}} = -4,1$  [3];  $\varepsilon_{\text{Si}(\text{Fe})}^{\text{Co}} = -0,9$  [8];  $\varepsilon_{\text{Si}(\text{Co})}^{\text{Fe}} = 0$ .

Таблица 1. Значения константы равновесия реакции (1), коэффициентов активности и параметров взаимодействия для расплавов системы Fe-Co при 1873 К

Параметр	Co, %					
	0	20	40	60	80	100
$M_{\text{Fe-Co}}$	55,847	56,438	57,042	57,659	58,289	58,933
$X_{\text{Fe}}$	1	0,808	0,613	0,413	0,209	0
$X_{\text{Co}}$	0	0,192	0,387	0,587	0,791	1
$\lg K_{(1)}$	-4,626	-4,859	-5,090	-5,381	-5,802	-6,435
$\gamma_{\text{Si}}^{\circ}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$ [1]	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$ [4]
$\gamma_{\text{O}}^{\circ}$	0,0103 [1]	0,0151	0,0233	0,0392	0,0738	0,161 [3]
$e_{\text{Si}}^{\text{Si}}$	0,103 [2]	0,106	0,110	0,113	0,117	0,121
$e_{\text{O}}^{\text{Si}}$	-0,066 [2]	-0,0664	-0,0668	-0,0672	-0,0676	-0,068
$e_{\text{Si}}^{\text{O}}$	-0,119 [2]	-0,1198	-0,1206	-0,1214	-0,1222	-0,123
$e_{\text{O}}^{\text{O}}$	-0,17 [2]	-0,139	-0,106	-0,073	-0,037	0 [3]

Зависимость константы равновесия реакции (1) от состава сплава приведена на рис. 1, где также представлены для сравнения аналогичные данные для реакций раскисления расплавов системы Fe-Co хромом, марганцем, ниобием, ванадием, бором, углеродом, титаном, цирконием, гафнием и алюминием при 1873 К [10-19]. Значения констант равновесия приведены для реакции взаимодействия элементов с одним атомом кислорода, растворенного в расплаве, что позволяет сделать сравнение приведенных зависимостей более наглядным. Рассчитанные значения константы равновесия реакции (1) хорошо согласуются с результатами работ [4, 20, 21].

Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием кремния, может быть рассчитана по уравнению

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Fe-Co}} = \frac{1}{2} \left\{ \lg K_{(1)} + \lg a_{\text{SiO}_2} - \lg [\% \text{Si}] - \left[ e_{\text{Si}(\text{Fe-Co})}^{\text{Si}} + 2e_{\text{O}(\text{Fe-Co})}^{\text{Si}} \right] [\% \text{Si}] - \left[ 2e_{\text{O}(\text{Fe-Co})}^{\text{O}} + e_{\text{Si}(\text{Fe-Co})}^{\text{O}} \right] [\% \text{O}] \right\}. \quad (5)$$

Секция VII: Перспективные процессы в металлургии

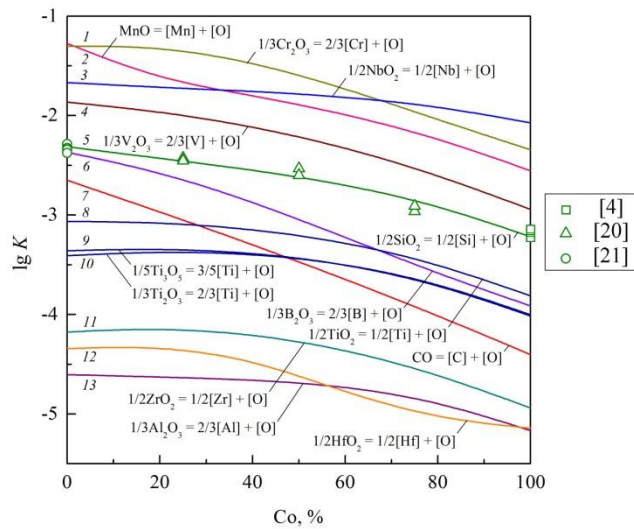


Рис. 1 Зависимость константы равновесия реакции раскисления хромом (1), марганцем (2), ниобием (3), ванадием (4), кремнием (5), бором (6), углеродом (7), титаном (8–10), цирконием (11), гафнием (12) и алюминием (13) расплавов системы Fe-Co от состава основы сплава при 1873 К

Оксид  $SiO_2$  при 1873 К твердый ( $T_{пл} = 1999$  К [22]), поэтому  $a_{SiO_2} = 1$ . Величину [%O] в правой части уравнения (5) можно выразить через отношение  $(K_{(1)}/[\%Si]f_{Si}f_{O^2})^{1/2}$ . При [%O]  $\rightarrow 0$   $f_{O^2} \rightarrow 1$ . В связи с малостью величины [%O] можно принять  $(K_{(1)}/[\%Si]f_{Si}f_{O^2})^{1/2} \approx (K_{(1)}/[\%Si]f_{Si})^{1/2}$ . Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [6]. Тогда уравнение (5) примет вид

$$\lg [\%O]_{Fe-Co} = \frac{1}{2} \left\{ \lg K_{(1)} - \lg [\%Si] - [e_{Si}^{Si(Fe-Co)} + 2e_{O(Fe-Co)}^{Si}] [\%Si] - [2e_{O(Fe-Co)}^O + e_{Si(Fe-Co)}^O] (K_{(1)}/[\%Si]f_{Si})^{1/2} \right\}. \quad (6)$$

Равновесные концентрации кислорода в расплавах системы Fe-Co при различных содержаниях кремния рассчитывали по уравнению (6). Поскольку расплавы системы Fe-Co близки к идеальным [23], использованные в расчетах величины параметров взаимодействия для расплавов различного состава (табл. 1) рассчитаны по уравнению  $\varepsilon_{i(Fe-Co)}^j = \varepsilon_{i(Fe)}^j X_{Fe} + \varepsilon_{i(Co)}^j X_{Co}$ .

Полученные зависимости концентрации кислорода от содержания кремния в расплавах приведены ниже:

$$\lg [\%O]_{Fe} = -2,313 - \frac{1}{2} \lg [\%Si] + 0,0145 [\%Si] + 1,116 \cdot 10^{-3} / [\%Si]^{1/2};$$

$$\lg [\%O]_{Fe-20\%Co} = -2,430 - \frac{1}{2} \lg [\%Si] + 0,0132 [\%Si] + 7,393 \cdot 10^{-4} / [\%Si]^{1/2};$$

$$\lg [\%O]_{Fe-40\%Co} = -2,545 - \frac{1}{2} \lg [\%Si] + 0,0119 [\%Si] + 4,754 \cdot 10^{-4} / [\%Si]^{1/2};$$

$$\lg [\%O]_{Fe-60\%Co} = -2,690 - \frac{1}{2} \lg [\%Si] + 0,0105 [\%Si] + 2,717 \cdot 10^{-4} / [\%Si]^{1/2};$$

$$\lg [\%O]_{Fe-80\%Co} = -2,901 - \frac{1}{2} \lg [\%Si] + 0,0090 [\%Si] + 1,232 \cdot 10^{-4} / [\%Si]^{1/2};$$

$$\lg [\%O]_{Co} = -3,218 - \frac{1}{2} \lg [\%Si] + 0,0075 [\%Si] + 3,728 \cdot 10^{-5} / [\%Si]^{1/2}.$$

Зависимости концентрации кислорода от содержания кремния в железе и кобальте при 1873 К приведены на рис. 2 в сравнении с литературными данными [1, 2, 4, 20, 21, 24-28]. Хорошее согласование полученных результатов с данными работ [4, 20] говорит об адекватности рассчитанных параметров взаимодействия в кобальте.

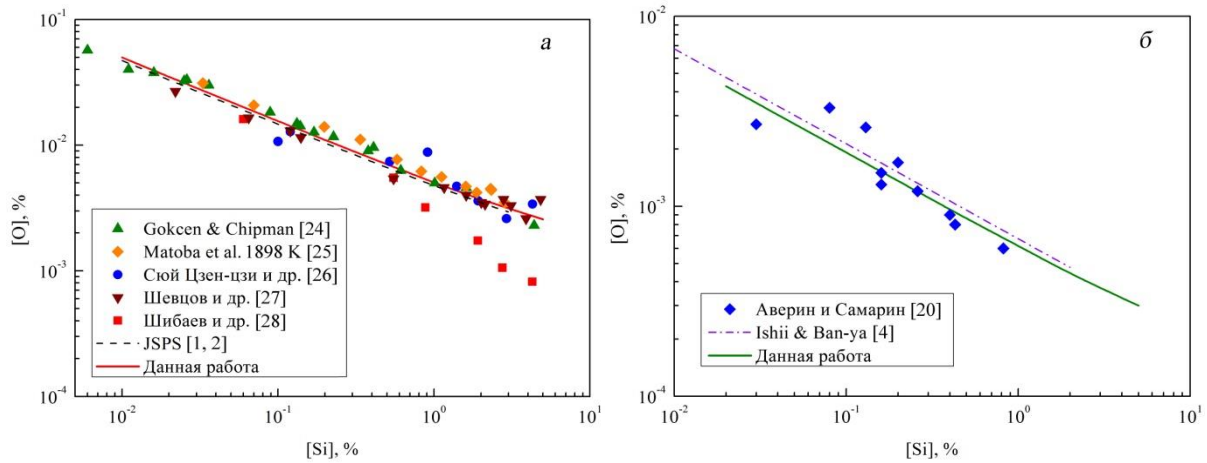


Рис. 2 Зависимости концентрации кислорода от содержания кремния в железе (а) и кобальте (б) при 1873 К

Зависимости равновесной концентрации кислорода от содержания в расплаве кремния и кобальта при 1873 К приведены на рис. 3. По мере увеличения содержания кобальта в расплаве раскислительная способность кремния возрастает. В чистом кобальте она на порядок выше, чем в чистом железе.

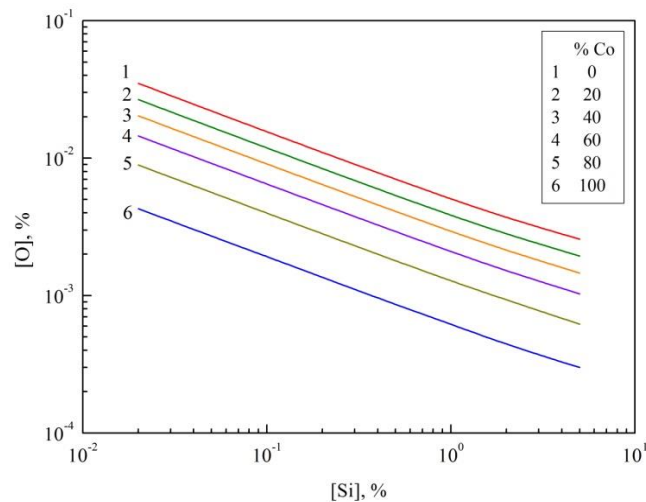


Рис. 3 Зависимость концентрации кислорода от содержания кремния в расплавах системы Fe-Co при 1873 К

В данной работе экспериментально исследована растворимость кислорода в расплаве Fe-40% Co, содержащем кремний. Эксперименты проводили в печи с индукционным нагревом, питаемой от высокочастотного генератора CEIA Power Cube 180/50 (50 кГц) мощностью 180 кВт·А. В качестве шихты использовали карбонильное железо (99,9%), электролитический кобальт (99,95%) и монокристаллический кремний (99,95%). Плавки вели в тиглях из SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Шихту загружали в плавильную камеру и расплавляли в атмосфере Ar-H<sub>2</sub>. Водород и аргон предварительно проходили систему очистки от примесей кислорода, водяного пара, сернистых соединений, органики, механических и других примесей. Расход аргона составлял 150 мл/мин, а водорода – 50 мл/мин. После расплавления металла подачу водорода прекращали и плавку вели в атмосфере аргона (расход – 150 мл/мин) при температуре 1873 К. Добавки кремния вводили в жидкий металл без нарушения герметичности печи, а затем расплав выдерживали при заданной температуре до равновесия в атмосфере Ar. Температуру замеряли термопарой Pt-6%Rh / Pt-30%Rh. Время выдержки расплава после ввода добавки кремния составляло ~25 мин. После достижения состояния равновесия из расплава отбирали пробу, которую анализировали на содержание компонентов. Анализ проб металла на содержание кислорода проводился на газоанализаторе фирмы LECO модели TC-600, а на содержания кремния и кобальта – на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индукционной плазмой фирмы Horiba Jobin Yvon модели ULTIMA 2.

Результаты эксперимента приведены на рис. 4 в сравнении с расчетными данными. Содержание кремния в расплаве изменялось от 0,14 до 2,23%. По мере возрастания содержания кремния концентрация кислорода в расплаве снижается. Штриховой линией на рис. 4 показана растворимость кислорода в расплаве Fe-40% Co, при 1873 К  $[O]_{\text{Fe-40\%Co}} = 0,155\%$ . Как видно из приведенных данных, результаты эксперимента хорошо согласуются с расчетными данными.

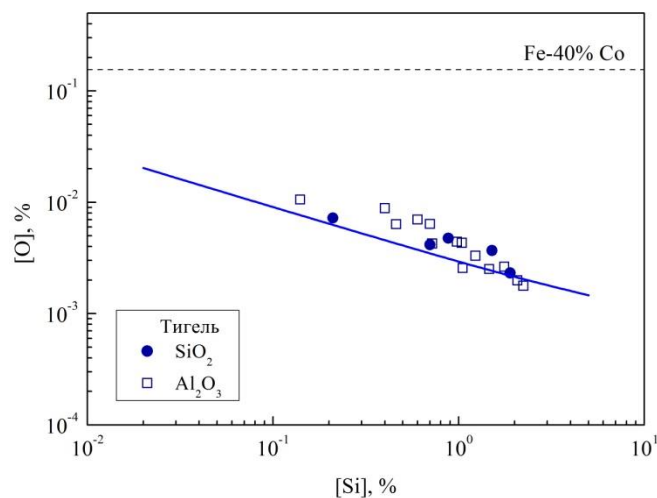


Рис. 4 Зависимость равновесной концентрации кислорода в расплаве Fe-40% Co от содержания кремния при 1873 К.  
Кривая – расчетные данные

**Выводы.** На базе теории квазирегулярных растворов определены значения параметров взаимодействия кремния и кислорода в расплавах кобальта. Показана адекватность полученных параметров взаимодействия на примере построения кривых растворимости кислорода в расплавах железа и кобальта в сравнении с имеющимися литературными данными. Определены значения константы равновесия реакции взаимодействия кремния и кислорода, коэффициентов активности и параметров взаимодействия для расплавов системы Fe-Co при 1873 К. Получены концентрационные зависимости растворимости кислорода в изученных сплавах от содержания кобальта и кремния. Раскислительная способность кремния возрастает по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. В чистом кобальте она на порядок выше, чем в чистом железе. Экспериментально исследован процесс раскисления расплавов Fe-40% Co кремнием, результаты эксперимента хорошо согласуются с расчетными данными.

*Работа выполнена по государственному заданию № 075-00947-20-00.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Steelmaking Data Sourcebook. N.Y.-Tokyo: Gordon & Breach Science Publ., 1988. 325 p.
2. Hino M., Ito K. Thermodynamic Data for Steelmaking. Tohoku University Press, Sendai. 2010. 264 p.
3. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys // Canadian Metallurgical quarterly. 1976. V. 15. No. 2. P. 123–127.
4. Ishii F., Ban-ya S. Deoxidation Equilibrium of Silicon in Liquid Nickel-Copper and Nickel-Cobalt Alloys // ISIJ International. 1993. V. 33. No. 2. P. 245–250.
5. Белянчиков Л.Н. Универсальная методика пересчета значений параметров взаимодействия элементов с одной основы сплава на другую на базе теории квазирегулярных растворов // Электromеталлургия. 2009. № 2. С. 23–29 и 29–38.
6. Куликов И.С. Раскисление металлов. М.: Металлургия. 1975. 504 с.
7. Белянчиков Л.Н. Оценка параметров взаимодействия, коэффициентов активности и теплот растворения элементов в сплавах на основе кобальта методом пересчета с их значений в сплавах железа // Электromеталлургия. 2009. № 4. С. 16–22.

8. Снитко Ю.П., Суровой Ю.Н., Лякишев Н.П. О связи параметров взаимодействия с атомными характеристиками компонентов // ДАН. 1983. Т. 286. № 5. С. 1154–1156.
9. Froberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulphur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K // Z. Metallkd. 1990. V. 81. N. 7. S. 513–518.
10. Александров А.А., Дашевский В.Я., Линчевский Б.В. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих хром // Металлы. 2014. № 5. С. 3–9.
11. Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих марганец // Металлы. 2014. № 1. С. 3–11.
12. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих ниобий // ДАН. 2015. Т. 464. № 2. С. 180–183.
13. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих ванадий // ДАН. 2015. Т. 461. № 3. С. 291–294.
14. Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих бор // Металлы. 2015. № 5. С. 41–51.
15. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. Растворимость кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих углерод // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 2018. № 1. С. 46–53.
16. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих титан // ДАН. 2016. Т. 471. № 1. С. 53–57.
17. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих цирконий // ДАН. 2015. Т. 462. № 6. С. 671–674.
18. Александров А.А., Дашевский В.Я. Растворимость кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих гафний // Электromеталлургия. 2019. № 10. С. 2–8.
19. Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих алюминий // Металлы. 2014. № 2. С. 16–22.
20. Аверин В.В., Самарин А.М. Влияние кремния на растворимость кислорода в жидком кобальте и в расплавах Co-Fe // Труды ИМЕТ. 1963. Вып. 14. С. 50–57.
21. Ishii F., Van-ya S. Deoxidation Equilibrium of Silicon in Liquid Nickel and Nickel-Iron Alloys // ISIJ International. 1992. V. 32. No. 10. P. 1091–1096.
22. Лякишев Н.П., Гасик М.И. Физикохимия и технология электроферросплавов. М.: Элиз. 2005. 448 с.
23. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. – Ohio: Metals Park, Amer. Soc. Metals. 1973. 1435 p.
24. Gokcen N.A., Chipman J. Silicon-Oxygen Equilibrium in Liquid Iron // Trans. AIME. 1952. V. 194. P. 171–181.
25. Matoba S., Gunji K., Kuwana T. Silicon-Oxygen Equilibrium in Liquid Iron // Tetsu-to-Hagane. 1959. V. 45. P. 1328–1334.
26. Суй Цзен-ци, Поляков А.Ю., Самарин А.М. Растворимость кислорода в жидких железокремниевых сплавах при атмосферном давлении и в условиях вакуума // Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо. 1961. № 2. С. 114–118.
27. Шевцов В.Е., Бровков В.А., Лехтмец В.Л. Термодинамика растворов кислорода в Fe-Si расплавах // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 1977. № 11. С. 42–45.
28. Shibaev S.S., Krasovskii P.V., Grigorovitch K.V. Solubility of Oxygen in Iron-Silicon Melts in Equilibrium with Silica at 1873 K // ISIJ International. 2005. V. 45. No. 9. P. 1243–1247.

**ЭКСТРАКЦИЯ РЗЭ ИТТРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ**  
**YTTRIUM REE SUBGROUP EXTRACTION BY ORGANOPHOSPHORUS EXTRACTANTS**

Амбул Е.В., Афонин М.А.

Ambul E.V., Afonin M.A.

*Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический Университет), 190013,  
Санкт-Петербург, Московский пр., 26, e-mail: ambyllisa@ya.ru*

Исследована совместная экстракция редкоземельных элементов (РЗЭ) среднетяжелой группы (СТГ) из хлоридных растворов, смесью экстрагентов моно-2-этилгексилэфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (P-507) + ди(2,2,4-триметилпентил) фосфиновая кислота (Cyanex 272) + 10 объемных % ТБФ в изопар-л с массовой концентрацией P-507 + Cyanex 272 – 15, 30, 50 %. Мольное соотношение экстрагентов равно 1:1. Головной раствор хлоридов РЗЭ получен растворением в хлороводородной кислоте карбонатов РЗЭ СТГ предприятия «Апатит».

Создана база данных, содержащая равновесные концентрации индивидуальных РЗЭ в водной и органической фазах в интервале концентраций суммы хлоридов РЗЭ 0.05–1.70 моль/дм<sup>3</sup>. Проанализированы изотермы экстракции суммы РЗЭ, индивидуальных РЗЭ (Eu, Gd, Tb, Dy, Y) при их совместной экстракции. Рассчитаны факторы разделения пар Gd/Eu, Tb/Gd, Dy/Tb, Y/Dy. Показано, что в широком диапазоне исходных концентраций хлоридов РЗЭ коэффициент распределения иттрия превышает коэффициент распределения диспрозия в 6 раз, фактор разделения диспрозий/тербий достигает величины 3. Установлено, что эквимольная смесь P-507 и Cyanex 272 может быть использована в экстракционной технологии получения диспрозия и тербия.

Определены сольватные числа S при экстракции хлоридов РЗЭ СТГ смешанным экстрагентом с различной массовой концентрацией: 15 % S=2.7, 30 % S=3.1, 50 % S=4.1. Методами ИК (400–4000 см<sup>-1</sup>) и ЯМР (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) спектроскопии, диэлькометрии исследованы растворы иттрия в экстрагенте P-507. Установлено присутствие хлорид иона в насыщенном растворе иттрия в P-507 гравиметрическим методом. Определение хлорид ионов в реэкстракте с азотной кислотой, проводили осаждением с нитратом серебра по стандартной методике.

Методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, диэлькометрии установлен состав экстрагируемых соединений и механизм экстракции механизм.

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Fu N.X., Sui Z.T., Tanaka M., Equilibrium analysis of solvent extraction of yttrium (III) and europium (III) from hydrochloric acid with P507// Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2011. – V. 21. – pp. 2093 – 2098
2. Agarwal V., Safarzadeh M.S., Bendler J.T. Solvent extraction of Eu(III) from hydrochloric acid solutions using PC88A and Cyanex 572 in kerosene // Hydrometallurgy. Elsevier B.V, 2018. Vol. 177, № III. pp. 152–160.
3. Прэч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных : Э. Прэч, Ф. Бюльманн, К. Афольтер.– М. : Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.

**ВЛИЯНИЕ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОФАЗ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА  
СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ РАСПЛАВОВ НИКЕЛЯ, СОДЕРЖАЩИХ ПАВ - ОЛОВО**  
**INFLUENCE OF EXOGENOUS NANOPHASES OF ZIRCONIUM OXIDE ON THE STRUCTURAL PROPERTIES OF COMPLEX  
ALLOYED NICKEL MELTS CONTAINING SURFACTANT - TIN**

Анучкин С.Н.

Anuchkin S.N.

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, AnuchkinSN@yandex.ru*

Развитие наук о наноматериалах, включая различные способы получения тугоплавких наночастиц, позволяет реализовать нетрадиционные способы использования нанопорошков для разработки более эффективных и универсальных способов улучшения свойств металла. Одним из перспективных направлений является использование экзогенных наноразмерных частиц тугоплавких фаз (НЧТФ) как реагентов для рафинирования расплавов на основе никеля от вредных примесей, так и для инокулирования в процессах кристаллизации металла. В настоящее время введение НЧТФ в расплавы используется в основном для изучения инокулирующего эффекта при кристаллизации никелевых сплавов (см. обзор [1, 2]). Обзор научной литературы подтверждает актуальность использования НЧТФ в расплавах на основе никеля для повышения служебных свойств изделий. Но в данных исследованиях недостаточно полно рассмотрен комплекс физико-химических закономерностей взаимодействия наночастиц с компонентами металлического расплава с учетом нетрадиционного характера взаимодействия, а полученные результаты существенно разнятся в зависимости от выбранной системы НЧТФ-расплав. Также в научной литературе практически не рассматривается взаимодействие НЧТФ с ПАВ в расплаве и возможное влияние этого взаимодействия на перераспределение НЧТФ в металле.

Шихта современных сталеплавильных агрегатов содержит значительные количества примесей цветных металлов (ПЦМ), в частности медь, олово, сурьму, мышьяк и др., удаление которых в процессе рафинирования металла представляет сложную физико-химическую и техническую проблемы [3]. Эффективные и экономически оправданные способы рафинирования металла от ПЦМ разрабатываются, однако существующие подходы требуют нестандартного решения. Известно, что ПЦМ, как правило, обладают поверхностно-активными свойствами в расплавах никеля [4, 5] и это предполагает использование этих свойств для рафинирования расплавов от ПЦМ.

На основании анализа литературных данных предложена и экспериментально подтверждена [2] гипотеза о взаимодействии НЧТФ с ПАВ металлического расплава с последующим адсорбционным механизмом удаления ПАВ из металла. В общем виде механизм удаления ПАВ представили схематично следующим образом: при введении в жидкий металл (дисперсионная система) экзогенных НЧТФ (дисперсная фаза) на образовавшейся межфазной границе частица-расплав (лиофильной или лиофобной) происходит перераспределение ПАВ и их адсорбция на поверхность наночастиц. В результате этого образуются ансамбли Me+(НЧТФ-ПАВ). Благодаря градиенту ПАВ происходят процессы перемещения ансамблей в расплаве, их возможное объединение и дальнейшее удаление под влиянием сил адсорбционной природы на границы раздела фаз Me-(керамика, шлак, газ). Таким образом, одна часть ансамблей удаляется из металла, т.е. реализуется процесс рафинирования металла от вредных ПАВ (например, ПЦМ), а другая часть ансамблей в дальнейшем влияет на процессы кристаллизации и механические характеристики металла. Ранее [6] исследовали гетерофазное взаимодействие экзогенных наночастиц  $ZrO_2$  ( $d_{cp}=55$  нм) с ПАВ – серой или оловом в модельных расплавах Ni-S и Ni-Sn. Обнаружили, что с учетом термодинамического анализа и опытов без введения НЧТФ удаление [S] и [Sn] происходило в результате гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ с образованием ансамблей и их удалением на границу раздела фаз металл-газ, металл-шлак или металл-футеровка. Значения степени удаления ПАВ составили для расплавов Ni-S(0,0763 мас.%)–НЧТФ  $ZrO_2$  – 12-18 отн.% и Ni-Sn(0,0460 мас.%)–НЧТФ  $ZrO_2$  – 14-20 отн.%. В работе [1] исследовали гетерофазное взаимодействие наночастиц  $ZrO_2$  (55 нм) с ПАВ – оловом

в модельных многокомпонентных никелевых сплавах, состав которых соответствовал окислительному периоду при плавке жаропрочных сплавов. Показали, что степень удаления олова зависит от легирующих элементов и времени выдержки металла в жидком состоянии, а значения степени удаления олова составили 16-27 отн.% и 15-28 отн.% в зависимости от состава сплава (подробно см. [1]).

Целью данной работы являлось исследование адсорбционного взаимодействия в жаропрочных никелевых сплавах промышленного производства. В качестве модельных сплавов были выбраны ЖС32 и ЖС36. Состав данных сплавов характеризовался (мас.%): для ЖС32 – Ni(осн.) – Cr(4,54) – Al(4,31) – Mo(1,10) – W(8,13) – Co(8,78) – Re(3,35) – Ta(4,21) – Nb(1,47) – C(0,222) – B(0,013) – Y(0,403) – Mg(0,0014) – Ca(0,0002) – S(0,0003) – O(0,0005) – N(0,0002) – Si(0,14) – P(0,0065); для ЖС36 – Ni(осн.) – Cr(3,81) – Al(5,47) – Mo(1,26) – W(11,42) – Co(8,27) – Re(2,01) – Nb(1,04) – Ti(1,13) – La(0,02) – Y(0,005) – Ca(0,005) – O(0,0016) – N(0,0004) – Si(0,061) – P(0,0017) – Fe(0,12). С целью исследования гетерофазного взаимодействия НЧТФ  $ZrO_2$  с оловом, увеличили содержания олова в металле до 0,0385 мас.% (ЖС32) и 0,0428 мас.% (ЖС36) при введении в расплав Sn марки ОВЧ-000.

Наночастицы  $ZrO_2$ , полученные плазмохимическим синтезом, имели удельную поверхность 19,14 м<sup>2</sup>/г. Средний размер частиц  $d_{cp}$  (БЭТ) для  $ZrO_2$  составил 55 нм. Подробно анализ наночастиц  $ZrO_2$  представлен в [1]. Введение НЧТФ реализовали в виде брикета композиционного материала Ni(97,5 мас.%)+ $ZrO_2$ (2,5 мас.%), приготовленного из смеси порошков НЧТФ  $ZrO_2$  и Ni. Для исследования гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ - оловом, навеску сплава помещали в корундизовый тигель и далее в вакуумную индукционную печь (ВИП) со специальным коническим индуктором. Опыты проводили в атмосфере He с 10 %-ым содержанием  $H_2$  при давлении 0,2 МПа. Методика плавки подробно описана ранее [1,2]. После установления равновесия с газовой фазой в жидкий металл вводили брикет (Ni+НЧТФ  $ZrO_2$ ) с последующей изотермической выдержкой от 120 до 600 с. в зависимости от опыта. Средняя температура составляла 1580 °С. Время изотермической выдержки варьировалось от 2 до 10 мин. в зависимости от опыта. Содержание НЧТФ в расплаве после введения брикета составляло 0,1 мас.%.

Провели опыты с 4 типами сплавов: ЖС32; (ЖС32)- $ZrO_2$ (55 нм); ЖС36 и (ЖС36)- $ZrO_2$ (55 нм), а результаты представили в виде зависимостей  $[Sn]=f(\tau)$  и степени удаления олова  $\alpha = ([Sn]_{исх} - [Sn]_{кон})/[Sn]_{исх}$ , отн. % от времени выдержки.

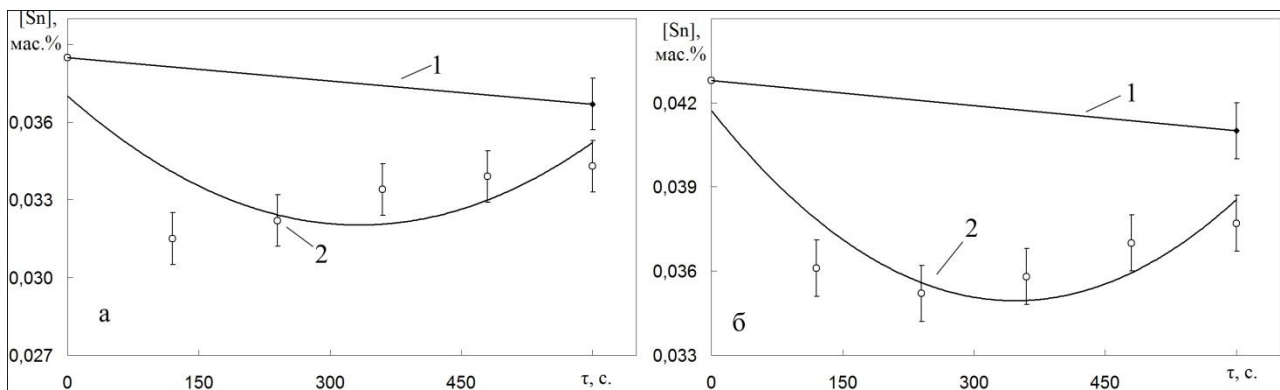


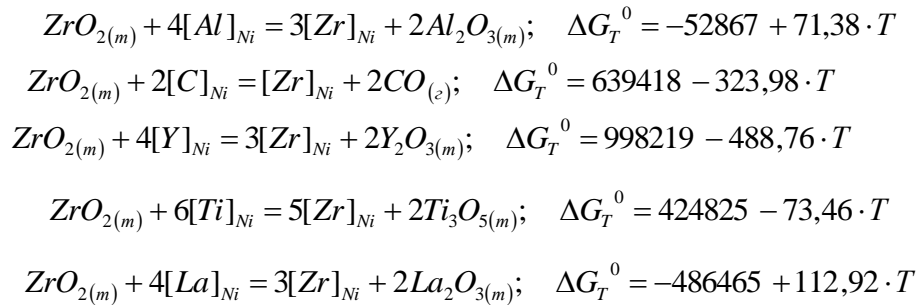
Рис.1 Зависимость содержания олова от длительности выдержки в жаропрочных сплавах ЖС32 (а) и ЖС36 (б): 1 – опыты без введения НЧТФ; 2 –  $ZrO_2$ (55 нм).

Анализ результатов ЖС32 и ЖС36 (см. рис. 1) показал, что, во-первых, введение НЧТФ  $ZrO_2$  при изотермической выдержке 120-600 с. привело к снижению содержания  $[Sn]$  и значения  $\alpha_{Sn}$  в сплавах ЖС32 и ЖС36 составили 11-18 и 12-18 отн.%, соответственно, что может указывать на гетерофазное взаимодействие НЧТФ  $ZrO_2$  с оловом в расплаве и их удаление в виде ансамблей. Во-вторых, обработка данных методом наименьших квадратов при описании их полиномиальной функцией (ЖС32 -  $[Sn]=0,0370-2,99 \cdot 10^{-5}\tau + 4,49 \cdot 10^{-8}\tau^2$  и ЖС36 -  $[Sn]=0,0417-3,91 \cdot 10^{-5}\tau + 5,63 \cdot 10^{-8}\tau^2$ ) показала наличие экстремума, что может служить доказательством



возможных процессов десорбции ПАВ-олова. При сравнении полученных данных видно, что, во-первых, наблюдается более интенсивное удаление олова без ввода НЧТФ по сравнению с бинарными сплавами [6]. Во-вторых, степень удаления олова имеет наибольшие значения на начальных этапах плавки. Это указывает на влияние легирующих элементов при длительных выдержках на изменение структуры ансамблей и десорбции олова с поверхности наночастиц.

В связи с этим рассмотрели раскислительную способность легирующих элементов в данных сплавах. Согласно литературным данным, в бинарных системах, Al, Ti, La, Y и C при заданных концентрациях обладают большей раскислительной способностью в никеле по сравнению с цирконием ([7-9]). Рассмотрели возможность восстановления оксида циркония данными элементами в расплаве, а реакции представили как [7-11]:



Для бинарных сплавов оценили активности циркония по уравнениям зависимости константы равновесия реакции от температуры. Определили, что в ЖС32 наиболее вероятная реакция восстановления оксида циркония будет происходить при его взаимодействии с углеродом, а для ЖС36 наиболее вероятное восстановление  $\text{ZrO}_2$  – лантаном. Таким образом, при длительных выдержках может происходить частичное или полное восстановление наночастиц  $\text{ZrO}_2$ , что приводит к изменению структуры ансамблей и десорбции олова с их поверхности (см. рис.1).

С применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой определили содержания различных форм циркония [12]: в виде «легковскрываемых» и «трудновскрываемых» соединений, и предположили, что «легковскрываемыми» соединениями является цирконий, растворенный в металле или в виде не оксидных включений, а «трудновскрываемыми» – цирконий в виде  $\text{ZrO}_2$ . Также необходимо учитывать возможное влияние как основных легирующих компонентов (Cr, Ti, Al, Mo, Nb, Ta, W), так и микролегирующих добавок и примесей (Si, Fe, Mg, B, Sn) на определение циркония. Изучено влияние матричных элементов на аналитические сигналы металлов. При изучении взаимных влияний определяемых элементов установлено, что при содержании элементов на уровне 0,1 - 10 ppm взаимные влияния не проявляются. Для устранения матричных помех, обусловленных изменяющейся концентрацией никеля использовали метод интерактивного согласования матрицы. Найдены оптимальные схемы растворения образцов и подобран состав кислот для получения устойчивых растворов легко гидролизующихся матричных и определяемых элементов. Для ускорения разложения проб использовали современные системы: СВЧ-минерализатор «Минотавр-2» и микроволновую систему MARS 5. Автоклавное растворение с использованием модуля MARS 5 оказалось наиболее эффективным. Навески образцов 100 мг полностью растворялись за 10 минут в смеси:  $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$  при температуре 210 °C.

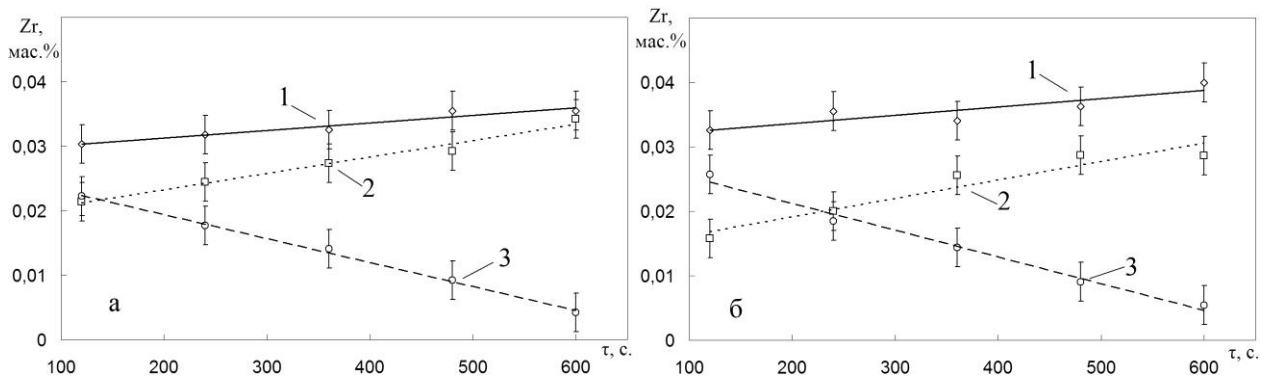


Рис.2 Зависимость содержания циркония от длительности выдержки в ЖС32(а) и ЖС36(б): 1 – цирконий, удалившийся из металла на границы раздела фаз; 2 – цирконий в виде «легковскрываемых» соединений; 3 – цирконий в металле в виде «трудновскрываемых» соединений.

Анализ результатов, представленных на рис. 2, показал, что, во-первых, при исходном содержании Zr в металле 0,074 % (в форме  $ZrO_2$ ), количество циркония, удалившегося из металла на границу раздела фаз, предположительно в виде ансамблей, в обоих сплавах составляет в среднем 50 отн.%. Во-вторых, время изотермической выдержки в ВИП не оказывает существенного влияния на долю циркония, удалившегося из металла (см. линии 1 на рис. 2). В-третьих, наблюдается существенное изменение состава не удалившихся частиц. Уже при минимальной выдержке в 120 с. соотношение циркония в виде «легковскрываемых» и «трудновскрываемых» соединений составляет 1:1 (ЖС32) и 1:1,5 (ЖС36), что указывает на влияние легирующих элементов сплава и изменение состава оксидных частиц даже при незначительных выдержках. При длительных выдержках в 600 с. количество «легковскрываемых» соединений составляет 89 отн. % (ЖС32) и 84 отн. % (ЖС36), что подтверждает данные термодинамического анализа восстановления оксида циркония элементами расплава. Все это еще раз указывает, что наночастицы, обладающие избыточной поверхностной энергией, будут взаимодействовать с элементами расплава с изменением состава включений и десорбции олова с поверхности наночастиц. Сравнивая данные изменение содержания олова и циркония видно, что концентрация олова возрастает с увеличением времени выдержки, а доля удалившегося циркония остается неизменной. Это позволяет предположить, что в результате взаимодействия оксида циркония с элементами расплава могут образовываться сложные, шпинелевидные соединения, которые остаются в шлаковой фазе, а олово после десорбции переходит в расплав. Поэтому для достижения наибольшего влияния наночастиц необходимо осуществлять их ввод в жидкий металл при минимальных временах выдержки до кристаллизации.

Определили влияние ансамблей на изменение структуры жаропрочных сплавов ЖС32 и ЖС36. Проанализировали поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) и плотность ( $\rho$ ) расплава методом большой капли [13] на модернизированной установке: для юстировки печи использовали теодолит FET 500, для определения состояния капли применили цифровой фотоаппарат Canon 1300D с одновременной компьютерной фиксацией температуры печи, времени съемки и номеров кадров. Изображение капли обрабатывали на компьютере с помощью специальной программы Drop [14], расчет по методу Лапласа. Разработали алгоритм обработки экспериментальных данных с погрешностью не более 1 %.

Провели 6 серий опытов, а с целью исследования влияния наночастиц и олова на изменение структурных свойств, исследовали влияние  $ZrO_2$  до и после введения избыточного количества олова в расплавы. Зависимости  $(\sigma, \rho) = f(T)$  всех опытов аппроксимировали прямолинейной зависимостью с обработкой данных методом наименьших квадратов и результаты расчетов приведены в таблице 1 (где  $\sigma$  в мН/м,  $\rho$  в г/см<sup>3</sup>, T в К). Из данных по  $\rho$  всех серий опытов оценили степень разрыхленности при повышении температуры на 100 °С, для чего рассчитали значения параметра  $\nu = \{(\rho^{1773} - \rho^{1873}) / \rho^{1773}\} \cdot 100, \%$ , где  $\rho^T$  – значения  $\rho$  при заданной температуре. С учетом влияния сложного состава сплава и возможных пленок на поверхности металла, изучили гистерезис

поверхностного натяжения и плотности - замеры проводились как при нагреве, так и при охлаждении, а соответствующие зависимости представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты измерения  $\sigma$  и  $\rho$  в модельных жаропрочных никелевых сплавах.

№	Система	[Sn], мас. %	$\tau^1$ , с	Режим	$\sigma = f(T)$	$\sigma_{1823K}$ МН/м	$\rho = f(T)$	$\rho_{1823K}$ г/см <sup>3</sup>	$\beta^{2*}$ , отн. %
1-1	ЖС32	0,0013	600	нагр.	1127,0+0,263Т	1606	9,639-0,00126Т	7,34	1,70
				охл.	1478,7+0,087Т	1637	9,510-0,00118Т	7,36	1,59
1-1	ЖС32	0,0367	600	нагр.	1096,3+0,267Т	1583	9,205-0,00106Т	7,27	1,45
				охл.	1481,4+0,066Т	1602	9,127-0,00101Т	7,29	1,38
2-1	ЖС32+Zr O <sub>2</sub>	0,0013	120	нагр.	1121,7+0,245Т	1568	9,031-0,00100Т	7,21	1,38
				охл.	1474,3+0,056Т	1576	9,075-0,00101Т	7,23	1,39
2-2	ЖС32+Zr O <sub>2</sub>	0,0012	600	нагр.	1147,7+0,251Т	1605	9,122-0,00103Т	7,24	1,41
				охл.	1520,6+0,053Т	1617	9,053-0,00099Т	7,25	1,36
3-1	ЖС32+Zr O <sub>2</sub>	0,0315	120	нагр.	769,3+0,385Т	1471	8,513-0,00072Т	7,20	0,99
				охл.	1207,0+0,154Т	1488	8,502-0,00071Т	7,21	0,98
3-2	ЖС32+Zr O <sub>2</sub>	0,0343	600	нагр.	943,6+0,325Т	1536	8,370-0,00069Т	7,11	0,97
				охл.	1335,4+0,119Т	1552	8,591-0,00080Т	7,13	1,12
4-1	ЖС36	0,0015	600	нагр.	1543,1+0,073Т	1676	8,372-0,00059Т	7,30	0,81
				охл.	2072,0-0,198Т	1711	8,394-0,00059Т	7,32	0,80
4-2	ЖС36	0,0410	600	нагр.	1498,5+0,085Т	1653	8,401-0,00062Т	7,27	0,85
				охл.	2012,5-0,181Т	1683	8,346-0,00058Т	7,29	0,79
5-1	ЖС36+Zr O <sub>2</sub>	0,0014	120	нагр.	1553,6+0,062Т	1667	8,386-0,00045Т	7,57	0,59
				охл.	1989,6-0,157Т	1703	8,490-0,00050Т	7,58	0,66
5-2	ЖС36+Zr O <sub>2</sub>	0,0012	600	нагр.	1560,7+0,045Т	1643	8,310-0,00050Т	7,40	0,67
				охл.	1885,7-0,115Т	1676	8,322-0,00050Т	7,41	0,67
6-1	ЖС36+Zr O <sub>2</sub>	0,0361	120	нагр.	1023,0+0,383Т	1721	8,624-0,00065Т	7,44	0,87
				охл.	1889,0-0,074Т	1754	8,926-0,00080Т	7,47	1,07
6-2	ЖС36+Zr O <sub>2</sub>	0,0377	600	нагр.	1120,3+0,335Т	1731	9,186-0,00086Т	7,62	1,12
				охл.	1978,6-0,107Т	1784	9,387-0,00096Т	7,64	1,25

<sup>1\*</sup> - выдержка во время плавки в ВИП; <sup>2\*</sup> - коэффициент разрыхления расплава.

Анализ результатов показал, что, во-первых, в обоих сплавах после введения избыточной доли олова наблюдается незначительное уменьшение поверхностного натяжения около 1,4 отн. % (№1-1, 1-2 и 4-1, 4-2), что указывает на поверхностно активные свойства олова в данных жаропрочных сплавах. Во-вторых, в опытах после ввода НЧТФ ZrO<sub>2</sub> в сплавы, не содержащие избыточное количество олова, практически не наблюдается влияние ZrO<sub>2</sub> на изменение структурных свойств – в ЖС32 происходит уменьшение  $\sigma_{1823K}$  на 2,3 и 0,6 отн.% после 120 и 600 с. выдержки в ВИП, в ЖС36 – уменьшение на 0,5 и 1,9 отн. % после 120 и 600 с. выдержки, соответственно. В опытах с избыточным содержанием олова ведение наночастиц оказывает более существенное влияние – в ЖС32 наблюдается уменьшение  $\sigma$  на 7,1 и 3,0 отн.% после 120 и 600 с. выдержки, а ЖС36, наоборот, отмечается увеличение  $\sigma$  на 4,1 и 4,7 отн.% после 120 и 600 с., соответственно (см. табл.1). При сравнении температурных коэффициентов ( $d\sigma/dT$ ) также наиболее существенное влияние наблюдается в опытах после ввода наночастиц в расплавы с избыточным содержанием олова и при минимальных временах выдержки (ЖС32 –  $d\sigma/dT = 0,267$  и  $0,385$ ; ЖС36 –  $d\sigma/dT = 0,085$  и  $0,383$ ). Более существенное влияние при малых временах выдержки и разнонаправленное влияние в ЖС32 и ЖС36 подтверждают влияние олова на процессы перераспределения ансамблей под влиянием поверхностно адсорбционных сил на границе раздела фаз и изменения структуры поверхностного слоя расплава. При более длительных выдержках, вероятно, происходит интенсивное

взаимодействие ансамблей с элементами расплава, десорбции олова и уменьшению его влияния на структурные свойства.

Разбор значений плотности показал, что, во-первых, введение НЧТФ  $ZrO_2$  в сплавы, не содержащие избыточное количество олова, привело к уменьшению значений  $\rho^{1823K}$  на 1,8-1,4 отн.% и  $\beta$  – на 18,8-17,1 отн. % в ЖС32, и увеличению значений  $\rho^{1823K}$  на 3,7-1,4 отн.% и уменьшению  $\beta$  на 27,1-17,3 отн. % в ЖС36. В опытах с избыточным содержанием олова ввод  $ZrO_2$  привел к уменьшению значений  $\rho^{1823K}$  на 1,0-2,2 отн.% и  $\beta$  – на 31,7-33,1 отн. % в ЖС32, и увеличению значений  $\rho^{1823K}$  на 2,3-4,8 отн.% и увеличению  $\beta$  на 2,4-47,1 отн. %. Видно, что в опытах без избыточного содержания олова наибольшее влияние наблюдается при незначительных выдержках, а в опытах с избыточным содержанием Sn, наоборот, при длительных выдержках. Это может быть связано с влиянием олова на изменение строения кластеров расплава. При взаимодействии легирующих элементов с наночастицами, происходит перераспределение кластерного строения на межфазной границе наночастица-расплав, и олово, адсорбированное на поверхности наночастиц может привести к образованию более устойчивых кластеров [15].

Анализ гистерезиса поверхностного натяжения и плотности показал, что, во-первых, наблюдается достоверная зависимость изменения поверхностного натяжения и плотности при разных режимах, при этом разница может достигать 10 % в связи с изменением внутренней энергии расплава [16]. Во-вторых, как и ранее, четко прослеживается влияние олова на изменение структурных свойств – разница значений  $d\sigma/dT$  для ЖС32 = 0,176; ЖС32+ $ZrO_2$  = 0,194; ЖС32+Sn+ $ZrO_2$  = 0,219 и ЖС36 = 0,271; ЖС36+ $ZrO_2$  = 0,190; ЖС36+Sn+ $ZrO_2$  = 0,449. Это еще раз указывает на превалирующее влияние олова на процесс перераспределения ансамблей на границе раздела фаз и изменение поверхностного слоя расплава.

Автор выражает благодарность Бурцеву В.Т. и Самохину А.В. за помощь в работе.

*Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00947-20-00*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Анучкин С.Н. Самохин А.В. Исследование взаимодействия экзогенных наноразмерных частиц оксида циркония с оловом в модельных сложнолегированных никелевых сплавах // *Металлы*, 2019, №1, С. 73-78.
2. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В., Гвоздков И.А. Влияние размерных факторов на гетерофазное взаимодействие экзогенных наночастиц тугоплавких соединений с серой в модельном расплаве никеля // *Металлы*, 2012, № 2, С.11-19.
3. Гузенкова А.С., Иванов С.С., Исаев Г.А., Кудрин В.А. Производство стали, чистой от примесей цветных металлов. / М.: МГВМИ, 2008. 118 с.
4. Nogi K., Chung W.B., McLean A., Miller W.A. Surface tension of liquid Fe-(Cu, Sn, Cr) and Ni-(Cu, Sn) binary alloys // *Materials Transactions JIM*, 1991, V.32, № 2, P. 164-168.
5. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов / М.: Металлургия, 1981, 208 с.
6. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В. Исследование взаимодействия экзогенных нанофаз оксида циркония с серой и оловом в расплавах никеля // *Металлы*, 2016, №6, С. 44-51.
7. Куликов И.С. Раскисление металлов / М.: Металлургия, 1975, 504 с.
8. Александров А.А., Дашевский В.Я.. Влияние циркония на растворимость кислорода в жидком никеле и расплавах системы Ni-Fe // *Металлы*, 2016, №5, С. 61-68
9. Ishii F., Ban-ya S. Equilibrium between Yttrium and Oxygen in Liquid Iron and Nickel // *ISIJ International*, 1995, V. 35, № 3, P. 280-285.
10. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / М.: Металлургия, 1985, 344 с.

11. Buzek Z. Fundamental Thermodynamic Data on Metallurgical Reactions and Interactions of Elements in System Significant for Metallurgical Theory and Practice / Ostrava: Vyzkumny ustav hutnictvi zeleza, 1979, 110 с.
12. Анучкин С.Н., Казенас Е.К., Волченкова В.А., Андреева Н.А., Пенкина Т.Н. Исследование форм существования циркония в расплавах никеля, содержащих экзогенные оксидные тугоплавкие наночастицы // Физика и химия обработки материалов, 2017, №5, С. 63-69.
13. Найдич Ю.В., Еременко В.Н. Метод «большой капли» для определения поверхностного натяжения и плотности расплавленных металлов при высоких температурах // Физика металлов и металловедение, 1961, №11, С. 883-888.
14. Krylov A.S., Vvedensky A.V., Katsnelson A.M., Tugovikov A.F. Software package for determination of surface tension of liquid metals // Journal of Non-Crystalline Solids, 1993, V.845, P. 156-158.
15. Еланский Г.Н., Еланский Д.Г. Строение и свойства металлических расплавов / М.: МГВМИ, 2006, 228 с.
16. Филиппов К.С., Кашин В.И., Мельникова Е.Б. Изменение внутренней энергии расплава на основе никеля при температурном гистерезисе плотности и поверхностного натяжения // Сб. трудов X Всесоюзной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов», 1991, Т.3, С. 149-151.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЧАСТИЦ $TiB_2$ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА СИСТЕМЫ AL-MG

### STUDY OF THE INFLUENCE OF $TiB_2$ PARTICLES ON THE STRUCTURE AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF THE AL-MG SYSTEM ALLOY

Ахмадиева А.А., Гизатулина Н.Р., Платов В.В., Жуков И.А.

Akhmadieva A.A., Gizatulina N.R., Platov V.V., Zhukov I.A.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет*

*Россия, Томская обл., г. Томск, пр. Ленина 36, nas99.9@yandex.ru*

В качестве исходного материала в работе использовался алюминий-магний сплав АМг5 (91.9–94.68 % Al, 4.8–5.8 % Mg и др.). Сплав АМг5 сочетает высокую пластичность, коррозионную стойкость и хорошую свариваемость при высоких показателях прочности. Механические свойства и коррозионная стойкость сварных соединений достаточно высоки и близки к свойствам сплавов в отожженном состоянии. Для повышения предела текучести сплавы АМг5 подвергают холодной пластической деформации. При термической обработке сплавы практически не упрочняются [1]. Известно, что частицы  $TiB_2$  являются эффективными центрами кристаллизации в расплаве алюминия и позволяют получать отливки с мелкозернистой структурой [2].

Для исследования влияния тугоплавких частиц  $TiB_2$  на структуру и физико-механические свойства сплава АМг5 были использованы три типа лигатур (№ 1–3), содержащих частицы диборида титана, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из исходной порошковой смеси титана дисперсностью до 140 мкм, бора с размером частиц до 0.8 мкм и алюминия с размером частиц до 100 мкм. Кроме этого были получены лигатуры № 4–5, где частицы  $TiB_2$  классифицировались по размеру и впоследствии смешивались с микропорошком алюминия в соотношении 10 мас. %  $TiB_2$  + 90 мас. % Al для лигатуры № 4 и 30 мас. %  $TiB_2$  + 70 мас. % Al для лигатуры № 5.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (рис. 1а) – это процесс перемещения волны химической реакции по смеси реагентов с образованием твердых конечных продуктов, проводимый с целью синтеза веществ материалов. СВС представляет собой режим протекания сильной экзотермической реакции (реакции горения), в котором тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем

теплопередачи. Для организации такого процесса горения твердые реагенты практически всегда приходится использовать в виде порошков. Однако здесь горение является не обычной реакцией окисления порошкообразных веществ кислородом с образованием соответствующих оксидов, а сильноэкзотермической реакцией взаимодействия порошкообразных реагентов между собой с образованием твердых химических соединений. Чаще всего это тугоплавкие неорганические соединения (карбиды, нитриды, бориды и т.п.), которые не разлагаются при горении, и материалы на их основе [3].

Экзотермическая реакция, протекавшая при СВС, может быть записана следующим образом:

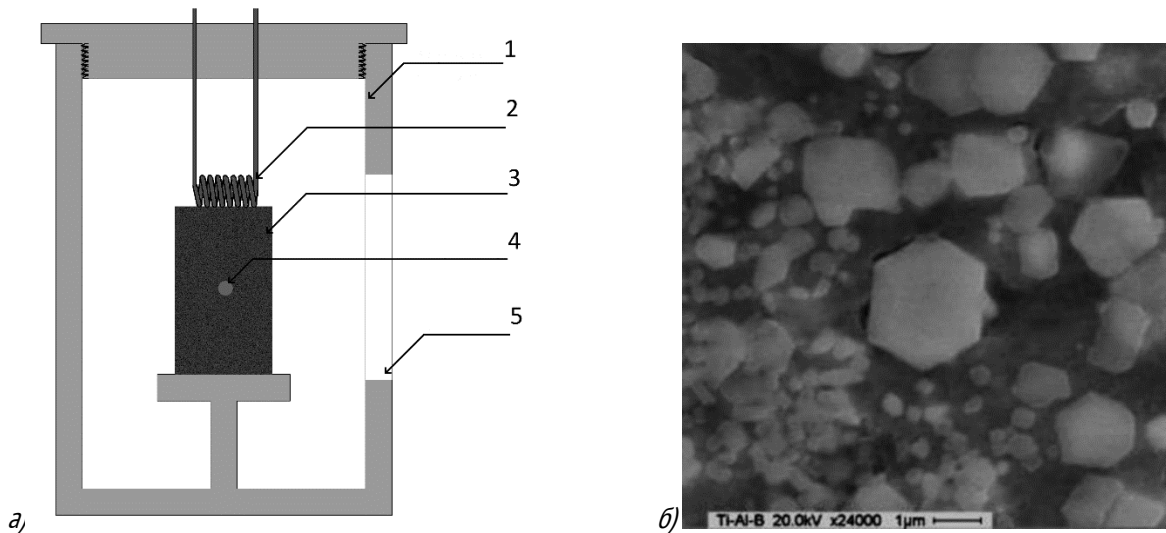
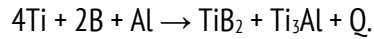


Рис. 1 а) Схема процесса СВС: 1 – герметичная камера, 2 – воспламенительное устройство, 3 – образец, 4 – термопара, 5 – окно для наблюдений.

б) Микроструктура СВС-материала: светлые области – частицы  $\text{TiB}_2$ , темные области – металлическая матрица  $\text{Ti-Al}$ .

На первом этапе синтеза лигатур были получены продукты СВС, отличающиеся друг от друга пропорциями используемых порошков и, следовательно, протеканием экзотермической реакции. Три полученных СВС-материала состояли из интерметаллидной матрицы  $\text{Ti-Al}$  и тугоплавких частиц  $\text{TiB}_2$  (Рис. 1б). Следующим этапом последовало измельчение полученных СВС-порошков в планетарной шаровой мельнице. Частицы измельчаемого материала претерпевают множество соударений с мелющими телами и стенками барабана [4], в результате чего размер частиц может достигать наноразмерного диапазона. Измельченные СВС-частицы и  $\text{TiB}_2$  для лигатур № 4–5 были классифицированы по размеру в классификаторе. Разделение происходит за счет центробежных и аэродинамических сил, действующих на частицы. Измельченные частицы проникают сквозь лопатки вращающегося ротора и выводятся из помольной камеры в циклон через внутреннюю полость ротора. Далее частицы мелкого помола оседают в циклоне, а самые мелкодисперсные накапливаются в фильтре тонкой очистки. Разделенные по фракциям частицы были запрессованы на гидравлическом прессе в цилиндрические лигатуры в виде таблеток диаметром 23 мм и массой 3–4 г. Каждая таблетка содержит ~ 1 г частиц  $\text{TiB}_2$ . По данным рентгенофазового анализа, лигатуры состоят из следующих фаз:

Лигатура № 1: 30 %  $\text{TiB}_2$ , 26 %  $\text{TiAl}_3$ , 9 %  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , 35 %  $\text{TiAl}$ ;

Лигатура № 2: 30 %  $\text{TiB}_2$ , 22 %  $\text{TiAl}_3$ , 14 %  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , 16 %  $\text{TiAl}$ , 18 %  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ;

Лигатура № 3: 43 %  $\text{TiB}_2$ , 57 %  $\text{TiAl}$ ;

Лигатура № 4: 10 %  $\text{TiB}_2$ , 90 %  $\text{Al}$ ;

Лигатура № 5: 30 % TiB<sub>2</sub>, 70 % Al.

Гистограммы распределения композитных частиц по размерам приведены на рисунке 3. Средний размер частиц микронного диапазона в лигатурах № 1–5 составил 0,9, 2, 1, 0,5 и 0,5 мкм соответственно. Частицы нано- и микроразмерного диапазона способствуют дисперсному и дисперсионному упрочнению базового материала. Дисперсное упрочнение металлов тугоплавкими наноразмерными частицами происходит по механизму огибления их дефектами (механизм Орована) и формирования вокруг наночастиц петель дислокаций [5]. Дисперсионное упрочнение достигается за счёт образования дополнительных центров кристаллизации вводимыми тугоплавкими частицами, что приводит к измельчению среднего размера зерна модифицируемого сплава [6].

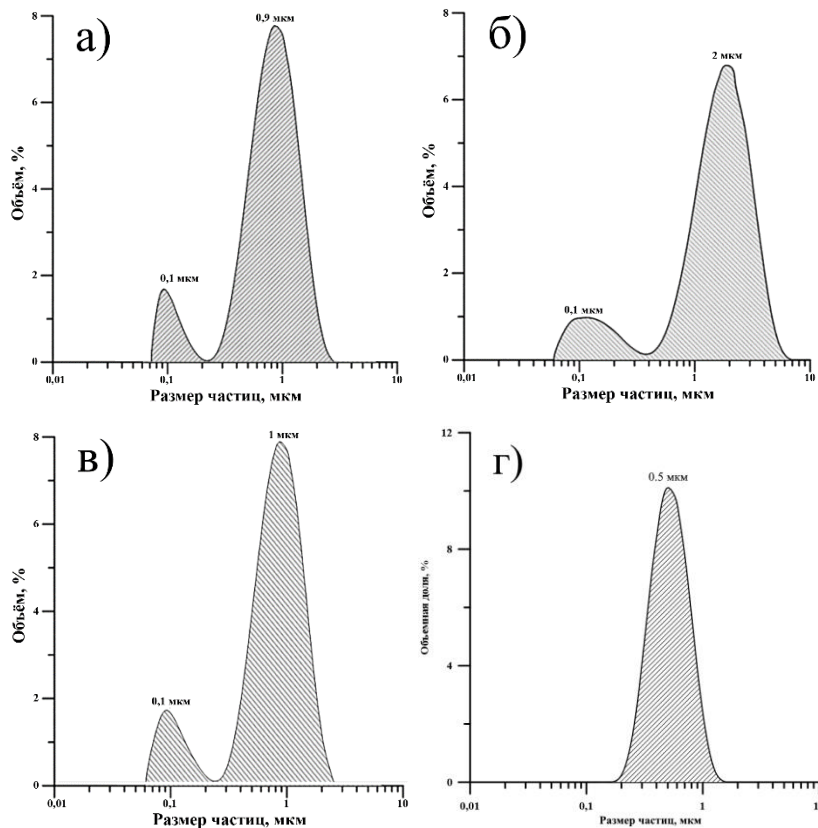


Рис. 3 Гистограммы распределения частиц в лигатурах: а) № 1; б) № 2; в) № 3; г) № 4 и № 5.

Для получения модифицированных сплавов, 1 кг сплава АМг5 поместили в тигель и расплавили в муфельной печи при температуре 780 °С, затем выдерживали в течение двух часов. После извлечения тигля из печи, при температуре расплава 730 °С были введены лигатуры. Проблемы агломерации и флотации модифицирующих частиц, при введении последних в расплав, были решены при помощи ультразвуковой обработки (УЗО). Воздействие на легкие сплавы ультразвуковым излучением является одним из наиболее эффективных и перспективных способов обработки расплавов. Данный метод позволяет обеспечить дегазацию расплава, уменьшение среднего размера зерна в структуре сплава, повысить смачиваемость и обеспечить деагломерацию частиц [7]. После полного растворения лигатуры ультразвуковая обработка проводилась в течение двух минут, затем сплав был помещен в печь на 30 минут для установления термодинамического равновесия и снова подвержен двухминутной УЗО. Расплав был залит в кокиль при температуре 720 °С. Для оценки влияния модификаторов на структуру и свойства исходного сплава были получены слитки с ультразвуковой обработкой без лигатур, а для оценки влияния УЗО расплава в повышении смачиваемости модификаторов – сплав с лигатурой № 1, но без ультразвуковой обработки. В таблице 1 представлены данные о полученных сплавах.

При помощи ленточнопильного станка сверху, в середине и снизу полученных отливок были выпилены образцы для дальнейшего исследования. Плотность образцов измерялась методом гидростатического

взвешивания. Твердость определялась по методу Бринелля на твердомере Duramin-500 A75 при нагрузке в 250 кг на металлический шарообразный индентор диаметром 5 мм. Шлифы для исследования микроструктуры были подготовлены с помощью полуавтоматической шлифовально-полировальной машины Buehler AutoMet 250. Готовые шлифы были подвержены электрохимическому травлению раствором тетрафтороборной кислоты. Исследование микроструктуры металлографических шлифов осуществлялось на оптическом микроскопе Olympus GX71. По полученным изображениям (рис. 4) методом случайных секущих был рассчитан средний размер зерна. Для определения механических характеристик, образцы каждого сплава были подвержены испытаниям на растяжение на испытательной машине Instron 3369 при скорости движения подвижной траверсы 0.2 мм/мин.

Таблица 1. Данные о полученных сплавах

Сплав	Ультразвуковая обработка	Количество частиц TiB <sub>2</sub> в лигатуре, %	Количество частиц TiB <sub>2</sub> в 1 кг сплава, шт.
AMг5 + лиг. № 1	+	30	$4 \times 10^{20} \pm 6 \times 10^{10}$
AMг5 + лиг. № 2	+	30	$4 \times 10^{20} \pm 6 \times 10^{10}$
AMг5 + лиг. № 3	+	43	$4.5 \times 10^{20} \pm 7.3 \times 10^{10}$
AMг5 + лиг. № 4	+	10	$9 \times 10^{20} \pm 4 \times 10^{10}$
AMг5 + лиг. № 5	+	30	$2.7 \times 10^{21} \pm 4 \times 10^{10}$
AMг5 + лиг. № 1	-	30	$4 \times 10^{20} \pm 6 \times 10^{10}$
AMг5	+	-	-

Измерение плотности полученных слитков было первым исследованием для косвенного подтверждения успешного применения УЗО расплава, которая должна обеспечить корректное введение модификаторов в матричный расплав без образования дополнительной пористости сплава. Исходя из результатов плотности (табл. 2), ультразвуковая обработка расплава позволила корректно ввести модификаторы и сохранить исходную плотность сплава 2,65 г/см<sup>3</sup>. Плотность сплава без УЗО расплава, но с введением модификаторов, составила 2.59 г/см<sup>3</sup>.

Средний размер зерна исходного сплава, полученного при ультразвуковой обработке расплава без добавления лигатур, составил 205 мкм (рис. 4). При добавлении лигатуры № 1 без УЗО расплава средний размер зерна увеличился с 205 до 250 мкм, а также в структуре присутствуют агломераты модификатора, которые не удалось смочить матричным расплавом. Лигатуры № 1 и № 2 с УЗО расплава позволило снизить средний размер зерна с 205 до 163 мкм. При модификации лигатурой № 3 средний размер зерна составил 158 мкм. При добавлении лигатур № 4 и № 5 средний размер зерна составил 159 и 190 мкм соответственно.

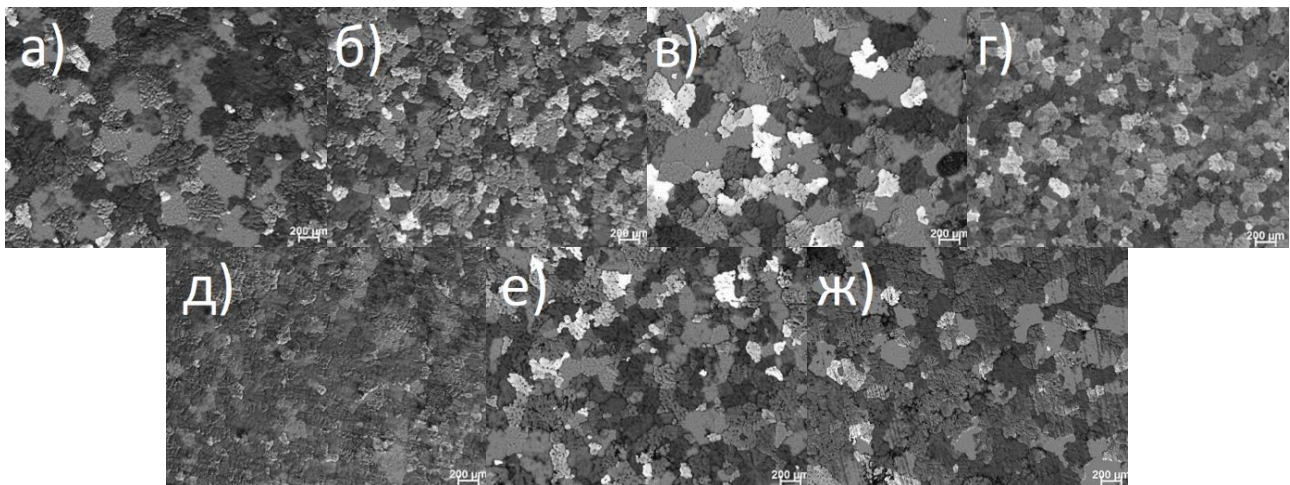


Рис. 4 Микроструктура сплавов: а) AMг5+УЗО; б) AMг5+№ 1 УЗО; в) AMг5+№ 1 без УЗО; г) AMг5+№ 2 УЗО; д) AMг5+№ 3 УЗО; е) AMг5+№ 4 УЗО; ж) AMг5+№ 5 УЗО.



На рисунке 5 представлены диаграммы нагружения исследуемых сплавов, полученные при растяжении образцов на разрывном испытательном стенде.

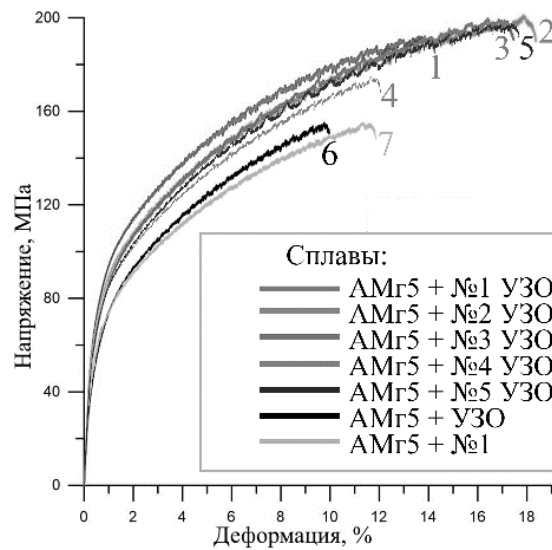


Рис. 5 Кривые деформации полученных сплавов.

Значение твердости (табл. 2), полученное при ультразвуковой обработке расплава АМг5 без введения лигатур, составило 64 НВ. Модификация лигатурами № 1 и № 3 не оказала влияния на твердость, а при введении лигатуры № 1 без УЗО и № 2 значение твердости уменьшилось с 64 до 59 НВ. При введении лигатур № 4 и № 5 значения твердости составили 60 и 62 НВ соответственно. По результатам испытаний на растяжение предел прочности, предел текучести и максимальная деформация исходного сплава АМг5 с ультразвуковой обработкой составили 57 МПа, 155 МПа и 11.5 % соответственно. При введении в расплав лигатуры № 1 без УЗО предел текучести уменьшился с 57 до 52 МПа, предел прочности также составил 155 МПа, а значения максимальных деформаций увеличились с 11.5 до 12.8 % по сравнению со сплавом АМг5 с УЗО расплава. Использование ультразвуковой обработки при введении лигатуры № 1 в расплав позволило значительно увеличить механические характеристики: предел текучести с 52 до 74 МПа, предел прочности со 155 до 192 МПа, максимальные деформации с 12.8 до 14.5 %. После модифицирования сплава лигатурой № 2 механические характеристики составили: предел текучести 71 МПа, предел прочности 201 МПа, максимальные деформации 18.8 %. Введение лигатуры № 3 также привело к увеличению предела текучести, предела прочности и пластичности до 69 МПа, 200 МПа, и 17.8 % соответственно. Введение лигатур № 3 и № 4 поспособствовало достижению механических характеристик: предела текучести до 57 и 58 МПа, предела прочности до 174 и 193 МПа и значения максимальных деформаций до 11.6 и 17.4 % соответственно.

Таблица 2. Характеристики полученных сплавов

Номенклатура сплавов	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	р-р зерна, мкм	Тв-ть, НВ	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
АМг5 + №1 УЗО	2.65 ± 0.8	164 ± 12	64.96 ± 1,26	74 ± 7	192 ± 14	14.5 ± 0.4
АМг5 + №2 УЗО	2.65 ± 0.7	163 ± 18	59 ± 0,92	71 ± 6	201 ± 12	18.8 ± 0.6
АМг5 + №3 УЗО	2.65 ± 0.9	158 ± 8	64.30 ± 0,25	69 ± 8	200 ± 10	17.8 ± 0.5
АМг5 + №4 УЗО	2.65 ± 0.8	154 ± 19	60,10 ± 0,77	57 ± 10	174 ± 13	11.6 ± 0.3
АМг5 + №5 УЗО	2.65 ± 0.9	190 ± 16	62,07 ± 1,1	58 ± 6	193 ± 10	17.4 ± 0.6
АМг5 + УЗО	2.65 ± 0.9	205 ± 30	64.34 ± 1,7	57 ± 4	155 ± 11	11.5 ± 0.8
АМг5 + №1	2.59 ± 1.1	250 ± 17	58.78 ± 2,09	52 ± 4	155 ± 8	12.8 ± 0.3

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-506.2019.8. и финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90020\19.

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Абраимов, Н. В. Авиационное материаловедение и технология обработки металлов: учебное пособие для авиационных вузов / Н. В. Абраимов, Ю. С. Елисеев, В. В. Крымов. – М.: Высшая школа, 1998. – 444 с.
2. Матвеев, А. Е. Изучение процесса СВС в системе Al-Ti-B, а также исследование структуры и свойств полученных материалов: дис. маг. по направлению 16.04.01 – Техническая физика / Матвеев Алексей Евгеньевич. – Томск: Томский государственный университет, 2019. – 97 с.
3. Амосов, А. П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпера-турного синтеза материалов: учебное пособие / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов; под ред. В. Н. Анциферова. – Москва: Машиностроение – 1, 2007. – 471 с.
4. Костиков, В. И. Разработка упрочненных наночастицами алюмокомпозитов для ракетно-космической техники / В. И. Костиков, Л. Е. Агуреев, Ж. В. Еремеева // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – Москва: Калвис, 2014. – С. 35–38.
5. Чуманов, В. И. Упрочнение стали тугоплавкой дисперсной фазой / В. И. Чуманов, Д. А. Пятыгин, И. В. Чуманов // Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. Магнитогорск: Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, 2007. – № 4. – С. 49–53.
6. Данилов П. А., Хрусталева А. П., Ворожцов А. Б., Жуков И. А., Промахов В. В., Хмелева М. Г., Пикущак Е. В., Кветинская А. В. Анализ влияния внешних физических воздействий на процессы литья легких сплавов // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – Томск: Национальный исследовательский Томский государственный университет, 2018. – № 55. – С. 84–98.
7. Черник Г., Фокина Е., Будим Н., Хюллер М., Кочнев В., Измельчение и механическое легирование в планетарных мельницах // Наноиндустрия. – Москва : Рекламно-издательский центр "ТЕХНОСФЕРА", 2007. – № 5. – С. 32–35.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОУПЛОТНЯЕМОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ ПОРОШКОВОЙ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ**  
**INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF OBTAINING A HIGH-COMPRESSIBILITY POWDER MIXTURE OF POWDER HIGH-SPEED STEEL**

Ахметов А.С.<sup>1</sup>, Еремеева Ж.В.<sup>1</sup>  
Akhmetov A.S., Eremeva Zh.V.

<sup>1</sup> Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», [aman1aotero@gmail.com](mailto:aman1aotero@gmail.com)

**Аннотация.** В работе описан процесс получения порошковой смеси порошковой быстрорежущей стали с предварительным восстановлением водородом оксидов вольфрама и молибдена и оксалата кобальта на железном порошке с одновременным диффузионным легированием данных элементов. С дальнейшим получением порошка данной смеси и долегированием железом, углеродом, ванадием и хромом была получена высокоуплотняемая смесь порошковой быстрорежущей стали. При проведении одноэтапного спекания объем спрессованных методом холодного одностороннего одноосного прессования образцов уменьшился, что привело к ещё большему их уплотнению.

**Введение.** Известно, что проблема возникновения карбидной неоднородности в быстрорежущих сталях получаемых литейными технологиями решается применением метода распыления расплавленной стали, являющимся одним из методов порошковой металлургии. В таком случае, расплавленная сталь распыляется

потоком инертного газа, за счёт чего образуются маленькие сферические частицы, которые быстро остывают, за счёт чего карбидная неоднородность не успевает образоваться. Вместе с тем, сферические порошки имеют свой недостаток – низкую степень формуемости и прессуемости, и для получения компактных изделий из них приходится прибегать к методам горячего изостатического прессования (ГИП), экструзии и динамическому формованию, которые в связи со своими особенностями являются технологически сложными методами.

Для проведения ГИП, который используется чаще всего для получения компактных заготовок, необходимо специальное оборудование – изостат, и к тому же сам процесс требует большой точности и осторожности. Потому, включение этого метода в технологическую цепочку получения изделий из порошковой быстрорежущей стали приводит к повышению цены конечного изделия.

Поэтому актуальным является поиск возможности избегания необходимости использования ГИП. Самым очевидным путем решения такой проблемы является получение порошка, имеющего не только высокий уровень формования при использовании технологически более простых методов, к примеру, холодного одноосного прессования, но и имеющего при этом высокую степень уплотняемости [1-3].

**Эксперимент.** Для поставленной цели было решено использовать химический метод получения порошка, который обеспечивает получение порошков, частицы которого имеют разветвленную или же губчатую морфологию. Такие порошки имеют высокие показатели по формуемости и уплотняемости.

Для этого, в ходе экспериментов в качестве сырья для получения порошковой быстрорежущей стали были использованы: триоксид вольфрама  $WO_3$ , триоксид молибдена  $MO_3$  и оксалат кобальта  $CoC_2O_4$ , в качестве базового железного порошка использовался порошок марки ПЖРВ 2.200.26. Перечисленные оксиды и оксалаты легко восстанавливаются водородом, притом восстановление может проходить при достаточно низких температурах.

Количество вводимых оксидов и оксалата рассчитывалось в соответствии с их содержанием в составе быстрорежущей стали марки Р6М5К5, который и планировалось получить в конечном итоге. Порошки оксидов и оксалата были смешены с железным порошком.

Далее проводилось восстановление полученной смеси в атмосфере водорода при 900 °С в течение 60 минут, восстановление само по себе способно протекать и при более низких температурах, но поскольку с повышением температуры идёт повышение термодинамических сил, то и ожидаемая диффузия будет протекать быстрее, что обеспечит большую гомогенность полученного порошка. Высота засыпки смеси в лодочке составляла 10 мм.

В итоге, после восстановления, образовалась рыхлая металлическая губка, которая не налипала на стенку металлической лодочки. Также губка оказалась достаточно легкоизмельчаемой и хрупкой. Был получен порошок измельчением губки.

Полученные частицы имели соответственно губчатую форму. Вероятно, введенные легирующие элементы осаждаются на частицах железа при восстановлении их оксидов и оксалата. Первоначально вводимые в виде оксидов и оксалатов элементы, тем самым, распределяются на поверхностях железных частиц. Вероятным является и то, что при восстановлении одновременно протекают процессы частичной, поверхностной и объемной диффузии за счёт выбранного режима восстановления.

Процесс, протекающий вместе и после восстановления, называется диффузионным легированием, и в перспективе он позволяет получать гомогенные по химическому составу частицы.

Далее полученная порошковая диффузионно-легирующая смесь была долегирувана порошками необходимых элементов: ванадия, хрома и углерода, и необходимого дополнительного количества железа. Поскольку ванадий добавлялся в виде измельченного феррованадия, данный ферросплав также обеспечил введение необходимого количества кремния и марганца. В качестве углеродосодержащего материала

использовался карандашный графит. Далее порошки были смешены в трёхосном смесителе «Турбула» в течение 120 минут.

После получения смеси, были проведены исследования по определению текучести и насыпной плотности порошковой смеси: текучесть составила 35,50 сек, насыпная плотность 2,89 г/см<sup>3</sup>. Также порошковая смесь после была спрессована при давлениях в 200, 400, 600, 700, 800 и 900 МПа методом холодного одноосного одностороннего прессования на гидравлическом прессе с использованием цилиндрической стальной пресс-формы.

На рисунке 1 показано изменение степени уплотняемости порошковой смеси в зависимости от давления

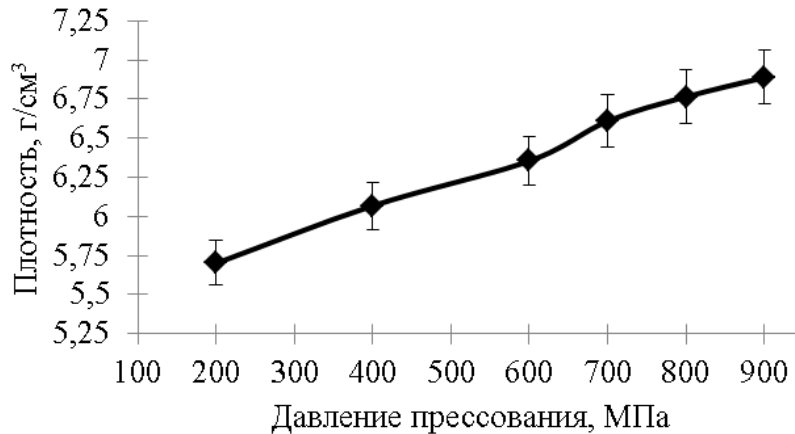


Рис. 1 Зависимость плотности спрессованных образцов смеси от давления прессования

Порошковая смесь продемонстрировала высокую степень формуемости и уплотняемости, что видно по рисунку 1. Далее полученные прессовки были спечены в атмосфере водорода при 1000 °С в течение 60 минут. Прессовки были загружены в лодочку в защитной засыпке. Данные по изменению плотности образцов после спекания показаны на рисунке 2.

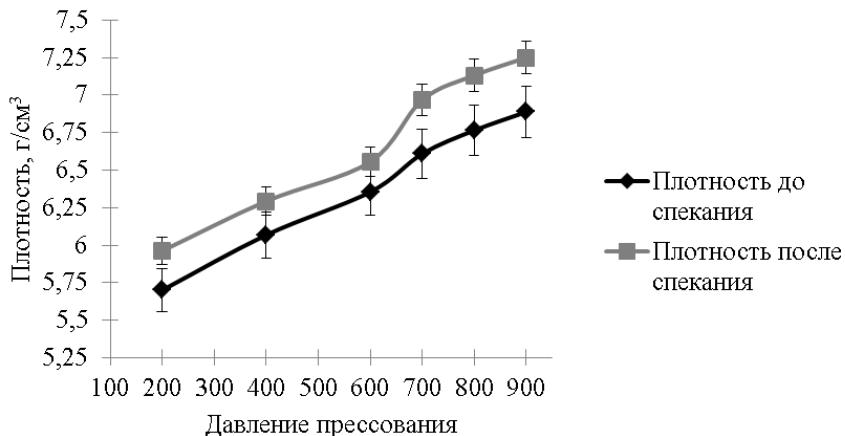


Рис. 2 Зависимость плотности спеченных прессовок от давления прессования

Как видно по рисунку 2, спекание приводит к увеличению плотности и усадке объема образцов. Уменьшение доли пористости в каждом случае составила в среднем 3,6 % от изначальной. Наиболее уплотнённые образцы, спрессованные при 900 МПа, после спекания имели пористость в среднем 11 %.

**Выводы.** Метод совместного восстановления исходного сырья легирующих элементов, входящих в состав быстрорежущей стали, на порошке железа водородом, позволяет получить не только чистый, но и диффузионно-легированный порошок. Благодаря губчатой форме полученных из измельченной металлической губки частиц, и с дальнейшим долегированием порошками недостающих элементов и железного порошка, в итоге получается порошковая смесь, имеющая высокую степень уплотняемости.

Одноэтапное спекание при 1000 °С в течение 60 мин в атмосфере водорода показало, что получаемые холодным прессованием образцы, после спекания, имели достаточно ощутимый уровень усадки, что свидетельствует о повышении плотности этих образцов. Притом небольшая степень усадки в будущем может позволить получать заготовки точных форм, которые задаются на этапе прессования.

В перспективе такой порошок может позволить не прибегать к использованию технологически сложного и достаточно дорогого процесса ГИП. И дальнейшее спекание в два этапа может повысить конечную плотность прессовки ещё больше.

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Geenen, K., et al., Microstructure, mechanical, and tribological properties of M3:2 high-speed steel processed by selective laser melting, hot-isostatic pressing, and casting. Additive Manufacturing, 2019. 28: p. 585-599.
2. Ageev, S.V. and V.L. Girshov, Hot Isostatic Pressing of Metal Powders. Metallurgist, 2015. 59(7-8): p. 647-652.
3. Zhang, D., et al., Powder metallurgy of high speed-steel produced by solid state sintering and heat treatment. International Journal of Materials Research, 2015. 106(8): p. 870-876.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФЕЛИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА, ЩЕЛОЧНО-ХЛОРНЫМ СПОСОБОМ  
INVESTIGATION OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF ALUMINUM OXIDE OBTAINED DURING PROCESSING OF NEPHELINE CONCENTRATE BY ALCALINE-CHLORINE METHOD**

Ветчинкина Т.Н., Тужилин А.С., Балмаев Б.Г.  
Vetchinkina T.N., Tuzhilin A.S., Balmaev B.G.

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, tvetchinkina@yandex.ru*

Предложенный щелочно-хлорный способ переработки нефелинового концентрата Кольского полуострова (рис. 1) предусматривает спекание нефелина с известняком по обычной технологии.

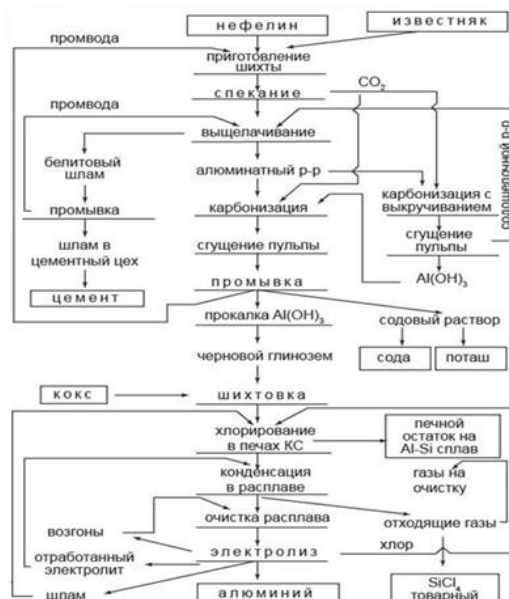


Рис. 1 Принципиальная схема комплексной переработки нефелина щелочно-хлорным способом.

Образующийся при выщелачивании спека белитовый шлам после промывки отправляется на производство цемента, а необескременненный алюминатный раствор подвергается карбонизации при 40°C с выделением гидроксида алюминия, содержащего 2,0-2,5% масс. гидроалюмосиликата натрия. Содовые растворы, образующиеся при карбонизации, идут на получение соды, поташа и галлия, а гидроксид алюминия подвергается прокалке при 700°C с получением черного глинозема, хлорирование которого проводится в печах кипящего слоя при 800-900°C в присутствии восстановителя – нефтяного кокса. Образующиеся хлориды конденсируются в расплаве солей при 180-200°C и после очистки от примесей направляются на электролиз. Хлор, образующийся при электролизе хлорида алюминия, возвращается на хлорирование. Тетрахлорид кремния является товарным продуктом.

Щелочно-хлорный способ позволяет комплексно использовать нефелиновое сырье, получая из него хлорид алюминия, соду, поташ, высококачественный цемент и тетрахлорид кремния. По сравнению с существующим способом спекания упрощается технология. Устраняется двухстадийное обескременивание, ликвидируется подача белого шлама на передел спекания, а, следовательно, увеличивается на тех же производственных мощностях объем по переработке нефелинового концентрата; создаются более благоприятные условия для проведения низкотемпературного выщелачивания спека, что снижает вторичные потери глинозема и щелочи; каустический модуль при выщелачивании может быть снижен с 1,42 до 1,28-1,30 без опасения разложения алюминатного раствора, что повышает производительность передела выщелачивания, уменьшает расход пара, трудовые и амортизационные затраты.

С целью получения активного оксида, отвечающего требованиям хлорной технологии, изучалась его реакционная способность, которая, как показал анализ публикаций [1-4], определяется величиной поверхности, фазовым составом, обусловленном не только режимом термообработки, а также природой исходного вещества и наличием в нем примесей. В литературе приводится более двадцати модификаций глинозема. Нет четких критериев определения разных модификаций оксида алюминия, нет также единой точки зрения на сам процесс его полиморфных превращений. По одним данным [5] предлагается постепенный переход от одной модификации к другой, по другим [6] - рассматривается образование и одновременное существование нескольких фаз в определенном интервале температур.

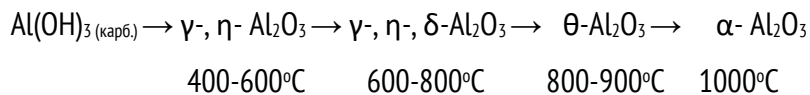
Промышленный глинозем, содержащий более 25-30% масс  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [7], отличается низкой реакционной способностью к хлору и, следовательно, непригоден для производства хлорида алюминия. В качестве объектов исследований использовали образцы оксида алюминия, полученные прокалкой гидроксида алюминия, выделенного по существующей технологии: карбонизацией алюминатного раствора при 20-80°C без примесей и содержащего гидроалюмосиликат натрия в количествах, соответствующих изменению кремневого модуля ( $\mu_{\text{Si}}$ ) от 25 до 400. Карбонизация алюминатного раствора в лабораторных условиях проводилась смесью газов, содержащих 15% об.  $\text{CO}_2$  и 85% об.  $\text{Ar}$ , что соответствовало расходам 0,38 л/мин и 2,8 л/мин, и 100%  $\text{CO}_2$  при расходе 1,3 л/мин. Время карбонизации составляло 2 часа. Показано, что карбонизация 100%  $\text{CO}_2$  и смесью  $\text{CO}_2$  и  $\text{Ar}$  обеспечивает практически одинаковые условия осаждения гидроксида алюминия.

Исходный материал для исследований загружался в фарфоровую лодочку, которая помещалась в горизонтальную печь. Температура прокалки ( $t_{\text{пр}}$ ) в среде аргона изменялась от 100 до 1000°C с шагом в 100°C. Время выдержки при заданной температуре во всех случаях оставалось постоянным – два часа. Продукты прокалки изучались с помощью рентгенофазового анализа. На поляризационном микроскопе в иммерсионных жидкостях определяли их показатель преломления - n. Проводился гранулометрический анализ. Рентгенограммы сравнивались с эталонными, полученными из Института катализа СО РАН, а также с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученной из Голландии с низким содержанием примесей, в %:  $\text{SiO}_2\text{-}9\cdot 10^{-3}$ ;  $\text{Na}_2\text{O}\text{-}1\cdot 10^{-3}$ . Термогравиметрические исследования проводились на дериватографе «МOM» (Венгрия). Удельная поверхность оксида алюминия, полученного разными способами из разных видов сырья, определялась методом БЭТ, низкотемпературной адсорбцией азота. В качестве восстановителя при хлорировании использовался нефтяной кокс, прокаленный в инертной атмосфере.

Особенности процессов дегидратации и перекристаллизации изучались на гидроксиде алюминия, полученном карбонизацией алюминатного раствора при оптимальной температуре 40°C, выбранной по лучшим показаниям процесса отделения его от жидкой фазы. Дифференциально-термический анализ (ДТА) показал, что термическое разложение этих образцов заканчивается примерно при 810°C. Кристаллооптическими исследованиями установлено, что при прокатке карбонизированного гидроксида алюминия мелкие зерна образуют прочные агрегаты, которые, согласно оптическим характеристикам, состоят из нескольких модификаций оксида алюминия.

Рентгенофазовым анализом определены особенности полиморфизма при дегидратации гидроксида алюминия в зависимости от условий его получения. Исходный гидроксид алюминия, выделенный карбонизацией алюминатного раствора при 40°C, представлен в основном байеритом, который в интервале температур 400–600°C имеет низкотемпературные модификации:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При 600–800°C у продуктов прокатки карбонизированного гидроксида алюминия сохраняются низкотемпературные модификации:  $\gamma$ -,  $\eta$ -,  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Высокотемпературная модификация  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> формируется при температурах 800–900°C, при 1000°C образуется  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Полиморфные превращения можно представить в виде схемы:



Практический интерес представляет изучение влияния алюмосиликата натрия и кокса на полиморфные превращения гидроксида алюминия. Полиморфные превращения при прокатке гидроксида алюминия, содержащего гидроалюмосиликат натрия, исследованы на образце, содержащем 2,0% Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O. По данным рентгенофазового анализа исходного гидроксида отмечается, что основным компонентом является байерит и имеется незначительное количество алюмосиликата натрия [8]. Характер дифрактограмм образцов, содержащих алюмосиликат натрия, не изменяется до 900°C, т.е. преобладающими в интервале температур 400–900°C остаются рефлексы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. У образцов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без алюмосиликата натрия при температурах 700–900°C интенсивность рефлексов  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уменьшается. Показатель преломления при температурах 400–900°C обоих образцов возрастает (рис. 2).

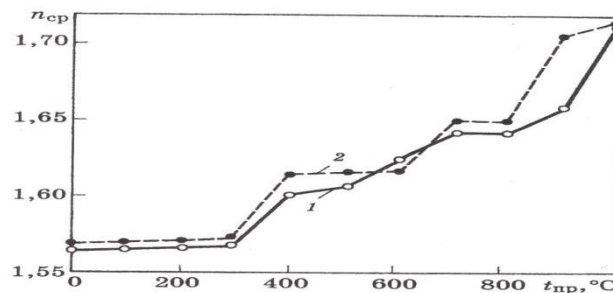


Рис. 2 Влияние температуры прокатки образцов Al(OH)<sub>3</sub>, содержащих 2% масс. гидроалюмосиликата натрия (1) и без примеси (2), на изменение среднего значения показателя преломления (n<sub>ср</sub>) продуктов термической обработки.

Сопоставление данных рентгенофазового и кристаллооптического анализов показывает, что в продуктах прокатки гидроксида алюминия, содержащего алюмосиликат натрия, модификация  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> существует в диапазоне n = 1,57–1,71; для оксида алюминия без алюмосиликата натрия этот диапазон равен n = 1,58–1,66. Алюмосиликат натрия служит стабилизатором низкотемпературных модификаций оксида алюминия, расширяя область температур существования  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 900°C.

Влияние восстановителя (нефтяного кокса) на структурные превращения оксида алюминия при прокатке изучены на образцах, содержащих 30% масс. нефтяного кокса и 70% масс. оксида алюминия, 2% алюмосиликата натрия и без него. Сравнение рентгенограмм показывает, что в присутствии кокса байерит сохраняется до 300–

400°C. Нефтяной кокс при прокатке оказывает аморфизирующее действие и замедляет процесс кристаллизации оксида алюминия. В образцах, содержащих алюмосиликат натрия, в присутствии нефтяного кокса при 1000°C не обнаружены рефлексы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в то время, как без кокса,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> появляется уже при 900°C.

Хлорирование оксида алюминия является гетерогенным химическим процессом, и кинетика взаимодействия зависит от величины поверхности твердого вещества. Определение удельной поверхности продуктов прокатки до 1000°C проводилось на образцах гидроксида алюминия, полученного карбонизацией алюминатного раствора при 40 °C. Уменьшение удельной поверхности оксидов алюминия при увеличении температуры прокатки выше 500°C большинство исследователей [2,3,5] связывают с процессом перестройки кристаллической решетки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Таким образом, опираясь на полученные данные изменения величины удельной поверхности при дегидратации, можно предположить, что для взаимодействия с хлором наиболее пригоден оксид алюминия, полученный прокаткой при 300–400 °C, т.е. с максимальной удельной поверхностью. Однако, как показали анализы, при этих температурах содержится от 4 до 7% масс. H<sub>2</sub>O, что крайне нежелательно при хлорировании.

Сопоставляя зависимость величины удельной поверхности, температуру термообработки и количество остаточных продуктов разложения исходных веществ, приняли, что прокатку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного термическим разложением гидроксида алюминия выделенного карбонизацией при 40 °C, следует проводить при 700–750°C, значения удельной поверхности соответствуют 300–320 м<sup>2</sup>/г.

Таким образом, можно предположить, что оксиды алюминия, полученные прокаткой карбонизированного гидроксида при сравнении величины удельной поверхности и количества низкотемпературных модификаций, имеют высокую реакционную способность к хлору. Наличие примесей до 2% алюмосиликата натрия в оксиде алюминия и термообработка его перед хлорированием в присутствии нефтяного кокса оказывает ингибирующее действие на процесс формирования высокотемпературных модификаций. *Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00947-20-00.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Joint Commitec on Powder diffraction Stadarts (IGPOS), USA, 1975.
2. Винчел А.Н., Винчел Г. Оптические свойства искусственных минералов. М.: Мир, 1967, 221 с.
3. Компаниец М.Ф. Кристаллооптический анализ в алюминиевом производстве. М.: Металлургиздат, 1959, 126 с.
4. Топоров Н.А., Галахоа Ф.Н. В кн.: Академику Белянкину к 70-летию со дня рождения. М.: Изд. АН СССР. 1946. 598 с.
5. Калинина А.М. О превращении синтетического каолинита при нагревании. // Тр. совещания по алюминию. Химия и технология глинозема. Ереван. 1960, С. 63–80.
6. Brown I., Clark D., Ellion W. The Thermal Decomposition of the Alumina Trihydrate, Gibbsite. I.Chem. Soc., 1953, №3, S. 84–88.
7. Звиададзе Г.Н., Лайнер Ю.А. Хлорный способ переработки алюминийсодержащего сырья. – В сб.: Новые высокотемпературные процессы в цветной металлургии. Под ред. Акад. Агеева Н.В., М.: Наука, 1981, С. 65–70.
8. Powde diffraction file Search Mannol (norgnic Compouds), Alfhabetical histing and Search Seetion of Frequently enfraction Standards (J.C.P.O.S.), USA, 1975.



**МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГОСИЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ДРОБЛЕНИЯ АГЛОМЕРАТА ИЗЛОМОМ В ОДНОВАЛКОВОЙ ДРОБИЛКЕ**  
**METHOD FOR DETERMINING ENERGY-STRENGTH PARAMETERS OF THE PROCESS OF CRUSHING AGGLOMERATE BY FRACTURE IN A SINGLE- ROLL CRUSHER**

Власенко Д.А.

Vlasenko D.A.

Луганская Народная Республика, ГОУ ВПО ЛНР «ДонГТУ», vlasdmitrij@yandex.ru

Для дробления железорудного агломерата на большинстве ведущих металлургических предприятий применяют роторные одновалковые зубчатые дробилки [1, 2]. Наиболее существенным их недостатком является переизмельчение агломерата в процессе его дробления, в результате чего наряду с фракцией требуемых размеров образуется большое количество мелких зерен – 0...5 мм вследствие раздавливания основной части дробимого агломерата звёздочками о приемный стол и колосники [2].

Для обеспечения наиболее эффективного использования стадии процесса дробления агломерата в одновалковой дробилке за счет излома консольной части аглопирога в зоне приёмного стола требуется обоснование условий контактного взаимодействия зубьев звёздочки ротора с агломерационным спёком (рис. 1).

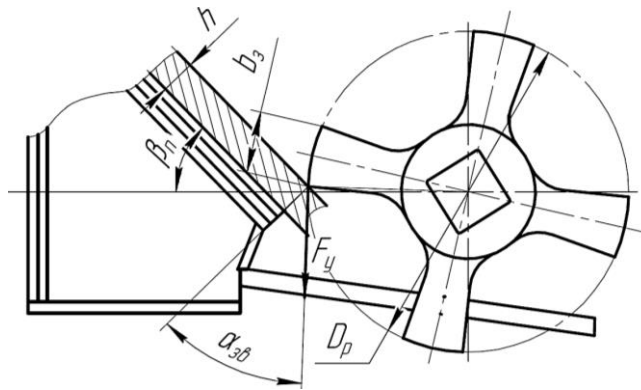


Рис. 1 Схема процесса дробления агломерата в зоне приемного стола.

Для определения основных параметров данного процесса использовалась математическая модель, основанная на основных законах общей механики и механики деформируемого твёрдого тела [3, 4].

На первом этапе моделирования определяется величина проникновения аглопирога в рабочую зону ротора, зависимость которой получена на основании дифференциального закона механического движения аглоспёка по поверхности приемного стола [4]:

$$a = \frac{g(\sin \beta_n - \mu_a \cos \beta_n)t^2}{2}, \quad (1)$$

где  $\beta_n$  – угол наклона приемного стола, град;  $\mu_a$  – коэффициент трения агломерата по стали;  $t$  – время движения аглоспёка в рабочем пространстве ротора, с.

Время движения аглопирога в рабочем пространстве дробилки с шевронным расположением зубьев звёздочек на роторе определяется по следующим зависимостям [5]:

– для роторов с нечетным количеством звёздочек:

$$t = \frac{15 \left( (1 - N_{зв}) b_з + 4 \pi^2 D_p \right)}{\pi^2 D_p n_p n_з (N_{зв} - 1)}, \quad (2)$$

где  $N_{зв}$  – количество звёздочек, установленных на роторе;  $b_з$  – длина торцевой поверхности зубьев, м;  $D_p$  – внешний диаметр звёздочек ротора, м;  $n_p$  – число оборотов вращения ротора, мин<sup>-1</sup>;  $n_з$  – количество зубьев на одной звёздочке;

– для роторов с четным количеством звёздочек:

$$t' = \frac{15((2 - N_{зв})b_з + 4\pi^2 D_p)}{\pi^2 D_p n_p n_з (N_{зв} - 2)}. \quad (3)$$

Для определения энергосиловых параметров контактного взаимодействия лопастей звёздочки с агломерационным спёком использовалась схема действующих сил на аглопирог в процессе его дробления (рис. 2).

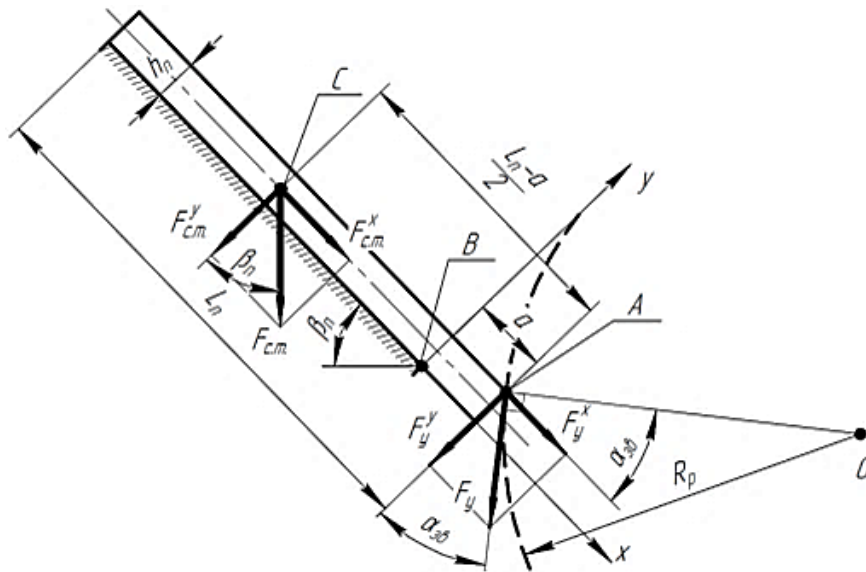


Рис. 2 Схема взаимодействия рабочей поверхности зубьев однозубковой дробилки с дробимым пирогом агломерата в зоне приемного стола.

Решение уравнения равновесия моментов внешних сил относительно точки  $B$  (точка основания «опасного» сечения при предполагаемом разрушении изломом агломерационного пирога), и с учетом того, что сила тяжести аглоспёка –  $F_{cm} = B_n (L_n - a) \rho_a g h_n$ , выглядит следующим образом:

$$F_y = B_n (L_n - a) \rho_a g h_n \frac{[(a - L_n) \cos \beta_n - h_n \sin \beta_n]}{2(a \cos \alpha_{зв} + h_n \sin \alpha_{зв})}, \quad (4)$$

где  $B_n$  – ширина пирога, м;  $L_n$  – остаточная длина аглоспёка (в процессе дробления длина пирога уменьшается вследствие его продвижения в рабочее пространство ротора), м;  $\rho_a$  – объемная плотность агломерата, кг/м<sup>3</sup>;  $h_n$  – высота спёка, м;  $\alpha_{зв}$  – угол между поверхностью лопасти и поверхностью аглопирога при их взаимном контакте, град.

С учетом закономерностей (1–4) и согласно основным положениям механики деформируемых твердых тел [4] суммарное напряжение, возникающее в «опасном» сечении предполагаемого излома аглопирога от действия прямого поперечного изгиба от силы  $F_y^y$  и внецентренного растяжения от силы  $F_y^x$ , определяется по следующей зависимости:

$$\sigma_n = \frac{(L_n - a) \rho_a g}{h_n (\tan \alpha_{зв} h_n + a)} [\cos \beta_n (L_n - a - h_n \sin \beta_n)] [3a + 2h_n \tan \alpha_{зв}]. \quad (5)$$

Остаточная длина агломерационного спёка, при которой обеспечивается дробление изломом, полученная решением формулы (5) относительно  $L_n$  аналитическим методом, определяется как:

$$L_n' = a + \frac{h_n \tan \beta_n}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{h_n^2 \tan^2 \beta_n + \frac{4h_n \sigma_a (\tan \alpha_{36} h_n + a)}{\cos \beta_n \rho_a g (3a + 2h_n \tan \alpha_{36})}}. \quad (6)$$

Для проведения дальнейших математических расчетов и определения основных параметров контактного взаимодействия поверхности лопастей ротора с агломерационным пирогом использовались следующие технико-эксплуатационные характеристики агломашины и самой одновалковой дробилки: ширина аглоспёка – 2,8 м, высота аглопирога – 0,35 м, длина агломерационного спёка при входе в рабочее пространство ротора дробилки – 1,0 м, объемная плотность агломерата – 3500 кг/м<sup>3</sup>; количество звёздочек, установленных на роторе – 4; длина торцевой поверхности зубьев – 0,3 м; внешний диаметр звёздочек ротора – 1 м; – число оборотов вращения ротора, мин<sup>-1</sup>; количество зубьев на одной звёздочке –  $n_3 = 4$ .

Из практического опыта следует, что некоторые конструктивно-технологические параметры изменять в существующих условиях реального производства нецелесообразно – они обусловлены требованиями технологического процесса, и их осуществить без существенных конструктивных изменений хвостовой части агломашины невозможно.

К таким параметрам относятся: ширина и длина агломерационного пирога (габаритные размеры колосниковой решетки агломерационной тележки), высота и длина аглоспёка (обусловлена требованиями технологического процесса).

Таким образом, основными факторами, влияющими на условия контактного взаимодействия зубьев и аглопирога, возникающие в процессе дробления, которыми можно оперировать являются: угол контактного взаимодействия поверхности лопасти звёздочки ротора с поверхностью аглоспёка и угол наклона поверхности приемного стола.

При этом необходимо учитывать, что угол наклона поверхности приемного стола не должен быть меньше чем максимальное значение угла трения скольжения агломерата по стали ( $\mu_a \approx 0,5$  [6]) –  $\beta_n \approx 30^\circ$ , который обеспечивает стабильный сход агломерата по его поверхности в рабочее пространство дробилки.

На основании формул (4–6) были получены графические зависимости, отображающие влияние углов  $\alpha_{36}$  и  $\beta_n$  на энергосиловые параметры процесса дробления агломерата в дробилке при различных условиях контакта лопастей ротора с аглоспёком (рис. 3, 4).

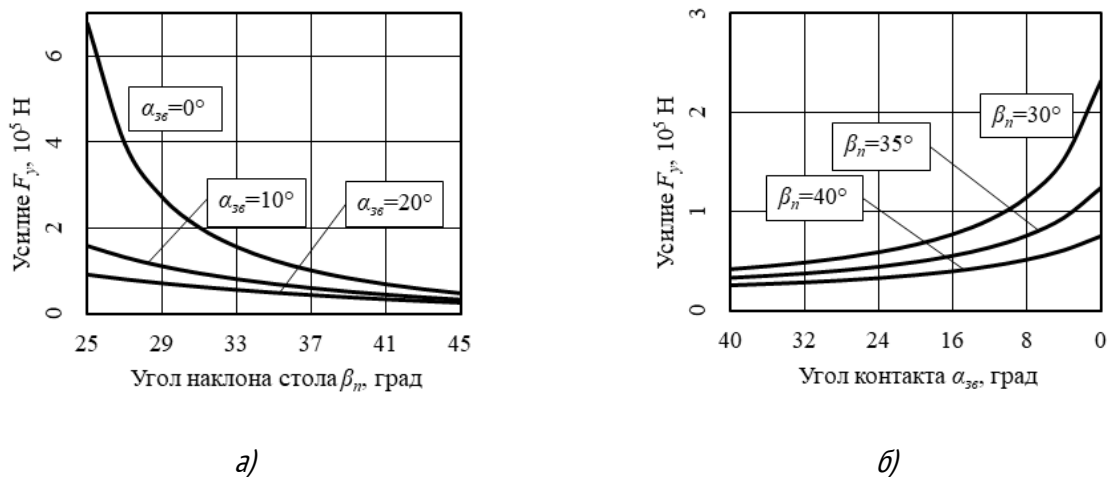


Рис. 3 Графики зависимостей усилий, действующих на аглопирог, от угла наклона приемного стола (а) и от угла контакта с поверхностью зубьев ротора (б).

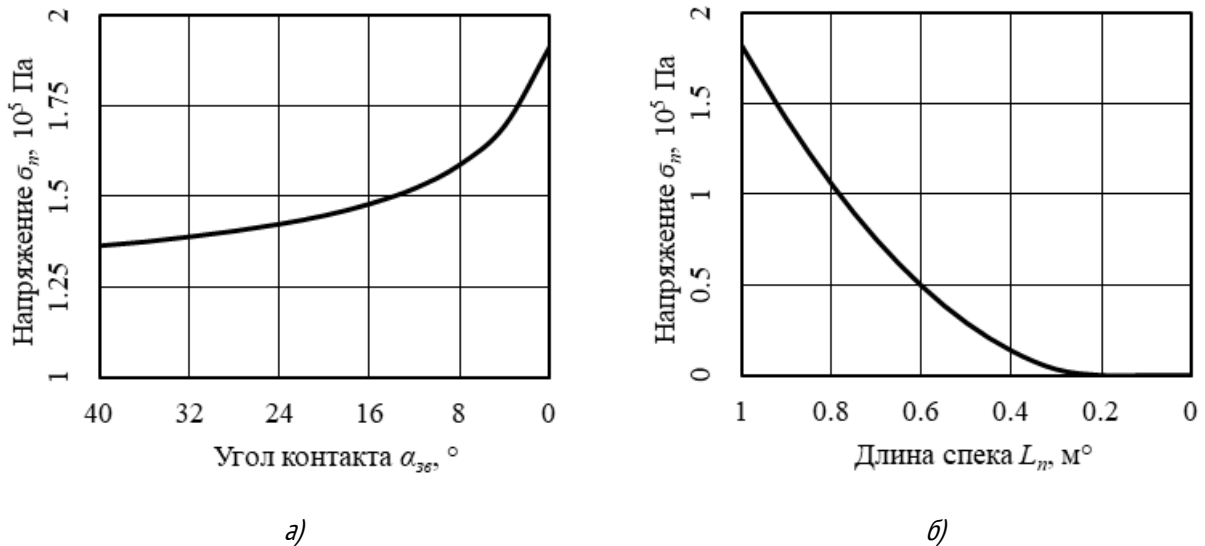


Рис. 4 Графики напряжений, возникающих в «опасном» сечении, от угла контакта с поверхностью зубьев ротора (а) и от остаточной длины аглоспёка (б).

Из анализа графических зависимостей (рис. 3, 4), видно, что при минимальных углах контакта зубьев с аглоспёком и угле наклона приемного стола, близком к максимальному значению угла трения скольжения агломерата по стали, обеспечиваются наилучшие условия для процесса дробления агломерационного пирога изломом.

В тоже время, необходимо учитывать, что применение предложенного способа дробления агломерата изломом, позволяет снизить нагрузки на рабочие органы дробилки и ее привод за счет исключения на данной стадии процесса дробления разрушения агломерат с помощью сжимающих усилий при раздавливании аглопирога лопастями звездочек о поверхность приемного стола, ведь согласно многочисленным исследованиям [7, 8] предел прочности на изгиб и растяжение для хрупких материалов на порядок меньше предела прочности на сжатие.

Рассмотрим возможность усовершенствований конструкции дробилки в реальных производственных условиях, представленных на рисунке 6, отталкиваясь от конструктивных особенностей всего хвостового узла агломашины и дробильной машины (для примера бралась дробилка ДО-1300-2700-61, применяемая в агломерационном цехе Филиала № 12 ЗАО «ВНЕШТОРГСЕРВИС»).

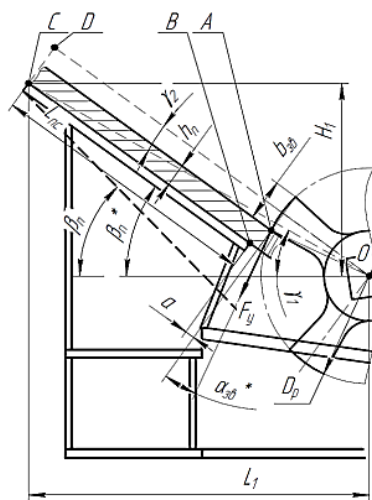


Рис. 5 Расчетная схема дробилки с изменённым углом наклона приемного стола.

При определении конструктивных параметров дробилки необходимо учитывать, что угол наклона приемного стола не должен превышать значение угла трения агломерата по стали ( $\mu_a = 0,5$  [6]) –  $\beta_n \approx 30^\circ$ .

Рассмотрим расчетную схему, представленную на рисунке 6. С учетом того, что  $\tan \gamma_1 = \frac{H_1}{L_1}$ , а  $\sin \gamma_2 = \frac{b_{зв} + 2h_n}{2\sqrt{H_1^2 + L_1^2}}$ , требуемый угол наклона приемного стола дробилки относительно горизонтали (при решении треугольника  $OCB$ ), для обеспечения рациональных условий взаимного контакта лопасти звёздочки ротора с поверхностью агломерационного пирога параллельно ее оси симметрии, определяется как:

$$\beta_n^* = \gamma_1 + \gamma_2 = \arctan \frac{H_1}{L_1} + \arcsin \frac{b_{зв} + 2h_n}{2\sqrt{H_1^2 + L_1^2}}. \quad (7)$$

где  $H_1$  – расстояние от верхней точки приемного стола до оси вращения ротора дробилки по горизонтали,  $L_1$  – расстояние от верхней точки приемного стола до оси вращения ротора по вертикали.

В тоже время длина рабочей поверхности приемного стола  $L_{nc}$  при условиях, описанных выше, находится по следующей зависимости:

$$L_{nc} = \sqrt{H_1^2 + L_1^2 - \frac{b_{зв} + 2h_n}{4} - a - \frac{D_p}{2}}. \quad (8)$$

Таким образом, в работе предложена методика обоснования основных энергосиловых параметров контактного взаимодействия лопастей звёздочки с агломерационным спёком и конструкции одновалковой дробилки для реализации условий контакта зубьев звездочек с аглоспёком в зоне приемного стола в одновалковой зубчатой дробилке, позволяющих повысить эффективность процесса дробления агломерата в одновалковой дробилке и снизить содержание некондиционных фракций агломерата в доменной шихте.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Коротич, В.И. Агломерация рудных материалов / В.И. Коротич, Ю.А. Фролов, Т.Н. Бездежский. - Екатеринбург: ГОУ ВПО «УГТУ–УПИ», 2003. - 400 с.
2. Власенко, Д.А. Комплексный анализ особенностей эксплуатации дробильно-измельчительного оборудования в агломерационном производстве / Д.А. Власенко // Инновационные перспективы Донбасса. Инновационные технологии проектирования, изготовления и эксплуатации промышленных машин и агрегатов. - Донецк: ДонНТУ, 2019. - Т. 3 - С. 150–154.
3. Тарг, С.М. Краткий курс теоретической механики / С.М. Тарг. - М.: Высшая школа, 2010. - 416 с.
4. Сивухин, Д.В. Общий курс физики. Т. 1. Механика. 5-е изд. / Д.В. Сивухин. - М.: Физматлит, 2006. - 560 с.
5. Пат. 196194 Российская Федерация, МПК В02С 4/00, В02С 4/28, В02С 4/30. Ротор одновалковой зубчатой дробилки / Власенко Д.А. [и др.]; заявитель и патентообладатель Липецкий гос. техн. ун-т. - № 2019137708; заявл. 21-11-2019; опубл. 19-02-2020, бюл. № 5. - 6 с.: ил.
6. Борискин, И.К. Интенсивная механическая обработка агломерата. Теория, оборудование, технология. / И.К. Борискин, Г.А. Арыков, А.Н. Пыриков. - М.: МИСиС, 1998. – 248 с.
7. Нескромных, В.В. Разрушение горных пород при проведении геологоразведочных работ: учеб. пособие / В.В. Нескромных. - Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2015. - 396 с.
8. Литвинский, Г.Г. Развитие единой теории прочности и закономерности разрушения / Г.Г. Литвинский // Сб. науч. трудов ДонГТУ. – Алчевск: ГОУ ВПО ЛНР «ДонГТУ», 2019. – Вып. 13 (56). – С. 5–18.

## ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫЕ СТЕРЖНИ В СТАЛЬНОЙ ОБОЛОЧКЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ЭКСТРУЗИИ INTERMETALLIC RODS OBTAINED BY GAS EXTRUSION METHOD

Галиев Ф.Ф.<sup>1</sup>, Сайков И.В.<sup>1</sup>, Алымов М.И.<sup>1</sup>, Бербенцев В.Д.<sup>2</sup>, Сачкова Н.В.<sup>1</sup>, Коновалихин С.В.<sup>1</sup>

Galiev F.F., Saikov I.V., Alymov M.I., Berbentsev V.D., Sachkova N.V., Konovalikhin S.V.

<sup>1</sup>ИСМАН, Черноголовка, Россия, fanis.galiev@mail.ru

<sup>2</sup>ИФВД, Троицк, Россия, berbentsevv@mail.ru

В работе представлены результаты исследований по совмещению самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и высокотемпературной газовой экструзии (ВТГЭ). Высокотемпературная газовая экструзия (ВТГЭ) – это один из методов обработки материалов давлением, в котором выдавливание образца производится высоким (несколько тысяч атмосфер) газостатическим давлением инертного газа при одновременном нагреве зоны деформации. ВТГЭ позволяет получать материалы в виде длинных стержней и проволок [1, 2]. Длинномерные стержни получают так же методом СВС-экструзии. В этом случае за счет использования теплоты экзотермической реакции синтеза экструзию проводят при относительно малых давлениях [3].

В качестве оболочки был использован стальной стержень диаметром 10 мм с просверленным глухим отверстием 5 мм. Отверстие заполнялось реакционноспособной порошковой смесью Ni+Al в стехиометрическом соотношении. Далее проводилась экструзия на установке ВТГЭ [4]. В эксперименте использовалась матрица диаметром 6 мм, – таким образом, степень деформации составила 64%. В таблице 1 представлены параметры экструзии и фазовый состав трех образцов в виде интерметаллидных стержней в стальной оболочке, полученных на различных режимах.

*Таблица 1. Режимы экструзии образцов и их фазовый состав сердечника*

№ образца	Температура начала экструзии, °С	Газостатическое давление в камере, МПа	Результаты количественного РФА, масс.%
1	600	440	Al – 2.8 Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> – 46.4 Ni <sub>3</sub> Al – 8 Ni – 42.8
2	700	280	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> – 40 NiAl – 45.4 Ni <sub>3</sub> Al – 14.6
3	780	200	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> – 16.7 NiAl – 62.6 Ni <sub>3</sub> Al – 20.7

Для изучения структуры и состава сердечников полученных стержней они подвергались рентгенофазовому анализу (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М (излучение CuKα, с шагом по углу 0.02° и временем экспозиции 1 с) и исследованию микроструктуры на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Zeiss ULTRA plus с приставкой рентгеновского микроанализатора INCA 350 Oxford Instruments. Как видно из таблицы 1, непрореагировавшие компоненты содержатся только в первом образце. Энергодисперсионный микроанализ показал, что в первом и втором образцах, кроме представленного в таблице 1, содержится NiAl<sub>3</sub>, в третьем – Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>, а также на границе со стальной оболочкой – Fe<sub>3</sub>Al и Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, в соответствии с диаграммой состояния двойных систем [5]. На рисунке 1 представлена микроструктура сердечника образца №3.

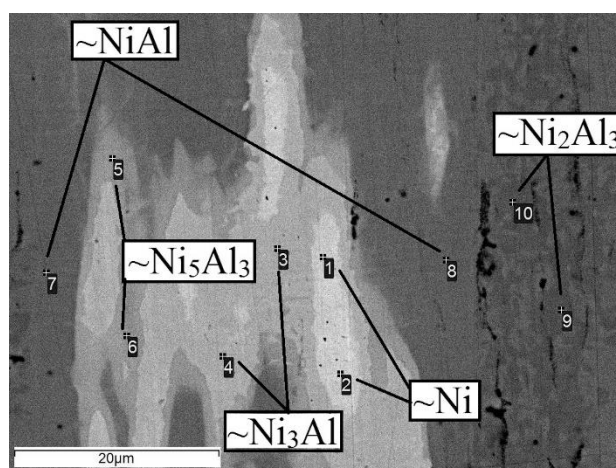


Рис.1. Микроструктура образца №3

Анализ микротвердости сердечника показал, что ее значение для образцов 1 и 3 находится в диапазоне 500–900 HV в зависимости от области индентирования, тогда как микротвердость стальной оболочки составляет 250 HV. У образца 2 микротвердость варьируется в диапазоне 500-700 HV. Микротвердость темно-серых областей, соответствующих NiAl, во всех образцах выше среднего и в 3 образце имеет максимальное значение – 1050 HV. Минимальные значения (до 40 HV) приходятся на черные области, соответствующие Al.

Исследования показали принципиальную возможность получения двухслойных стержней «сталь-интерметаллид» в результате протекания реакции термохимического синтеза в процессе ВТГЭ реакционноспособных порошков. Стоит отметить, что результаты количественного РФА и анализа микроструктуры указывают на необходимость корректировки параметров экструзии (давления газа, температуры нагрева и степени деформации) для получения монофазного продукта NiAl.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Berbentsev V.D., Bugakov V.I., Vaganov V.E., Alymov M.I., Aborkin A.V. Plastic deformation of the plastic matrix–hard inclusion composite system during high-temperature gas extrusion // Russian Metallurgy (Metally), 2016, vol. 2016. № 11. p.1083-1086.
2. Sivaprahasam D., Chandrasekhar S.B., Murugan K., Prabhakar K.V.P. Microstructure and mechanical properties of M62 high-speed steel powder consolidated by high-temperature gas extrusion // Material research innovations, 2019, vol. 24. № 1. p.52-57.
3. Столин А.М., Бажин П.М. Получение изделий многофункционального назначения из композитных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) // Теоретические основы химической технологии, 2014, том 48. № 6. С.603-615.
4. Galiev F.F., Saikov I.V., Berbentsev V.D., Guluytin A.V., Bugakov V.I., Sachkova N.V., Konovalikhin S.V., Alymov M.I. High-Temperature Gas Extrusion of a Reactive Ni + Al Powder Mixture // Doklady Physics, 2019, vol. 489. № 4. p.358-361.
5. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: в 3 т. - М.: Машиностроение, 1996, том 1. 991 с.

**МНОГОФАКТОРНОЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФАТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ТЕХНОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИНК И МЕДЬ В ФОРМЕ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ФЕРРИТОВ**  
**MULTIFACTORIAL EXPERIMENTAL STUDY OF SULFATIZING ROASTING OF TECHNOGENIC MATERIALS CONTAINING ZINC AND COPPER IN THE FORM OF HARDLY SOLUBLE FERRITES**

Грудинский П.И., Григорьева Д.Д., Жильцова Е.Е., Дюбанов В.Г.

Grudinsky P.I., Grigorieva D.D., Zhiltsova E.E., Dyubanov V.G.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, pgrudinskiy@imet.ac.ru*

В металлургической отрасли при производстве стали, цинка и меди образуются миллионы тонн материалов, в которых цинк и медь связана с железом в виде труднорастворимых ферритных соединений, а именно пыли электросталеплавильного производства, цинковые кеки, хвосты флотационного извлечения меди. Нахождение цветных металлов в ферритной форме осложняет их рециклинг. В настоящей работе был опробован инновационный метод извлечения цинка и меди из цинковых кеков и хвостов флотации медеплавильных шлаков, заключающийся в их переводе из ферритов в легкорастворимые сульфаты путём обжига совместно с сульфатирующим агентом и последующим водным выщелачиванием. В качестве сульфатирующего агента был использован чистый железный купорос. Состав техногенных материалов представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав исходных техногенных материалов, %

Материал	Fe	Zn	Cu	Cd	S	Si	Ca	Mg	Al	Pb	Ba	Mn
Цинковый кек	23,36	17,32	2,66	0,44	5,72	1,92	2,69	0,55	0,58	5,46	0,96	0,48
Хвосты флотации	42,32	4,4	0,44	-	1,2	12,36	2,35	0,38	1,98	0,26	0,22	0,06

Выполнено экспериментальное исследование влияния таких факторов как, температура, время сульфатирующего обжига и количество материалов железного купороса на переход цинка, меди, железа и других компонентов в цинковых кеках и хвостах флотации медеплавильных шлаков в водорастворимую сульфатную форму.

Показано, что оптимальными условиями обжига цинкового кека является температура 625°C, время обжига не менее 150 минут и соотношение кека и купороса не менее 1:0,84. При данных условиях в раствор переходят 98-99% цинка, 78-84% меди, 54-56% кадмия и менее 0,4% железа. Для хвостов производства меди получены следующие степени извлечения цинка и меди. Обжиг хвостов при температуре 625°C и времени более 20 мин в соотношении песков и  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  не менее 1:1 привёл к значительно более низким степеням извлечения, которые составили 45-70% для цинка и меди и менее 1-10% железа. Результаты занесены в таблицу 2.

Таблица 2. Результаты извлечения компонентов после сульфатирующего обжига и водного выщелачивания

№	Компоненты смесей	Степень извлечения, %			
		Zn	Cu	Cd	Fe
1	Цинковый кек ЧЦЗ + $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	98-99	78-84	55-56	<0,4
2	Хвосты флотации СУМЗ + $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	45-70	45-70	-	1-10

Из результатов, представленных в таблице, следует, что метод сульфатирующего обжига с последующим водным выщелачиванием перспективен для переработки цинкового кека с извлечением цинка и меди.

*Статья подготовлена по результатам работы, выполненной по программе Президиума РАН №15 (проект № АААА-А18-118031490126-8)*



**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПАРЫ Nd/Pt ФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ (P507) В НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ**

**THE REGULARITY OF EXTRACTION SEPARATION OF Nd/Pt PAIR BY PHOSPHONIC ACID (P507) IN NONSTATIONARY CONDITIONS**

Дорожко В.А., Афонин М.А.

Dorozhko V.A., Afonin M.A.

*Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),*

*dorozhko.ti@gmail.com*

Каскады для получения индивидуальных редкоземельных металлов могут объединять до 150 аппаратов. Для получения индивидуальных металлов требуемой современной промышленностью чистоты из природной смеси, содержащей  $n$  компонентов, потребуется  $2n-1$  каскадов с примерно одинаковым числом ступеней [1]. Поэтому разделительное предприятие становится невероятно капиталозатратным. Это ограничивает создание новых разделительных мощностей. В книге [2] представлено описание применяемых в Китае технологий производства чистых редкоземельных металлов из природного и техногенного сырья. Достижения мировой редкометалльной индустрии представлены в монографии [3].

Большое число аппаратов в каскаде получается из-за низкой эффективности отдельной ступени разделения. Одинаковые химические свойства  $f$ -элементов не позволяют разработать эффективные схемы разделения, основанные на экстрагируемости различных форм. Моно-2-этилгексилэфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (PC88A, HENEP, HEPNA, P507) – наиболее селективный для PЗЭ крупнотоннажный экстрагент, – за последние 15 лет вытеснил классические ТБФ и ДЭГФК из технологии получения индивидуальных металлов легкой группы [4].

Сегодня задача поиска решений для увеличения значений фактора разделения ( $\beta$ ) пары соседних лантаноидов стоит остро. Наиболее эффективная схема разделения легкой группы элементов в классическом каскадном процессе запатентована автоарми [5]. Эффективное разделение достигается при применении 1,5 М PC88A в сочетании с технологией рефракса.

Активно развивающееся в Японии направление экстракции в ионных жидкостях призвано пересмотреть существующий разделительный процесс. Изучено селективное выделение Nd, Pt и Dy из водных растворов при помощи ТОДГА, разбавленного в триэтилпентилфосфоний бис(трифторметилсульфанил)амиде ((P2225)(TFSA)) [6]. Этот метод показывает высокие значения фактора разделения, однако требует большого количества дорогих экстрагентов и сопутствующих реагентов и в ближайшее время вряд ли станет широко распространен. К тому же для реального промышленного применения важна возможность использования отработанных приемов и широко распространённых веществ.

Компромиссным решением в таком случае может стать неравновесный нестационарный процесс экстракционного разделения, сочетающий новые принципы организации в рамках традиционного оборудования. В последние десятилетия появились работы, посвященные методам разделения элементов с использованием нестационарных процессов, основанные на различиях в кинетике химических реакций. В настоящее время активно изучается механизм кинетики межфазного переноса в экстракционных процессах [8]. Показана большая эффективность нестационарного процесса для разделения редкоземельных металлов, по сравнению с разделением в равновесных условиях [9]. Авторами [7] описано разделение пары Nd/Pt в нестационарных условиях с использованием жидкой мембраны с ТБФ в нитратных средах, при воздействии периодических колебаний температуры в экстракторе.

В настоящей работе предложено использовать принцип нестационарной экстракции в процессе разделения пары Nd/Pt в хлоридных средах экстрагентом на основе P507.

Для проведения экспериментов P507 (Shanghai Fopol Chem-Tech Industry Co, Китай. Моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексил фосфоновой кислоты) был разбавлен смесью isopar-l (Exxon Mobil, США. Жидкий изопарафин фракции C11 – C12) и ТБФ (объемное отношение 9:1) для получения раствора с массовым содержанием P507 50%. Полученный экстрагент подвергнут омылению на 30-35%. Степень омыления и концентрация P507 в экстрагенте установлена методом потенциометрического титрования в растворе ацетона.

Исходный раствор хлоридов празеодима и неодима приготовлен из соответствующих оксидов  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (квалификации «Ч»), которые растворяли концентрированной соляной кислотой (квалификации «ХЧ»). Концентрации металлов и  $\text{H}^+$  определены методом титриметрии по стандартным методикам. Плотность растворов определена методом пикнометрии.

Для проведения экспериментов использован смешанный раствор с эквимольной концентрацией  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  равной  $0,150 \pm 0,005$  моль/дм<sup>3</sup>. Для его приготовления в мерную колбу весовым способом отобрано рассчитанное количество головных растворов хлоридов празеодима и неодима. Кристаллический NaOH (квалификации «ХЧ») был добавлен для нейтрализации избыточной кислотности до  $\approx 0,03$  моль/дм<sup>3</sup> ( $\text{pC}_{\text{H}^+} \approx 1,5$ ).

100 мл омыленного на 33 % экстрагента и 100 мл совместного раствора хлоридов празеодима и неодима загрузили в термостатируемый реактор, снабженный магнитной мешалкой и ртутным термометром (цена деления 0,5 °C). Систему тщательно перемешивали в течение 30 минут при 25 °C. После полного расслаивания эмульсии в течение 5 минут, для анализа было отобрано 2 мл водной фазы. Концентрацию  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  в пробе определяли на спектрофотометре по методу градуировочного графика. Концентрация  $\text{H}^+$  в пробе определяли методом кислотно-основного титрования раствором NaOH 0,015M с индикатором «метилвый оранжевый». Эксперимент повторили еще несколько раз до температуры 60 °C с шагом 5 градусов. Всего описано 7 экспериментальных результатов.

Концентрация Pr и Nd в органической фазе рассчитана в результате решения уравнения материального баланса (1), затем использована для вычисления коэффициента распределения соответствующего компонента (D) по формуле (2).

$$\overline{C_{Org}} = C_{init} - C_{Aq} \quad (1)$$

где  $\overline{C_{Org}}$  – концентрация компонента в органической фазе, моль/дм<sup>3</sup>;  $C_{init}$  – концентрация компонента в исходном растворе, моль/дм<sup>3</sup>;  $C_{Aq}$  – концентрация компонента в рафинате, моль/дм<sup>3</sup>.

$$D = \frac{\overline{C_{ORG}}}{C_{AQ}} \quad (2)$$

где D – коэффициент распределения компонента

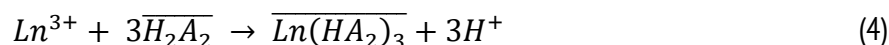
При расчете D учитывали изменение соотношения объемов фаз из-за пробоотбора. Материальный баланс по обоим металлам соблюдается в каждой расчетной точке.

При разбавлении неполярными растворителями P507 существует в виде димера (Mog, 1988). Это явление может быть описано уравнением (3):



где  $\overline{H_2A_2}$  – димер моно-2-этилгексильного эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты (P507).

При экстракции ионов редкоземельных металлов P507 осуществляется катионный обмен по уравнению (4) [4].



где  $Ln^{3+}$  - катионы редкоземельного металла;

С учетом уравнений (3) и (4) равновесная концентрация димера P507 может быть рассчитана по формуле (5):

$$\overline{[H_2A_2]} = \overline{C_{P507}} / 2 - 3 \cdot (\overline{C_{Pr}} + \overline{C_{Nd}}) \quad (5)$$

где  $\overline{C_{P507}}$  - концентрация димера P507 в исходном экстрагенте, моль/дм<sup>3</sup>;  $\overline{[H_2A_2]}$  - концентрация димера P507 в условиях равновесия, моль/дм<sup>3</sup>.

Концентрационная константа экстракции (K) для уравнения (4) можно быть записана как (6):

$$K = \frac{\overline{[Ln(HA_2)_3]} \cdot [H^+]^3}{\overline{[H_2A_2]}^3 \cdot [Ln^{3+}]} \quad (6)$$

где K - константа экстракции;  $[Ln^{3+}]$  - равновесная концентрация компонента в рафинате, моль/дм<sup>3</sup>;  $\overline{[Ln(HA_2)_3]}$  - равновесная концентрация компонента в экстрагенте, моль/дм<sup>3</sup>;  $[H^+]$  - равновесная концентрация протонов в рафинате, моль/дм<sup>3</sup>;

С учетом  $D = \overline{[Ln(HA_2)_3]} / [Ln^{3+}]$ , выражение (6) может быть преобразовано в (7):

$$K = D \cdot \frac{[H^+]^3}{\overline{[H_2A_2]}^3} \quad (7)$$

Константа экстракции рассчитана при различных температурах во всех экспериментальных точках. Полученные значения константы экстракции использованы для расчета изменений свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_{\text{exp}}$ ) по уравнению (8):

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (8)$$

где  $\Delta G$  - изменение свободной энергии Гиббса, Дж/моль; R - универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T - температура в реакторе, К.

Изменение свободной энергии Гиббса связано со стандартными физико-химическими величинами: изменением энтальпии ( $\Delta H$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ), по уравнению (9):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (9)$$

где  $\Delta H$  - изменение энтальпии, Дж/моль;  $\Delta S$  - изменение энтропии, Дж/(моль·К);

Расчет величин изменения энтальпии ( $\Delta H$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ) производили одновременно с нахождением изменений свободной энергии Гиббса в интервале 15-60 °С. Для этого была решена система уравнений, включающая (8) и (9), при каждом экспериментальном значении K. Задача решена нахождением глобального минимума функции рассогласования между экспериментальным ( $\Delta G_{\text{exp}}$ ) и рассчитанным ( $\Delta G_{\text{calc}}$ ) значением изменений свободной энергии Гиббса при изменении значений  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , для Pr и Nd, соответственно. Результаты расчетов представлены в виде графика на рисунке 1. Полученные расчетные значения  $\Delta G_{\text{calc}}$  хорошо согласуются с экспериментальными данными в пределах суммарной погрешности определения концентрации металлов и H<sup>+</sup>, определяемой 5%.

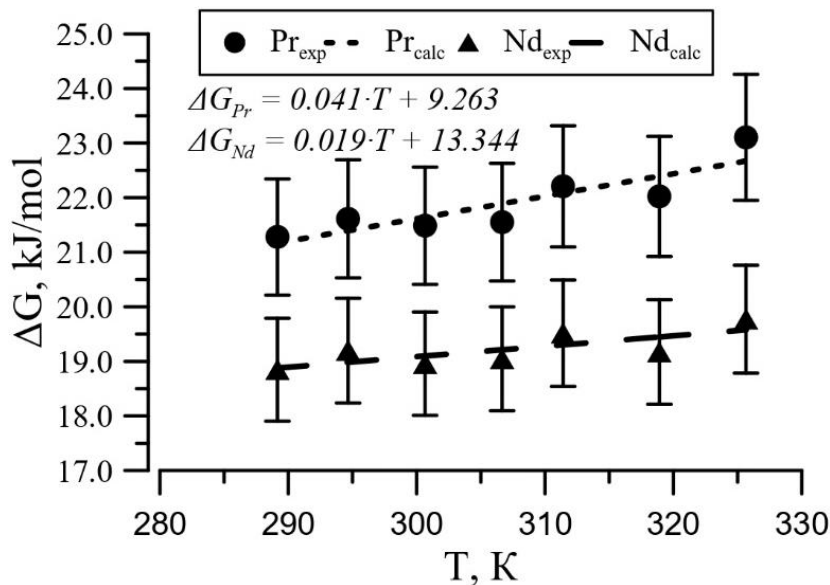


Рис. 1 Температурная зависимость изменения свободной энергии Гиббса при совместной экстракции Nd и Pr P507 из хлоридной среды в интервале 15 – 60 °С

В таблице приведены значения величин изменения энтальпии ( $\Delta H$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ), а также средние значения изменения свободной энергии Гиббса для реакции (4) в интервале 15 – 60 °С.

Таблица. Значения изменений энтальпии ( $\Delta H$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ), и средние значения изменения свободной энергии Гиббса при совместной экстракции Nd и Pr P507 из хлоридной среды в интервале 15 – 60 °С

Металл	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль·К)
Pr	21.9±1.1	9.3±0.5	-41.2±2.1
Nd	19.2±1.0	13.3±0.7	-19.1±1.0

Согласно полученным данным реакция (4) эндотермична. Это совпадает с данными других исследователей, например [10]. Различие в величинах  $\Delta G$  для Pr и Nd составляет примерно 15%. Это отражает установившееся равновесие, описываемое реакцией (4), как неравноценное извлечение Pr и Nd. Наклон температурной зависимости изменения свободной энергии Гиббса (рисунок 1) для Pr почти в 2 раза больше, чем для Nd. Это позволяет ожидать лучшего разделения элементов при большей температуре. При этом извлечение Pr, менее эндотермично, но приводит к большему росту общей энтропии. При выводе экстракционной системы из состояния равновесия легче будет осуществляться межфазный переход празеодима, т.к. это потребует меньших затрат теплоты, но переход Nd более выгоден с точки зрения снижения общей энергии системы. В такой системе возможно подобрать условия, когда переход Nd в одной из фаз окажется несколько запаздывающим по отношению к Pr. Концентрации будут изменяться асинхронно и новое состояние равновесия разными компонентами будет достигнуто неодновременно. В этом случае можно ожидать обеднения или обогащения одной из фаз относительно исходного равновесного состояния.

Для изучения распределения компонентов при внешнем воздействии на экстракционную систему, была построена экспериментальная установка. Она позволяет отслеживать онлайн влияние на экстракцию циклического изменения физико-химических параметров в реакторе: изменения температуры и изменения значений pH в равновесной водной фазе. Схема потоков представлена на рисунке 2.

Двумя перистальтическими насосами 6 и 7 водная и органическая фазы из емкостей 2 и 3 подаются в реактор 1, где смешиваются при помощи турбинной мешалки 4. Эмульсия перистальтическим насосом 5 подается на разделение в сепаратор 8. Потоки водной и органической фаз выходят из сепаратора и, проходя через теплообменники 15, попадают в проточные кюветы автоматических спектрофотометров 9 и 10, соответственно. Водная фаза затем перетекает в ячейку для измерения pH 11, после чего сбрасывается через подогреватель 14

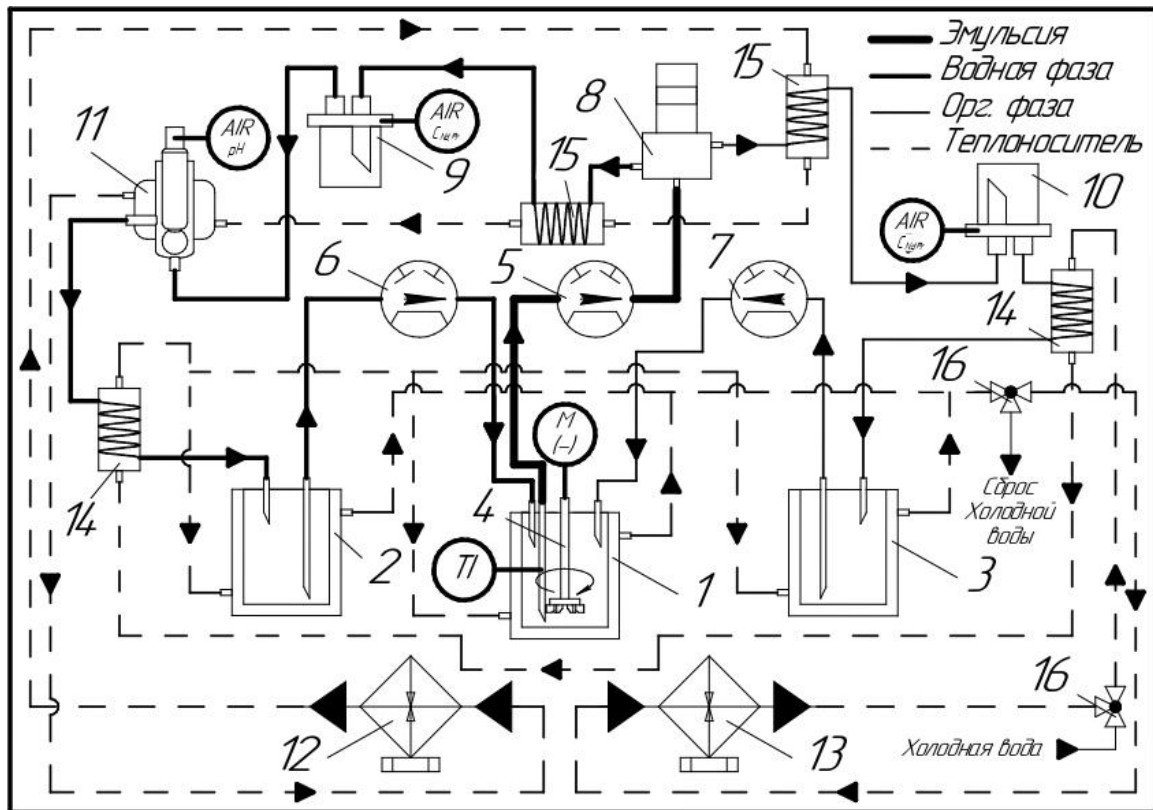
в накопитель водной фазы 2. Поток органической фазы, через подогреватель 14, поступает в емкость 3 сразу после выхода из кюветы спектрофотометра.

Термостат 12 поддерживает постоянную температура фаз 25 °С для получения спектров и измерения рН. Для изменения температуры в реакторе, при помощи трехходовых кранов 16, в рубашку попеременно направляют потоки холодной воды из водопровода и горячего теплоносителя из термостата 13.

Все технологические параметры: концентрация металлов в потоках рафината и экстракта, кислотность в потоке рафината и температура в реакторе измеряются автоматически через каждые 5 секунд и записываются в соответствующие файлы на ПК. Концентрация металлов получена по методу градуировочного графика. Погрешность измерений составляет не более 10%.

Результат эксперимента, в котором было зафиксировано увеличение  $\beta_{Nd/Pr}$  при воздействии циклического изменения температуры на равновесную экстракционную систему, представлен на рисунке 3.

В эксперименте удалось подобрать условия, при которых увеличение или снижение фактора разделения пары Nd/Pr связано в основном, с управляемым переходом празеодима.



1 – реактор с рубашкой; 2,3 – емкости-накопители с рубашкой для водной и органической фазы; 4 – механическая мешалка «Русредмет»; 5 – перистальтический насос для эмульсии; 6,7 – перистальтические насосы для водной и органической фаз; 8 – центробежный экстрактор «ЭЦ-33 НИКИМТ»; 9,10 – проточные кюветы спектрофотометров для анализа водной и органической фаз; 11 – проточная ячейка для измерения значений рН; 12 – термостат для охлаждения потоков; 13 – термостат для разогрева системы в реакторе; 14, 15 – 100 мм мезевиковый теплообменник, 16 – трехходовой кран L-образный; TIR – блок регистрации температуры; AIR – потенциометр Thermo Orion 720p / однолучевой автоматический спектрофотометр СФ-2000 ОКБ «Спектр».

Рис. 2 Принципиальная схема автоматизированной экспериментальной установки для изучения кинетики жидкостной экстракции в динамическом режиме

На четвертом графике на рисунке 3, прерывистой линией обозначен фактор разделения в условиях равновесия при 60 °С. Зафиксировано многократное увеличение  $\beta_{Nd/Pr}$  примерно до 2,6. Показано, что при

циклическом изменении температуры в реакторе с амплитудой, при которой не происходит рекстракция хорошо экстрагируемого компонента, можно добиться разделения элементов в нестационарных условиях.

Из графика на рисунке 3 видно, что увеличение разделения элементов происходит на середине этапа разогрева или охлаждения. Это можно объяснить, если предположить, что разогрев или охлаждение происходят быстрее, чем возврат системы в равновесное состояние. Тогда, при охлаждении, следующем после разогрева, экстракт оказывается пересыщен, относительно равновесного состояния при температуре экстракционной системы. Вначале пересыщение снимается рекстракцией хуже экстрагируемого компонента (Pr), а затем, если температура продолжает снижаться, происходит рекстракция второго компонента.

Исходя из выдвинутого предположения, большего разделения можно достичь при более слабом перемешивании и высокой скорости разогрева и охлаждения.

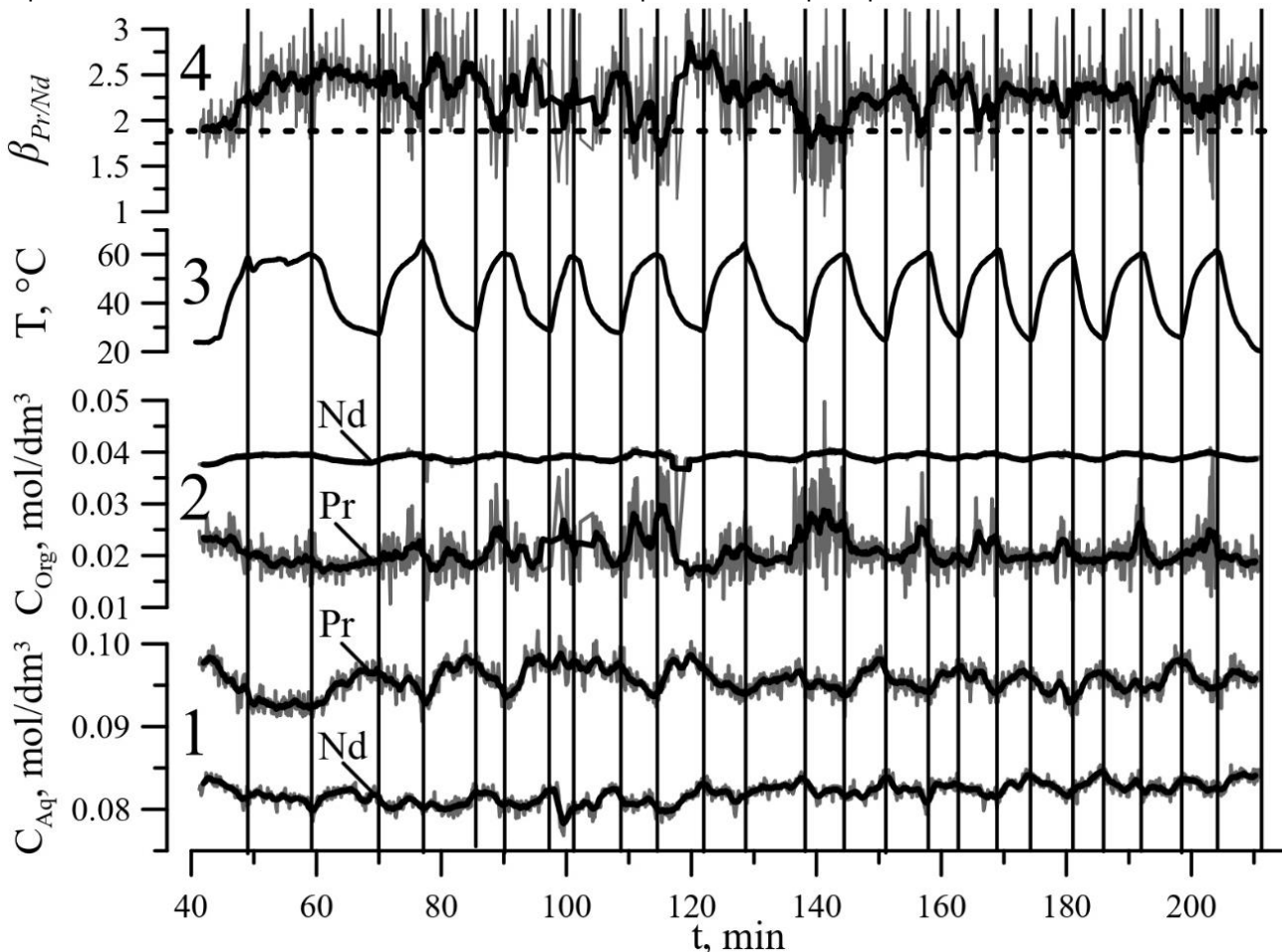


Рис. 3 Временные профили основных параметров системы при циклическом изменении температуры в реакторе: 1 – концентрация Nd и Pr в водной фазе, 2 – концентрация Nd и Pr в органической фазе, 3 – температура в реакторе, 4 – фактор разделения пары Nd/Pr

Для изучения влияния циклического изменения pH водной фазы на разделение пары Nd/Pr была проведена серия экспериментов, схожих с описанными в предыдущем разделе. Температура в реакторе была постоянной 30-35 °С. После выведения системы на равновесие pH стал около 0,8. Органическую фазу сосредоточили в соответствующем сборнике, pH водной фазы возвращен до 1,8 введением 12M NaOH. После этого подачу экстрагента возобновили, pH снизился до 1,5. В дальнейшем, кислоту вводили без предварительного разделения фаз, но добавление щелочи требовало разделения фаз и паузы в работе установки. В сборник водной фазы дозировали несколько миллилитров 12M HCl или 12M NaOH и размешивали мешалкой на высоких оборотах. Ход экстракции контролировали по pH-метру. Когда уменьшение или повышение pH прекращалось, в водную фазу добавляли нужное количество кислоты или щелочи, как описано ранее.

Предположительно, при введении кислоты, в первую очередь, должна осуществляться реэкстракция хуже экстрагируемого компонента, а при введении щелочи – экстракция лучше экстрагируемого компонента. Поочередное введение в систему кислоты и щелочи может привести к накоплению этого эффекта и увеличению разделения.

По рисунку 4 видно, что новое состояние в экстракционной системе устанавливается в течение 30 секунд после введения кислоты или щелочи. При этом вначале концентрации металлов в соответствующих фазах синхронно изменяются на одну и ту же величину, а затем каждая из них доходит до своего равновесного значения. Ни в случае добавления маленьких количеств кислоты или щелочи, ни в случае больших, не замечено селективного воздействия. Преимущественная экстракция или реэкстракция одного из компонентов не наблюдается. Также величина фактора разделения при изменении pH резко снижается, а затем медленно возвращается к равновесному значению около 1,5 – 1,6. На рисунке 4 такое значение обозначено прерывистой линией. Изменение pH рафината позволяет изменить общее содержание металлов в фазах, но не позволяет селективно воздействовать на один из компонентов.

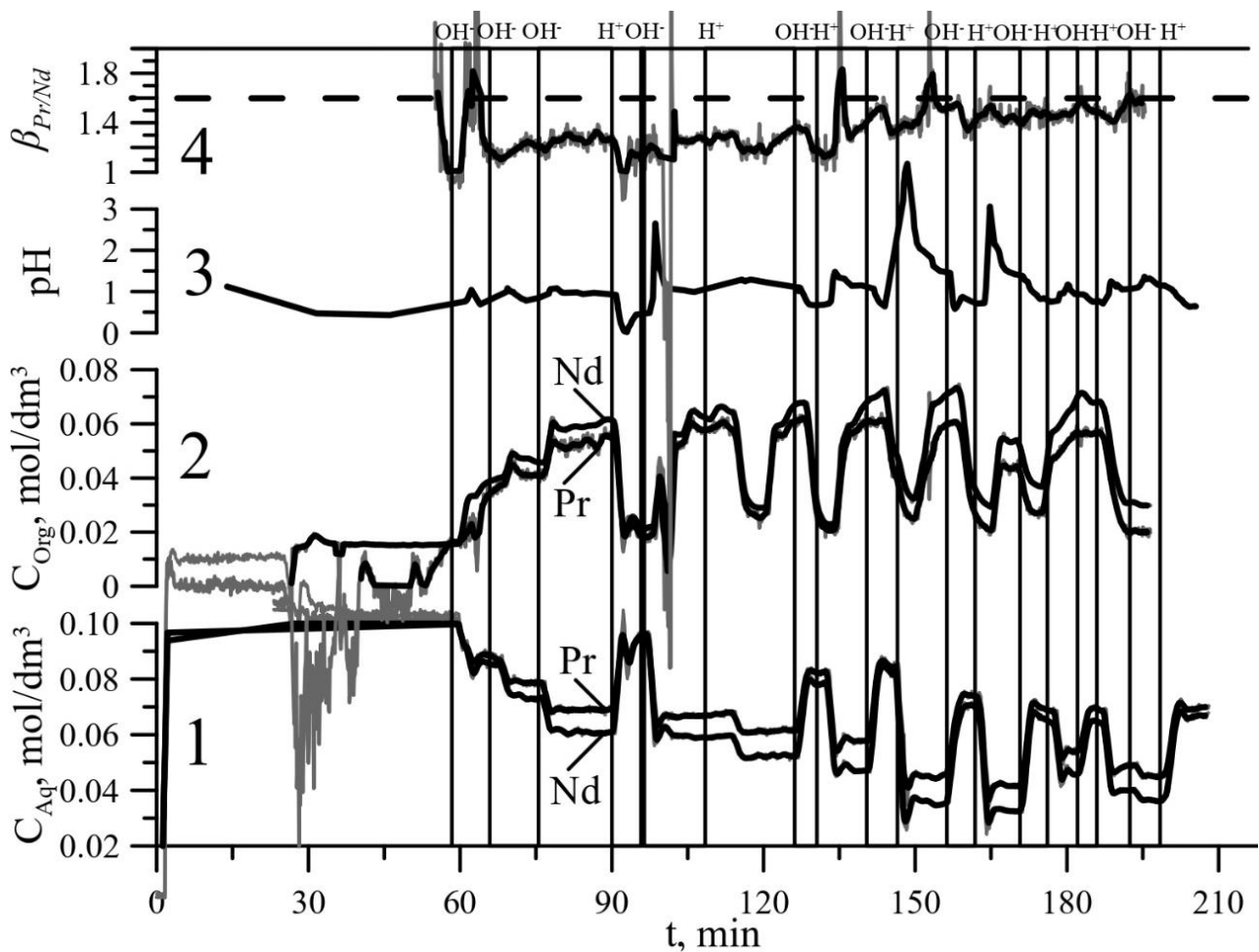


Рис. 5 Временные профили основных параметров системы при циклическом изменении температуры в реакторе: 1 – концентрация Nd и Pr в водной фазе, 2 – концентрация Nd и Pr в органической фазе, 3 – pH в рафинате, 4 – фактор разделения пары Nd/Pr

При увеличении pH (введении щелочи), равновесие реакции (4) смещается в сторону образования экстракта. В начале, происходит связывание молекул P507 с любым металлом и только после окончания этого этапа хуже экстрагируемый компонент вытесняется обратно в рафинат за счет распределения лучше экстрагируемого компонента. При введении кислоты, как описано ранее, происходит общая реэкстракция всех элементов до некоторого состояния, после чего происходит распределение компонентов в соответствии с устойчивостью их комплексов с экстрагентом (констант экстракции).

Можно предположить вариант разделения металлов, основанный на хорошем извлечении хуже экстрагируемого компонента в начальный момент нестационарной экстракции. Если после введения щелочи, разделить фазы в момент не полного исчерпания емкости экстрагента, экстракт окажется пересыщен хуже экстрагируемым компонентом. При следующем контакте этого экстрагента с другим водным раствором, большее количество этого компонента будет вытеснено в рафинат, чем при стандартном противоточном варианте. Но экспериментально, в рамках этой работы, это предположение проверено не было.

Авторы выражают благодарность инженерному химико-технологическому центру «Русредмет» за всяческую поддержку проекта и помощь в создании установки; коллективу мастеров стеклодувной мастерской Санкт-Петербургского государственного технологического института за высокий профессионализм, продемонстрированный при изготовлении уникальных частей экспериментальной установки.

*Исследование выполнено при поддержке Минобрнауки РФ (госзадание 0785.00.Х6019).*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Xie, F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions / F. Xie, T. Zhang, D. Dreisinger, F. Doyle // Minerals Engineering. – 2014. – Vol. 56. – P. 10-28.
2. Zhang, J. Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements. / J. Zhang, B. Zhao, B. Schreiner. – Berlin: Springer, 2016. – 259 p.
3. Поляков, Е. Г. Металлургия редкоземельных металлов / Е.Г. Поляков, А.В. Нечаев, А.В. Смирнов. - М.: Metallurgizdat, 2018. – 732 с.
4. Agarwal V. Solvent extraction and separation of cerium (III) and samarium (III) from mixed rare earth solutions using PC88A / V. Agarwal, M.S. Safarzadeh // Minerals & Metallurgical Processing. – 2017. – Vol. 34. – №. 3. – P. 125-131.
5. Заявка 15649902. Process of Solvent Extraction for Separation of Rare Earth Elements (REEs) Through Partial Reflux of Rare Earths in Solvent Based on Separation Factor / Asnani C. K. et al. ; США. – 2018.
6. Murakami, S. Extraction of Pr (III), Nd (III), and Dy (III) from HTFSA aqueous solution by TODGA/phosphonium-based ionic liquids / S.Murakami, M.Matsumiya, T.Yamada, K.Tsunashima // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2016. – Vol. 34. – №. 2. – P. 172-187.
7. Kopyrin, A.A. New methodological approach to investigation of kinetics of REE extraction in nonstationary conditions / A.A. Kopyrin, A.A. Fomichev, M.A. Afonin, T.A. Todd // Journal of Rare Earths. – 2007. – Vol. 25. – №. 4. – С. 385-391.
8. Shevchenko E. A. Joint mass transfer of two components associated with the spontaneous interfacial convection in the liquid-liquid extraction system / E.A. Shevchenko, Sh.Mitra, S.A. Ermakov, A.G. Titov, A.A. Ermakov, G. Pattader / Chemical Engineering Science. – 2019. – Vol. 195. – P. 301-311.
9. Golubina E. Intensification of the extraction of rare earth elements at the local mechanical vibration in the interfacial layer / E. Golubina, N. Kizim, N. Alekseeva / Chemical Engineering and Processing-Process Intensification. – 2018. – Vol. 132. – P. 98-104.
10. Xiong Y. Kinetics and Mechanism of Yb (III) Extraction and Separation from Y (III) with Mixtures of bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) phosphinic acid and 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester / Y. Xiong, W. Li, D. Wu, D.Li, S. Meng // Separation science and technology. – 2006. – Vol. 41. – №. 1. – P. 167-178.



**К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АВТОКЛАВНОГО ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ ИЗВЕСТКОВЫМ МОЛОКОМ ДЛЯ ИЛЬМЕНИТ-ЛЕЙКОКСЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**  
**ON THE POSSIBILITY OF USING AUTOCLAVE DESILTING WITH LIME MILK FOR ILMENITE-LEUCOXENE CONCENTRATES**

Заблоцкая Ю.В., Садыхов Г.Б., Тужилин А. С., Анисонян К.Г.  
Zablotskaya Yu. V., Sadykhov G. B., Tuzhilin A.C., Anisonian K.G.

*Россия, Москва, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, zablotskay2020@gmail.com*

Россия располагает крупными запасами титана, однако не имеет титанового сырья, удовлетворяющего требованиям титановой и химической промышленности и для которого существовало стандартные схемы переработки. Это привело практически полной зависимости отечественной титановой промышленности от импортного сырья. На данный момент основными странами-импортерами ильменитовых и рутиловых концентратов в Россию являются Украина, Австралия, Индия, однако в современном мире с неустойчивыми политическими связями между странами это является крайне не предусмотрительным, что может негативно отразиться не только на действующие предприятия по производству металлического титана и пигментного  $TiO_2$ , (Березниковский ТМК (АВИСМА), "Крымский ТИТАН"), но также на будущее обеспечение страны собственной сырьевой базой. С 2014 г. правительством РФ была поставлена актуальная задача по изысканию новых возможностей для импортозамещений в промышленности, в связи с чем одним из перспективных источников титанового сырья могут стать крупные титановые месторождения на Тимане (Республика Коми).

Около 50 % отечественного сырья представлена титановыми древними россыпями, которые располагаются в средней и южной части Тимана республики Коми. Южнотиманские россыпи объединены в Ярегское месторождение и в основном представлены лейкоксеном. Следует отметить уникальность данного месторождения то, что оно является коллектором нефти или асфальтитов. Это самое крупное по разведанным запасам титана отечественное месторождение. Также на Среднем Тимане выявлено и предварительно оценено Пижемское титановое месторождение с ильменит-лейкоксеновыми рудами [1]. Пижемское месторождение представляет собой титановые песчаники, состоящие из продуктов выветривания ильменита – псевдорутила, лейкоксена, рутила, сидерита и гётита. Эти песчаники отличаются высоким содержанием железа (до 20%). Одной из общей отличительной особенностью этих месторождений Тимана является их сложный полиминеральный состав и высокое содержание кремнезема в концентратах (до 40%), что приводит к существенному снижению контрастности между физическими свойствами минералов, затрудняя обогащение по известным технологиям. В связи с этим, использование таких концентратов без предварительного обескремнивания в качестве титанового сырья будет не рентабельно, что связано со значительными технологическими трудностями при производстве из них титановой продукции.

С начала 2000г. в ИМЕТ РАН проводились научно-исследовательские работы по обескремниванию кремнисто-титановых концентратов Ярегского месторождения с получением получения искусственного рутила и синтетического волластонита. Согласно предложенной технологии, предварительно обогащенные концентраты с содержанием основных компонентов 63,4-67,2%  $TiO_2$  и 25,3-28,1%  $SiO_2$  подвергаются селективному обескремниванию в автоклаве известковым молоком при мольном соотношении  $CaO/SiO_2=1$  в присутствии 5 г/л  $NaOH$ . Наиболее полной степенью обескремнивания достигается при осуществлении процесса в температурном интервале 200-220°C в течение 2-3 часов, при этом происходит селективное растворение кварца из зерен лейкоксена. В результате конечный продукт содержит (%): 90,5-93,0  $TiO_2$ ; 1,5-2,5  $SiO_2$ ; 2,5-3  $Al_2O_3$ ; 2-2,5  $Fe_{общ}$ ; 0,35  $Nb+Ta$ ; 0,45 PЗМ. Следует отметить, что в процессе получают также гидрат метасиликата кальция, который после сушки и прокаливании при 1000-1050°C кристаллизуется метасиликата кальция со структурой  $\beta$ -волластонит. Полученный волластонит представляет собой агломераты, состоящий из игольчатых кристаллов с длиной и диаметром отдельных "иголок", соответственно, 2-5 мкм и ~0,2 мкм [2].

В данной работе представлены результаты поискового изучения возможности применения аналогичного процесса химического обескремнивания кремнисто-титановых концентратов Пижемского месторождения известковым молоком с получением качественного титанового концентрата и возможности попутного получения синтетического волластонита. Для исследования автоклавного обескремнивания использовали полученные после первичного обогащения два типа концентратов:

псевдорутитовые (кремнисто-ильменитовые) концентраты, имеющие следующий химический состав (%):  $\text{TiO}_2$  – 56,4;  $\text{SiO}_2$  – 14,03;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 3,2;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 21,6;

лейкоксеновые концентраты, имеющие следующий химический состав (%):  $\text{TiO}_2$  – 55,4;  $\text{SiO}_2$  – 36,8;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 3,4;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,1.

Основываясь на предыдущих исследованиях по обескремниванию кремнисто-титановых концентратов Ярегского месторождения, автоклавное выщелачивания кремнисто-псевдорутитовых и кремнисто-лейкоксеновых концентратов Пижемского месторождения было предложено провести при температуре  $220^\circ\text{C}$  в течение 2 часов и мольном соотношении  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,9\div 1$  в присутствии 5-10 г/л NaOH. Степень обескремнивания оценивали по количеству связанного диоксида кремния в  $\text{CaSiO}_3$ , что определялось взвешиванием твердого сухого остатка после выщелачивания, а также с помощью химического анализа высушенного продукта. Результаты представлены в таблице 1. Также был проведен микроскопический анализ продуктов выщелачивания для контроля процесса растворения кварца (рис. 1), в основном остаточное содержание кремнезема связано со свободными зернами кварца, которые вследствие селективного характера обескремнивания остаются практически незатронутыми растворением.

Таблица 1. Результаты автоклавного выщелачивания концентратов Пижемского месторождения известковым молоком с участием NaOH ( $220^\circ\text{C}$ ,  $\tau$  - 2 ч)

NaOH, г/л	Степень обескремнивания концентратов, %		
	кремнисто-ильменитовые концентраты		лейкоксеновые концентраты
	$\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,9$	$\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$	$\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,95$
5	16,1	18,6	24,0
10	18,9	19,8	34,9

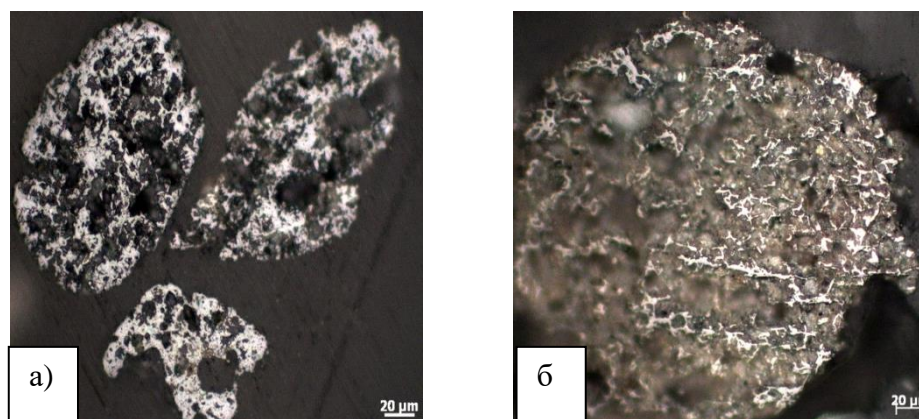


Рис. 1 Микрофотографии продуктов выщелачивания в присутствии 10 г/л NaOH при  $220^\circ\text{C}$  и продолжительности 2 ч: отдельные зерна ильменита (а) и лейкоксена (б).

Сопоставление полученных результатов показало, практически полное удаление тонковкрапленного кварца из титаносодержащих зерен происходит при концентрации NaOH 10 г/л. Как показал химический анализ, в выщелоченном концентрате содержание  $\text{TiO}_2$  достигает 91 %; а  $\text{SiO}_2$  3,1%. Полученные гидросиликаты кальция после прокаливании при  $1050^\circ\text{C}$  в течение 1 ч кристаллизуется и приобретает структуру волластонита, что подтверждается рентгенофазовым анализом прокаленного силикатного продукта (рис.2).

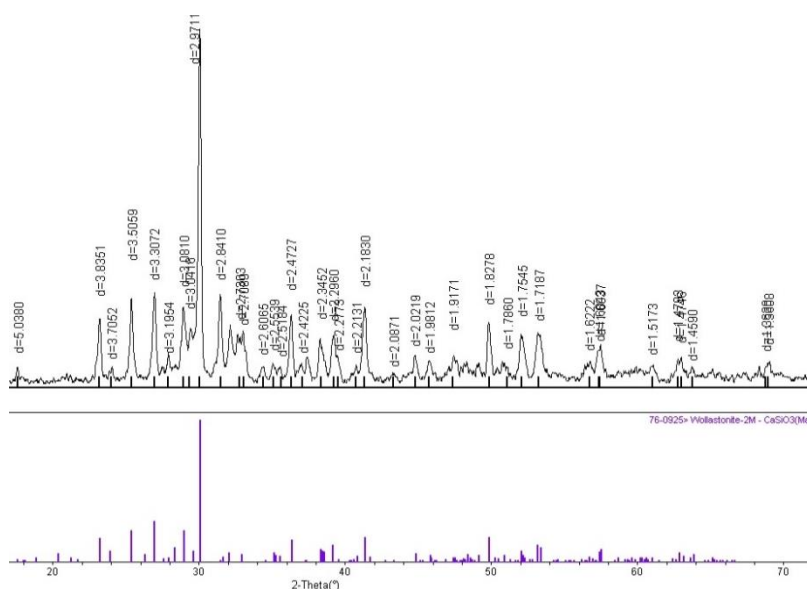


Рис. 2 Дифрактограммы метасиликата кальция, полученного при автоклавном выщелачивании кремнисто-титановых концентратов Пижемского месторождения известковым молоком, прокаленного при 1050 °С в течение 1 ч (Cu K $\alpha$ )

В результате поискового исследования показана принципиальная возможность гидрометаллургического селективного обескремнивания кремнисто-титановых концентратов Пижемского месторождения в процессе автоклавного выщелачивания известковым молоком с участием NaOH с получением достаточно богатого по титану продукта, а также волластонита.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН (Рег. номер НИОКТР АААА-А18-118032090120-7).

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Игнатъев В.Д., Бурцев И.Н. Лейкоксен Тимана. СПб., Наука, 1997г.
2. Садыхов Г.Б., Заблоцкая Ю.В., Анисонян К. Г., Олюнина Т.В. «О комплексном использовании лейкоксовых руд Ярегского месторождения с получением синтетических рутила и волластонита и попутным извлечением редких и редкоземельных элементов». // Металлы, 2016, № 6. С. 3-10.

#### ИНТЕНСИФИКАЦИЯ РОСТА ЗЕРЕН ЖЕЛЕЗА В ПРОЦЕССЕ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРАСНЫХ ШЛАМОВ. INTENSIFICATION OF IRON GRAINS GROWTH IN THE DIRECT RECOVERY PROCESS OF RED MUD.

Закунов А.С.<sup>1,2</sup>, Зиновеев Д.В.<sup>1</sup>, Грудинский П.И.<sup>1</sup>, Семёнов А.Ф.<sup>1</sup>, Панова М.О.<sup>1</sup>, Дюбанов В.Г.<sup>1</sup>, Петелин А.Л.<sup>2</sup>  
Zakunov A.S.<sup>1,2</sup>, Zinoveev D.V.<sup>1</sup>, Grudinsky P.I.<sup>1</sup>, Semenov A.F.<sup>1</sup>, Panova M.O.<sup>1</sup>, Dyubanov V.G.<sup>1</sup>, Petelin A.L.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Россия, ИМЕТ РАН, Лаборатория физикохимии и технологии переработки железорудного сырья (№3),

zakunovimet@yandex.ru

<sup>2</sup>Россия, НИТУ МИСиС, Кафедра ЭРПТ

Красный шлам – отход, образующийся при производстве глинозема способом Байера. Из каждой тонны глинозёма получается до 1,5 тонн этих отходов [1]. Таким образом, каждый год в России образуется до 3 миллионов тонн красного шлама [2]. Большая часть образующегося шлама складывается в специальных хранилищах, называемых шламовыми полями. Подобный способ хранения высокощелочных и содержащих ряд

токсичных элементов [3] отходов является небезопасным. Вместе с тем, красный шлам может быть использован для извлечения из него железа и других ценных элементов [4, 5].

Однако, в ходе восстановительного обжига красного шлама образуются частицы восстановленного железа слишком малых размеров которые не могут быть отделены методом магнитной сепарации [6]. Авторами [7-9] было установлено, что добавки солей натрия к различным железосодержащим материалам способствуют укрупнению частиц восстановленного железа. Чаще других для интенсификации роста зёрен железа применяют карбонаты и сульфаты натрия.

Целью настоящей работы является изучение закономерностей влияния различного количества добавки  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на рост зёрен железа полученных в ходе твердофазного восстановления красного шлама.

В качестве объекта исследования были выбраны красный шлам Уральского алюминиевого завода (УАЗ) (г. Каменск-Уральский) и красный шлам Богословского алюминиевого завода (БАЗ) (г. Краснотурьинск). С целью изучения влияния щелочных соединений на рост зерен железа в процессе карботермического восстановления красных шламов, шлам УАЗ был подвергнут обесщелачиванию известковым молоком [10]. Химические составы исследованных шламов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Химические составы двух образцов красного шлама, %

Компонент	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	S	Sc	ППП
УАЗ	36,90	8,71	11,80	3,54	23,8	1,01	0,95	0,27	0,42	0,14	0,008	12,46
БАЗ	49,81	8,71	12,77	4,67	9,26	0,65	0,26	3,30	0,85	0,48	0,014	9,23

Как видно из таблицы, в образцах красного шлама содержание железа превышает 36% для шлама УАЗ и 49% для шлама БАЗ, что позволяет рассматривать этот вид отходов в качестве альтернативного сырья для предприятий черной металлургии.

Процесс интенсификации роста зерен железа в ходе карботермического восстановления красного шлама изучали следующим образом. Красный шлам перемешивали с химически чистым сульфатом натрия в течение 4-8 часов в V-образном смесителе и прессовали в таблетки на ручном гидравлическом прессе Nordberg N3630A (Китай) с давлением 39,2 кПа. Масса таблеток составляла 1 г, диаметр – 17 мм, толщина – 2,5 мм. Прессованные таблетки помещали в корундовый тигель. При этом таблетки пересыпали углём марки Д, измельченным до фракции -0,2 мм, таким образом, чтобы они не касались друг друга. Схема закладки таблеток в тигель показана на рисунке 1. Малый тигель, в который помещали таблетки, загружали в больший тигель, наполовину заполненный углем. Затем образцы помещали в муфельную печь, предварительно разогретую до требуемой температуры в интервале 1000-1400 °С и выдерживали в течение 60-180 минут. Восстановленный материал подвергали закалке жидким азотом для предотвращения повторного окисления восстановленного железа.

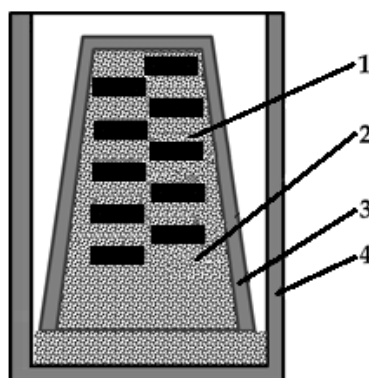


Рис. 1 Схема взаиморасположения красного шлама и угля в лабораторных экспериментах: 1 – таблетки экспериментальной смеси красного шлама с сульфатом натрия; 2 – уголь; 3 – малый тигель; 4 – большой тигель

Микроструктуру восстановленных образцов изучали в отраженном свете с помощью оптического микроскопа METAM LV-34 (Россия). Микрофотографии были получены при 100 и 250-кратном увеличении. С целью расчёта размера зёрен для каждого образца было сделано 16 микрофотографий, которые были объединены и затем использованы для анализа изображений в программе Image Pro Plus (США). В качестве характеристики среднего размера зерна использовали средний диаметр Фере во всех направлениях. Диаметр Фере – это расстояние между двумя параллельными линиями, которые ограничивают объект перпендикулярно определенному направлению. Зёрна размером менее 0,2 мкм в расчёте не учитывали. Долю площади занимаемой частицами железа определенной фракции рассчитывали по формуле 1.

$$d_s = \frac{K \cdot S_k}{S_\Sigma} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $d_s$  – доля площади фракции зёрен железа, %;

$K$  – количество зёрен железа рассчитываемой фракции;

$S_k$  – средняя площадь одного зерна рассчитываемой фракции, мкм<sup>2</sup>

$S_\Sigma$  – суммарная площадь, занимаемая всеми зёрнами железа на микрофотографии, мкм<sup>2</sup>

Содержание общего железа в восстановленных образцах определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра Varian AA240FS (Австралия), а металлического – методом дихроматометрического титрования по ГОСТ-23581.11-79.

Экспериментальные исследования твердофазного карботермического восстановления красного шлама показали, что железо восстанавливается практически полностью уже при 1000-1200 °С после 20 минут обжига для обоих шламов. Однако отделения железа методом магнитной сепарации не происходило. Поэтому важным является вопрос интенсификации роста зёрен восстановленного железа до размеров, пригодных для их отделения от пустой породы.

Внешний вид обожженных в течение 180 мин при температуре 1300 °С таблеток с добавкой 13,65 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  показан на рисунке 2. Как видно на рисунке, таблетки покрылись сеткой трещин, но сохранили первоначальную геометрическую форму.



Рис. 2 Внешний вид обожженных таблеток экспериментальной смеси красного шлама БАЗ с добавкой 13,65 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

На рисунке 3 показана зависимость доли площади занимаемой зёрнами железа от их размера после твердофазного карботермического восстановления двух образцов красного шлама без добавок в течение 180 мин при температурах 1000 °С (а), 1200 °С (б) и 1300 °С (в). Как следует из приведенных данных, для красного шлама БАЗ, с ростом температуры доля площади, занимаемой крупными частицами железа увеличивается, в то время как для шлама УАЗ эта зависимость представляется более сложной.

## Секция VII: Перспективные процессы в металлургии

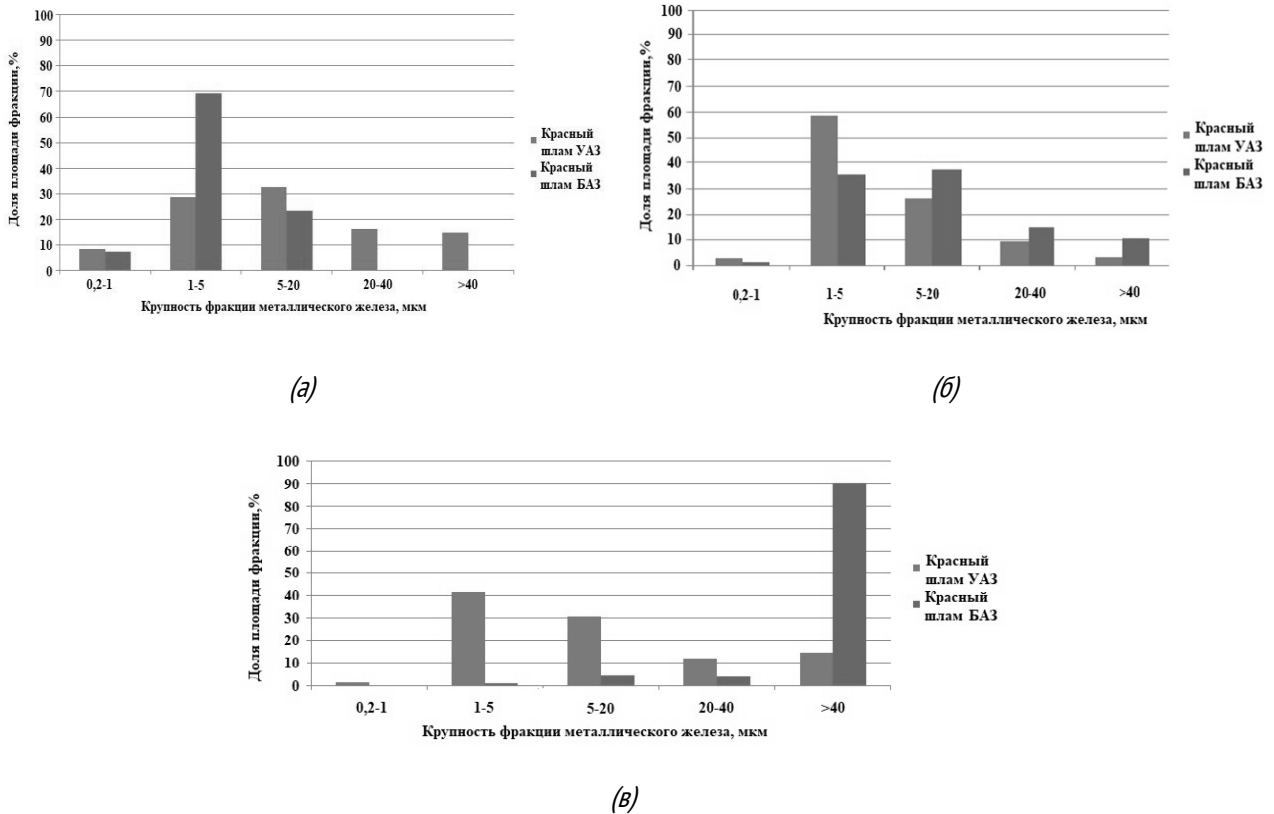


Рис. 3 Доли площадей занимаемых зернами железа различных фракций после твердофазного карботермического восстановления красных шламов УАЗ и БАЗ без добавок в течение 180 мин при температурах: 1000 °C (а), 1200 °C (б) и 1300 °C (в).

Из графика (рисунок 3) видно, что в образце красного шлама БАЗ доля зёрен крупнее 40 мкм после опыта составляет около 90 % в то время как в образце УАЗ менее 15 %. Фотографии микроструктур полученных образцов представлены на рисунке 4.

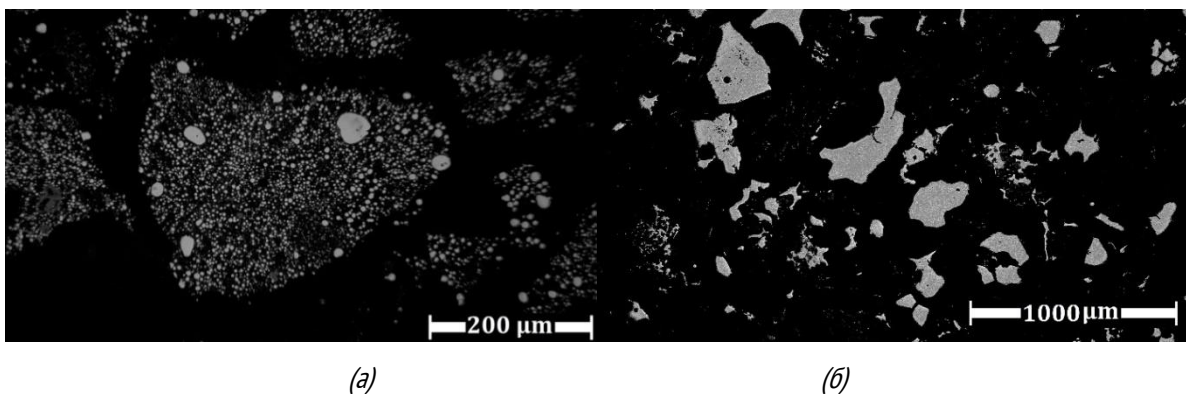


Рис. 4 Микроструктуры красных шламов УАЗ (а) и БАЗ (б) после карботермического восстановления в течении 180 мин при температуре 1300 °C без добавок.

Фотографии микроструктуры ясно показывают разницу в размерах и форме полученных зерен железа. В образце УАЗ зерна имеют сферическую форму и находятся в сростках с пустой породой, в то время как в образце БАЗ зерна железа представлены частицами пластинчатой и игольчатой форм с размерами отдельных частиц более 300 мкм. На рисунке 5 показано влияние разного количества добавки  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на размер зёрен восстановленного железа в образцах шлама УАЗ (а) и БАЗ (б) при температуре 1200 °C с выдержкой в течение 180 мин.

## Секция VII: Перспективные процессы в металлургии

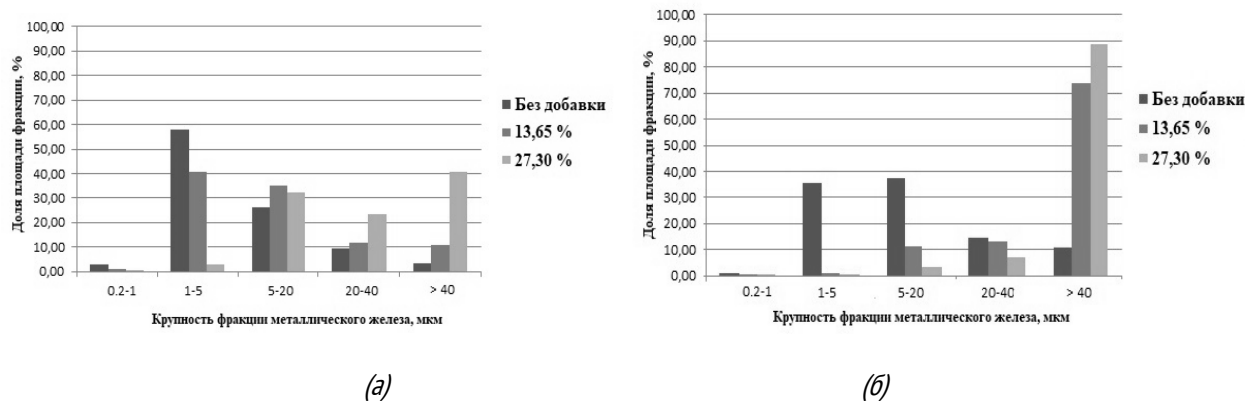


Рис. 5 Влияние разного количества добавки  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на размер зерен металлического железа при температуре  $1200^\circ\text{C}$  с выдержкой 180 мин: красный шлам УАЗ (а) и БАЗ (б).

Как следует из приведенных данных, влияние добавки  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на рост зерен восстановленного железа красного шлама БАЗ сильнее, чем на рост зерен шлама УАЗ. Относительная площадь занимаемая частицами крупнее 40 мкм после обжига красного шлама БАЗ с добавкой 13,65 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  составляет 73,97 %, а с добавкой 27,3 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 88,87 %. При этом в образце УАЗ относительная площадь занимаемая частицами крупнее 40 мкм не превышает 40 %. Микрофотографии восстановленных образцов шламов УАЗ и БАЗ, полученных при одинаковых условиях, показаны на рисунке 6.

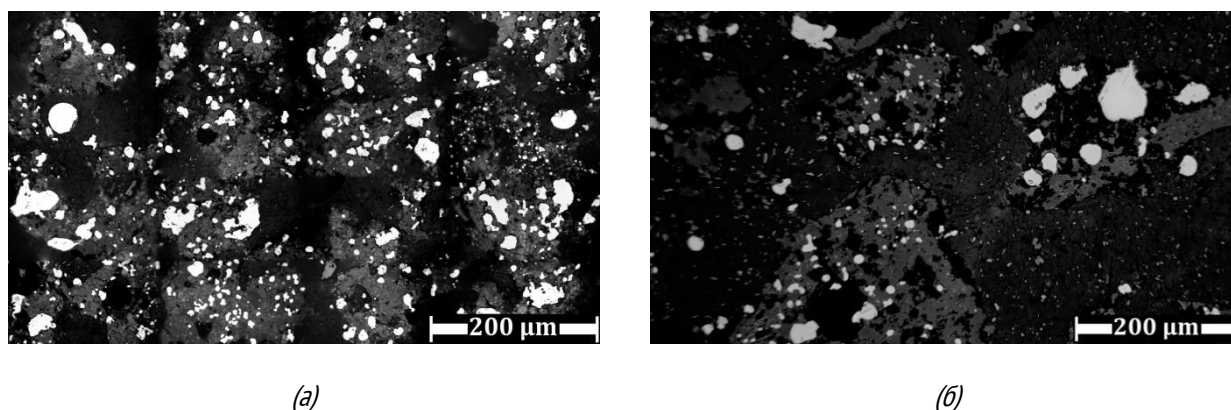


Рис. 6 Микрофотографии образцов смесей красного шлама УАЗ (а) и БАЗ (б) с добавкой 27,30 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  после карботермического восстановления при температуре  $1200^\circ\text{C}$  с выдержкой в течение 180 мин.

Как видно на рисунке 6 (а), в восстановленном шламе УАЗ железо распределено между фракциями разного размера более-менее равномерно, тогда как в образце шлама БАЗ (рисунок 6 (б)) количество зерён железа фракции менее 40 мкм невелико, а крупные зерна имеют средние размеры больше, чем в образце полученном после восстановления шлама УАЗ в аналогичных условиях.

На рисунке 7 показано влияние количества добавки  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на размеры зерен восстановленного железа в красном шламе при температуре  $1300^\circ\text{C}$  с выдержкой в течение 180 мин для шлама УАЗ (а) и БАЗ (б).

Секция VII: Перспективные процессы в металлургии

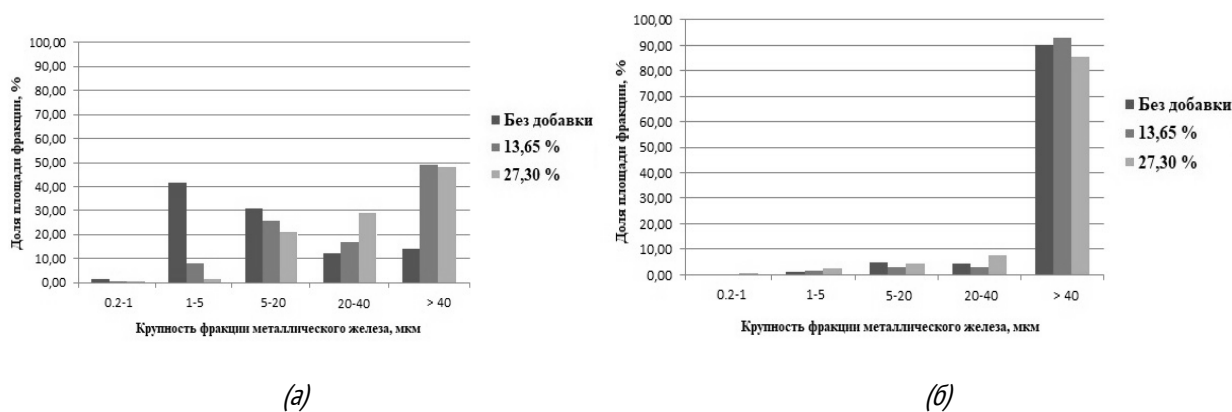


Рис. 7 Влияние разного количества добавки  $Na_2SO_4$  на долю относительной площади занимаемой зёрнами железа различных фракций в восстановленных образцах красного шлама УАЗ (а) и красного шлама БАЗ (б) при температуре  $1300^{\circ}C$  с выдержкой 180 мин.

Рисунок 7 (а) явно показывает влияние сульфата натрия на рост зерен в образце красного шлама УАЗ. Так, в образце без добавок размер относительной площади, занимаемой зернами с размерами более 40 мкм не превышает 15 %. При добавлении  $Na_2SO_4$  доля зерен этой фракции растет и при добавке 27,30 %  $Na_2SO_4$  составляет около 50 %. В образце БАЗ (Рисунок 7(б)) добавка сульфата натрия не оказывает существенного влияния на рост зерен восстановленного железа, так как при этой температуре относительная площадь, занимаемая зернами фракции более 40 мкм, уже составляет около 90 %.

Проведенные эксперименты показали, что при высоких температурах возможно получить образцы с большой долей зёрен железа крупной фракции. Полученные частицы железа отделями методом сухой магнитной сепарации после размолла образца до фракции 0,05 мм. Показатели магнитной сепарации приведены в таблице 1.

Таблица 2. Показатели магнитной сепарации

	Добавка	Т, °С	Время, мин	Содержание Fe в концентрате, %	Степень металлизации, отн. %	Извлечение железа, %
Красный шлам БАЗ	без доб	1250	180	89,1	97,69	95,42
	13,65 % $Na_2SO_4$	1150	180	64,34	99,80	93,68
		1300	180	91,0	95,15	83,46
			120	94,0	99,13	95,91
			60	92,6	98,57	97,49
27,30 % $Na_2SO_4$	180	87,1	93,27	89,18		
Красный шлам УАЗ	без доб	1400	180	83,6	94,61	82,83
	13,65 % $Na_2SO_4$	1400	180	78,3	90,14	86,09
		1350	180	51,6	98,70	87,21

Как видно из таблицы 2, концентрат с наибольшим содержанием железа (92,6 %) со степенью извлечения 97,49 % получен после магнитной сепарации восстановленного красного шлама БАЗ с добавкой 13,65 %  $Na_2SO_4$  при температуре  $1300^{\circ}C$  в течение 60 мин. При меньшей температуре ( $1150^{\circ}C$ ), несмотря на высокую степень извлечения, концентрат содержал только около 64 % железа. Образцы восстановленного шлама УАЗ при температурах менее  $1350^{\circ}C$  не разделялись на концентрат и хвосты при любом количестве добавки и времени выдержки. Повышение температуры приводило к появлению разделения в присутствии 13,65 % сульфата натрия, однако качество концентрата оставалось невысоким (содержание железа в концентрате 51,6 %). При температуре



1400 °С разделение происходило даже без добавок, а присутствие сульфата натрия не оказывало значительного влияния на качество концентрата.

Проведенные исследования показали, что добавка сульфата натрия положительно влияет на рост зерна восстановленного железа и, следовательно, на его отделение от пустой породы. В ходе экспериментов установлено, что введение  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  приводит к снижению долей фракций зерен железа с размерами менее 40 мкм за счет их укрупнения в процессе восстановления. Предположительно это связано с увеличением доли жидкой фазы в присутствии солей натрия, за счет чего упрощается миграция мелких частиц к более крупным [11]. Полученные зерна восстановленного железа могут быть отделены методом сухой магнитной сепарации с получением концентрата с содержанием 92,6 % железа и степенью извлечения более 97 %. Такой концентрат может быть использован в шихте доменных или электросталеплавильных печей. Важно отметить, что применение такого железного концентрата возможно не только интегрированными заводами, но и инновационными мини-заводами, получившими развитие в последнее время. Разница в результатах, полученных в опытах со шламами УАЗ и БАЗ, возможно связана с меньшей основностью последнего, а также с изначальным присутствием в нем щелочи. Разработанный способ может быть использован в схемах комплексной переработки красного шлама для извлечения из него железа.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Л. И. Чайкин; Н. Б. Чинова; И. В. Логинова; А.С. Ситшаева, Изучение вещественного состава красных шламов глиноземного производства с применением гравитационных способов обогащения. Сборник материалов IV международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения С. И. Кузнецова. 2018, 39-41.
2. Dmitriev, A. The Comprehensive Utilisation of Red Mud Utilisation in Blast Furnace. In *Recovery and Utilization of Metallurgical Solid Waste*; Yingyi Zhang, Ed.; IntechOpen, 2019 ISBN 978-1-78985-102-1.
3. Tóth, A.K.-; Gonda, N.; Fekete, Z.; Tóth, M.; Székely, I.; Zákányi, B.; Móricz, F.; Kovács, B. Physical and chemical characterization of red mud in terms of its environmental effects. *Geosci. Eng.* 2014, 3, 129–137.
4. Borra, C.R.; Blanpain, B.; Pontikes, Y.; Binnemans, K.; Van Gerven, T. Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals From Bauxite Residue (Red Mud): A Review. *J. Sustain. Metall.* 2016, 2, 365–386; DOI:10.1007/s40831-016-0068-2.
5. Mishra, B.; Gostu, S. Materials sustainability for environment: Red-mud treatment. *Front. Chem. Sci. Eng.* 2017.
6. Подгородецкий Г. С. и др. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРАСНОГО ШЛАМА ТЕКУЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА УРАЛЬСКОГО АЛЮМИНИЕВОГО ЗАВОДА ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ В ВООСТАНОВИТЕЛЬНОЙ ГАЗОВОЙ СРЕДЕ //Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2015. – Т. 55. – №. 5. – С. 8-14.
7. Grudinskii P. I. et al. Solid-phase reduction and iron grain growth in red mud in the presence of alkali metal salts //Russian Metallurgy (Metally). – 2018. – Т. 2018. – №. 11. – С. 1020-1026.
8. Suprpto, S.; Istiqomah, Z.; Santoso, E.; Dawam, A.A.; Prasetyoko, D. Alumina Extraction from Red Mud by Magnetic Separation. *Indones. J. Chem.* 2018, 18, 331–336; DOI:10.22146/ijc.25102.
9. Gao, E. xia; Sun, T. chang; Liu, Z. guo; Geng, C.; Xu, C. yan Effect of Sodium Sulfate on Direct Reduction of Beach Titanomagnetite for Separation of Iron and Titanium. *J. Iron Steel Res. Int.* 2016 DOI:10.1016/S1006-706X(16)30068-1.
10. Зиновеев Д. В. и др. Обзор мировой практики переработки красных шламов. Часть 1. Пирометаллургические способы //Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2018. – Т. 61. – №. 11. – С. 843-858.
11. Bai S. et al. Catalyzing carbothermic reduction of siderite ore with high content of phosphorus by adding sodium carbonate //ISIJ international. – 2011. – Т. 51. – №. 10. – С. 1601-1607.

**МАГNETИТОВЫЙ КОНЦЕНТРАТ ИЗ ЗОЛЫ КАШИРСКОЙ ГРЭС – СЫРЬЕВОЙ РЕСУРС ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА  
МЕТАЛЛОПРОДУКЦИИ МЕТОДОМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ**  
**MAGNETITE CONCENTRATE FROM ASH OF KASHIRSKAYA GRES - A RAW MATERIAL FOR PRODUCTION OF METAL  
PRODUCTS BY REDUCTION SMELTING**

Зиновеев Д.В.<sup>2</sup>, Делицын Л.М.<sup>1</sup>, Рябов Ю.В.<sup>1</sup>, Кулумбегов Р.В.<sup>1</sup>, Закунов А.С.<sup>2</sup> Дюбанов В. Г.<sup>2</sup>  
Zinoveev D.V.<sup>2</sup>, Delicyn L.M.<sup>1</sup>, Ryabov Y.V.<sup>1</sup>, Kulumbegov R.V.<sup>1</sup>, Zakunov A.S.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Россия, Объединенный институт высоких температур РАН, delitzin@ihed.ras.ru

<sup>2</sup>Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, dzinoveev@imet.ac.ru

Получение магнитных концентратов представляет собой обязательную составную часть технологии 100%-ной переработки золошлаковых отвалов (ЗШО) угольных теплостанций (ТЭС) в промышленную продукцию [1]. Содержание железа в пересчете на гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) в золе обычно составляет 5-10%, но может быть и очень высоким - до 20-25%, т.е. находится на уровне вкрапленных руд магматических титаномагнетитовых месторождений. Количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , накопленное в золоотвалах ряда угольных ТЭС, свидетельствует, что золы представляют собой крупный источник сырья для получения магнитного концентрата. По экспертной оценке, на Троицкой, Рефтинской и Верхнетагильской ТЭС, сжигающих Экибастузские угли, в ЗШО находится 15-17 млн. т  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , на Каширской и Московской ТЭЦ-22, а также ГРЭС, сжигающих угли Кузнецкого бассейна ~ 2 млн. т  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Отличительной особенностью магнитного концентрата, получаемого из золы Каширской ГРЭС, от магнитных концентратов из железорудного природного сырья, является нахождение железа в нём в составе магнитных шариков и в стеклофазе. По существу, в процессе магнитной сепарации получают концентрат, состоящий главным образом из магнитных шариков и их сростков с шариками стеклофазы (рис. 1). Причём, чем меньше диаметр шариков, тем они ближе к правильной сферической форме и богаче по содержанию железа, чем шарики крупнее, тем они менее совершенны и часто находятся в виде обломков. Обычно шарики представляют собой сплошные образования и состоят почти из чистого магнетита, но бывают более сложные, неоднородные шарики, состоящие из эвтектических сростаний магнетита, гематита и алюмосиликатного стекла. Встречаются полые шарики, содержащие внутри более мелкие шарики. Размеры магнитных шариков колеблются от 0,5 до 250 мкм.

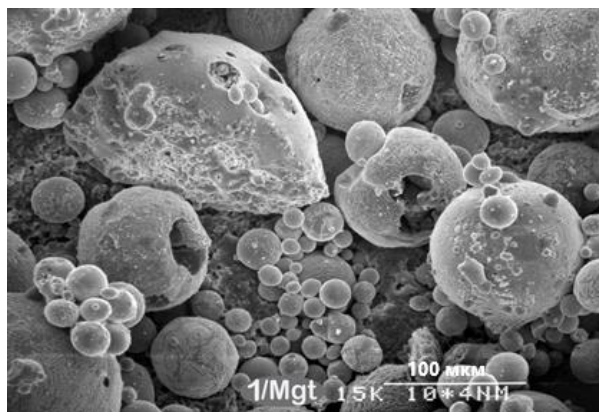


Рис. 1 Общий вид магнитного (железосодержащего) концентрата

Железо в золе находится, как правило, в оксидной форме в разной степени окисленности и распределяется между магнитными шариками, стеклофазой и некоторыми кристаллическими фазами. Например, в золе Каширской ГРЭС такой фазой оказался глаукофан ( $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{OH})_2$ ). Совершенно понятно, что при таком характере распределения железа оно не может быть на 100% извлечено в концентрат и часть его остается в хвостах обогащения.

Согласно данным рентгеновского фазового анализа ведущими кристаллическими фазами в магнитном концентрате являются оксиды железа:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO}$ , относительное содержание которых можно оценить как

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :  $\text{FeO}$  = 3,3: 1,5: 1. В состав магнитного концентрата входят также кристаллические фазы: глаукофан, кварц и, предположительно,  $\text{Na}_{0,61}\text{K}_{0,39}\text{AlSi}_3\text{O}_8$ . Часть материала находится в аморфном состоянии. Одни и те же фазы находятся в составе золы, магнитного концентрата и хвостах магнитной сепарации и различие между ними заключается только в количественном соотношении фаз (таблица 1).

Таблица 1. Фазовый состав продуктов магнитного обогащения золы Каширской ГРЭС

Продукты	Кристаллические фазы		Аморфные фазы
	Основные	В малом количестве	
Зола	Глаукофан, кварц	Муллит ( $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{12-2x}\text{O}_{10-x}$ ), магнетит, гематит, вюстит	Рентгеноаморфное вещество (первое гало принадлежит глаукофану, второе - кристобалиту)
Магнитный Fe-содержащий концентрат	Магнетит, гематит, вюстит	Глаукофан, кварц, $\text{Na}_{0,61}\text{K}_{0,39}\text{AlSi}_3\text{O}_8$	Рентгеноаморфное вещество
Хвосты магнитной сепарации	Глаукофан, кварц	Муллит, $\text{Mg}_{0,796}\text{Fe}_{0,204}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	Рентгеноаморфное вещество (первое гало принадлежит глаукофану, второе - кристобалиту)

Магнитные шарики описываются под разными названиями: магнетит, оплавленные шарики, плавный магнетитовый гранулят [2], магнетитовые шарики (микрошарики) [3], магнетитовая пыль [4], магнитосферы [5], магнитные микросферы [6], ферросферы [7], магнитные сфероиды [8]. Поскольку речь идёт о получении продукта, в котором содержатся помимо магнетита, гематит, вюстит, стеклофаза и другие минералы, нами предлагается название магнитный концентрат [9].

Для определения целесообразности предварительной классификации перед магнитной сепарацией проба золы была подвергнута сухой классификации на 8 фракций с последующим определением содержания основных компонентов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , S и C, которые оказывают влияние на качество магнитных концентратов, примесей U и Th. Результаты разделения на классы крупности с установленными содержаниями основных компонентов приведены в таблице 2.

Данные таблицы 2 свидетельствуют о том, что различия в содержании перечисленных компонентов по фракциям в целом незначительны, поэтому магнитная сепарация золы осуществлялась без предварительной классификации.

Содержание U и Th, не превышает нормативных значений ПДК в порошковых материалах и не представляет опасности с точки зрения экологических требований к сырью и соответственно магнитный концентрат не является токсичным продуктом.

Таблица 2. Распределение основных химических компонентов по классам крупности золы Каширской ГРЭС.

Классы крупности, мкм	Выход, % масс.	Содержание компонентов, % масс.							
		$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	S	C
+ 160	10,0	47,0	19,2	5,44	1,22	0,67	0,23	0,16	25,0
- 160 + 125	6,0	54,0	21,7	9,86	1,53	0,82	-	-	7,7
- 125 + 100	44,0	49,0	20,4	8,24	1,43	0,75	-	-	15,4
- 100 + 80	23,0	50,3	20,8	7,48	1,33	0,74	-	-	15,0
- 80 + 56	6,0	52,0	22,3	8,24	1,47	0,79	0,38	0,10	6,7
- 56 + 45	7,5	51,6	23,0	9,52	1,64	0,90	-	-	4,2
- 45	3,5	52,3	23,2	9,77	1,60	0,89	0,48	0,10	4,8
Исходная зола	100	50,0	21,5	8,13	1,32	0,75	0,76	0,10	14,07

В лабораторных условиях были проведены предварительные опыты обогащения летучей золы Каширской ГРЭС на сепараторах различного типа: электромагнитном с высокой напряжённостью магнитного поля, на высокоинтенсивном с постоянными магнитами, на электродинамическом ленточном сепараторе (ЭД – сепаратор).

Наилучшим в этом ряду показал себя ленточный электродинамический сепаратор [10]. Наличие в одном из барабанов конвейера вращающейся магнитной системы из постоянных магнитов с чередующимися полюсами приводит к образованию, за счёт вихревых токов, магнитных полей вокруг токопроводящих частиц, включающих в себя сильномагнитные, слабомагнитные и парамагнитные минералы. Взаимодействие индуцирующего и индуцируемого магнитных полей приводит к выделению из золы, содержащей около 8 %  $Fe_2O_3$ , концентрата с содержанием 55,9 %  $Fe_2O_3$  при извлечении свыше 50 % в одну стадию; мокрая сепарация позволяет получить на ЭД-сепараторе более качественные концентраты, чем сухая. При опытных испытаниях ЗШО по получению магнитного концентрата из пробы хвостов флотации весом 80 кг на полиградиентном сепараторе при низких значениях напряжённости магнитного поля ( $T_c=0,8$  Тл) получен магнитный продукт, содержащий 65%  $Fe_2O_3$ . При увеличении  $T_c$  до 1,3 Тл содержание  $Fe_2O_3$  снизилось до ~ 54%.

С целью получения качественных магнитных продуктов из золы Каширской ГРЭС в лабораторных условиях была осуществлена технологическая схема, представленная вместе с достигнутыми показателями на рисунок 2. Схема включала в себя двухстадийную ЭД-сепарацию, мягкую оттирку магнитного концентрата (очистку поверхности магнитных шариков от шламов), гидравлическую классификацию (удаление шламов), сушку очищенного магнитного концентрата и его классификацию. Из исходной золы (таблица 2) содержащей 8,13 %  $Fe_2O_3$  был получен концентрат с содержанием 62,8 %  $Fe_2O_3$  при его извлечении 53,4 %. После оттирки и удаления отёртых шламов в гидроклассификаторе качество магнитного продукта повышается до 66,56 %  $Fe_2O_3$  при извлечении 51,9 %.

Классификация сухого магнитного концентрата по классу 80 мкм позволяет выделить продукт с содержанием  $Fe_2O_3$  около 70 % при его извлечении из исходной золы около 38 %. Фракция с размерами частиц более 80 мкм содержит около 60 %  $Fe_2O_3$ . Суммарное извлечение железа в оба продукта превышает 50 %. Технология сухой классификации позволяет выделять и более узкие фракции магнитных шариков (табл. 3).

Таблица 3. Содержание  $Fe_2O_3$  и  $SiO_2$  в магнитных шариках - продуктах классификации магнитного концентрата, полученного из золы Каширской ГРЭС

Классы крупности, мкм	Выход, % масс.	$Fe_2O_3$ , % масс.		$SiO_2$ , % масс.		Отношение $Fe_2O_3:SiO_2$	
		Содержание	Извлечение	Содержание	Извлечение	Массовое	Мольное
+ 125	5,8	48,8	4,2	30,2	10,1	1,61	0,60
- 125 + 100	4,5	56,4	3,8	24,1	6,2	2,34	0,87
- 100 + 80	20,6	63,9	19,8	19,9	23,5	3,21	1,20
- 80 + 63	19,5	68,0	18,9	17,4	19,5	3,90	1,46
- 63 + 45	14,6	70,0	15,4	15,4	12,9	4,54	1,70
- 45 + 30	24,0	72,1	26,0	14,4	19,8	5,00	1,88
- 30 + 20	9,0	72,0	9,7	12,4	6,4	5,80	2,18
- 20	2,0	72,4	2,2	13,6	1,6	5,32	2,00
Исходный концентрат	100,0	66,56	100,0	17,42	100,0	3,82	1,43

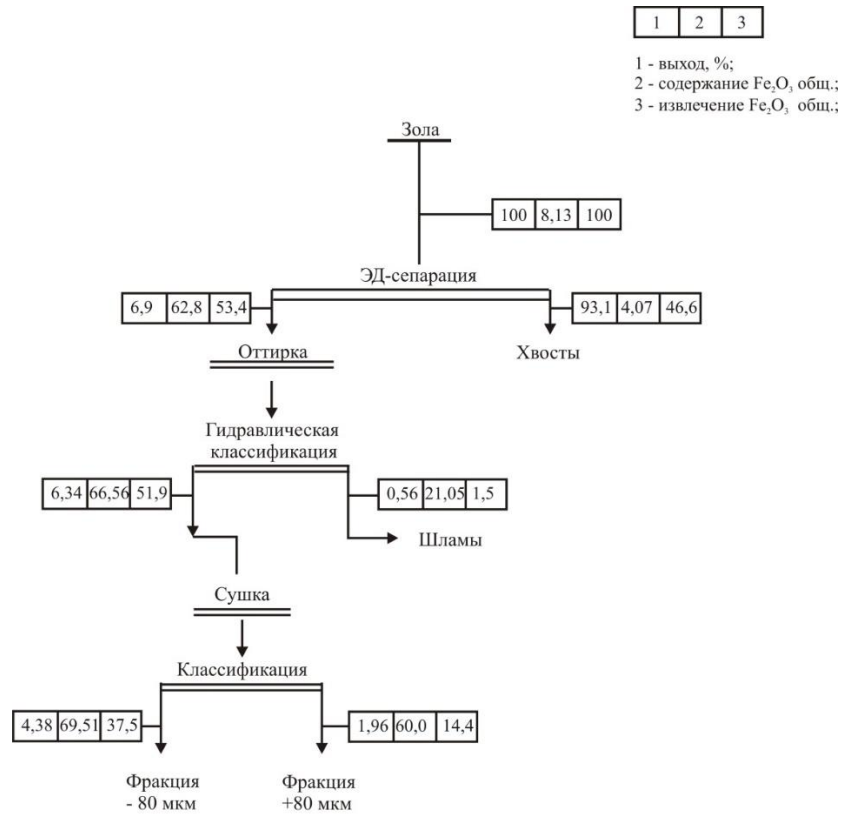


Рис. 1 Технологическая схема получения магнитного концентрата из золы Каширской ГРЭС

Таким образом, наиболее перспективным направлением использования полученных магнитных концентратов золы ГРЭС представляется их добавка в агломерационную шихту, а также брикетирование с предварительной металлизацией и дальнейшим использованием в шихте электродуговых печей. Учитывая высокое содержание в полученных концентратах железа, а также низкое содержание серы и фосфора они могут быть использованы непосредственно для выплавки чугуна.

В лабораторных условиях проведена серия восстановительных плавок флотационных концентратов (ФК) золы Каширской ГРЭС в графитовой печи сопротивления (печь Таммана) в различных технологических условиях. Для эксперимента были взяты два типа флотационного концентрата с разным химическим составом: ФК-25 и ФК-26, а также флотационный концентрат углеродный (ФКУ). Составы концентратов приведены в таблице 4.

Таблица 4. Химический состав флотационных концентратов

Компонент	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	MgO	CaO	C
ФК-25	17,9	7,3	61,5	0,3	1,2	0,2	0,4	0,2	0,02	1,4	---	---
ФК-26	25,4	9,6	49	0,4	0,8	0,3	0,7	0,2	0,02	1,5	---	---
ФК-У	32,8	16,7	5,8	0,6	0,1	0,8	1	0,4	0,5	1	2,6	37,7

Сравнение составов полученных концентратов свидетельствует, что они довольно существенно отличаются по содержанию оксидов кремния и железа. Флотационный концентрат углеродистый содержит более 37% углерода, а также более 5% оксидов железа и может быть использован в качестве восстановителя в процессе плавки.

Восстановительные плавки проводили в графитовых тиглях в интервале температур 1380 – 1500 °С при выдержке в печи в течение 1 часа с добавками и без добавок извести. Для снижения окислительного потенциала газовой фазы печь в процессе опыта продували азотом. В качестве восстановителя использовали углерод или ФКУ. Количество восстановителя рассчитывали исходя из полного восстановления оксидов железа. Элементарный

состав продуктов плавки определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и методом инфракрасной абсорбции. Состав шихты, а также условия экспериментов приведены в таблице 5.

Таблица 5. Состав шихты и условия плавки, г.

№ плавки	Шихта	Температура, °С
1	ФК-25, графит	1500
2	ФК-25, ФК-У	
3	ФК-25, графит, 15 % СаО	
4	ФК-26, графит	1500
5	ФК-26, графит, 20 % СаО	
6	ФК-26, ФК-У	
7	ФК-25, ФК-У	1400
8	ФК-26, ФК-У	
9	ФК-25, графит	1380
10	ФК-26, графит	

Экспериментальные плавки показали, что при температуре 1380 °С (опыты №9 и №10) и использовании в качестве восстановителя графита разделение на металл и шлак затруднено как при плавке ФК-25, так и при плавке ФК-26. После опытов наблюдали образование корольков металла, которые оставались в массе шлака. Увеличение температуры до 1500 °С (опыты №1 и №4) приводило к увеличению размеров металлических корольков без образования слитка, однако часть металла оставалась в шлаке. Фотографии результатов плавки представлены на рисунке 3.

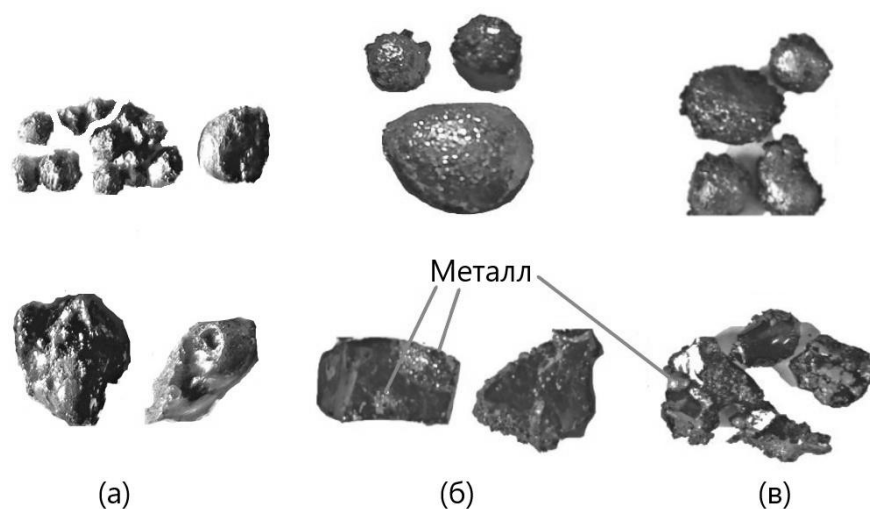


Рис. 3 Продукты плавки №9 (а), №4 (б) и №1 (в). Металл на рисунке расположен сверху, а шлак снизу

Известно, [11] что с повышением содержания кремнезема в шлаке его вязкость возрастает, что затрудняет разделение металла и шлака и приводит к потерям металла со шлаками. С целью снижения вязкости шлаков были выполнены опыты с добавками извести (опыты №3 и №5), которые показали, что известь положительно влияет на размер капель получаемого металла, однако полного разделения металла и шлака не происходит. Стоит отметить, что добавки изменяют цвет стекловидного шлака и в зависимости от состава могут быть получены шлаки от темно-зеленого до фиолетового цветов. Фотографии продуктов плавки с добавками извести представлены на рисунке 4.

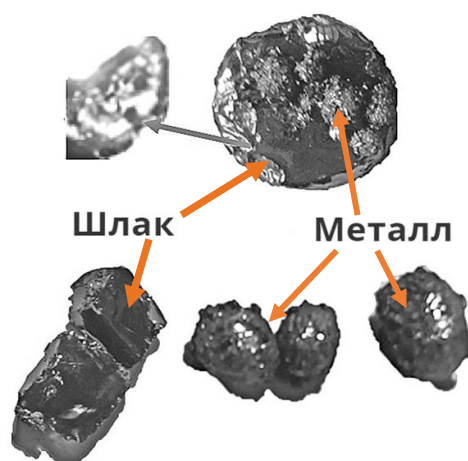


Рис. 4 Продукты плавки №3 (сверху) и №5 (снизу)

Лучшие результаты по разделению металла и шлака были получены при использовании в качестве восстановителя ФКУ. Так уже при температуре 1400 °С получались легко разделяемые шлак и металл, как в процессе плавки ФК-25, так и при плавке ФК-26. При этом количество потерь металла со шлаком при плавке ФК-26 было выше и росло с повышением температуры, что вероятно связано с интенсивным кипением шлака. Фотографии продуктов плавки представлены на рисунке 5.

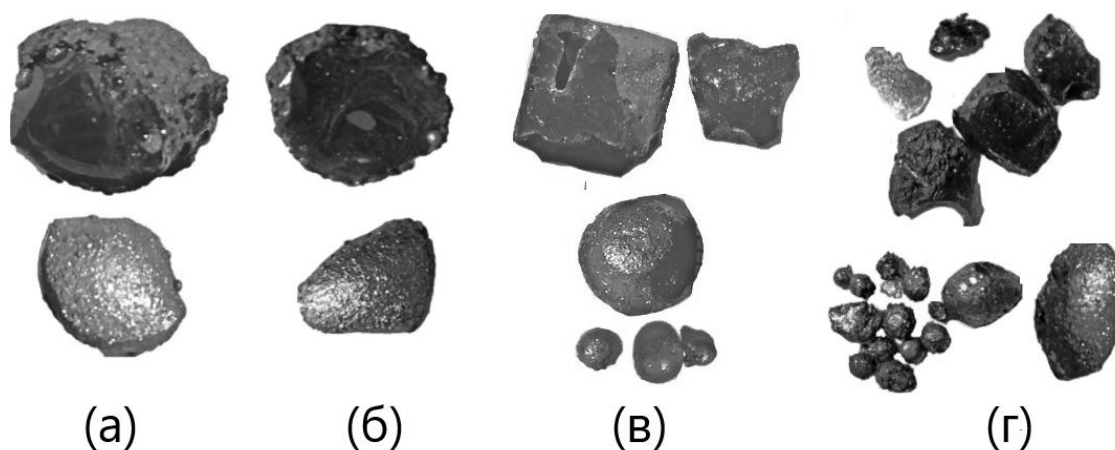


Рис. 5 Фотографии продуктов плавки №7 (а), №2 (б), №8 (в), №6 (г). Металл на рисунке представлен снизу

Химические составы полученных металлов и шлаков представлены в таблицах 6 и 7, соответственно. Полученные сплавы можно отнести к передельно-литейным чугунам с достаточно низким содержанием серы и приемлемым фосфора. Стоит отметить значительные колебания содержаний Si и Mn в образцах металлов, полученных при разных условиях. Высокие содержания углерода в образцах чугуна плавки №2 и №9 связаны с неполным разделением металла и шлака и попаданием графита в образец чугуна. Оптимальным составом шихты с точки зрения извлечения железа, разделения компонентов и получения качественного чугуна является смесь концентрата ФК-25 и ФКУ. При этом несмотря на лучшие показатели извлечения железа при температуре 1500 °С (содержание FeO в шлаке 1,95%) по сравнению с плавкой при 1400 °С (содержание FeO в шлаке 3,62%) оптимальной следует считать температуру 1400 °С, так как полученный при этой температуре чугун полностью соответствует по химическому составу передельному чугуну марки П2 по ГОСТ 805-95 и может быть непосредственно использован для предела в сталь. Добавки извести позволяют повысить извлечение железа и снизить содержание фосфора в получаемом чугуне. Так наименьшее содержание фосфора в чугуне (0,19%) получено в результате плавки ФК-25 с добавкой 15 % CaO и использованием в качестве восстановителя графита (опыт №3), а содержание вюститита в шлаках полученных с добавками извести не превышает 1%, что значительно ниже его содержания в шлаках полученных без добавок извести.

Таблица 6. Химический состав полученных металлов, %

Номер плавки	Элемент				
	S	C	P	Si	Mn
1	0,03	4,46	0,32	1,72	0,80
2	0,01	7,68	0,32	0,58	0,30
3	<0,01	5,46	0,19	1,71	1,49
4	0,03	4,73	0,30	1,55	0,39
5	0,01	5,49	0,29	2,94	0,86
6	0,05	4,45	0,31	0,96	0,26
7	0,06	3,87	0,24	0,094	0,074
8	0,08	4,55	0,34	0,23	0,052
9	0,02	7,18	0,24	0,33	0,20
10	0,02	4,33	0,29	0,045	0,026

Таблица 7. Химический состав полученных шлаков, %

Номер плавки	Компонент					
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO
1	10,96	46,25	19,37	0,41	0,002	6,73
2	6,75	49,20	19,67	1,95	0,018	4,93
3	25,77	41,22	15,86	0,81	0,023	5,26
4	6,58	52,34	19,90	1,82	0,007	4,58
5	25,00	43,59	16,39	0,88	0,023	3,71
6	7,34	52,22	19,47	2,79	0,002	3,88
7	6,12	52,13	20,20	3,62	0,021	4,99
8	5,36	54,16	19,41	5,35	0,023	3,65
9	6,82	51,87	18,43	3,85	0,039	5,57
10	6,01	54,89	18,94	4,84	0,018	4,28

Полученные шлаки содержат достаточно большое количество глинозема, который можно извлечь соляно-кислотным способом [12]. Также эти шлаки можно использовать в строительной отрасли для производства геополимеров или смешанных вяжущих [13].

### Заключение

Экспериментальные исследования показали, что из золошлаковых отходов теплоэлектростанций путем магнитного обогащения на электродинамическом ленточном сепараторе могут быть получены качественные железорудные концентраты с содержанием Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более 60%. Такие концентраты могут стать перспективным сырьем для производства из них передельного чугуна путем их восстановительной плавки с использованием в качестве восстановителя флотационного угольного концентрата. Полученные шлаки могут быть использованы для извлечения из них глинозема кислотными методами или для производства строительных материалов.

*Работа подготовлена в рамках государственного задания №075-00947-20-00*

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Делицын Л.М., Власов А.С. Необходимость новых подходов к использованию золы угольных ТЭС // Теплоэнергетика, 2010, № 3. С. 49-55.
2. Состав и свойства золы и шлаков ТЭС: справочное пособие / В.Г. Пантелеев, Э.А. Ларина, В.А. Мелентьев и др. Под ред. В.А. Мелентьева. Л.: Энергоатомиздат, 1985. 288 с.



3. Кизельштейн Л.Я., Калашников А.С. Магнетитовые микрошарики из золы – уноса пылеугольного сжигания углей на ТЭС // Химия твёрдого топлива, 1991, № 6. С.128-134.
4. Хыцнар Я., Коханьски Б., Тора Б. Получение, свойства и применение магнетитовой пыли из побочных продуктов сжигания угля // Материалы IV научно-практического семинара «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование», Москва, 19-20 апреля 2012 г. – М.: Издательский дом МЭИ, 2012. С. 98-102.
5. Зырянов В.В., Петров С.А., Матвиенко А.А. Морфология и структура магнитосфер на основе гематита или шпинели и стекла // Неорганические материалы, 2010, том 46. №6. С. 729-737.
6. Баяков О.А., Аншиц Н.Н., Балаев А.Д. Мессбауэровское исследование магнитных микросфер из золы углей // Неорганические материалы, 2005, том 41. № 1. С. 54-63.
7. Шаронова О.М., Аншиц Н.Н., Оружейников А.И. Состав и морфология магнитных микросфер из зол уноса ТЭС из угля Экибастузского и Кузнецкого бассейнов // Химия в интересах устойчивого развития, 2003, том 11. С. 639 -648.
8. Осетров Е.Н. Ферросферы энергетических зол - катализаторы окислительной конденсации природного газа // Сб. мат. VII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, посвящённой 50-летию первого полёта человека в космос, Красноярск. Сибирский Федеральный ун-т. 2011. С.17-22.
9. Рябов Ю.В., Делицын Л.М., Власов А.С. Получение магнитных продуктов из летучей золы Каширской ГРЭС, 2013. № 6. С.41-45.
10. Патент на полезную модель № 78097. Двухсистемный магнитный сепаратор / Ю.Н. Голубев. Зарегистрирован 20 ноября 2008 г.
11. Физические свойства расплавов  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaF}_2$ : Справ. изд. / А.А. Акбердин [и др.]. М.: Металлургия. 1987. 144 с.
12. Valeev D., Kunilova I., Alpatov A., Mikhailova A., Goldberg M., Kondratiev A. Complex utilisation of ekibastuz brown coal fly ash: Iron & carbon separation and aluminum extraction // Journal of Cleaner Production, 2019, Vol. 218. P. 192-201.
13. Mehta A., Siddique R. An overview of geopolymers derived from industrial by-products // Construction and Building Materials, 2016, Vol. 127, P. 183-187.

**КОНСЕРВАЦИОННЫЕ МАСЛА «РОСОЙЛ» ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИИ  
PRESERVATION OILS «ROSOIL» FOR METALLURGY**

Казаков А.М., Корнилова О.П., Фазлиахметов Ф.Н., Шолом В.Ю.  
Kazakov A.M., Kornilova O.P., Fazliahmetov F.N., Sholom V.Y.

*Россия, ООО "Хозрасчётный творческий центр уфимского авиационного института", [rosoil@rosoil.ru](mailto:rosoil@rosoil.ru)*

В 2015 году во всем мире было использовано около 300000 тонн антикоррозионных жидкостей, около половины из которых потребляет Азия, остальная часть рынка делится примерно поровну между Америкой и Европой. В Европе, где экологические нормы более жёсткие, используется около 40% средств на водной основе. Почти все антикоррозионные жидкости, используемые на азиатском рынке изготовлены на основе растворителей или масел, которые доминируют и на американских рынках, представляя около 80% всего объёма потребления [1].

Благодаря хорошим технологическим и противокоррозионным свойствам большое распространение, как у нас в стране, так и за рубежом получили консервационные масла (КМ), предназначенные для временной защиты

Секция VII: Перспективные процессы в металлургии

металлоизделий от коррозии на период хранения и транспортирования. По данным маркетинговых исследований ООО «Проектный офис» (г. Москва) объем ежегодного спроса на КМ в России составляет около 13000 тонн, в том числе более 3000 тонн закупается за рубежом у ведущих международных корпораций. Потребителями КМ являются металлургические, металлообрабатывающие и машиностроительные предприятия, которые покупают соответственно 40%, 30% и 20% объёма КМ, остальные 10% приходятся на предприятия других отраслей промышленности.

Основные производители и поставщики КМ на российский рынок - это крупные иностранные компании и отечественные предприятия, которые производят продукцию под собственными торговыми марками, а также производители, выпускающие продукцию по государственным стандартам и техническим условиям, разработанным во времена Советского Союза (табл. 1).

Таблица 1. Основные производители и поставщики консервационных масел

Производитель	Торговая марка	Страна
Quaker Chemical	FERROCOAT	Netherlands
FUCHS	ANTICORIT	Germany
Houghton	ENSIS	USA
Lubritalia	LUBRO RUST OFF	Italia
ХТЦ УАИ	РОСОЙЛ	Россия
Волгохимнефть	ВОЛГОЛ	Россия
Нефтемаслозавод Акрил Промэкология и др.	К-17, КОРМИН, НГ-203 и др.	Россия

В зависимости от назначения КМ обладают различными сроками защиты металлоизделий от коррозии, которые варьируются в широком диапазоне - от нескольких месяцев до нескольких лет, в зависимости от условий хранения, транспортирования и варианта упаковки.

В Российской Федерации рекомендации по консервации металлических изделий и полуфабрикатов установлены ГОСТ 9.014-78 «ЕСЗКС. Временная противокоррозионная защита изделий. Общие требования». Консервационные масла, рекомендуемые данным стандартом для защиты изделий из чёрных и цветных металлов представлены в табл. 2.

Таблица 2. Защита консервационными маслами изделий из чёрных и цветных металлов в соответствии с ГОСТ 9.014-78, вариант защиты ВЗ-1

Средства временной защиты	Применение
Консервационное масло К-17 по ГОСТ 10877 Консервационное масло К-17 у*	Может вызвать потемнение меди и её сплавов, магния и его сплавов
<b>Консервационное масло Росойл-700*</b>	Применяют для станков, труб, листового и профильного проката
Состав Кормин	
Консервационный смазочный материал НГ-203 Р	
Рабочие масла с маслорастворимыми ингибиторами: АКОР-1 по ГОСТ 15171 при концентрации 15-25 %; КП по ГОСТ 23639 при концентрации 15-20 %; МСДА-1* при концентрации 1-3 % М-1* при концентрации 1-5 % Мифол* при концентрации 8-10 %	МСДА-1 не допускается применять при температуре 353 К (80 °С) более 20 мин

\* - средства временной защиты, изготавливаемые по ТУ.

КМ «Росойл-700» разрабатывалось по техническому заданию ПАО «ММК» (г. Магнитогорск) для замены импортного КМ «Ferrocoat-8001» (Quaker Chemical) и КМ на основе состава «Кормин» (Нефтемаслозавод, г. Оренбург.). Результаты сравнительных лабораторных испытаний защитных свойств КМ, опубликованные в работе [2] показали, что по сравнению с используемыми аналогами КМ «Росойл-700» обеспечивает более надёжную защиту от коррозии холоднокатаной стали 08Ю (табл. 3).

Таблица 3. Результаты сравнительных испытаний защитной способности консервационных масел по ГОСТ 9.054

Показатель	Наименование консервационного масла		
	Росойл-700	Кормин (20% в И-20)	Ferrocoat-8001
При воздействии соляного тумана: – время до появления коррозии, час – площадь коррозии после 24 ч., %	22 0,1	4 21	8 3
При повышенной влажности и температуры, время до появления коррозии, циклы	>40	>40	27
При погружении в электролит, площадь коррозии после 40 ч. испытаний, %	0	0	0
При воздействии бромистоводородной кислоты, площадь коррозии, %	0	0,25	0

Натурные и опытно-промышленные испытания, проведённые на ПАО «ММК» в течение 6 месяцев подтвердили результаты лабораторных испытаний и показали, что КМ «Росойл-700» полностью соответствует требованиям комбината и потребителей металлопродукции, может применяться для защиты от коррозии холоднокатаного и оцинкованного стального листа, в том числе при отгрузках на экспорт морским транспортом в страны с тропическим климатом.

Аналогичные исследования были проведены на образцах труб в ОАО «ПНТЗ» (г. Первоуральск), ПАО «Северский трубный завод» (г. Полевской) и ПАО «Синарский трубный завод» (г. Каменск-Уральский) которые подтвердили, что КМ «Росойл-700» не уступает по защитным свойствам КМ на основе состава «Кормин» [3], а также обладает меньшей вязкостью, что позволяет проводить обработку при более низкой температуре и улучшить внешний вид законсервированных пакетов труб. Физико-химические и защитные свойства КМ «РОСОЙЛ-700» приведены в табл. 4.

Таблица 4. Физико-химические и защитные свойства консервационных масел «Росойл»

Наименование показателя	Наименование консервационного масла			
	«Росойл-700»	«Росойл-700М»	«Росойл-703»	«Росойл-704»
Вязкость кинематическая при 40°C, мм <sup>2</sup> /с	20-45	60-100	35-60	8-13
Температура вспышки в открытом тигле, °C, не ниже	130	180	180	115
Температура застывания, °C, не выше	-10	Не регламентируется	-10	10
Защитные свойства: -при повышенных значениях относительной влажности и температуры воздуха с периодической конденсацией влаги на образцах, циклы, не менее -при воздействии соляного тумана, часы, не менее -при постоянном погружении в электролит, часы, не менее -при воздействии бромистоводородной кислоты	40 20 20 Выдерживает	40 200 72 Выдерживает	60 24 24 Выдерживает	30 7 24 Выдерживает

По техническому заданию ОАО «ПНТЗ» для защиты от коррозии стальных труб без использования дополнительной упаковки, на основе КМ «РОСОЙЛ-700» было создано КМ «РОСОЙЛ-700М», которое обладает более высокими защитными свойствами, заданными вязкостно-температурными характеристиками, повышенными тиксотропными свойствами, высокой термической стабильностью, а также хорошо отделяет воду при её попадании в масло. Физико-химические и защитные свойства КМ «РОСОЙЛ-700М» приведены в табл. 4.

КМ «Росойл-700» прошло лабораторные и натурные испытания в ФАУ «25-й ГосНИИ химмотологии МО РФ» и в ФГУП «ВИАМ», включено в ГОСТ 9.014-78 в качестве средства защиты металлоизделий от коррозии на срок до 2 лет в неотапливаемых хранилищах, расположенных в районах с умеренным и холодным климатом и до 5 лет в отапливаемых и вентилируемых хранилищах, расположенных в любых макроклиматических районах, без внутренней упаковки или упакованными в материал на основе бумаги с ограниченной водомаслопроницаемостью.

Результаты лабораторных испытаний [4], проведённых в ИЦ ФГУП «ВИАМ» показали, что масло «Росойл-700» в течении 500 ч. при температуре 60°C не обладает коррозионной агрессивностью к углеродистой, оцинкованной и кадмированной стали, меди, латуни, магниевому и алюминиевому сплавам и обладает меньшей, чем масло «К-17» коррозионной агрессивностью к бронзовому сплаву ВБ-23 НЦ (табл. 5).

Таблица 5. Результаты сравнительных испытаний коррозионной агрессивности консервационных масел

Металл	Потеря веса, г/м <sup>2</sup>	
	Росойл-700	К-17
Сталь углеродистая (сталь20)	0	0
Сталь оцинкованная, хромированная	0	0
Сталь кадмированная, хромированная	0	0
Медь М-1	0	0,9
Магниевый сплав МЛ-5 оксидированный	0	0
Латунь ЛС59-1	0	0
Бронза ВБ-23 НЦ	0,5	1,3
Бронза БрОС 10-10	0,5	0,5
Алюминиевый сплав Д-16 не плакированный, не анодированный	0	0

При воздействии повышенной влажности и температуры с периодической конденсацией влаги на образцах в течение 50 циклов оба КМ полностью защищают от коррозии все вышеперечисленные металлы и сплавы, кроме бронзовых и меди (табл. 6).

Таблица 6. Результаты сравнительных испытаний защитных свойств консервационных масел по ГОСТ 9.054, метод 1. (50 циклов испытаний)

Металл	Потеря массы, г/м <sup>2</sup>	
	Росойл-700	К-17
Сталь углеродистая (Ст 20)	0	0
Сталь оцинкованная, хромированная	0	0
Сталь кадмированная, хромированная	0	0
Медь М-1	0,8	0,5 (потемнение)
Магниевый сплав МЛ-5 оксидированный	0	0
Латунь ЛС59-1	0	0
Бронза ВБ-23 НЦ	0	0,3 (потемнение)
Бронза БрОС 10-10	0,2	0
Алюминиевый сплав Д-16 не плакированный, не анодированный	0	0

Изменение защитных свойств КМ в условиях длительного контакта с металлами при повышенных температурах, имеющее место при хранении законсервированных металлоизделий, оценивали по сравнению исходных и окисленных КМ в контакте с медью (катализатор окисления). Испытания защитных свойств КМ проводили в по ГОСТ 9.054-75 (метод 1). Результаты испытаний на пластинках из стали (Ст10) показали, что защитные свойства окисленных масел практически не меняются по сравнению с исходными, то есть масла сохраняют свои защитные свойства при длительном хранении в контакте с металлами (табл.7).

Таблица 7. Результаты оценки защитных свойств исходных и окисленных масел

Наименование консервационного масла	Коррозионное поражение, %	
	Исходное масло	Окисленное масло
Росойл-700	0,5	0,3
К-17	1,0	0,8

Натурные испытания [4] КМ в ГЦКИ ФГУП «ВИАМ» (г. Геленджик) показали, что время до появления коррозии на металлических образцах из углеродистой стали с покрытиями и без покрытия, бронзовых и алюминиевых сплавов составило 30 суток, а для меди – 40 суток. После шести месяцев испытаний КМ «Росойл-700» оказалось наиболее эффективным средством защиты металлов и его можно применять в качестве замены КМ «К-17» (табл.8).

Расход КМ «Росойл-700» при нанесении методом окунания при комнатной температуре и при температуре 60°C, в два раза ниже чем КМ «К-17», и оно легче удаляется с поверхности металла стандартными моющими растворами, что значительно облегчает процесс расконсервации изделий.

Таблица 8. Результаты натуральных испытаний консервационных масел

Металл	Коррозия, в % от общей площади образца	
	Росойл-700	К-17
Сталь углеродистая (Ст. 10)	Поверхностная коррозия точками на 10% площади	Поверхностная коррозия точками на 50% площади
Сталь оцинкованная, хромированная	Коррозия покрытия небольшими пятнами 20%	Коррозия покрытия небольшими пятнами 50%
Сталь кадмированная, хромированная	Обесцвечивание покрытия	Обесцвечивание покрытия Коррозия покрытия 10%
Медь М-1	Потемнение всей поверхности с цветами побежалости	Потемнение всей поверхности. Единичные точки коррозии зелёного цвета на 30% площади
Магнийевый сплав МЛ-10 оксидированный	Налёт продуктов коррозии по кромкам и торцам 5%	Налёт продуктов коррозии по кромкам и торцам 5%
Латунь ЛС59-1	Сильное потемнение всей поверхности	Потемнение всей поверхности. Единичные точки коррозии зелёного цвета на 30% площади
Бронза ВБ-23 НЦ	Потемнение всей поверхности с цветами побежалости	Потемнение всей поверхности. Единичные точки коррозии зелёного цвета на 30% площади
Бронза БрОС 10-10	Незначительное потемнение всей поверхности с цветами побежалости	Потемнение всей поверхности. Единичные точки коррозии зелёного цвета на 30% площади
Алюминиевый сплав Д-16	Общая коррозия в виде питтингов 5%	Общая коррозия в виде язв Ø 5-7 мм на 30% площади

«Росойл-700» - это универсальное КМ, которое используется на десятках предприятий России, в том числе на таких гигантах как ПАО «ММК», АО «ПНТЗ», ПАО «ЧТПЗ» и др. для защиты от коррозии изделий из чёрных и цветных металлов при их хранении в атмосфере любого типа. На поверхность изделий масло может наноситься всеми известными способами, в том числе с использованием установок электростатического напыления. На композицию КМ «Росойл-700» получен патент РФ [5].

По техническому заданию ОАО «БМК» (г. Белорецк) для защиты от коррозии стальной проволоки в качестве замены российских аналогов «Корекс-С» и «Технойл» было разработано КМ «РОСОЙЛ-703», которое совместимо с остатками волочильной смазки, выдерживает длительной нагрев до температуры (80-90) °С, обладает необходимыми тиксотропными свойствами, препятствующими стеканию масла с металлоизделий при хранении и транспортировании, в том числе при повышенной температуре окружающего воздуха. Физико-химические и защитные свойства КМ «РОСОЙЛ-703» приведены в табл.4. Кроме ОАО «БМК» масло используется на многих российских предприятиях для защиты стальных и чугунных изделий, в том числе запасных частей бурового оборудования и запорной арматуры.

По заказу ПАО «Синарский трубный завод» (г. Каменск-Уральский) для защиты от коррозии холоднодеформированных труб, соответствующих DIN EN10305-1 из углеродистых и легированных марок сталей, отгружаемых на экспорт в страны Европейского Союза, разработано КМ «РОСОЙЛ-704». Масло обладает низкой вязкостью, при нанесении на трубы методом погружения не требует подогрева, на поверхности изделий образует тонкое, бесцветное, блестящее покрытие. Расход КМ «Росойл-704» составляет 1,5 кг на тонну труб. По сравнению с импортными аналогами КМ «РОСОЙЛ-704» обладает не только более высокими защитными свойствами, но и повышенной пожаробезопасностью. Результаты сравнительных испытаний маловязких КМ при воздействии соляного тумана представлены в табл. 9.

Таблица 9. Результаты сравнительных испытаний консервационных масел для труб соответствующих DIN EN10305-1

Наименование консервационного масла	Температура консервации, °С	Вязкость при 26°С, сСт	Температура вспышки, °С	Время до появления коррозии, час
Е-Тек 505	26	2	52	3,5
Wedolit K719		5	66	6,0
Росойл- 704		11	130	9,0
Фоскон-651		18	175	7,0

Физико-химические и защитные свойства КМ «РОСОЙЛ-704» приведены в табл.4.

Консервационные масла марки «РОСОЙЛ» разрабатывались по техническим заданиям конкретных заказчиков для максимального удовлетворения их требований, но могут успешно использоваться на других предприятиях для решения аналогичных задач. Рекомендуемая область применения и сроки защиты металлов от коррозии представлены в табл.10.

Таблица 10. Рекомендации по применению консервационных масел «Росойл»

Наименование масла	Вязкость, при 40°С, сСт	Область применения				Способ нанесения				Рекомендуемый срок защиты от коррозии, мес.
		Трубы	Листовой и профильный прокат	Проволока, метизы	Оборудование, запчасти	Кистью, роликом	Распылением	Окуном	Электро-статически	
РОСОЙЛ-700	20-45	•	•	•	•	•	•	•	•	6-12
РОСОЙЛ-700М	60-105	•		•	•				•	12 -24
РОСОЙЛ-703	35-60	•		•	•	•	•	•		9-18
РОСОЙЛ-704	8-13*	•	•	•	•	•	•	•		3-6

\*- при 25°С

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Mikšić B., Radić I., Stojanović I., Uutala E. Economic and Environmental Impact of Traditional Rust Preventives as Compared to Novel Biobased Temporary Coatings // Corrosion control for safer living "EUROCORR 2017" / Prošek, Tomaš (ur.). - Prag : Asociace korozních inženýru z.s. ; EFC , 2017. 1-10.
2. Шолом В.Ю., Казаков А.М., Савельева Н.В., Файзуллина Р.В., Карпов А.А. Защита металлопроката от коррозии // Сталь, 2004, № 1. С. 38-40.
3. Савельева Н.В., Демидова О.В., Шолом В.Ю., Казаков А.М. Оптимизация промышленной технологии консервации труб // Кузнечно-штамповочное производство, 2003, №9. С.41-43.
4. Савельева Н.В. Новые консервационные масла для защиты металлоизделий от коррозии // Трение и смазка в машинах и механизмах, 2008, №12. С.35-38.
5. Патент РФ № 2232794 от 26.12.2002г. Консервационное масло «Росойл-700» // Шолом В.Ю., Казаков А.М., Савельева Н.В., Абрамов А.Н.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ МОДИФИКАТОРОВ ALN НА МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ  
МАГНИЕВОГО СПЛАВА МЛ12 ПРИ КВАЗИСТАТИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ**  
**STUDY OF THE INFLUENCE OF NANOSIZED ALN MODIFIERS ON THE MECHANICAL BEHAVIOR OF THE ML12  
MAGNESIUM ALLOY WHEN QUASISTATIC LOADING**

Кахидзе Н.И., Хрусталеv А.П., Жуков И.А.  
Kakhidze N.I., Khrustalyov A.P., Zhukov I.A.

*Россия, Национальный исследовательский Томский государственный университет, nick200069@yandex.ru*

В авиационной, аэрокосмической, автомобильной и других отраслях промышленности по-прежнему актуален вопрос снижения общего веса конструкций. Повышение механических и эксплуатационных параметров материалов – одно из перспективных направлений для научных поисков. Дисперсное упрочнение тугоплавкими частицами матриц легких сплавов позволяет повысить механические характеристики последних, что, в конечном итоге, может способствовать замене тяжеловесных сталей на облегченные композиции [1,2]. В качестве матричного материала выгодно применять магниевые сплавы за счет высоких удельных показателей прочности, жесткости и износостойкости наряду с низкими показателями плотности [3]. Механические свойства дисперсно-упрочненных сплавов в значительной степени зависят от размера зерна [4], объемной доли [5] и равномерного распределения частиц в объеме матрицы. Хорошо реализуют себя в качестве модификаторов наночастицы нитрида алюминия AlN за счет высоких параметров твердости, прочности, теплопроводности, а так же, как для керамических частиц, низкие показатели плотности и теплового расширения [6].

Цель данной работы – исследование влияния концентрации наночастиц AlN на структуру и физико-механические характеристики магниевого сплава МЛ12.

Партии модифицированных сплавов МЛ12 + 0.1/0.3/0.5/1/1.5 мас. % AlN были получены методом литья в стальной кокиль при температуре расплава 690 °С. Бесфлюсовая плавка магниевых сплавов на открытом воздухе невозможна в связи с высокой реакционной способностью магния: его расплав моментально образует соединения с кислородом и азотом в воздухе, а так же разлагает пары воды, поглощая водород. Для решения данной проблемы, получение модифицированных сплавов было в уникальном тигле с автоматической подачей инертного газа аргона для обеспечения защитной атмосферы между расплавом и воздухом. В связи с малой массой и высокой поверхностной энергией наночастиц, их непосредственное введение в матричный расплав затруднено проблемами агломерации, что снижает смачиваемость частиц, и флотации, что не позволяет ввести достаточное количество частиц в объем расплава [7]. Для решения агломерации и флотации частиц, последние вводились в расплав в составе лигатур, полученных методом ударно-волнового компактирования [8], где предварительно была подготовлена деагломерированная смесь наночастиц AlN (5 мас. %) в микропорошке магния марки МПФ4 (95 мас. %) – данный метод позволяет сохранить исходную структуру наночастиц благодаря высокоскоростной детонации и моментальному синтезу лигатур. Для равномерного распределения наночастиц по всему объему расплава, лигатуры вводились в зону воздействия механического смесителя [9], устройство которого было основано на результатах численного моделирования конкретно для таких задач. После получения исследуемых сплавов, часть слитков каждой партии подвергалась 6-ти часовому термическому отжигу при температуре 200 °С (T1).

Для подтверждения нахождения тугоплавких частиц нитрида алюминия проводилось рентгенофазовое исследование на дифрактометре Shimadzu XRD-6000. Твердость полученных сплавов была измерена на твердомере Duramin-500 A75 по методу Бринелля с нагрузкой 250 кг на стальной сферический индентор диаметром 5 мм и выдержкой 30 с. Эксперименты по растяжению проводились при комнатной температуре на разрывном испытательном стенде Instron 3369 со скоростью подвижной траверсы 0.2 мм/мин. Фрактографические снимки разрушенных образцов после испытаний на растяжение были получены на растровом электронном микроскопе Quanta 200 3D.



Результаты рентгенофазового исследования исходного сплава МЛ12 и модифицированного сплава МЛ12 + 1.5 мас. % AlN представлены в таблице 1. Как видно из полученных данных, в модифицированном сплаве присутствуют фазы AlN, так же косвенным признаком наличия модификаторов в сплаве могут быть различия параметров решетки магниевых фаз в сплавах МЛ12 и МЛ12 + 1.5 мас. % AlN, вызванные наночастицами, которые своим присутствием могут исказить структуру решетки.

Таблица 1. Результаты рентгенофазового исследования сплавов МЛ5 и МЛ5 + 1.5 % AlN.

Сплав	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, мас. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
МЛ12	Mg(0.97) Zn(0.03)	78.0	a = 3.1884 c = 5.1796	41.55	0.504
	Mg(0.9) Al(0.1)	17.6	a = 3.1713 c = 5.1761	23.97	1.037
	Mg(17) Al(12)	4.4	a = 10.5714	12.43	5.653
МЛ12-1.5/AlN	AlN	2.5	a = 3.0968 c = 4.9854	43.41	0.754
	Mg(0.97) Zn(0.03)	62.7	a = 3.1920 c = 5.1805	39.49	0.713
	Mg(0.9) Al(0.1)	33.3	a = 3.1800 c = 5.1640	29.38	0.723
	Mg(17) Al(12)	1.5	a = 10.4658	3.16	11.864

В таблице 2 представлены результаты измерений твердости. Из полученных результатов видно, что значения твердости увеличиваются при термообработке с 49.5 до 57 НВ, но практически не зависят от концентрации модифицирующих частиц в исходном сплаве.

Таблица 2. Механические характеристики сплавов МЛ12 и МЛ12 + 0.5 %.

Сплав	МЛ12	МЛ12 + 0.1 % AlN	МЛ12 + 1 % AlN	МЛ12 + 1.5 % AlN
Тв-ть (НВ)	49.5 ± 0.75	52 ± 0.75	48 ± 0.75	48.5 ± 3.5
Тв-ть после Т1 (НВ)	58.5 ± 0.75	57.8 ± 1.3	54.5 ± 1	57.5 ± 3.5

На рисунке 1 представлены кривые растяжения исследуемых сплавов МЛ12 и МЛ12 + 0.5 мас. % AlN. Исходный и модифицированный сплавы показывают схожее деформационное поведение при растяжении: участок самоупрочнения заметно преобладает над зоной упругости, стадия неравномерного удлинения практически отсутствует. Следует отметить заметное увеличение предела прочности и значений максимальных деформаций при растяжении сплава МЛ12 с модификаторами, что должно объясняться торможением частицами дислокаций по эффекту Орована [10].

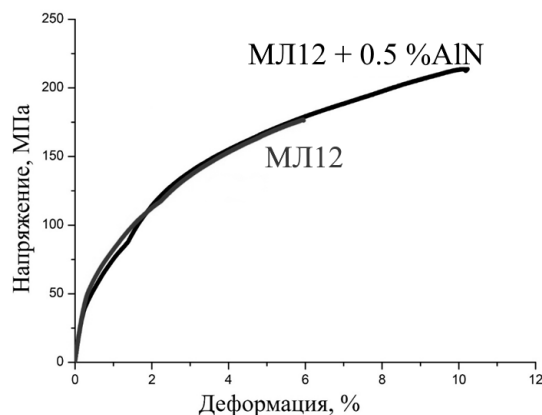


Рис.1 Типичные диаграммы растяжения сплавов МЛ12 и МЛ12 + 0.5 % AlN.

В таблице 3 приведена расшифровка диаграмм растяжения. При введении 0.5 мас. % AlN в сплав МЛ12 увеличивается его предел текучести ( $\sigma_{0.2}$ ) с 53 до 65 МПа, предел прочности ( $\sigma_b$ ) со 176 до 214 МПа и значение максимальных деформаций ( $\epsilon$ ) с 6 до 10 %

Таблица 3. Механические характеристики сплавов МЛ12 и МЛ12 + 0.5 %.

Сплав	$\sigma_{0.2}$ , (МПа)	$\sigma_b$ , (МПа)	$\epsilon$ , (%)
МЛ12	65 ± 4	176 ± 8	6 ± 0.5
МЛ12 + 0.5%AlN	53 ± 3	214 ± 12	10 ± 1.2

В ходе фактографического анализа изломов образцов после испытаний на растяжение были получены микрофотографии поверхностей разрушения исходного сплава МЛ12 (рис. 2) и сплава МЛ12 + 0.5 % AlN (рис. 3). Поверхность излома представлена чашечными участками с ручьистым изломом между ними. По всей видимости, при комнатной температуре разрушение образцов происходит преобладающе по вязкому механизму до достижения образцом предела прочности, после чего разрушение обусловлено появлением магистральных трещин.

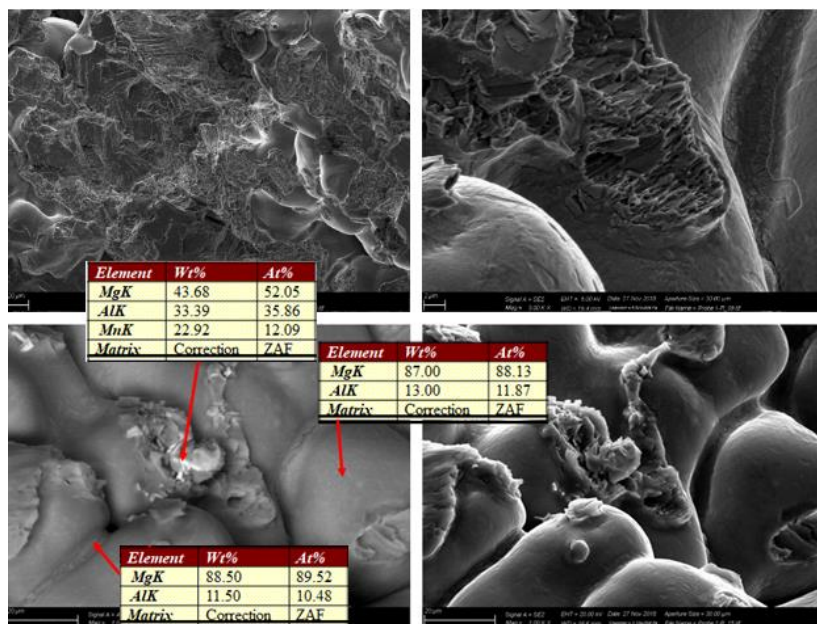


Рис.2 Фактографические снимки разрушенных образцов сплава МЛ5.

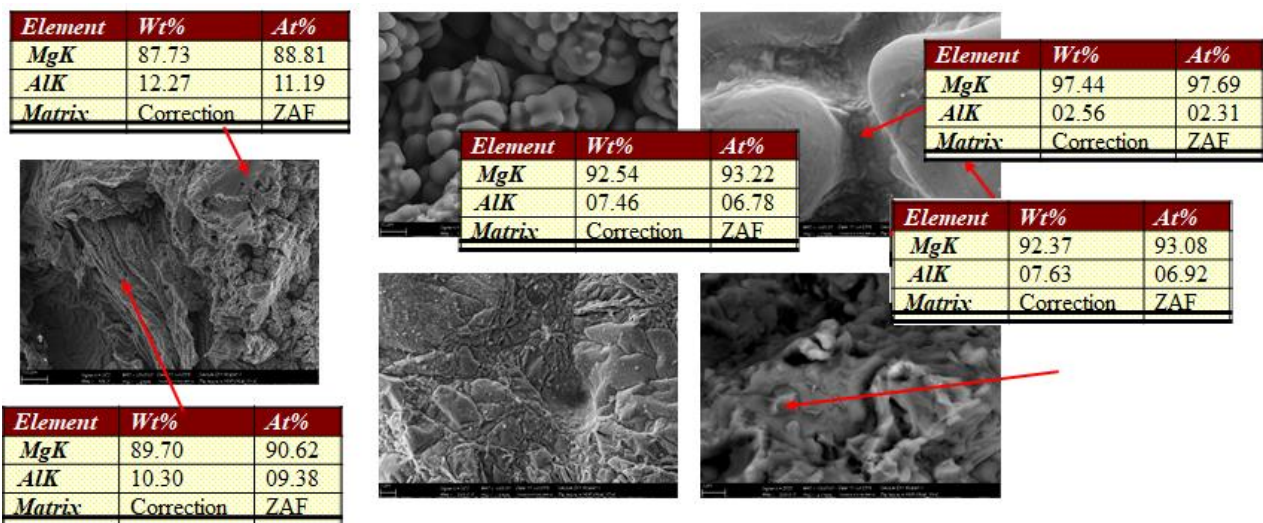


Рис.3 Фактографические снимки разрушенных образцов сплава МЛ5 + 0.5 % AlN.

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. S. A. Vorozhtsov, A. P. Khrustalyov, D. G. Eskin, S. N. Kulkov, and N. Alba-Baena, Russ. Phys. J., 57, No. 11, 1485–1490 (2015).
2. S. A. Vorozhtsov, D. G. Eskin, J. Tamayo, et al., Met. Mater. Trans. A., 46, No. 7, 2870–2875 (2015).
3. Katsarou L., Mounib M., Lefebvre W., Vorozhtsov S., Pavese M., Badini C., Molina-Aldareguia J.M., Cepeda Jimenez C., Pérez Prado M. T., Dieringa H. Microstructure, mechanical properties and creep of magnesium alloy Elektron21 reinforced with AlN nanoparticles by ultrasound-assisted stirring // Mat. Sci. Eng: A. – Switzerland : Elsevier Science Publishing Company, Inc, 2016. . – V. 659. – P. 84–92.
4. W. Riehemann, Z. Trojanová, and A. Mielczarek, Proc. Eng., 2, No. 1, 2151–2160 (2010).
5. L. Katsarou, M. Mounib, W. Lefebvre, et al., Mater. Sci. Eng. A., 659, 84–92 (2016).
6. M. N. Wahab, A. R. Daud, and M. J. Ghazali, Int. J. Mech. Preparation and characterization of stir cast-aluminum nitride reinforced aluminum metal matrix composites // IJMME. – Switzerland : Springer Nature Switzerland AG, 2009. – № 4. – 115–117.
7. Ворожцов С. А., Хрусталева А. П., Эскин Д. Г., Кульков С. Н., Альба-Ваена Н. Физико-механические и электрические свойства литых сплавов на основе алюминия, упрочненных наночастицами алмаза // Известия высших учебных заведений. Физика. – Томск : Изд-во ФГАО ВО «НИ ТГУ», 2014. – № 11. – С. 31–36.
8. Vorozhtsov S., Vorozhtsov A., Kudryashova O., Zhukov I., Promakhov V. Structural and mechanical properties of aluminium-based composites processed by explosive compaction // Powder technology – Netherlands : Elsevier Science Publishing Company, Inc., 2017. – № 313. – P. 251–259.
9. Хмелева М.Г., Даммер В.Х., Тохметова А.Б., Миньков Л.Л. Численное исследование вихреобразования в жидком металле под действием дискового завихрителя // Вестник ТГУ. Математика и механика. – Томск : Издательский дом ТГУ, 2017. – № 46. – 76–85.
10. Zhang, Z., Chen, D. L. Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites // Mat. Sci. Eng: A. – Switzerland : Elsevier Science Publishing Company, Inc, 2008. – 585 p.

**ОБОГАЩЕНИЕ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИЕЙ АНОСОВИТОВЫХ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ ЛЕЙКОКСЕНОVOГО КОНЦЕНТРАТА**  
**BENEFICATION BY MAGNETIC SEPARATION OF ANOSOVITE PRODUCTS OBTAINED BY REDUCTION ROASTING OF LEUCOXENE CONCENTRATE**

Копьёв Д.Ю.<sup>1</sup>, Анисонян Г.Б.<sup>1</sup>, Олюнина Т.В.<sup>1</sup>, Садыхов Г.Б.<sup>1</sup>  
Koryev, D. Yu., Anisonyan, K. G., Olyunina T.V., Sadykhov G.B.

<sup>1</sup>Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, korievd@yandex.ru

Диоксид титана является одним из наиболее широко распространенных белых пигментов. Мировые мощности по его производству оцениваются в 7,66 млн.т в год по данным USGS [1]. Основными областями его потребления являются производство красок (57%), пластмасс (20%), бумаги (5%), а также производство катализаторов, керамики, текстильных волокон и пр.

В России диоксид титана производится на заводе в г. Армянск (Республика Крым) по серноокислотному способу. Данное предприятие является одним из крупнейших в Восточной Европе по объемам производства

(более 100 тыс.т) [2]. Завод потребляет более 200 тыс.т. импортных ильменитовых концентратов в год. Для обеспечения предприятия отечественным сырьём в ИМЕТ РАН проводятся исследования по переработке лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения (состав, %: 53,8 TiO<sub>2</sub>, 37,86 SiO<sub>2</sub>, 3,47 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,67 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и пр.). Целью исследований являлось получение аносовитового продукта, легко разлагаемого серной кислотой в стандартных условиях производства пигментного TiO<sub>2</sub> [3,4].

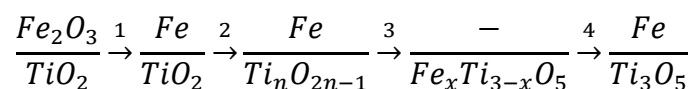
В данных работах [3,4] было изучено влияние температуры обжига в интервале 1300-1450°C и расхода углерода (С), в виде сажи, от 0,6 до 7,5% при продолжительности 60 мин на степень вскрытия продуктов восстановления в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При этом было показано, что полученные при 1350-1450°C в присутствии 2,5-7,5% С аносовитовые продукты успешно разлагаются в серной кислоте и могут быть переработаны серноокислотным способом для получения пигментного TiO<sub>2</sub>. Однако они содержат значительное количество кварца (около 40%), половина которого находится в виде свободных зерен. Присутствие в концентрате свободного кварца затрудняет проведение их серноокислотного разложения. Поэтому в данной работе нами была рассмотрена возможность обогащения аносовитовых продуктов магнитной сепарацией, в зависимости от условий восстановительного обжига.

Ранее в работах [5,6] был подробно изучен вопрос магнетирующего обжига лейкоксенового концентрата и его обогащения магнитной сепарацией при расходе восстановителя 0,15-1,3% и температурах 1200-1500°C. Было установлено, что высокое извлечение TiO<sub>2</sub> (94% и более) в магнитную фракцию (м.ф.) достигалось при её выходе 80-85% в интервале напряженностей магнитного поля 3-5 кЭ. При этом обогащённый титановый концентрат содержал до 65% TiO<sub>2</sub>.

В настоящей работе магнитная сепарация восстановленных образцов проводилась при напряжённости магнитного поля 4кЭ. В результате было установлено, что для аносовитовых продуктов, восстановленных в присутствии 0,6 и 2,5 %С при повышении температуры обжига более 1350°C характерно ослабление магнитных свойств. При этом для образцов с 0,6% С выход м.ф. снижается с 75 (1300-1350°C) до 60% (1400-1450°C). Для образцов с 2,5% С выход м.ф. уменьшается с 60 до 30% (при 1400°C), а при дальнейшем повышении температуры до 1450°C возрастает до 45%. При расходе С от 5 до 7,5% повышение температуры восстановления от 1300 до 1450°C не влияет на выход м.ф., и он составляет 80-85%.

Более подробно влияние расхода восстановителя на магнитные свойства продуктов обжига было изучено для образцов, восстановленных при 1450°C, т.к. полученные в данных условиях аносовитовые продукты обладают наибольшей химической активностью по отношению к H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>[4]. В результате установлено, что при расходе С от 0,6 до 2,5% наблюдается ослабление магнитных свойств аносовитовых продуктов. При этом выход м.ф. уменьшается с 60 до 40%, а при 3%С уже достигает ~85%. При дальнейшем увеличении расхода С выход м.ф. не изменяется.

Обобщив полученные данные, можно сделать вывод, что ослабление магнитных свойств аносовитовых продуктов отмечается для температур восстановления 1400-1450°C при расходе С менее 3%. В работах [5,6] было показано, что магнитные свойства титансодержащим фазам продуктов восстановления лейкоксенового концентрата придает мелкодисперсное металлическое железо, которое образуется в процессе восстановления из оксидов железа, находящихся в лейкоксене. Оксиды железа связаны с TiO<sub>2</sub> и равномерно распределены по всему объёму зёрен лейкоксена. Их содержание в концентрате не превышает 3%. Согласно работам [7,8] процесс совместного восстановления оксидов железа и титана можно представить состоящим из 4 этапов:



В соответствии с этим первоначальное появление магнитных свойств у изученных образцов связано с появлением металлического Fe (этап 1). На 2 этапе начинается восстановление оксидов титана с образованием фаз Магнели с общей формулой Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>, где n ≥ 4. Причиной резкого снижения выхода м.ф. при температурах

1400-1450°C и расходе углерода до 3% является образование ряда парамагнитных твёрдых растворов  $Fe_x \cdot Ti_{3-x}O_5$  (где  $0 < x < 3$ ) (этап 3). Увеличение количества восстановителя до 3% и более, приводит к полному переводу оксидов титана в форму аносовита и выделению железа из твердых растворов в виде тонких вкраплений, что приводит к резкому усилению магнитных свойств титансодержащих фаз (этап 4).

На основании проведённых исследований можно сделать вывод, что магнитная сепарация аносовитовых продуктов может быть успешно проведена при восстановлении лейкоксенового концентрата в температурном интервале 1400-1450°C при расходе твердого восстановителя (в пересчете на C) более 3%.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. U.S. Geological Survey [Электронный ресурс] // URL: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-titanium.pdf> (дата обращения: 24.04.2020).
2. РИА Новости Крым. "Крымский титан" восстановил производственные мощности после аварии в цеху [Электронный ресурс] // URL: <https://crimea.ria.ru/economy/20180529/1114539713.html> (дата обращения: 24.04.2020).
3. Копьёв Д.Ю., Анисонян К.Г., Гончаров К.В., Олюнина Т.В., Садыхов Г.Б. «Изучение фазовых превращений при восстановительном обжиге лейкоксенового концентрата с углеродом» // Металлы. – 2017. – №3. – С.3-7.
4. Копьёв Д.Ю., Анисонян К.Г., Олюнина Т.В., Садыхов Г.Б. «Влияние условий восстановительного обжига лейкоксенового концентрата на его вскрываемость при сернокислотном разложении». // Цветные металлы. 2018. № 11. С. 56-61
5. Анисонян К.Г., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В., Гончаренко Т.В., Леонтьев Л.И. Исследование процесса магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата // Металлы. 2011. № 4. С. 62-66.
6. Садыхов Г.Б., Заблоцкая Ю.В., Анисонян К.Г., Копьёв Д.Ю., Олюнина Т.В. «Получение высококачественного титанового сырья из лейкоксеновых концентратов Ярегского месторождения». // Металлы. 2018. - №6. С. 3-8.
7. Резниченко В.А., Аверин В.В., Олюнина Т.В. Титанаты: научные основы, технология, производство. – М.: Наука, 2010. -267 с.
8. Lowrie W. Fundamentals of Geophysics, 2007, 393p.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СИЛ ВОЛОЧЕНИЯ СПЛОШНЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК С МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ ИНСТРУМЕНТОМ С РЕГУЛЯРНОЙ МИКРОГЕОМЕТРИЕЙ В УСЛОВИЯХ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛОПЛАКИРУЮЩИХ СМАЗОК  
IMPROVING THE MATHEMATICAL MODEL FOR PREDICTING THE DRAWING FORCES OF CONTINUOUS CYLINDRICAL WORKPIECES WITH A MODIFIED SURFACE LAYER WITH A TOOL WITH REGULAR MICROGEOMETRY IN THE CONDITIONS OF USING METAL-CLAD LUBRICANTS

Кострюков А.А.<sup>1,2</sup>

Kostryukov A.A.

<sup>1</sup> Россия, АО «ДМЗ», kaaoz@bk.ru<sup>2</sup> Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана», kaaoz@bk.ru

Волочение – высокоэффективный метод формообразующей и отделочно-упрочняющей охватывающей обработки сплошных и полых профилей разной длины, структуры и формы поперечного сечения [1–3].

В настоящее время данный метод обработки сплошных цилиндрических профилей системно [4–6] интенсивно совершенствуется благодаря использованию самоорганизующихся триботехнологий, которые включают регуляризацию микрогеометрии и модификацию поверхности волочильного инструмента и заготовки, а также применение инновационных металлоплакирующих смазочных материалов, реализующих эффект безызносности при трении Гаркунова – Крагельского [7–13].

Это позволит уменьшить на 25÷72 % силы обработки, примерно в 2 раза повысить её качество и производительность, а также существенно снизить затраты на волочильный инструмент применением более дешёвых инструментальных материалов в результате образования защитной (сервовитной) плёнки.

При выборе технологического оборудования для соответствующих операций волочения необходимо максимально точно прогнозировать силы обработки. Наиболее точной теоретической моделью для прогнозирования и анализа сил волочения сплошных цилиндрических заготовок является формула А. Л. Воронцова [14].

На основании ранее выполненных теоретико-экспериментальных исследований с учётом знака и высоты волны внеконтактной деформации, возникающей на рабочем конусе деформирующей фильеры, и избирательного переноса при трении в виде сервовитной плёнки [9, 15] уточнённая математическая модель сил волочения сплошных цилиндрических заготовок с модифицированным поверхностным слоем при использовании металлоплакирующих смазок имеет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} q_d^T = 0,25(D_L - 2h_{c.п.})\bar{\sigma}_s \left[ \left( 2 + f \frac{\sin \alpha}{1 - \cos \alpha} \right) \ln \left( \frac{D_3 \pm 2\Delta R_3 + 2h_{c.п.}}{D_L - 2h_{c.п.}} \right) + \frac{1 - \cos \alpha}{\sin \alpha} + 2f \frac{L_L}{(D_L - 2h_{c.п.})} \right]; \\ F_d^T = \pi q_d^T (D_L - 2h_{c.п.}); \\ q_\phi^T = \frac{E_{np}(\chi_3 + 1)}{\pi K_1 K_2 (\chi_3 + 1,5)} \sqrt{\frac{\varepsilon_3 H_{3 \max}}{K_3 R_{np}}}; \\ f = f_A + f_d = \left( \frac{\pi K_1 K_2 (\chi_3 + 1,5)}{E_{np}(\chi_3 + 1)} \tau_0 \sqrt{\frac{K_3 R_{np}}{\varepsilon_3 H_{3 \max}}} + \beta \right) + \left( 0,28 \sqrt{\frac{\varepsilon_3 H_{3 \max}}{R_{np}}} \right); \end{array} \right. \quad (1)$$

где  $q_d^T$  – теоретическая удельная (погонная) сила волочения, Н/мм;  $D_L$  – диаметр рабочего канала деформирующей фильеры по калибрующей ленточке, мм;  $h_{c.п.}$  – толщина части модифицированного слоя в виде защитной (сервовитной) плёнки, мм;  $\bar{\sigma}_s$  – среднее по очагу деформации напряжение текучести обрабатываемого материала, МПа;  $\varepsilon_i$  – накопленная деформация;  $\alpha$  – угол рабочего конуса фильеры, град;  $f$ ,  $f_A$  и  $f_d$  – коэффициент трения скольжения и его адгезионная и деформационная составляющие;  $D_3$  – диаметр заготовки до волочения с учётом регулярной микрогеометрии поверхности и толщины антифрикционного покрытия [10–13], мм.  $\Delta R_3$  – параметр, учитывающий знак и высоту волны внеконтактной деформации, возникающей на рабочем конусе фильеры; мм;  $L_L$  – ширина калибрующей ленточки фильеры, мм;

$F_{\text{д}}^{\text{T}}$  — теоретическая суммарная сила волочения, Н;  $q_{\text{ф}}^{\text{T}}$  — теоретическое фактическое контактное давление на рабочем конусе фильеры, МПа;  $E_{\text{пр}}$  — приведённый модуль упругости, МПа;  $\chi_3$  — параметр закона распределения по высоте микровыступов поверхности заготовки до волочения;  $K_1, K_2, K_3$  — коэффициенты общего решения контактной задачи Герца – Беляева;  $R_{\text{пр}}$  — приведённый радиус округления вершины единичного микровыступа поверхности рабочего канала фильеры, мкм;  $H_{3\text{max}}$  и  $\varepsilon_3$  — максимальная высота микровыступа шероховатой поверхности заготовки до волочения, мкм, и его относительная деформация при волочении;  $\tau_0$  — прочность адгезионной связи при  $q_{\text{ф}}^{\text{T}} = 0$  МПа;  $\beta$  — пьезокоэффициент влияния  $q_{\text{ф}}^{\text{T}}$  на прочность адгезионной связи.

Определение перечисленных параметров и коэффициентов частично рассмотрено в работе [15].

Для первой экспериментальной проверки теоретической модели (1) приняли метод волочения сплошных цилиндрических заготовок из отожжённой стали 45 ( $174 \div 187 \text{ HB}$ ) через деформирующую фильеру из инструментальной стали 9ХС ( $58 \div 61 \text{ HRC}$ ) [9], аналогичную инструментам [10-12], рабочий канал которой упрочнён регулярным микрорельефом в виде однозаходных винтовых канавок радиусом 1,5 мм, с шагом 0,5 мм и первоначальной глубиной 10 мкм на участке калибрующей ленточки. Участок заготовок [9] для обработки волочением в приспособлении [16] имел длину 150 мм. Продольные профилограммы поверхности заготовок до волочения (после точения) для определения параметров  $\chi_3$  и  $H_{3\text{max}}$  представлены на рис. 1. Продольная профилограмма калибрующей ленточки деформирующей фильеры [9] для определения радиуса  $R_{\text{пр}}$  показана на рис. 2. Где  $Ra_3, Ra_{\text{и}}$  — соответственно шероховатость поверхности заготовки до волочения и рабочего канала фильеры по калибрующей ленточке. Номинальное обжатие  $i_{\text{н}}$  на диаметр варьировалось в диапазоне  $0,1 \div 0,5$  мм через 0,1 мм. Скорость волочения 1 м/мин. В качестве технологической смазки использовали минеральное масло марки И-40 с добавкой 50 об. % металлоплакирующей присадки «Валена» реализующей эффект безызносности (избирательного переноса) при трении Гаркунова – Крагельского [7, 13]

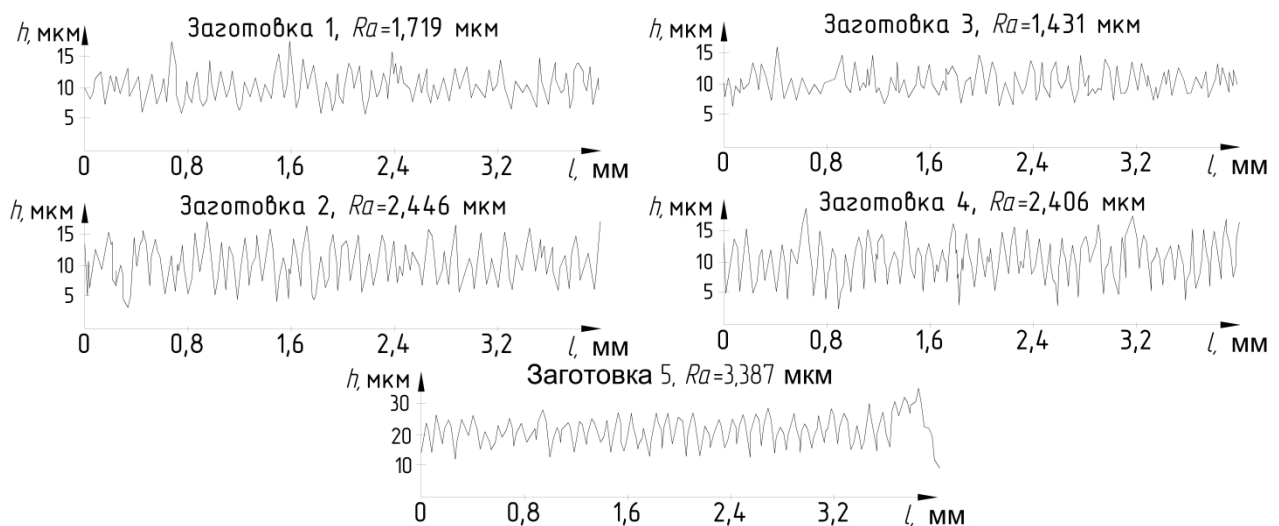


Рис. 1 Продольные профилограммы поверхностей заготовок 1–5 из стали 45 при  $Ra_3 = 1,719$  (1),  $2,446$  (2),  $1,431$  (3),  $2,406$  (4) и  $3,387$  мкм (5).

На рис. 3 приведены продольные профилограммы очага деформации на рабочем конусе фильеры, по которым от максимального микровыступа исходной (до волочения) поверхности заготовок с соответствующим знаком можно определить величину  $\Delta R_3$ , зависимость которой от фактического обжатия  $i_{\text{ф}}$  для стали 45 приведена на рис. 4, где  $h$  — высота профилограммы в мкм, а  $l$  — длина профилограммы в мм.

Секция VII: Перспективные процессы в металлургии

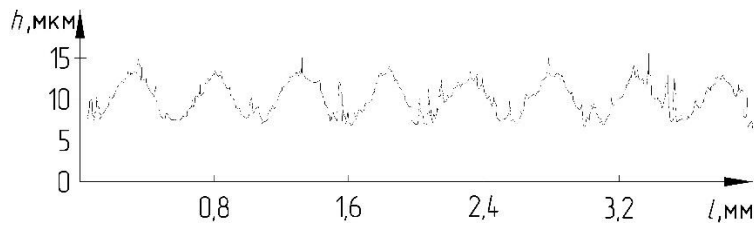


Рис. 2 Продольная профилограмма поверхности калибрующей ленточки фильеры с регулярным микрорельефом:

$\Gamma_k = 10 \text{ мкм}$  и  $\text{Ш}_k = 0,5 \text{ мм}$  – соответственно глубина и шаг канавок; сталь 9ХС;  $Ra_{\text{н}} = 1,791 \text{ мкм}$ .

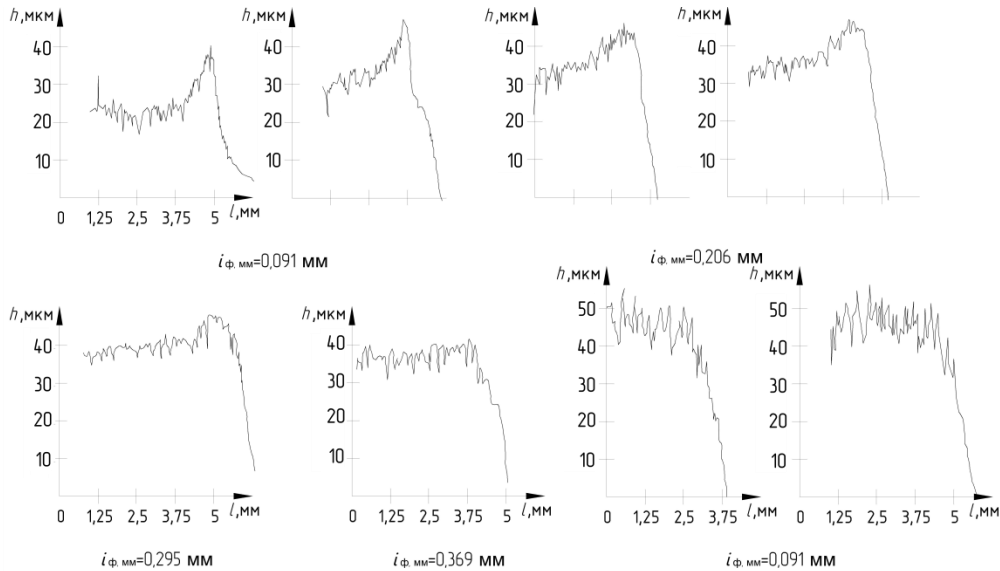


Рис. 3 Продольные профилограммы очага деформации на рабочем конусе фильеры:

$\Gamma_k = 10 \text{ мкм}$  и  $\text{Ш}_k = 0,5 \text{ мм}$ ; сталь 45; смазка И-40 + 50 % присадка «Валена».

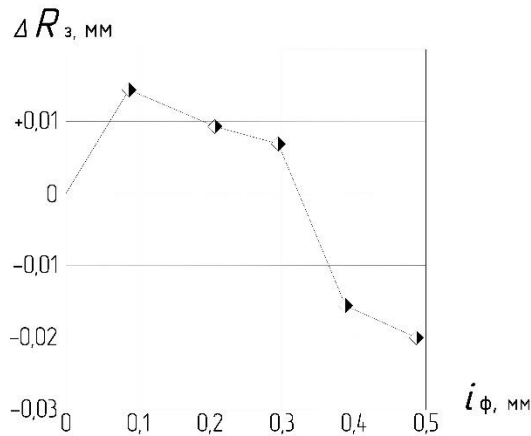


Рис. 4. Зависимость величины и знака внеконтактной деформации  $\Delta R_z$  от фактического абсолютной деформации  $i_\phi$ :

Для реального учёта в математической модели (1) упрочнения обрабатываемого материала провели испытания по ГОСТ 25.503–97. Получили общую кривую упрочнения стали 45 (рис. 5, а). Рассматриваемый диапазон накопленной деформации заготовки  $e_i$  в экспериментальном исследовании составил  $e_i = 0,011 \div 0,044$ , поэтому полученную кривую на участке  $e_i = 0,00675 \div 0,045$  аппроксимировали частной кривой (рис. 5, б), уравнение которой имеет вид (МПа):

$$\sigma_s = 241,061 + 5872e_i. \quad (1)$$

Исходная информация и результаты расчёта по математической модели (1), а также сравнение теоретической  $q_D^T$  и экспериментальной  $q_D^Э$  удельных сил волочения для заготовок 1 – 5 приведены в табл. 1. Экспериментальная удельная сила волочения определяется по формуле (Н/мм):



$$q_{\text{д}}^{\text{э}} = 49,363 + 364,31 \cdot i_{\text{ф}}. \quad (2)$$

После аппроксимации полученных результатов теоретическая удельная сила волочения определяется по формуле

$$q_{\text{д}}^{\text{т}} = 76,279 + 236,34 \cdot i_{\text{ф}}, \quad (3)$$

На рис. 6 приведены экспериментальная (линия 1) и теоретическая (линия 2) зависимости удельной силы волочения, полученные соответственно по формулам (2) и (3). Анализ результатов табл. 1 показал, что в диапазоне  $i_{\text{ф}} = 0,091 \div 0,489$  мм относительная погрешность теоретических значений удельной силы волочения ( $\Delta q_{\text{д}} = ((q_{\text{д}}^{\text{э}} - q_{\text{д}}^{\text{т}})/q_{\text{д}}^{\text{э}})100$  %) составляет от -29,1 до +23 %, а зависимости сходятся при  $i_{\text{ф}} = 0,21$  мм (см. рис. 6). Это связано с большим разбросом параметра шероховатости поверхности заготовок до волочения (см. рис. 1 и табл. 1), который существенно влияет на контактные процессы в соответствии с применёнными формулами коэффициента трения скольжения и фактического контактного давления [5].

Таблица 1. Исходная информация и результаты расчёта по математической модели

Параметр	Заготовка				
	1	2	3	4	5
$i_{\text{ф}}$ , мм	0,091	0,206	0,295	0,389	0,489
$D_3$ , мм	20,091	20,206	20,295	20,389	20,489
$\Delta R_3$ , мм	+0,014	+0,009	+0,007	-0,016	-0,020
$\chi_3$	1,367	0,345	1,132	1,340	1,441
$e_i$	0,01186	0,02227	0,03066	0,03538	0,0444
$\bar{\sigma}_s$ , МПа	275,89	306,46	331,089	344,93	371,4
$H_{3 \max}$ , мкм	11,5	13	9,0	15,5	21,0
$\varepsilon_3$	0,896	0,920	0,917	0,940	0,953
$f$	0,016	0,017	0,016	0,016	0,017
$q_{\text{д}}^{\text{э}}$ , Н/мм	85,8	95,96	178,37	217,89	204,34
$q_{\text{д}}^{\text{т}}$ , Н/мм	93,65	123,9	148,93	167,7	198,82
$\Delta q_{\text{д}}$ , %	-9,14	-29,1	+16,5	+23	+2,7
$q_{\text{ф}}^{\text{т}}$ , МПа	1595	1517,7	1400,8	1893,3	2235
Примечание: $h_{\text{с.п.}} = 1,5$ мкм, $D_{\text{л}} = 20$ мм, $\alpha = 5^\circ$ , $L_{\text{л}} = 5$ мм, $R_{\text{пр}} = 8727$ мкм, $K_1 = 3,778$ , $K_2 = 0,408$ , $K_3 = 1,220$ , $\tau_0 = 9,873$ МПа, $\beta = 0$ ,					

При этом фактическое контактное давление существенно больше среднего по очагу деформации напряжения текучести обрабатываемого материала, что свидетельствует об аналогичном соотношении фактической и номинальной площадей контакта поверхностей заготовки и рабочего канала деформирующей фильеры (см. рис. 1 и 2) [4, 5].

Для второй экспериментальной проверки достоверности теоретической модели (1) приняли аналогичный предыдущему метод волочения сплошных цилиндрических заготовок из стали 45 (186 НВ) со сложно модифицированным поверхностным слоем, включающим плёнку латуни, регулярную микрогеометрию (рис. 7) и сервовитную плёнку меди [11], но при отсутствии в очаге деформации (зоне контакта) волны внеконтактной деформации (рис. 8) [10, 12].

Исходные данные для расчёта и сравнения экспериментальной и теоретической удельной силы волочения приведены в табл. 2. В этом случае кривая упрочнения с учётом предварительной пластической регуляризации микрогеометрии поверхности заготовок [11] на глубину канавок 20 мкм (рис. 7, где параметры регулярного микрорельефа выполнены в виде однозаходных винтовых канавок радиусом 1,5 мм, шагом 1 мм и глубиной канавок 20 мкм и рис. 8, где  $i_{\text{ф}}=0,56$  мм; глубина канавок регулярного микрорельефа 20 мкм; толщина

латунированного слоя 5 мкм; смазка И-40 + 50 % металлоплакирующей присадки; скорость волочения 0,05 м/мин.) имеет вид (МПа):

$$\sigma_s \approx 264 + 5872e_i;$$

При этом коэффициент трения скольжения определяется по формуле

$$f = f_A + f_D = \left( \frac{\tau_0}{HB_3} + \beta \right) + \left( 0,28 \sqrt{\frac{\varepsilon_3 H_{3max}}{R_{пр}}} \right),$$

где  $HB_3$  – поверхностная твёрдость заготовок, МПа;  $R_{пр}$  – приведённый радиус скругления вершины единичных микровыступов поверхностей заготовки и рабочего канала деформирующей фильеры, мкм, который определяется по формуле

$$R_{пр} = \frac{4}{\frac{1}{R_{3x}} + \frac{1}{R_{3y}} + \frac{1}{R_{ix}} + \frac{1}{R_{iy}}}.$$

Здесь  $R_{3x}$ ,  $R_{3y}$ ,  $R_{ix}$ ,  $R_{iy}$  – продольные и поперечные радиусы скругления вершин единичных микровыступов поверхностей соответственно заготовки и рабочего канала фильеры, мкм.

Таблица 2. Исходные данные для расчёта и сравнения экспериментальной и теоретической удельной силы волочения

Параметр	Заготовка				
	1	2	3	4	5
$i_\phi$ , мм	0,133	0,246	0,335	0,453	0,56
$D_3$ , мм	20,133	20,246	20,335	20,453	20,560
$H_{3max}$ , мкм	28,37	28,833	28,833	28,832	28,82
$\varepsilon_3$	0,5169	0,963	0,959	0,9518	0,95
$e_i$	0,01325	0,0244	0,0332	0,04479	0,0552
$\bar{\sigma}_s$ , МПа	291,64	324,5	350,2	384,09	414,66
$HB_3$ , МПа	1860	1860	1860	1860	1860
$R_{3y}$ , мкм	10065	10123	10167	10226	10280
$f_D$	0,03378	0,04649	0,04639	0,04622	0,0461
$f$	0,05678	0,06949	0,06939	0,0692	0,0691
$q_D^T$ , МПа	139,156	200,44	243,24	305,38	369
$q_D^3$ , Н/мм	272,29	243,63	320,06	366,24	374,2
$\Delta q_D$ , %	+48,9	+17,7	+24	+16,6	+1,38

Примечание:  $\Delta R_3 = 0$  мм,  $\beta = 0$ ,  $\tau_0 = 42,965$  МПа,  $HB_3 = 1860$  МПа,  $R_{ix} = 3125$  мкм,  $R_{iy} = 10000$  мкм,  $R_{3x} = 273$  мкм,  $R_{пр} = 1007$  мкм,  $f_A = 0,023$ ,  $D_L = 20$  мм,  $\alpha = 5^\circ$ ,  $L_L = 5$  мм,  $\Gamma_K = 10$  мкм,  $\Pi_K = 0,5$  мм

После аппроксимации значений экспериментальной и теоретической удельных сил получим их аналитические зависимости, Н/мм:

$$q_D^3 = 214,826 + 290,843i_\phi; \tag{4}$$

$$q_D^T = 67,11 + 533,65i_\phi. \tag{5}$$

Анализ выражений (4) и (5) показал, что зависимости сходятся при  $i_\phi = 0,608$  мм.

Таким образом, получена уточнённая математическая модель сил волочения сплошных цилиндрических заготовок с модифицированным поверхностным слоем, деформирующим инструментом с регулярной микрогеометрией при использовании инновационных металлоплакирующих смазок, которую можно эффективно использовать для алгоритмических процедур системного структурно-параметрического синтеза перспективных методов охватывающей обработки [4–6, 13].

Секция VII: Перспективные процессы в металлургии

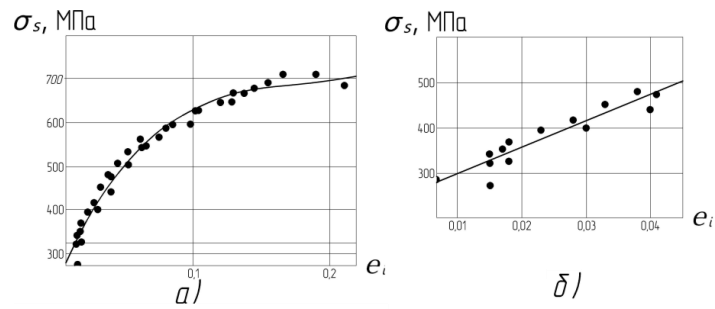


Рис. 5 Общая (а) и частная (б) кривые упрочнения стали 45.  $\Gamma_k = 10$  мкм и Ш «Валена» = 0,5 мм; сталь 45; смазка И-40 + 50 % присадки «Валена».

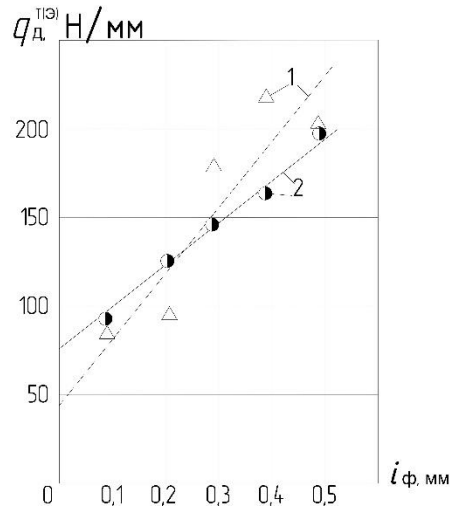


Рис. 6 Экспериментальная (1) и расчётная (2) зависимости удельной силы  $q_d$ , волочения от абсолютной фактической деформации  $i_\phi$

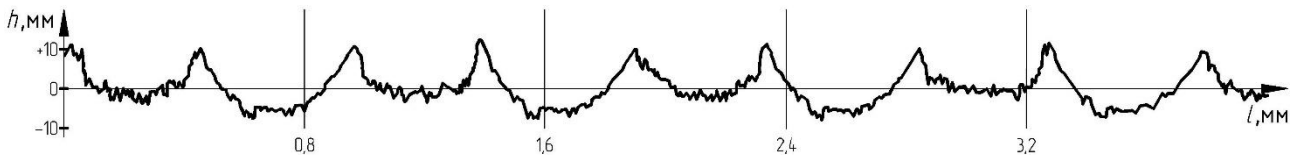


Рис. 7. Продольная профилограмма поверхности цилиндрической заготовки из стали 45 с регулярной микрогеометрией поверхности.



Рис. 8 Продольная профилограмма очага деформации, возникающего на рабочем конусе деформирующей фильеры при волочении сплошной цилиндрической заготовки со сложно модифицированным поверхностным слоем

Автор выражает благодарность за помощь в подготовке А.В. Щедрину.

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Мастеров В. А., Берковский В. С. Теория пластической деформации и обработка металлов давлением. М.: Металлургия, 1989. 400 с.
2. Деформирующая обработка валов: Монография под ред. С. А. Зайдеса / С. А. Зайдес, В. Н. Емельянов, М. Е. Попов и др. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2013. 452 с.
3. Трофимов В. Н. Совершенствование технологии волочения длинномерных осесимметричных композиционных электропроводников: Дис. ...д-ра техн. наук. Ижевский ГТУ, 2015. 267 с.

4. Щедрин А. В., Кострюков А. А., Чихачёва Н. Ю. Искусственный технологический интеллект как идеологическая основа всеобщей системы методов обработки материалов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2015. № 6. С. 20–26.
5. Щедрин А.В., Ульянов В.В., Бекаев А.А., Скоромнов В.М., Ванюшкина М.С., Абрамова Т.Т., Хомякова Н.В., Чихачёва Н.Ю. Трибология как фундаментальная основа системного проектирования конкурентоспособных технологических объектов// Ремонт, восстановление, модернизация. 2009. № 4 С. 15–20.
6. Ярославцев В. М. Разработка методологии поиска новых методов обработки и её практическая реализация // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Серия. Машиностроение. 2007. № 2. С. 56–70.
7. Трибология на основе самоорганизации / Д. Н. Гаркунов, Э. Л. Мельников, В. Г. Бабель и др. Германия: Lambert. 245 с.
8. Повышение качества и производительности методов комбинированной обработки инструментом с регулярной микрогеометрией поверхности на основе применения металлоплакирующих смазок/ А. В. Щедрин, С. А. Гаврилов, В. В. Ерохин и др. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. № 8. С. 21–25.
9. Гаврилов С. А. Совершенствование процесса поверхностного пластического деформирования на основе применения металлоплакирующих смазочных материалов // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2013. № 4. С. 33–39.
10. Щедрин А. В., Козлов А. Ю., Кострюков А. А. Совершенствование охватывающего поверхностного пластического деформирования за счёт регуляризации микрогеометрии поверхности обрабатываемой заготовки // Упрочняющие технологии и покрытия. 2017. Т. 13. № 4. С. 162–168.
11. Щедрин А. В., Кострюков А. А. Применение триботехнологий на основе самоорганизации для системного совершенствования процессов холодного пластического деформирования // Упрочняющие технологии и покрытия. 2017. Т. 13. № 11. С. 495–499.
12. А. В. Щедрин, А. А. Кострюков, В. Ф. Алёшин, Мельников Э.Л., Лавриненко В.Ю., Чихачёва Н.Ю. Совершенствование охватывающего поверхностного пластического деформирования заготовок из алюминиевых сплавов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2018. Т. 14. № 7. С. 291–296.
13. Пат. 2647057 Рос. Федерация: МПК В24В39/00. Способ холодного пластического деформирования металлов.
14. Осадчий В. Я., Воронцов А. Л. Формула для расчёта напряжения волочения круглых сплошных профилей // Производство проката. 2001. № 6. С. 3–8.
15. А.В. Щедрин, В.А. Кузнецов, С.А. Гаврилов, Э.Л. Мельников, В.И. Воронков. Теоретические и экспериментальные исследования охватывающего поверхностного пластического деформирования в условиях применения металлоплакирующих смазочных материалов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2014. № 2. С. 11–17/
16. А. В. Щедрин, А. А. Кострюков, В. Ф. Алёшин, Мельников Э.Л., Лавриненко В.Ю., Чихачёва Н.Ю. Совершенствование способа воздействия на обрабатываемый материал в методах охватывающего поверхностного пластического деформирования // Заготовительные производства в машиностроении. 2017. Т. 15. № 5. С. 211–216.

## СОРБИТИЗАЦИЯ СТАЛЬНОЙ ПРОВОЛОКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ПЛАЗМЫ SORBITIZING OF A STEEL WIRE USING ELECTROLYTIC PLASMA

Крымов В.Н., Алимов В.И., Егоров Н.Т.

Krymov V.N., Alimov V.I., Egorov N.T.

*ДНР, Донецкий национальный технический университет, fm@fizmet.donntu.org*

Получение сорбитной структуры в заготовках из сталей с содержанием углерода 0,3÷1,0%, предназначенных для передела в проволоку холодным волочением, производится до настоящего времени патентированием в расплавах солей и этот процесс в своей технологической сущности оказался столь консервативным, что, несмотря на присущие ему недостатки, остается основным способом получения сорбитной структуры на сталепроволочных заводах, массово производящих канатную, пружинную и струнобетонную проволоку. Эпоха увлечения сорбитизацией катанки с прокатного нагрева [1,2] позволяет констатировать факт того, что полностью отойти от патентирования на сталепроволочных заводах вряд ли удастся в силу объективной необходимости проведения перекристаллизации после прокатного передела и поэтому работа по усовершенствованию процесса патентирования с отдельного нагрева путем создания бессолевого режимов сорбитизации оправдана со всех точек зрения.

Анализ информации об упрочнении изделий электролитно-плазменным воздействием свидетельствует о том, что оно наиболее обосновано для изделий простой геометрической формы [3]. В связи с этим большой интерес представляет использование электролитно-плазменной обработки в производстве проволоки и установление возможности получения сорбитной структуры, обеспечивающей высокую деформируемость в холодном состоянии и необходимый комплекс механических и эксплуатационных свойств, недостижимых при иных структурах.

В качестве материала для исследований отбирали на ОАО «Силур» проволочные заготовки из стали 70 по ГОСТ 14959-79. Диаметр заготовок и их химический состав были следующими:

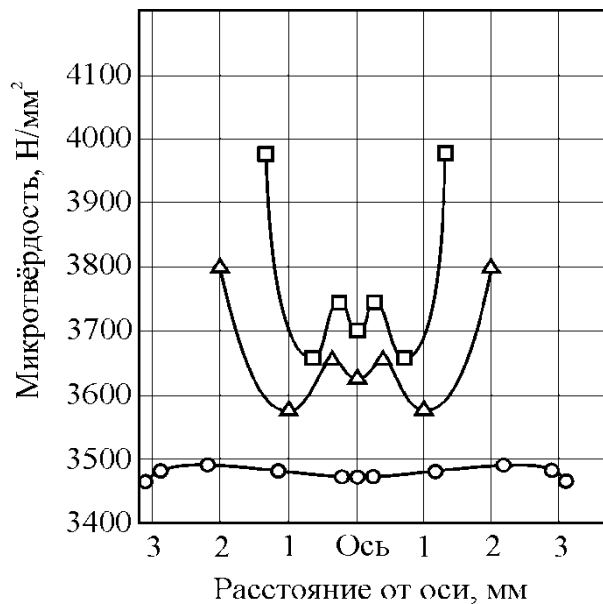
Условное обозначение плавки	Диаметр заготовки, мм	Химсостав, мас. %		
		С	Mn	Si
1	2,6	0,67	0,64	0,20
2	3	0,70	0,54	0,21
3	4	0,68	0,51	0,23
1	5	0,67	0,64	0,20
3	6,5	0,68	0,51	0,23

Заготовки диаметром 2,6÷5,0 мм были получены холодным волочением катанки диаметром 6,5 мм суммарные степени деформации составили 41(5), 62(4), 79(3) и 84(2,6) % (мм) соответственно.

Микроструктура образцов катанки диаметром 6,5 мм в исходном ускоренно охлажденном состоянии представляла собой преимущественно тонкопластинчатый перлит с небольшим количеством грубопластинчатого перлита и отдельными, изредка встречающимися прожилками структурно свободного феррита, последние чаще встречаются в околоосевой зоне катанки. Микроструктура образцов холоднотянутых заготовок диаметром 5,0-2,6 мм носит волокнистый характер, степень выраженности волокнистости возрастает по мере утонения проволочных заготовок.

Распределение микротвердости по сечению проволочных образцов показано на рис. 1. Видно, что у образцов катанки диаметром 6,5 мм микротвердость мало меняется по сечению; некоторое ее снижение в сердцевине свидетельствует о более грубой структуре перлита, а в приповерхностном слое – об обезуглероживании вследствие высокой температуры окончания прокатки катанки. При деформировании волочением, упрочнение по сечению происходит не монотонно, наибольшая микротвёрдость наблюдается на

поверхности проволочных образцов. Это свидетельствует о том, что характеризовать холоднотянутую проволочную заготовку значениями микротвёрдости нужно с большой осторожностью, при этом обязательно надо знать, к какой координате сечения она относится. По абсолютным значениям разброс микротвёрдости сравнительно небольшой и не превышает 5-10 %.



Диаметр образцов, мм: ○ - 6,5; Δ - 4; □ - 2,6

Рис. 1. Распределение микротвёрдости по сечению образцов разного диаметра

Электролитно-плазменную обработку образцов проводили на лабораторной установке, позволяющей осуществлять как поверхностный, так и объёмный окончательный нагрев с регулированием скорости, а также регулируемое охлаждение в растворе электролита. Длина образцов составляла не менее 50 мм, а глубина их погружения в электролит соответствовала плотности энергии на нагреваемой поверхности не менее 0,8-1,0 кВт/см<sup>2</sup>. Основные параметры установки:  $I_{\max}=10$  А;  $U_{\max}=250$  В;  $P_{\max}=2$  кВт.

Регулируемыми факторами при электронно-плазменной обработке являются напряжение и плотность тока. На режим нагрева и охлаждения также оказывают влияние состав и температура электролита.

В качестве электролита могут использоваться водные растворы солей и щелочей; металлы, образующие их, лежат в начале электростатического ряда напряжений ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{COOK}$ ). Наиболее рационально применение раствора углекислого натрия в воде (5-15%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Нагрев в нем происходит с высокой интенсивностью, он не вызывает коррозию металлических изделий, экологически безвреден и недефицитен. Изменение концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в электролите от 12 до 20 % незначительно влияет на изменение его удельной электропроводности, что обеспечивает стабильность нагрева.

Экспериментальные режимы электролитно-плазменной обработки проволочных образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Режимы охлаждения проволочных образцов из стали 70 при электролитно-плазменной обработке

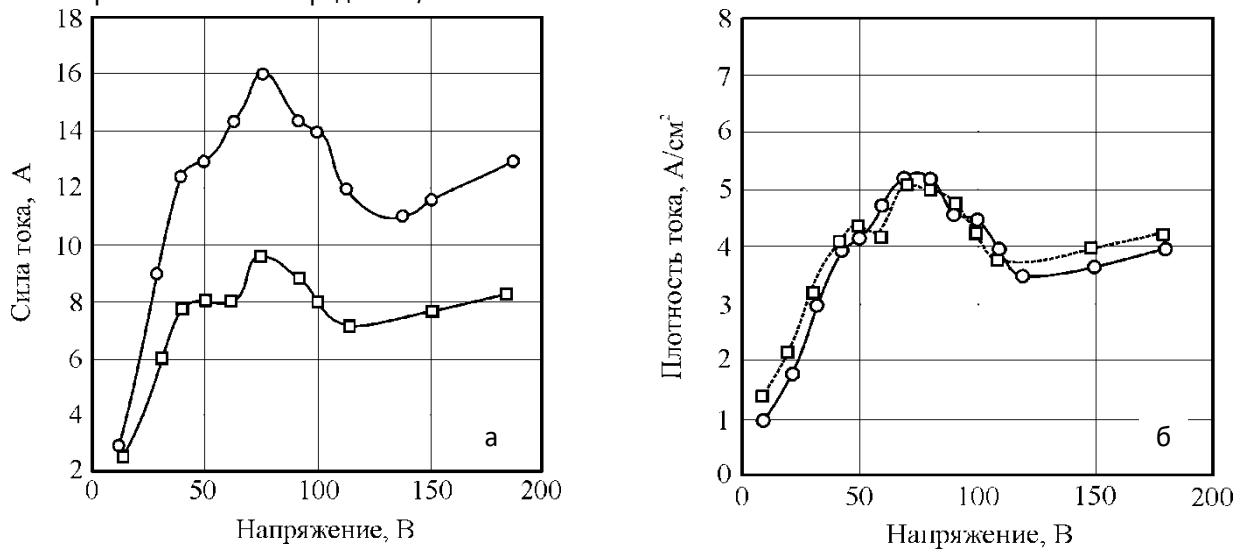
Вариант охлаждения	Режим охлаждения
А	На спокойном воздухе
Б	Водю 1 с и далее на спокойном воздухе
В	Водю 0,5-1 с, на спокойном воздухе 1-2 с, водю 0,5-1 с и далее на спокойном воздухе
Г	В электролите при напряжении 50-70В 3-5 с до 600-650°C и далее на спокойном воздухе
Д	Водю 1-2 с до 300-350°C, нагрев в электролите при 100-140В 3-5 с до 550-650°C и далее на спокойном воздухе

На рисунке 2 показаны вольтамперные характеристики и плотность тока при электролитно-плазменной обработке образцов разного диаметра при глубине погружения образцов в электролит на 20 мм.

Видно, что при напряжении 40-50В сила тока в цепи возрастает практически по линейному закону. Затем при дальнейшем повышении напряжения сила тока начинает колебаться и на поверхности активного электрода появляется искровой разряд, однако нагрев образца в этом режиме не происходит: этот процесс может использоваться для электроразрядной очистки поверхности изделий от оксидов.

Нагрев образцов, при заданных условиях, начинается при напряжении 100-110В. Этому моменту на вольтамперной кривой соответствует перегиб и заметное снижение силы тока. При дальнейшем увеличении напряжения сила тока снова возрастает, хотя и менее интенсивно.

Все стадии изменения тока на вольтамперной характеристики связаны с диаметром образца, плотность же тока для образцов разных диаметров практически одинакова при одном и том же напряжении. Плотность тока в режиме нагрева составляет порядка 4 А/см<sup>2</sup>.

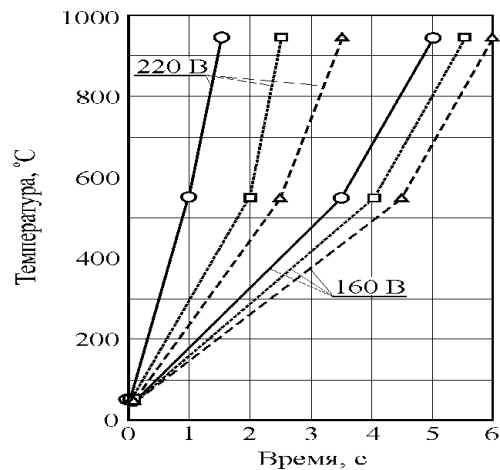


Диаметр образцов, мм: ○ - 5; □ - 3

Рис. 2. Вольтамперные характеристики (а) и плотность тока (б) при электролитно-плазменной обработке образцов при глубине их погружения в электролит на 20 мм

На рисунке 3 показано изменение температуры образцов на стадии нагрева. Конечную температуру нагрева контролировали оптическим пирометром с точностью ±5 %; промежуточную температуру (~550°C) определяли по началу свечения образца.

Секция VII: Перспективные процессы в металлургии

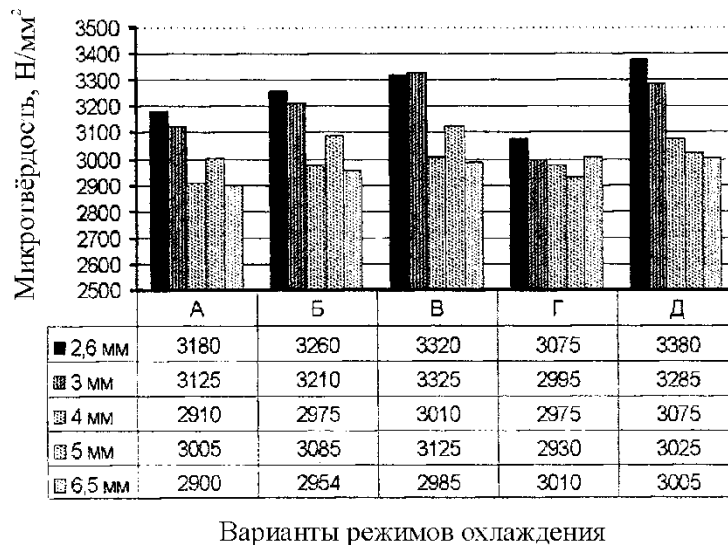


Диаметр образцов, мм: ○ - 3; Δ - 4; □ - 5

Рис. 3. Температура нагрева образцов в зависимости от длительности электролитно-плазменной обработки

Видно, что в зависимости от напряжения и диаметра образцов заданная температура аустенитизации (~ 950°C) достигается за 1-5 с. В процессе нагрева на поверхности образцов наблюдается образование очень тонкой солевой плёнки, которая одновременно разрушается и отслаивается под воздействием электрогидродинамических явлений в парогазовой оболочке. После отслоения плёнки поверхность образцов остаётся чистой без наличия на ней оксидов.

Результаты измерения микротвёрдости образцов диаметром 2,6 - 6,5мм, обработанных по разным режимам, приведены на рис. 4.



Варианты режимов охлаждения

Рис. 4. Гистограммы значений средней микротвердости в зависимости от режима охлаждения

Вариант А служит в качестве сравнительного для выяснения исходных различий структур, полученных после традиционной обработки и электролитно-плазменного нагрева.

Вариант Б и В соответствуют режимам, которые используются для сорбитизации катанки с прокатного нагрева.

Вариант Г базируется на том, что при быстром перенесении образца в ванну с меньшим напряжением температура нагретого металла благоприятствует образованию парогазовой плёнки; по сути дела происходит термостатирование около 600 - 650°C, а при дальнейшем охлаждении на воздухе происходит распад переохлаждённого аустенита с образованием структур сорбитного типа [5,6].



Вариант Д подобен режиму электропатентирования с электроконтактным нагревом.

Из приведенных данных видно, что для всех вариантов обработки микротвердость образцов находится в пределах 2900-3400Н/мм<sup>2</sup>, что соответствует области микротвердостей сорбитных структур [4]. После волочения образцов со степенью деформации 50% микротвердость повышается до 3200-3800Н/мм<sup>2</sup> в зависимости от варианта обработки.

Таким образом, проведенные исследования показали на возможность регулирования параметров электролитно-плазменной обработки и получения структур сорбитного типа при обработке проволоочных заготовок диаметром 2,6-6,5мм из стали 70, обеспечивающих деформируемость и необходимые свойства высокопрочной проволоки широкого назначения.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Шаповалов С.И., Алимов В.И., Эстрин Ю.С. Высокоуглеродистая катанка, сорбитизированная с прокатного нагрева, и арматурная проволока из нее // *Сталь*. – 1974. – №6. – С. 567-569.
2. Шаповалов С.И., Алимов В.И., Эстрин Ю.С. Сорбитизация углеродистой катанки в потоке непрерывного прокатного стана // *Сб. «Проблемы производства черных металлов»*. – 1974. – С. 143-149.
3. Литвинов В.К., Морозов А.П., Валеев В.Х. Плазменная и электролитно-плазменная обработка и нагрев поверхности металла при производстве проволоки и ленты // *Ин-т «Чермет-информация»*. 1989 (Обз. Инф. Сер. Металловедение и термическая обработка. Вып. 2. – 18 с.).
4. Алимов В.И. Бессолевая сорбитизация проволоки // *Сб. научных трудов ДонГТУ. Металлургия. Выпуск 1. – Донецк: ДонГТУ. 1999. – С. 129-138.*
5. Способ сорбитизации проволоки / Патент №60757А, 7С21Д9/52, 15.10.2003. Бюл. №10. Авторы: В.И. Алимов, В.А. Туков, С.В. Алимова, И.В. Морозов.
6. Алимов В.И., Колодий И.Ю. О получении сорбитной структуры в заготовках для деформации при нагреве электролитной плазмой // *Сб. «Металлургия и обработка металлов»*. Вып. 7. – Донецк: ДонНТУ, 2004. – С. 39-42.

#### МОДЕРНИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

#### IMPROVEMENT OF HEAVY TUNGSTEN ALLOYS ELECTROCHEMICAL PROCESSING BY USING AC

Кузнецова О.Г., Левин А.М., Севостьянов М.А.

Kuznetsova O.G., Levin A.M., Sevostianov M.A.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, olyakolya@mail.ru*

Рециклирование вольфрама из вторичного вольфрамсодержащего сырья и отходов является чрезвычайно важным для устойчивого удовлетворения потребности отечественной металлургии в этом металле. В России сосредоточено около 8% мировых запасов вольфрама, при этом его потребление непрерывно возрастает в стратегически важных отраслях промышленности [1]. Данные статистики показывают [2], что отходы сплавов на основе вольфрама становятся одним из важнейших источников этого металла. При переработке вольфрамсодержащего скрапа особую важность представляют процессы получения чистого вольфрама и его соединений, в которых широко используются гидрометаллургические методы [2-4]. Следует также отметить, что электрохимическое растворение тяжелых сплавов на основе вольфрама в щелочных и щелочно-аммиачных

электролитах является экологически безопасным способом извлечения этого металла, характеризующимся высокими значениями выхода по току и степени извлечения целевого компонента в раствор [5-7].

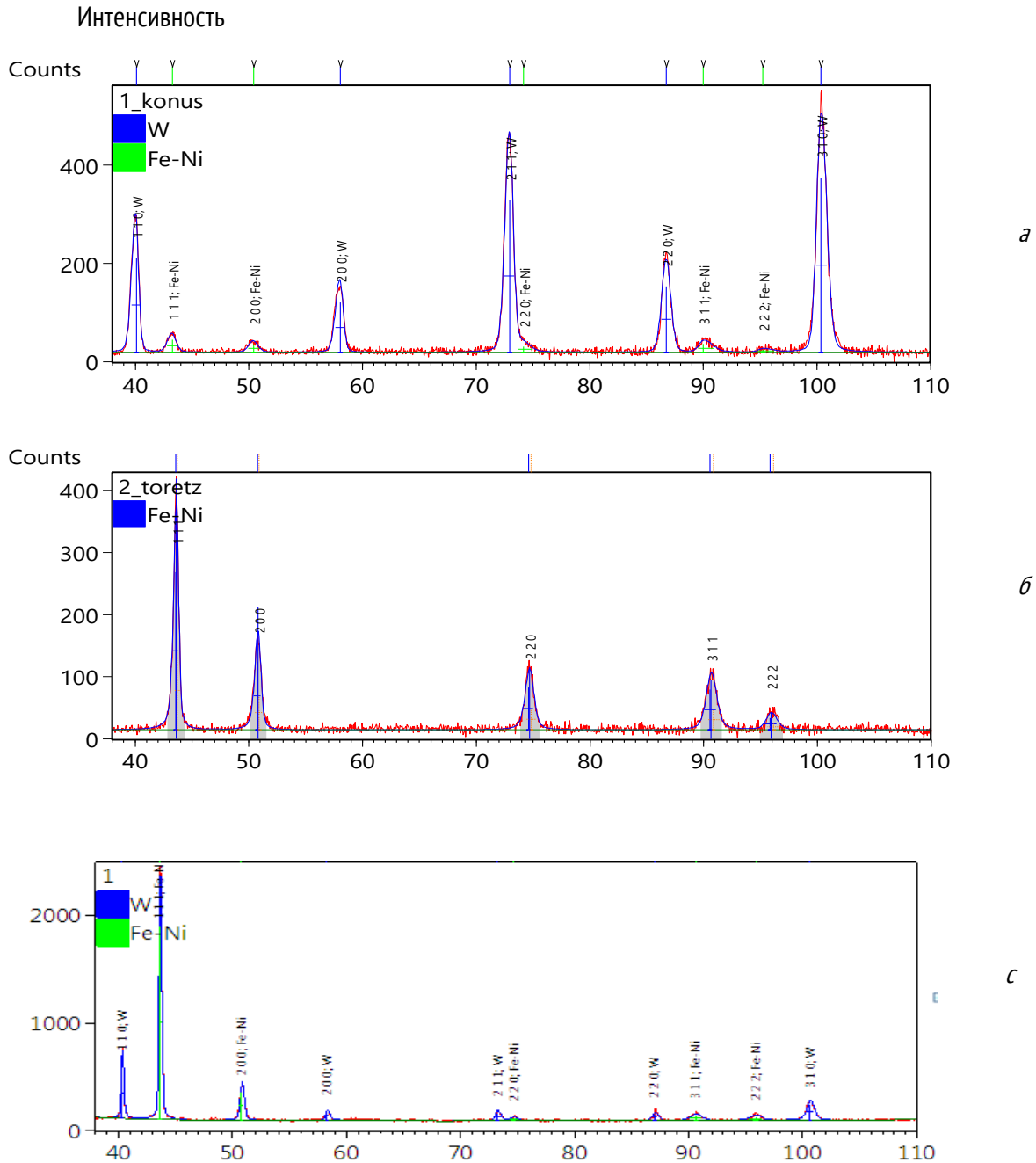
Ранее было установлено [6], что электрохимическое растворение сплава ВНЖ в щелочно-аммиачных электролитах осуществляется со скоростью около  $0,57 \text{ кг/м}^2 \times \text{ч}$  с величиной выхода по току близкой к 100% и невысоким значением удельного расхода электроэнергии -  $1,51 \text{ кВт} \times \text{ч/кг}$ . Однако трудность переработки тяжелых сплавов на основе вольфрама заключается в необходимости обновления поверхности растворяемого материала в связи с тем, что никель и железо, входящие в его состав, пассивируются в щелочных растворах, снижая эффективность электрохимической переработки. Обновление поверхности перерабатываемых сплавов может быть реализовано за счет сложной конструкции электролизера, включающей, например, вибрирующие или вращающиеся анодные корзины [8, 9]. Однако наиболее рациональным представляется применение для этой цели переменного электрического тока. Согласно авторам [10, 11], воздействие переменного тока на металлические никелевые и железные электроды в щелочных растворах приводит к их разрушению с образованием мелкодисперсных порошков указанных металлов. Вольфрам, а также ряд его сплавов, способны растворяться в щелочных растворах под действием переменного тока, однако этот процесс сопровождается снижением выхода по току по сравнению с использованием постоянного тока [12-14].

В настоящей работе исследована возможность применения переменного электрического тока в традиционных электрохимических процессах переработки тяжелых вольфрамовых сплавов в щелочно-аммиачных растворах.

Исследуемым материалом служил тяжелый сплав типа ВНЖ (масс. %: 78,8 W, 15,2 Ni, 6,0 Fe). Растворение сплава под действием постоянного тока проводили по методике, описанной в работе [6], в гальваностатическом режиме при плотности тока  $50 \text{ мА/см}^2$  в электролите, содержащем NaOH 2M + NH<sub>4</sub>OH 4M. После того, как скорость растворения сплава снижалась  $< 0,05 \text{ кг/м}^2 \times \text{ч}$ , от электродов, выполненных из растворяемого сплава, отключали постоянный ток и подводили к ним переменный электрический ток промышленной частоты (50 Гц). Отношение продолжительности воздействия постоянного тока к переменному составляла  $\sim 10/1$ . Исследования проводили в термостатируемой ячейке при температуре 20°C с использованием двух электродов из перерабатываемого материала с фиксированной площадью поверхности. Скорость окисления сплава определяли по убыли массы электродов. Величину выхода по току сплава рассчитывали в предположении образования в растворе ионов  $(\text{WO}_4)^{2-}$ .

Изменение состава поверхности сплава ВНЖ в процессе электрохимической переработки исследовали с помощью метода рентгеноспектрального анализа на приборе ISM-6380LV с приставкой Energy 250, а также метода рентгеновской дифрактометрии на приборе ART X'TRA (излучение CuK $\alpha$ ) в геометрии Брегга-Брентано.

На рис. 1 представлены результаты рентгеновской дифрактометрии образца необработанной поверхности сплава ВНЖ (рис. 1а), образца после полного выщелачивания вольфрама с поверхности сплава под действием постоянного тока (рис. 1б) в растворе NaOH 2M + NH<sub>4</sub>OH 4M и образца после обновления поверхности перерабатываемого сплава переменным током (рис. 1с). По данным рентгеновской дифрактометрии, необработанный сплав ВНЖ (рис. 1а) является двухфазным и состоит из вольфрама и твердого раствора железо-никель. Следует отметить, что в составе необработанного сплава ВНЖ не были обнаружены твердые растворы вольфрама в ферроникеле и ферроникеля в вольфраме.



29

Рис. 1 Рентгеновские дифрактограммы необработанной поверхности сплава ВНЖ (а), после полного выщелачивания вольфрама с его поверхности под действием постоянного тока (б) и после обновления поверхности перерабатываемого сплава переменным током (с).

В результате электрохимического выщелачивания вольфрама под действием постоянного тока в щелочно-аммиачном растворе поверхность сплава ВНЖ становится однофазной и состоит лишь из твердого раствора железо-никель (см. рис. 1б), т.е. после воздействия постоянного тока вольфрам на поверхности сплава не обнаружен. Последующее воздействие переменного тока приводит к тому, что поверхность сплава вновь становится двухфазной и состоит из вольфрама и твердого раствора железо-никель, что иллюстрируется результатами дифрактометрии, представленными на рис.1с. При этом по данным рентгеноспектрального анализа химический состав обновленной поверхности сплава после воздействия переменным током изменяется в сравнении с исходным и отвечает 47,6 W, 36,4 Ni, 16,0 Fe (масс.%). Таким образом, применение переменного электрического тока позволяет осуществить обновление поверхности сплава в щелочных растворах и

предоставляет возможность продолжить растворение перерабатываемого материала под действием постоянного тока с высокими показателями.

В связи с полученными результатами было изучено влияние плотности переменного электрического тока промышленной частоты на скорость окисления сплава ВНЖ и его выход по току в растворе NaOH 2М + NH<sub>4</sub>OH 4М. Было выявлено, что увеличение плотности переменного тока с 1 до 7 А/см<sup>2</sup> приводит к одновременному росту скорости окисления сплава с 0,01 до 0,125 кг/м<sup>2</sup>·ч и его выхода по току с 6 до 32%. Однако увеличение плотности тока более 5 А/см<sup>2</sup> не может быть рекомендовано, поскольку оно приводит к сильному перегреву электролита, а также сопровождается повышенным расходом электроэнергии. Таким образом, обработку сплавов типа ВНЖ переменным электрическим током рекомендуется проводить при плотности тока ~ 5 А/см<sup>2</sup>. При этом достигается скорость окисления сплава ~ 0,08 кг/м<sup>2</sup>·ч и его выход по току около ~ 20%.

На основании полученных результатов предполагается проведение дальнейших исследований электрохимического процесса извлечения вольфрама из сплавов ВНЖ в щелочных растворах, основанного на комбинированном воздействии на перерабатываемый материал постоянного и переменного тока промышленной частоты. При этом в результате электрохимического окисления под действием постоянного тока вольфрам переходит в электролит, а никель и железо концентрируются в мелкодисперсном шламе электролиза при обновлении поверхности сплава за счет воздействия переменного тока.

#### СПИСОКИСТОЧНИКОВ:

1. Leiting Shen, Xiaobin Li, Daniel Linberg, Pekka Taskinen Tungsten extractive metallurgy: A review of processes and their challenges for sustainability // Minerals Engineering, 2019, vol.142. 105934.
2. Shemi A., Magumase A., Ndlovu S., Sacks N. Recycling of tungsten carbide scrap metal: A review of recycling methods and future prospects // Minerals Engineering, 2018, vol.122. -pp.195-205.
3. Hassan Koohestani Characterization of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> composite produced with recycled WO<sub>3</sub> nanoparticles from W-Ni-Fe alloy // Materials Chemistry and Physics, 2019, vol.229. - pp.251-256.
4. Kalyan Kamal S.S., Vimala J., Sushma Y., Sahoo P.K., Sankaranarayana M. Large scale synthesis of nanocrystalline tungsten powders through recycling of tungsten heavy alloy scrap // Materials Today Communications, 2017, vol.11. -pp.174-178.
5. Hairunnisha S., Sendil G.K., Prabhakar Rethinaraj J, Srinivasan G.N., Adaikkalam P., Kulandaisamy S. Studies on the preparation of pure ammonium paratungstate from tungsten alloy scrap // Hydrometallurgy, 2007, vol. 85. -pp. 67-71.
6. Kuznetsova O.G. , Levin A.M., Sevost'yanov M.A., Tsybin O.I., Bolshikh A.O. Electrochemical oxidation of a heavy tungsten-containing VNZh-type alloy and its components in ammonia-alkali electrolytes // Russian Metallurgy (Metally), 2019, №5. - pp.507-510.
7. Kuznetsova O.G. , Levin A.M., Sevost'yanov M.A., Tsybin O.I., Bolshikh A.O. Electrochemical recycling of nickel-cobalt-containing tungsten alloys // IOP Conf Ser: Mater Sci Eng.2019, vol.525. 012088.
8. Зозуля Г.І., Кунтий О.І., Сребний В.М., Ивашків В.Р., Яворський В.Т., Спосіб електрохімічного перероблення вторичної сировини вольфраму. Патент 23360 Україна. Опубл. 25.05.2007 Бюл. №7.
9. Kovalenko V., Kotoc V. Selective anodic treatment of W(WC)-based superalloy scrap // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2017, vol.85. №1/5. -pp.53-58.
10. Klimnik A B, Nikiforova E Yu Electrochemical behavior of nickel and its oxides in concentrated solutions of sodium hydroxide // Electrochemistry, 2013, vol.12. -pp. 1251-1255.
11. Климник А.Б., Остожкова Е.Ю. Электрохимический синтез нанодисперсных порошков оксидов металлов (ФГБОУ ВПО «ТГТУ»), 2012. - 144 с.

12. Гуриев В.Р. Исследование и разработка технологии переработки отходов производства тугоплавких и тяжелых цветных металлов с использованием электрохимических методов. Автореф. дисс. канд. техн. наук.- Вдадикавказ, 2001 - 24 с.
13. Баешов А.Б., Абдувалиева У.А., Журинов М.Ж. Растворение вольфрама в щелочной среде при поляризации нестационарными токами // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия химическая, 2007, №4. С.3-6.
14. Левчук О.М. Электрохимическое окисление отходов редких тугоплавких металлов и их сплавов под действием переменного тока промышленной частоты. Автореф. дисс. канд. техн. наук. - Москва, 2011. - 20 с.

*Работа выполнена по государственному заданию № 075-00746-19-00.*

**АНАЛИЗ ЭВОЛЮЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ МОДЕЛИРОВАНИИ НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
ПРОКАТКИ С МАКРОСДВИГОМ**  
**ANALYSIS OF MICROSTRUCTURE EVOLUTION DURING COMPUTER SIMULATION OF NEW ROLLING TECHNOLOGY  
WITH MACROSHIFT**

Лежнев С.Н., Найзабеков А.Б., Панин Е.А.  
Lezhnev S.N., Naizabekov A.B., Panin E.A.

*Казахстан, Рудненский индустриальный институт, sergey\_legnev@mail.ru*

Качество листопрокатной продукции напрямую зависит от механических свойств материала, а, следовательно, равномерности распределения и дисперсности зерновой структуры. В работах [1-2] было отмечено, что структура проката, сформированная после черновой прокатки, в значительной степени определяет дальнейшие процессы структурообразования и формирования конечной структуры толстого листа. На этом этапе управление процессами структурообразования преследует две основных цели: получить мелкое зерно аустенита и не допускать формирования смешанной структуры частичной рекристаллизации. При этом из работ [3-4] известно, что при обжатии толстых литых слитков имеет место значительная неравномерность деформации в объеме деформируемого тела – больше деформируются поверхностные слои, в то время как, в центральную зону полосы деформация практически не проникает, а это может привести к формированию неоднородной структуры. При этом, известно, что образование структуры разнотельного аустенита после черновой прокатки обуславливает формирование разнотельной ферритной структуры и не может быть исправлена в ходе чистовой прокатки [4].

Так же известно, что полного устранения неравномерности деформации при монотонном характере течения металла невозможно, вследствие чего при прокатке высоких полос в осевой зоне сляба литая структура недостаточно прорабатывается, неметаллические включения и ликваты имеют строчечное расположение в металле вдоль оси проката, что снижает требуемый уровень физико-механических свойств изделий.

Перспективным решением данной проблемы является разработка новых схем деформации заготовки, позволяющих создавать при прокатке дополнительные потоки течения металла, т.е. осуществлять интенсификацию развитых сдвиговых деформаций не только в продольном, но и в поперечном направлении. Интенсивные макросдвиги могут быть обеспечены разнообразными технологическими и конструктивными способами. Наиболее известными и перспективными среди них можно назвать следующие: асимметричная прокатка [5-6]; применение скрещенных валков [7]; применение валков и заготовок с рифленой или волнистой поверхностью [8-10]; применение валков с выступами на поверхности [11-12]. Все вышеперечисленные способы

связывает то, что при их использовании интенсивные макросдвиги достигаются в результате локального деформационного воздействия, на прокатываемый металл.

Одной из таких технологий является технология прокатки толстолистовой заготовки, включающая в себя прокатку в валках с рельефной поверхностью [13] с последующей прокаткой уже рельефной заготовки в валках с гладкой бочкой до нужного типоразмера. При этом поверхность рельефных валков выполнена в виде кольцевых проточек, образующих выступы и впадины трапецевидной формы по всей длине бочке валка и расположенных под углом  $90^\circ$  градусов к оси прокатки. При прокатке в валках с рельефной поверхностью происходит внедрение трапецевидных сегментов выступов в тело заготовки и за счет особенностей своей формы происходит вытеснение части металла в углубления впадин. В результате этого осуществляется интенсификация сдвиговой деформации по сечению заготовки с образованием на поверхности заготовки чередующихся выступов и впадин в виде сегментов трапецевидной формы. При последующей прокатке заготовки в гладких валках создаются условия для обеспечения знакопеременного течения металла при выравнивании поверхности раската с сохранением исходной геометрии заготовки.

Целью данной работы является анализ эффективности предложенной технологии прокатки толстолистовой заготовки, в сравнении с действующей технологией прокатки в валках с гладкой бочкой, на основе сравнения эволюции микроструктуры с помощью компьютерного моделирования.

Для построения геометрических моделей заготовки и инструмента был использован программный комплекс «КОМПАС», в котором создавались объемные модели, которые экспортировались в совместимый формат STL. В результате после импорта файлов геометрии в программу Simufact Forming была получена компьютерная модель (рисунок 1), состоящая из 3-х пар последовательно расположенных прокатных клетей. Валки первой клетки являются рельефными, в которых заготовка претерпевает формоизменение и подвергается сдвиговому деформированию. Вторая и третья клетки оснащены валками с гладкой бочкой, которые служат для выравнивания деформированной заготовки с целью возвращения ее исходных геометрических параметров.

Исходя из ранее проведенных исследований [14], при моделировании новой технологической схемы прокатки, включающей прокатку в рельефных валках, было принято решение об использовании в ней рельефных валков с неравным отношением выступа к впадине, обеспечивающих одинаковые значения межвалкового зазора в различных точках. Использование таких валков позволяет при прокатке реализовать схему простого сдвига, что наиболее благоприятно влияет на сохранение исходных размеров заготовки, чем использование валков с равным отношением выступа к впадине, где помимо сдвига осуществляется и обжатие на наклонных участках валков.

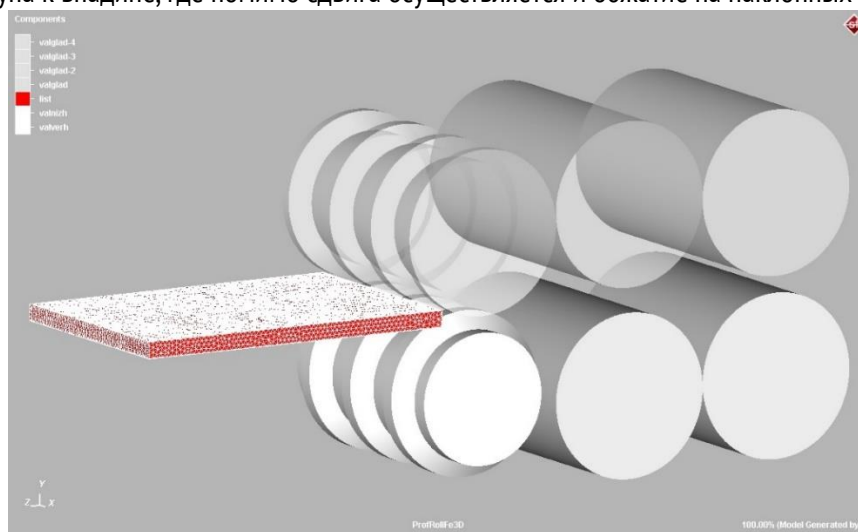


Рис. 1. Модель процесса прокатки толстолистовой заготовки по новой энергосберегающей технологии.

Заготовка представляет собой лист прямоугольной формы с размерами  $h \times b \times l = 10 \times 140 \times 200$  мм. В качестве материала для заготовки была выбрана латунь марки Л63.

При компьютерном моделировании процесса использовались следующие технологические параметры:

- Прокатка проводилась при комнатной температуре (20°C);
- Температура заготовки перед прокаткой составляет 600°C;
- Коэффициент теплопроводности составляет 7000 Вт/(м<sup>2</sup> · °C);
- Модель трения по Зибелю, т.е. контактное напряжение превышает предел текучести;
- Коэффициент трения 0,7;
- Скорость прокатки составляет 1,25 рад/с.

Весь процесс прокатки можно разделить на три основных этапа (рисунок 2).

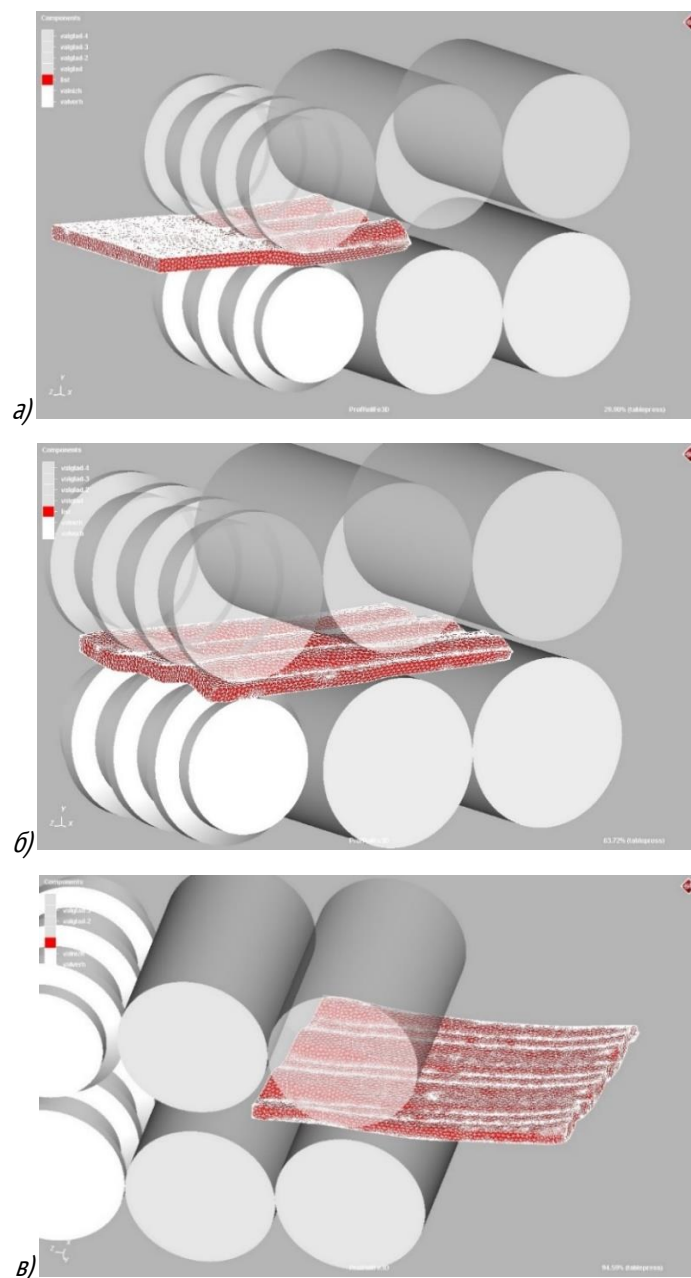


Рис. 2. Этапы процесса прокатки: а – деформирование в рельефных валках;

б - деформирование в первой паре гладких валков; в – деформирование во второй паре гладких валков.

На первом этапе предварительно нагретую до температуры прокатки заготовку подают в валковый узел предложенной конструкции и осуществляют в первом проходе единичное обжатие буртами приводных валков до полного заполнения полости ручьев металлом (рисунок 2а). После прокатки в 1-ой клетки на поверхности заготовки формируются чередующиеся выступы и впадины в виде сегментов трапецевидной формы. Для этого этапа характерна в основном сдвиговая деформация, однако здесь также присутствует и высотная деформация на стыке выступов, способствующая захвату заготовки. С целью первоначального выравнивания поверхности профилированной заготовки после прокатки в рельефных валках производится прокатка в клетки, оборудованной валками с гладкой бочкой (рисунок 2б). В результате создаются условия для обеспечения знакопеременного течения металла при выравнивании поверхности раската при прокатке в гладких валках с сохранением исходной формы заготовки. В третьем проходе заготовка также была продеформирована в клетки с гладкими бочками (рисунок 2в).

На рисунке 3 представлены результаты моделирования микроструктуры, начальный размер зерна был принят равным 60 мкм (рисунок 3а). На этапе прокатки заготовки в рельефных валках (Рисунок 3б) наблюдается существенное измельчение микроструктуры за счет сдвиговой деформации, размер зерна достигает 35-45 мкм.

Из поперечного сечения заготовки на втором этапе прокатки (рисунок 3в) видно, что участками с наиболее измельчённой структурой являются гребни заготовки, размер зерен составляет порядка 25-35 мкм. Это обусловлено тем, что гребневая зона является местом сосредоточения наибольшей деформации. В остальных областях заготовки размер зерна колеблется в диапазоне 40-30 мкм.

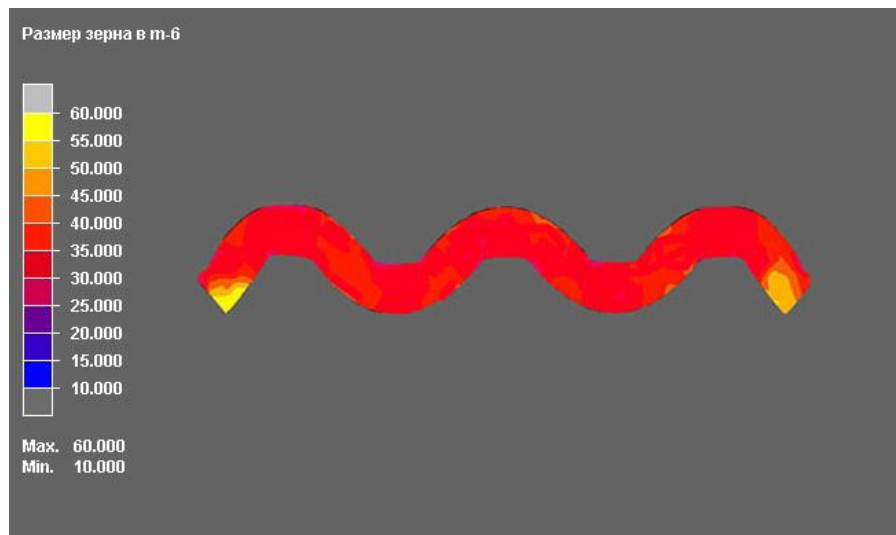
На этапе вторичного выравнивания заготовки (рисунок 3г) размер зерна достигает значений 30 – 25 мкм. В местах основания гребней размер зерна составляет 25-20 мкм.



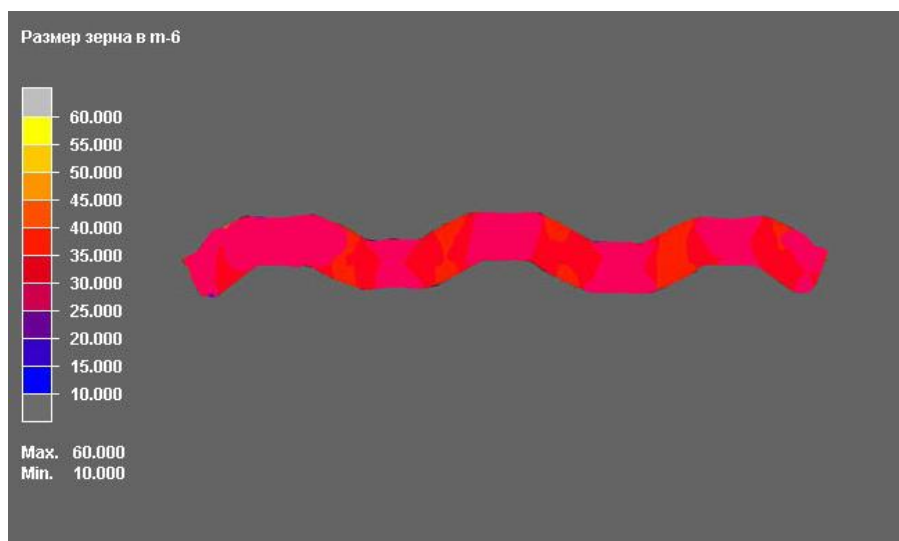
а)



Секция VII: Перспективные процессы в металлургии



б)



в)



г)

Рис. 3. Изменение микроструктуры по ходу прокатки: а – исходная заготовка; б – заготовка после прокатки в рельефных валках; в – заготовка после второго прохода (гладкая бочка); г – заготовка после третьего прохода (гладкая бочка.)

Для сравнительного анализа были созданы две модели и осуществлено моделирование с помощью программного комплекса Simufact forming. В качестве действующей технологии была выбрана применяемая в настоящее время технология производства толстого листа из медных сплавов на Балхашском заводе обработки цветных металлов. Модель действующей технологии прокатки толстолистовой заготовки включает в себя 6 проходов в клети ДУО-100 с валками с гладкой бочкой. В нашем случае для удобства моделирования 6-ть проходов заготовки через клеть ДУО-100 было заменено прокаткой в последовательно расположенных друг за другом 6-тью клетях с валками с гладкой бочкой. Модель предлагаемой технологии включает в себя клеть с рельефными валками в виде кольцевых проточек по всей длине валка и 5 последовательно установленных клетей с валками с гладкой бочкой.

Окружная скорость прокатки по клетям рассчитывалась из условия постоянства секундных объемов с целью натяжения полосы и горизонтального прохождения заготовки через клети, а также для исключения петлеобразования по ходу прокатки. Окружная скорость прокатки по клетям представлена в таблице 1.

Таблица 1. Окружная скорость прокатки по клетям

Технология	1 клеть	2 клеть	3 клеть	4 клеть	5 клеть	6 клеть
существующая	30 об/мин	35,42 об/мин	40,48 об/мин	43,97 об/мин	47,2 об/мин	51 об/мин
предлагаемая	30 об/мин	40 об/мин	45 об/мин	60 об/мин	81,8 об/мин	90 об/мин

Известно, что температура заготовки является очень важным технологическим параметром. Результаты расчетов изменения температуры заготовки в каждом проходе в каждой из сравниваемых моделей представлены на рисунке 4.

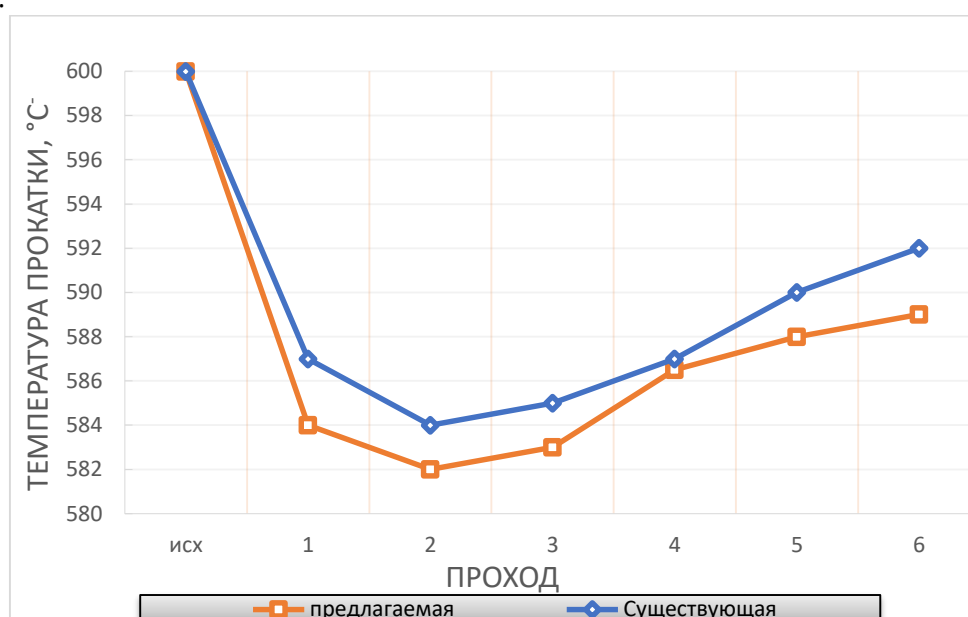


Рис. 4. График изменения температуры заготовки по проходам.

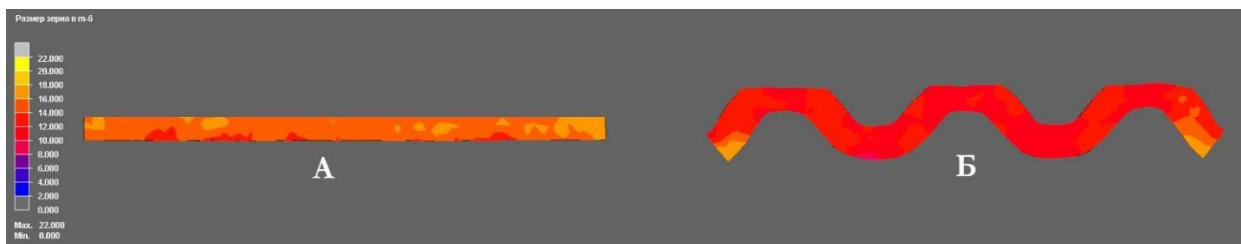
Из данного графика следует, что заготовка, прокатываемая по предложенной технологии, остывает больше чем по существующей технологии. Это связано с тем, что по новой технологии в первых трех клетях не осуществляется существенного обжатия заготовки, а происходит только формоизменение и разглаживание заготовки. В трех последних клетях в обеих моделях наблюдается повышение температуры. Данное явление объясняется увеличением скорости прокатки, а также увеличением степени обжатия.

В рамках данного моделирования был проведен сравнительный анализ микроструктуры заготовки после прокатки в первой клети (рисунок 5а), который выявил, что при прокатке в рельефной клети микроструктура имеет более равномерное распределение и меньшую фракцию зерна чем при прокатке на гладкой бочке. Это

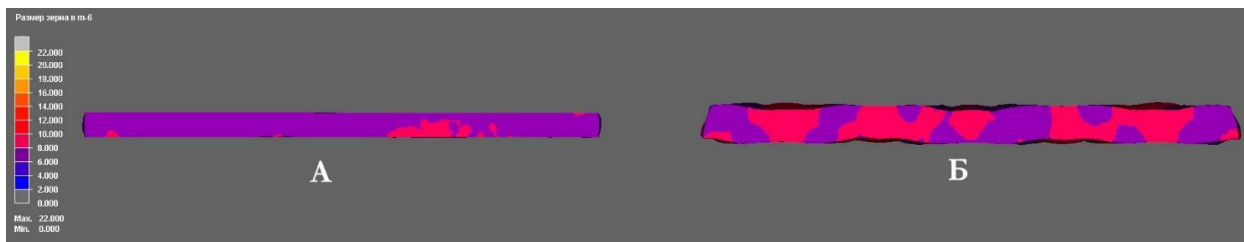
связано с большим значением сжимающей деформации в предлагаемой технологии. Размер зерна достигает значения 12÷14 мкм, в то время как в существующей технологии 14÷16 мкм.

После последней проглаживающей клетки (третья клетка) более равномерное распределение структуры наблюдается в заготовке прокатанной по существующей технологии (рисунок 5б). Размер зерна в обеих моделях достигает значений 8 мкм. В заготовке Б наименьший размер зерна преобладает в пригребневой зоне.

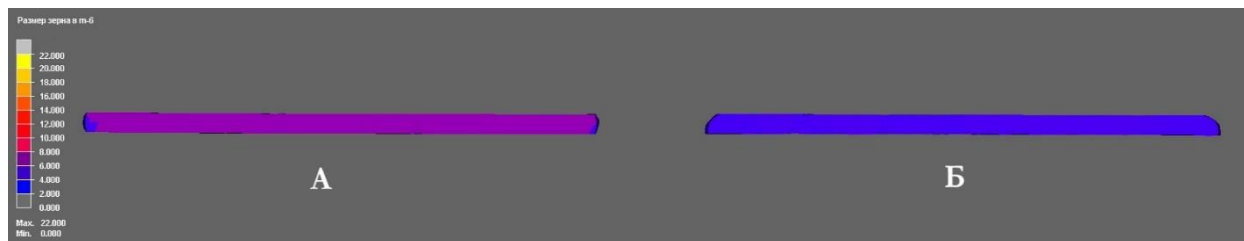
На рисунке 5в представлена микроструктура после 6 клетки. Заготовка Б имеет равномерное распределение структуры с размером зерна в диапазоне 2÷4 мкм. Фракция зерна в заготовке А колеблется в пределах 5÷8 мкм, микроструктура имеет неоднородную структуру, что приводит к анизотропии свойств. Можно предположить, что использование предложенной технологии прокатки позволит избежать дополнительной (излишней) потери металла на обрызг боковых кромок с целью выравнивания механических свойств листа.



а)



б)



в)

Рис. 5. Результаты моделирования эволюции микроструктуры: а - после прокатки в 1 клетки, б - после прокатки в 3 клетки, в - после прокатки в 6 клетки; А - существующая технология; Б - предлагаемая технология

**Вывод:** Проведенный сравнительный анализ двух схем деформирования: предлагаемой, включающей в себя прокатку в валках с рельефной поверхностью с последующей прокаткой рельефной заготовки в валках с гладкой бочкой, и действующей (прокатка только в валках с гладкой бочкой), свидетельствует о преимуществе предлагаемой схемы деформирования по сравнению с действующей. Так, использование по предлагаемой схеме деформирования в первой клетке рельефных валков способствует более интенсивному измельчению исходного размера зерна по ходу прокатки во всех шести клетях.

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Tanaka T., Tabata N., Hatomura T., Shiga C. Three Stages of Controlled Rolling Process// Microalloying'75. Proc. Intern. Symp. Union Carbide Corp. N.Y. 1977. P. 88–99.

2. Irvine K.J., Pickering F.B., Gladman J.J. Controlled Rolling of Structural Steel // *JISI*. 1970. Vol. 208. № 8. P. 717–726.
3. Погоржельский В.И. Контролируемая прокатка непрерывнолитого металла. - М.: Металлургия, 1986. - 151 с.
4. Эфрон Л.И. Металловедение в «большой» металлургии. Трубные стали. - М.: Металлургиздат, 2012. - 696 с.
5. Piesin A.M., Salganik V. M., Duja H., Chikishev D.N., Pustovoitov D.O., Kawałek A.: Asymmetric rolling: Theory and technology.// *Hutnik Wiadomości Hutnicze*. 2012. № 5. P. 358-362.
6. Исаевич Л.А., Король В.А., Карпицкий В.С., Сидоренко М.И., Иваницкий Д.М. Асимметричная прокатка полосовых заготовок переменной толщины.// *Литье и металлургия*. 2010. 4(58). С. 117-121.
7. Бринза В.В., Одинаев Б.Н. Исследование интенсивности проработки осевой зоны высоких полос, прокатываемых в скрещенных валках // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 2000. №7. С. 42-44.
8. Совершенствование условий деформирования непрерывнолитых слэбов с целью улучшения качества проката./ Меандров Л.В., Воронцов В.К., Погоржельский В.И. и др. // *Сталь* 1982. № 3. С. 43-45.
9. Бринза В.В., Демчук Н.Н., Ярмак Г.М. Исследование закономерностей пластического формоизменения раскатов со сложной конфигурацией поперечного сечения // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 1996. №11. С. 29-33.
10. Опыт применения валков с кольцевыми проточками на толстолистовом стане/ Долженков Ф. Е., Суняев А. В., Остапенко А. Л. и др. // *Сталь*. 1984. № 3. С. 33-37.
11. Богатов А.А., Нухов Д.Ш., Пьянков К.П. Конечно-элементное моделирование процесса толстолистовой прокатки // *Металлург*. 2015. № 2. С.14-16.
12. Исследование закономерностей изменения структуры металла при прокатке полос в винтообразных валках/ Машекова А.С., Кавалек А., Турдалиев А.Т. и др. // *Вестник НАН Республики Казахстан*. 2016. №2. С.17 – 27.
13. Патент РК № 14791. Валки для прокатки толстых листов. Найзабеков А.Б., Лежнев С.Н. 2007. Бюл. № 22.
14. Найзабеков А.Б., Лежнев С.Н., Ашкеев Ж.А. Исследование процесса прокатки в рельефных валках// *Известия ВУЗов. Черная металлургия*. 2001. №2. С. 25-26.

**СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФОСФОРИСТЫХ И ПРИРОДНОЛЕГИРОВАННЫХ  
ТЕРМОСТОЙКИХ ЧУГУНОВ**

**METHODS OF PRODUCTION AND APPLICATION OF PHOSPHOROUS AND NATURALLY ALLOYED HEAT-RESISTANT  
CAST IRON**

Лубяной Д.А.<sup>1,2</sup>, Зиновеев Д.В.<sup>3</sup>, Маркидонов А.В.<sup>4</sup>, Пудов Е.Ю.<sup>2</sup>, Лубяной Д.Д.<sup>5</sup>, Дюбанов В.Г.<sup>3</sup>

Lubyanoi D.A., Zinoveev D.V., Markidonov A.V., Pudov E.Yu., Lubyanoi D.D., Dyubanov V.G.

<sup>1</sup> Россия, АО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат», г. Новокузнецк,  
*lubyanoi@yandex.ru*

<sup>2</sup> Россия, Филиал Кузбасского Государственного Технического университета им. Т.Ф. Горбачева, г. Прокопьевск

<sup>3</sup> Россия, Институт металлургии и материаловедения РАН им. А. А. Байкова (ИМЕТ РАН) г. Москва

<sup>4</sup> Россия, Новокузнецкий институт (филиал) Кемеровского государственного университета, г. Новокузнецк

<sup>5</sup> Россия, ООО «Кузнецкое литье», г. Новокузнецк

В настоящее время в промышленности накоплен значительный научно-технологический задел для производства термостойких отливок. На промышленных предприятиях и в ВУЗах разработан целый комплекс технологий получения природнолегированных чугунов, имеющих повышенное содержание фосфора [1-3]. Такие чугуны обладают высокой износостойкостью при повышенных температурах и успешно применяются для производства чугунных изложниц на Западно-Сибирском металлургическом комбинате [4]. Высокие эксплуатационные свойства таких чугунов обусловлены образованием термостойких фосфидов титана и ванадия [2, 3].

Современная технология производства термостойких отливок из чугуна включает в себя следующий комплекс процессов:

1. Выплавка доменного чугуна в доменных печах с оптимальным содержанием титана и ванадия и использованием данного чугуна в цехе изложниц [1].
2. Выплавки доменного чугуна с эпизодическим вводом в шихту ванадийсодержащих материалов и эпизодическим отбором получаемого чугуна для цеха изложниц. В цехе изложниц предусматривается легирование данного чугуна феррофосфором [1-3], кремний и марганецсодержащими ферросплавами.
3. Рафинирование доменного чугуна продувкой азотом методом резонансно-пульсирующего рафинирования [5].
4. Получение чугуна индукционной плавки методом переплава [1].
5. Получение чугуна индукционной плавки методом выплавки полусинтетического чугуна [1, 6].

Термостойкие чугуны содержат повышенные количества фосфора, титана, ванадия и марганца, поэтому их получение связано с расходом дорогостоящих ферросплавов. Близкие по химическому составу и свойствам природнолегированные чугуны могут быть получены из комплексных руд и техногенных отходов, при значительном снижении расхода легирующих компонентов.

***Использование красных шламов***

В настоящее время в металлургии становится актуальной переработка красного шлама, образующегося при получении глинозема методом Байера. Несмотря на высокое содержание железа эти отходы не могут быть напрямую использованы в черной металлургии, что частично связано с высоким содержанием фосфора в получаемых из них агломератах и чугунах. При этом красные шламы могут быть непосредственно использованы для производства термостойких отливок:

- Наиболее целесообразно эпизодически вводить красные шламы в шихту доменных печей в количестве от 1 до 3% в смеси с качканарскими окатышами. Технология эпизодического применения качканарских окатышей подробно изложена в работе [1]. Данная технология обеспечивает работу доменной печи с требуемым

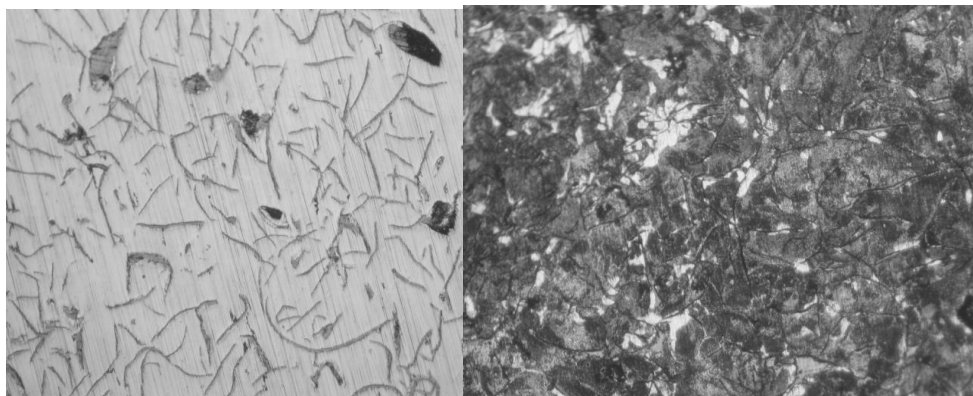
содержанием титана и ванадия, а при присадках и красного шлама и фосфора в течение 1-2 часов, обеспечивая цех изложниц чугуном в количестве 200-300 т. Присадка красного шлама, позволит значительно снизить расход феррофосфора в цехе изложниц.

- Получение природнолегированного фосфором, титаном и ванадием чугуна из красных шламов. Исследования по восстановительной плавке обесщелоченного красного шлама Уральского алюминиевого завода показали [7], что из них может быть получен чугун с содержанием, %: 1.12 Ti, 0.49 V и 0.96 P. Исследование микроструктуры данного чугуна показало присутствие в нем карбида титана, что демонстрирует возможность его применения в производстве термостойких отливок.

#### ***Использование высокофосфористых железных руд***

В России на участке Южный Томторского месторождения сосредоточены значительные запасы комплексных редкометалльно-редкоземельных руд, которые характеризуются высоким содержанием железа, марганца, фосфора и ниобия. Пирометаллургическая переработка таких руд показала [8], что из них могут быть получены чугуны с содержанием, %: 7 Mn, 2.7 P, 0.063 Nb. Такие чугуны можно использовать для замены феррофосфора и ферромарганца в процессе легирования термостойких чугунов в цехе изложниц.

На рисунке 1 приведена характерная микроструктура термостойкого высокофосфористого чугуна [1].



*Рис. 1 Микроструктура шлаковой чаши № 48 из доменного природнолегированного титаном и ванадием чугуна P=0,26% (увеличение x100)*

Содержание фосфора 0.20-0.30% обеспечивает получение благоприятной микроструктуры чугуна и высокую эксплуатационную стойкость полученных из него изделий (для шлаковых чаш свыше 1000 наливов).

Таким образом, природнолегированные чугуны с высоким содержанием фосфора, титана, ванадия, ниобия и марганца могут стать перспективным материалом для производства из них изделий с высокой эксплуатационной стойкостью [9-12]. В качестве сырья для производства таких чугунов можно использовать комплексные руды и техногенные отходы.

#### **СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Лубяной Д.А., Кустов Б.А., Новиков Н.И. Эффективность современных способов повышения качества изделий из чугуна и развитие металлургических и машиностроительных предприятий в условиях конкуренции. – Новосибирск: Изд-во ИЭОПП СО РАН, 2004. – 131 с.
2. Лубяной Д.А., Софрошенков А.Ф., Сияневский И.А. Механизм нейтрализации вредного влияния фосфора в термостойких чугунных отливках // Известия вузов. Черная металлургия, 2000. №12. С.29-31.
3. Лубяной Д.А., Софрошенков А.Ф., Сияневский И.А. Технология нейтрализации вредного влияния фосфора в чугуне термостойких отливок // Известия вузов. Черная металлургия, 1999. №10. С.47-50.
4. Lubyanoi D.A., Drobyshev A.N., Samsonov Y.A., Kaminskaya I.A. Higher efficiency of manufacturing of steel casting equipment from pig iron // Steel in Translation, 1994. №6. P.40-41.

5. Лубяной Д.А., Переходов В.Г., Фойгт Д.Б. Опыт применения резонансно-пульсирующего рафинирования в АО «Евраз ЗСМК» // Черные металлы, 2019. №6. С.31-33.
6. Цепелев В.С., Селянин И.Ф., Лубяной Д.А., Баум Б.А. Термовременная обработка расплава чугуна // Сталь, 1995. №5. С.42-45.
7. Valeev D.V., Zinoveev D.V., Kondratiev A.V., Lubyanoi D.A., Pankratov D.A. Reductive smelting of neutralized red mud for iron recovery and produced pig iron for heat-resistant castings // Metals, 2020. №10. P.1-20.
8. Zinoveev D.V., Dyubanov V.G., Delitsyn L.M. Reduction smelting of iron-manganese-ree ores of the Tomtor deposit // Materials science forum, 2020. №989. P.498–503.
9. Лубяной Д.А. Применение резонансно-пульсирующего рафинирования для повышения качества изделий из чугуна // Литейщик России, 2004. №7. С.30-32.
10. Лубяной Д.А. Научные и технологические основы внепечной обработки методом резонансно-пульсирующего рафинирования // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2020, Т.63. №3-4. С.218-224.
11. Лубяной Д.А., Мамедов Р.О., Переходов В.Г., Черепанов А.Г., Фойгт Д.Б., Толстикова Ю.А. Применение резонансно-пульсирующего рафинирования для повышения качества изделий из чугуна и стали // Проблемы черной металлургии и материаловедения, 2018. №2. С.13-18.
12. Андреев В.В., Лубяной Д.А., Самсонов Ю.Н., Каминская И.А., Лубяная С.В. Разработка технологии внепечной обработки доменного чугуна для изготовления сменного металлургического оборудования с повышенной эксплуатационной стойкостью // Металлург, 2014. №6. С.86-88.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА МЕХАНОАКТИВАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ  
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДОВ ГЕРМАНИЯ И СВИНЦА  
THE USE OF MECHANICAL ACTIVATION METHOD FOR PRODUCTION OF TERMOELECTRIC MATERIALS BASED ON  
GERMANIUM AND LEAD TELLURIDES**

Мальчев А.Г.<sup>1</sup>, Иванова Л.Д.<sup>1</sup>, Гранаткина Ю.В.<sup>1</sup>, Нихезина И.Ю.<sup>1</sup>, Криворучко С.П.<sup>2</sup>, Залдастанишвили М.И.<sup>2</sup>,  
Векуа Т.С.<sup>2</sup>, Судак Н.М.<sup>2</sup>

Malchev A.G.<sup>1</sup>, Ivanova L.D.<sup>1</sup>, Granatkina Yu.V.<sup>1</sup>, Nikhezina I.Yu.<sup>1</sup>, Krivoruchko S.P.<sup>2</sup>, Zaldastanishvili M.I.<sup>2</sup>,  
Vekua T.S.<sup>2</sup>, Sudak N.M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, [ivanova@imet.ac.ru](mailto:ivanova@imet.ac.ru)

<sup>2</sup>Абхазия, Государственное научное учреждение Сухумский физико-технический институт Академии наук  
Абхазии

Материалы на основе теллурида германия применяются для *p*-ветвей, а теллурида свинца – для *p*- и *n*-ветвей термоэлектрических генераторов, работающих в интервале температур 450–800 К. Теллурид германия – полупроводниковое соединение, плавится с открытым максимумом при 997 К (724°C), имеет три полиморфные модификации: высокотемпературную кубическую ( $\beta$ -фаза), низкотемпературные – ромбоэдрическую ( $\alpha$ -фаза) и ромбическую ( $\gamma$ -фаза), отклоняется от стехиометрического состава в сторону избытка Те, и имеет только дырочный тип проводимости. Высокую концентрацию дырок в теллуриде германия ( $10^{20}$ – $10^{21}$  см<sup>-3</sup> при комнатной температуре) объясняют наличием вакансий германия. Теллурид свинца – плавится с открытым максимумом при 1197 К, имеет узкую область гомогенности от 49.994 до 50.013 ат.% Те при 1048 К, кубическую кристаллическую решетку типа NaCl и может быть как *n*-, так и *p*-типа проводимости. Повысить термоэлектрическую эффективность  $Z=\alpha^2\sigma/\kappa$  ( $\alpha$  – коэффициент Зеебека,  $\sigma$  и  $\kappa$  – удельные электропроводность и теплопроводность), снизить

концентрацию носителей тока и улучшить механические характеристики теллурида германия возможно за счет легирования, в частности, висмутом и медью [1–4]. Легирующими добавками, обеспечивающими высокую термоэлектрическую эффективность и тип проводимости теллурида свинца, является йод (*n*-тип) и натрий (*p*-тип). В настоящее время задача исследователей состоит в увеличении термоэлектрической эффективности и механической прочности термоэлектрических материалов за счет получения мелкодисперсной, нанокристаллической структуры [5].

Цель данной работы – определить возможность повышения термоэлектрической эффективности горячепрессованных образцов теллуридов германия и свинца за счет использования мелкодисперсных порошков, получаемых в высокоэнергетичных вихревых ударных мельницах (механоактивация).

Исследованы микроструктура и термоэлектрические свойства материалов на основе теллурида германия *p*-типа проводимости, легированного медью и висмутом, и теллурида свинца *n*-типа проводимости, легированного йодидом свинца, полученных горячим прессованием порошков, приготовленных измельчением слитка в планетарной мельнице до размеров в сотни микрон (ячейка 0.315 мм) и до размеров меньших сотен нанометров (механоактивацией).

Слитки следующих составов: *p*-тип проводимости  $(\text{GeTe})_{0.97}(\text{BiTe})_{0.03}$ , легированного 2 ат.% Cu, *n*-тип проводимости  $\text{PbTe}_{0.96}\text{I}_{0.04}$ , получали синтезом исходных компонентов в кварцевых ампулах, вакуумированных до давления  $\sim 1 \times 10^{-3}$  мм рт.ст., в горизонтально расположенной печи с выдержкой 30 минут при температуре  $\sim 1200$  и  $\sim 1400$  К соответственно. В процессе синтеза проводилось перемешивание расплава за счет покачивания ампулы в вертикальной плоскости со скоростью 30 качаний в минуту. Полученные слитки измельчали в вихревой мельнице, до фракций размером несколько сотен микрон (ячейка сита 0.315 мм) и спрессовывали в брикеты диаметром 60 мм. Брикеты отжигали 50 часов в атмосфере аргона при 823 К. Затем брикеты снова измельчали в порошок до размеров в несколько сотен микрон, и горячим прессованием изготавливали образцы (исходные). Слитки для механоактивационной обработки были синтезированы под давлением инертного газа. Очень мелкий порошок получали размолотом этих слитков в планетарной высокоэнергетичной мельнице в камере, заполненной аргоном (механоактивация). Было установлено, что размеры частиц такого порошка зависят от количества и размеров шаров и энергетических параметров размолота. С уменьшением размера частиц до единиц нанометров наблюдалось слипание размолотых частиц в агломераты, крупные кластеры с размерами от 100 нм до 400 мкм. Мелкие агломераты были объединены в пористые структуры – агрегаты, которые легко разрушались при механическом воздействии. Чтобы частицы порошка не окислялись, измельчение слитка и извлечение порошка проводили в инертной безокислительной среде. Из порошков прессовали брикеты, которые отжигали в инертной атмосфере 50 часов при 823 К. Из этих брикетов получали образцы горячим прессованием в вакууме при температуре 803–823 К (*p*-тип проводимости) и 923–973 К (*n*-тип проводимости) под давлением 25–27 МПа. Время выдержки под давлением 15 минут.

Рентгенографический, микрорентгенофазовый и микроструктурный анализы образцов были проведены на дифрактометре ДРОН-1, сканирующем электронном микроскопе LEO 1420 и оптическом микроскопе Polivar-Met-66. Дифрактометрический анализ образцов теллурида германия, легированного висмутом и медью, полученных измельчением слитка до размеров сотен микрометров и механоактивацией (рис.1а) показал, что на всех дифрактограммах, помимо основных пиков, характерных для ромбоэдрической решетки  $\alpha$ -фазы  $\text{Ge}_{0.97}\text{Bi}_{0.03}\text{Te}$  (структурный тип  $\alpha$ -As, hR6, пр.гр. R3m), присутствуют дополнительные пики, часть из которых можно интерпретировать как германий (структурный тип C, cF8, пр. гр. AFd – 3m) и оксид меди  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  (структурный тип  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ , tI28, I4<sub>1</sub>/amd). Дифрактометрический анализ образца  $\text{PbTe}_{0.96}\text{I}_{0.04}$ , полученного механоактивацией (рис.1б) выявил основные пики, характерные для кубической решетки (структурный тип NaCl, cF8, пр.гр.Fm3m, с параметром решетки  $a=6.46$ ).



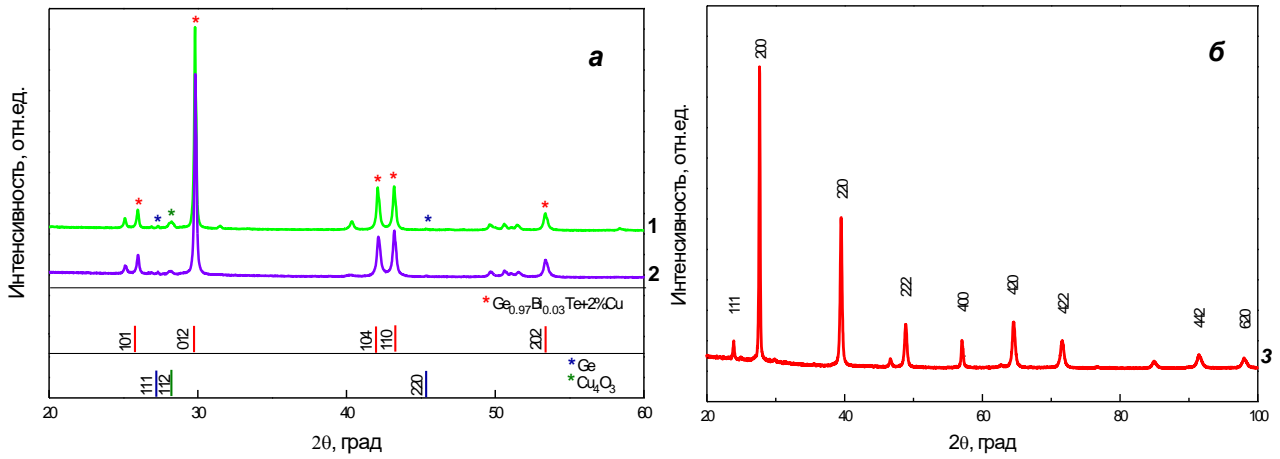


Рис. 1 Дифрактограммы горячепрессованных образцов  $Ge_{0.97}Bi_{0.03}Te+2\%Cu$  (а) и  $PbTe_{0.96}I_{0.04}$  (б) из порошков, полученных измельчением слитка до размеров сотен микрометров (1,2) и механоактивацией (3)

Микрофотографии образцов, полученные на оптическом микроскопе, и РЭМ-изображения сколов образцов приведены на рис.2.

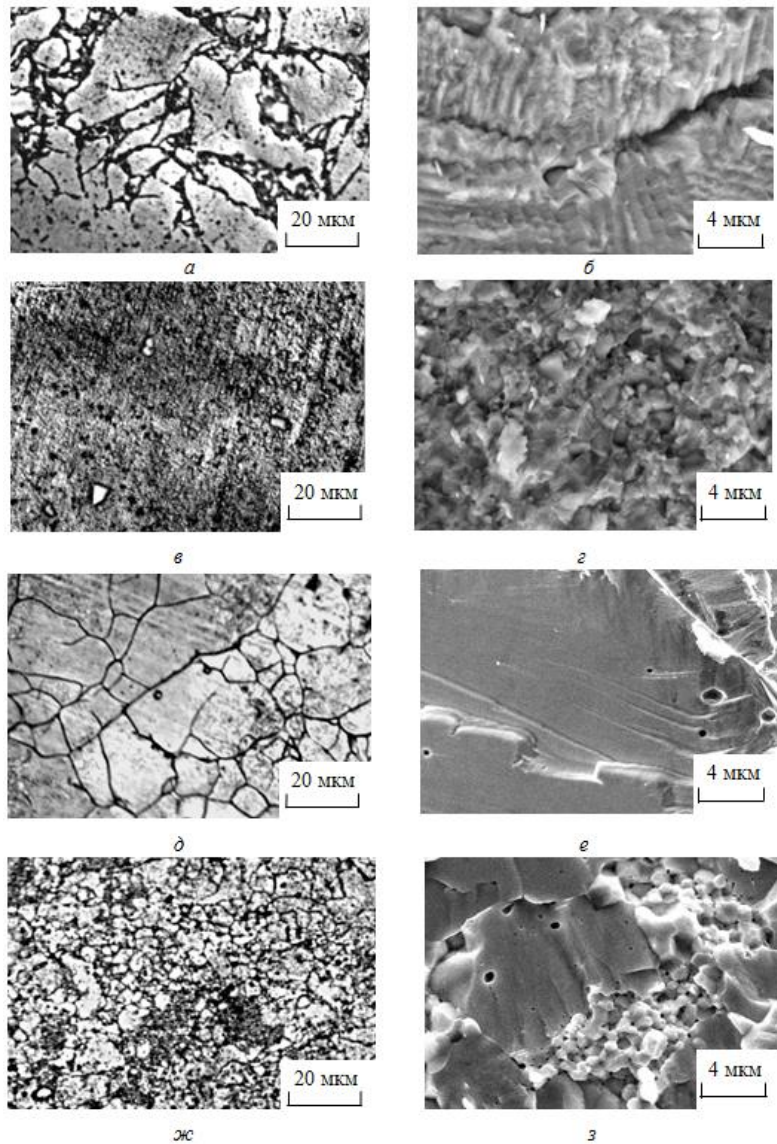


Рис. 2 Микрофотографии (а,в,д,ж) и РЭМ - изображения (б,г,е,з) сколов образцов р-(а-г) и п-(д-з) типа проводимости, полученных горячим прессованием порошка размером в сотни микрометров (а,б,д,е) и механоактивацией (в,г,ж,з)

Микроструктура всех образцов неоднородная: присутствуют зерна как крупные, так и более мелкие. Образцы, спрессованные из относительно крупного порошка (сотни микрометров), состояли из зерен разного размера и ориентации: мелких (меньше 10 мкм) и довольно крупных (больше 100 мкм), на которых были видны или выходы граней, характерные для ромбоэдрической структуры, или полосы скольжения (рис.2 б,е). Микроструктуру с зернами порядка единиц микрометров и меньше имели образцы, спрессованные из порошка, полученного механоактивацией (рис.2 в,г,ж,з). Таким образом, при горячем прессовании проходит частичная рекристаллизация, при которой получаются довольно крупные зерна. Плотность образцов измеряли гидростатическим взвешиванием в дистиллированной воде. Данные приведены в табл. 1. Она составила больше 90% от теоретической и оказалась выше у образцов с более крупными зернами, полученными из порошка размером несколько сотен микрометров.

Таблица 1. Плотность, термоэлектрические параметры при 300 К и тангенсы углов наклона зависимостей  $lg\sigma = f(lgT)$ ,  $r$ ,  $\alpha = f(\ln T)$ ,  $A$ , и  $ZT$  при 300 и 600 К образцов  $p$ - (1,2) и  $n$ - (3,4) типа проводимости, спрессованных из порошков, полученных измельчением слитка в планетарной мельнице (1,3) и механоактивацией (2,4): плотность измеренная  $P$ , плотность относительно теоретической  $P/P_1$  ( $P_1=6.44$  (для  $p$ -типа),  $P_1=8.16$  (для  $n$ -типа)  $г/см^3$ , коэффициент Зеебека  $\alpha$ , электропроводность  $\sigma$ , теплопроводность общая  $k$  и решеточная  $k_p$  и термоэлектрическая добротность  $ZT$

№№ образцов	$P$ , $г/см^3$	$P/P_1$ , %	$\alpha$ , мкВ/К	$\sigma$ , См/см	$k_{общ}$ , $10^{-3}$ , Вт/(см×К)	$k_{реш}$ , $10^{-3}$ , Вт/(см×К)	$ZT$ при 300 К	$r$	$A$ , мкВ/К	$ZT$ при 600 К
1	6.13	95.0	115	1900	30.0	19.5	0.24	-1.8	140	0.8
2	5.95	92.5	113	1850	18.0	10.9	0.39	-1.9	130	1.3
3	7.78	95.0	-110	2500	29.2	15.3	0.31	-2.6	200	0.9
4	7.90	96.8	-120	1900	22.0	11.7	0.37	-2.2	190	1.3

Образцы на основе GeTe имели при комнатной температуре коэффициент Зеебека  $\alpha=114\pm 1$  мкВ/К, что соответствует концентрации дырок  $p = (0.92 - 0.95) \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , на основе PbTe коэффициент Зеебека образцов  $\alpha = -(115\pm 5)$  мкВ/К, концентрация электронов  $n = 0.8 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Решеточную составляющую теплопроводности определяли как  $k_{реш} = k_{общ} - k_{эл}$ , где  $k_{эл} = L\sigma T$  ( $L$  – число Лоренца,  $T$  – температура окружающей среды). Установлено, что  $k_{реш}$  образцов  $p$ -типа проводимости уменьшается почти в два раза, если при горячем прессовании были использованы порошки, полученные механоактивацией (2), по сравнению с  $k_{реш}$  образца, спрессованного из порошка в сотни микрометров (1). Образцы  $n$ -типа проводимости с более мелкими зернами, спрессованные из порошка, полученного механоактивацией (4), имели решеточную составляющую теплопроводности на ~ 20% меньше, чем исходный образец с зернами в несколько сотен микрометров (3). Согласно литературным данным [7]  $k_{реш}$  теллурида свинца почти не изменяется, пока объемные размеры зерен превышают 1 мкм и резко уменьшается при размере зерен 0.01 мкм.

Температурные зависимости термоэлектрических параметров образцов представлены на рис.3.

## Секция VII: Перспективные процессы в металлургии

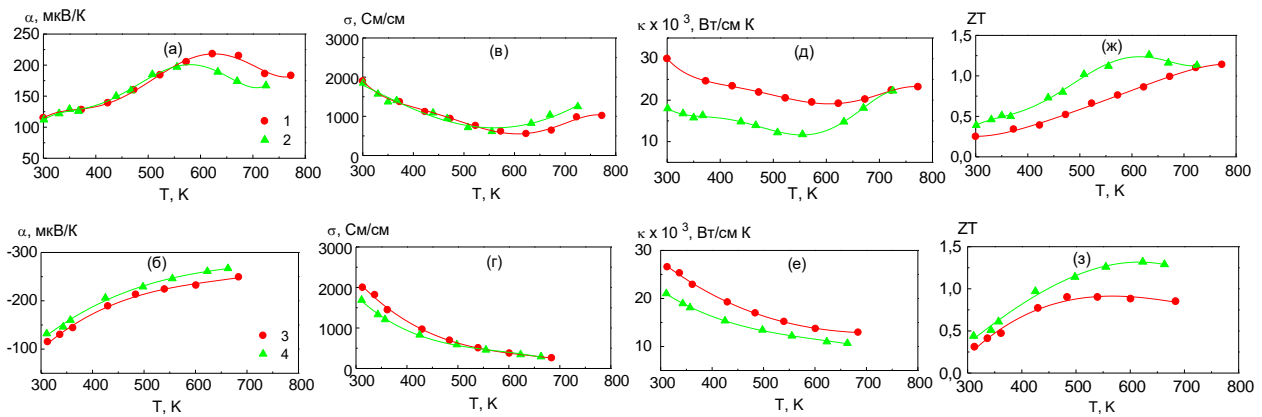


Рис. 3 Зависимости коэффициента Зеебека (а,б), электропроводности (в,г), теплопроводности общей (д,е) и коэффициента термоэлектрической добротности (ж,з) от температуры горячепрессованных образцов  $Ge_{0,97}Bi_{0,03}Te+2\% Cu$  (а,в,д,ж) и  $PbTe_{0,96}I_{0,04}$  (б,г,е,з) из порошков, полученных измельчением слитка до размеров сотен микрометров (1,3) и механоактивацией (2,4) (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл.1)

Ход кривых  $\alpha(T)$  и  $\sigma(T)$  в интервале температур 300–750 К указывает на то, что эти материалы являются вырожденными полупроводниками:  $\alpha$  возрастает с ростом температуры,  $\sigma$  – уменьшается. Для материалов на основе GeTe при увеличении температуры выше 650 К происходит полиморфное превращение: ромбоэдрическая модификация ( $\alpha$ -фаза) переходит в кубическую ( $\beta$ -фаза), что отражается и на температурных зависимостях термоэлектрических свойств образцов. Значения тангенсов углов наклонов зависимостей  $\alpha = f(\ln T)$ ,  $A$ , и  $\lg \sigma = f(\lg T)$ ,  $r$ , рассчитанные по наклону кривых в области температур 300–550 К, приведены в табл. 1. Получены величины  $A = (135 \pm 5)$  мкВ/К и  $r = -(1.83 \pm 0.07)$  для материалов  $p$ -типа проводимости, и  $A = (195 \pm 5)$  мкВ/К,  $r = -(2.3 \pm 0.2)$  для материалов  $n$ -типа проводимости. Для GeTe, легированного висмутом и медью, эти значения близки к теоретическим ( $A = 129$  мкВ/К,  $r = -1.5$ ), которые рассчитаны для параболической зонной структуры и акустического механизма рассеяния носителей заряда [8]. Для PbTe наклоны этих зависимостей более резкие. Это может быть обусловлено тем, что подвижность меняется с увеличением температуры по закону  $\mu \sim T^{-5/2}$ , т.е. помимо рассеяния на тепловых колебаниях решётки, дающего зависимость  $\mu \sim T^{-3/2}$ , добавляется и рассеяние на точечных дефектах. Изменяется с увеличением температуры и эффективная масса плотности состояний. Основная валентная зона и зона проводимости описываются многоэллипсоидной моделью, причём эллипсоиды вытянуты в направлении  $\langle 111 \rangle$ . Обе зоны заметно непараболичны. Такие же значения  $A$  и  $r$  для материалов на основе теллурида свинца получены и в работе [5]. Согласно измерениям температурных зависимостей  $k(T)$  наклон кривой  $\lg k_{реш} = f(\lg T)^\chi$  в области температур 300–550 К составляет  $\chi = -0.4$  для материалов  $p$ -типа проводимости и  $\chi = -0.6$  для материалов  $n$ -типа проводимости. Оценка термоэлектрической добротности  $ZT$  материалов в интервале температур 300–750 К показала, что при 600 К максимальную добротность  $(ZT)_{max} = 1.3$  имеют образцы, полученные горячим прессованием порошка, приготовленного механоактивацией, в то время как образцы, полученные из более крупного порошка, имеют  $(ZT)_{max} = 0.8$  и  $(ZT)_{max} = 0.9$  на основе теллурида германия и теллурида свинца, соответственно.

*Работа выполнена по государственному заданию № 075-00947-20-00.*

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Иорданишвили Е.К. Термоэлектрические источники питания / Е.К.Иорданишвили. – М.: Сов.радио, 1971. – 184 с.
2. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^IVB^VI$  / Н.Х.Абрикосов, Л.Е.Шелимова. – М.: Наука, 1975. – 196 с.
3. Коржув М.А. Теллурид германия и его физические свойства / М.А.Коржув. – М.: Наука, 1986. – 102 с.

4. Абрикосов, Н.Х., Карпинский, О.Г., Макалатия, Т.Ш., Шелимова, Л.Е. Легирование теллурида германия висмутом и медью / Н.Х.Абрикосов, О.Г.Карпинский, Т.Ш.Макалатия, Л.Е.Шелимова // Известия АН СССР, Неорганические материалы. – 1982. – том 18. – № 9. – С. 1504–1509.
5. Gelbstein, Y., Dashevsky, Z., Dariel, M.P. High performance *n*-type PbTe-based materials for thermoelectric applications / Y.Gelbstein, Z.Dashevsky, M.P.Dariel // Physica B: Condensed Matter. – 2005. – vol. 363. – P. 196–205.
6. Hicks, L.D., Dresselhaus, M.S. Effect of Quantum-well Structure on Thermoelectric Figure of Merit / L.D.Hicks, M.S.Dresselhaus // Phys.Rev. B. – 1993. – vol. 47. – N 19. – P. 12727–12731.
7. Yoshino, J. Theoretical estimation of thermoelectric figure of merit in sintered materials and proposal of grain-size-graded structures Functionally Graded Materials / J.Yoshino // Elsevier. – 1997. – P. 495–500.
8. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  / Б.М.Гольцман, В.А.Кудинов, И.А.Смирнов. – М.: Наука, 1972. – 320 с.

#### **ВЛИЯНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА НЕОДИМА НА СВОЙСТВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Мельник Ф., Ахметов А., Ермеева Ж.В., Богатырева Е.В.

Melnic F., Akhmetov A., Eremeeva J.V., Bogatyreva E.V.

*Россия, Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», filippmelnic@gmail.com*

Манганиты и кобальтиты редкоземельных элементов со структурой перовскита и твердые растворы на их основе обладают уникальными магнитными, электрическими свойствами, а так же электрохимической и каталитической активностью. Манганиты обладают гигантским магнитосопротивлением, что находит применение в магнитной записи информации. Кобальтиты позволяют производить кислородопроницаемые керамические мембраны, так же являются терморезисторами и электродными материалами для гальванических элементов с твердым электролитом [1].

Наблюдается существенное различие в морфологии образцов карбоната и оксида неодима. По результатам РСА выдвинуто предположение, что наибольшей реакционной способностью будет обладать не оксид неодима, а карбонат, полученный по технологии НИТУ «МИСиС». В связи с этим исследовано влияние на механизм синтеза кобальтита неодима Nd-сырья. Образцы 1 и 2 – оксиды неодима, 3 и 4 карбонаты неодима, полученные по технологиям действующего производства и НИТУ «МИСиС», соответственно.

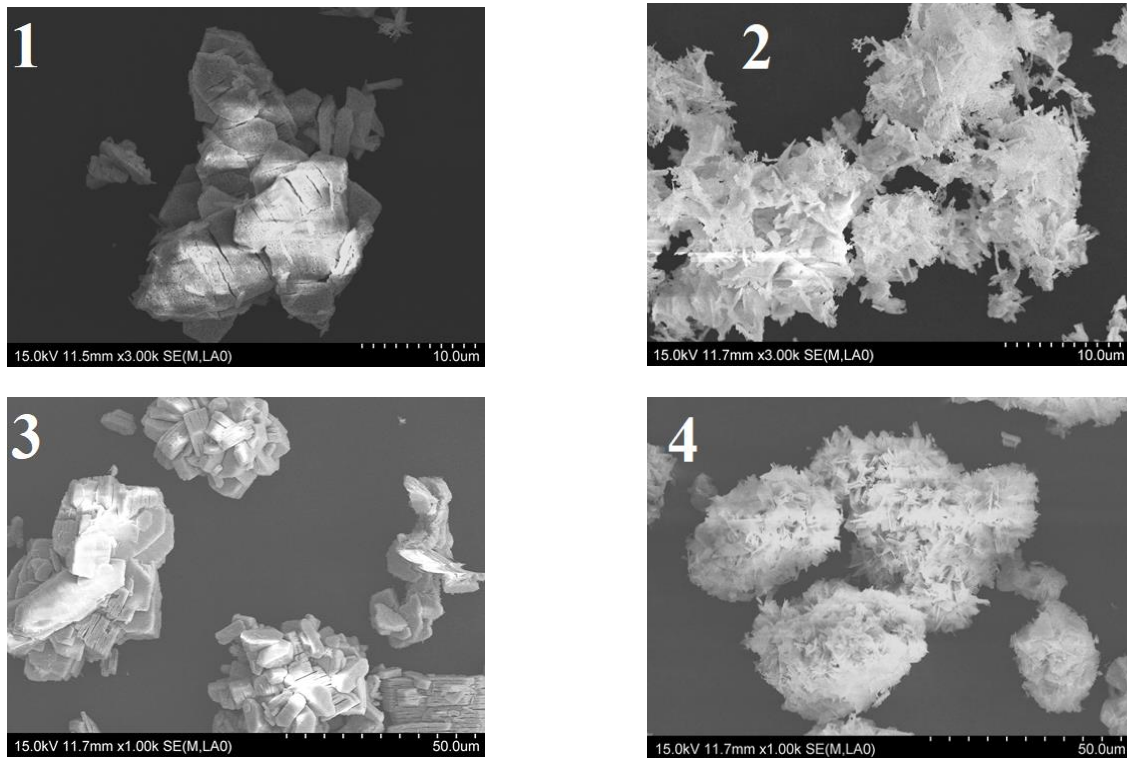


Рис.1 – Микрофотографии соединений неодима; 1)  $Nd_2O_3$ , полученный по технологиям действующего производства, увеличение  $\times 3000$ ; 2)  $Nd_2O_3$ , полученный по технологии НИТУ «МИСиС», увеличение  $\times 3000$ ; 3)  $Nd_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$  полученный по технологии технологий действующего производства, увеличение  $\times 1000$ ; 4)  $Nd_2(CO_3)_3 \cdot 2,5H_2O$  полученный по технологии НИТУ «МИСиС», увеличение  $\times 1000$ ;

Наблюдается существенное различие в морфологии образцов карбоната и оксида неодима. По результатам РСА установлено значительное различие структурных параметров образцов карбоната неодима. Это может оказать влияние на механизм синтеза кобальтита неодима не только из оксида неодима.

Для образцов 1-4 в проведены синхронные ТГА-ДТА измерения в температурном интервале 30-1300 °С. Результаты исследования приведены на рисунке 2.

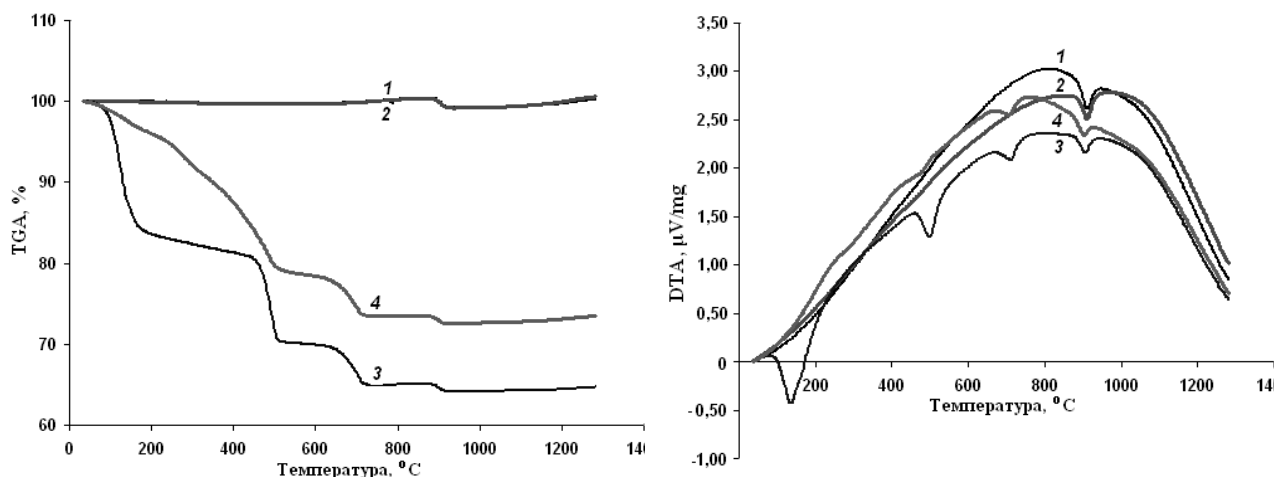


Рисунок 2 – Кривые термогравиметрического анализа (а) и дифференциально-термического анализа (б) для образцов 1-4

Для всех исследованных образцов характерно наличие на кривых дифференциально-термического анализа (ДТА) четко выраженных эндотермических эффектов с минимумом в области 900 °С – формирования фазы кобальтита неодима на 91-95 %, что подтверждается данными РФА. Для образца 3 выявлены

дополнительно 3 эндоэффекта, которые связаны с удалением кристаллизационной воды из карбоната неодима и разложением карбоната неодима.

Установлено влияние предыстории получения оксида и карбоната неодима на процесс синтеза кобальтита неодима и свойства последнего.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Курган С.В. Синтез и физико-химические свойства твердых растворов кобальтитов лантана, неодима и гадолиния со структурой перовскита. Минск. Автореферат. БГТУ. 2004. 23 с.
2. Заявка № 2019144971. Рос. Федерация: Способ получения карбонатов редкоземельных элементов / Богатырева Е.В., Мельник Ф., Семенов. А.А. и др. / заявитель Нац.-исслед.- технол. ун-т «МИСиС»; заявление 30.12.19 – 29 с.
3. Звонов А.С. Исследование механизма взаимодействия в системе  $Nd_2O_3-Co_3O_4$ . Мат. конф. «Ломоносов 2005». 2005. с. 430;

#### ПОЛИКРИСТАЛЛИЧНОСТЬ В КРИСТАЛЛАХ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО POLYCRYSTALLINE IN GALLIUM ARSENIDE CRYSTALS WHEN GROWING BY THE CHOCHRALSKY METHOD

Павлова О.С.<sup>1</sup>, Югова Т.Г.<sup>1</sup>, Князев С.Н.<sup>1</sup>

Pavlova O.S., Yugova T.G., Knyazev S.N.

<sup>1</sup> Россия, АО «Гиредмет», e-mail: olesenkapavlova@mail.ru

Поликристалличность обычно начинается на одной из периферийных граней (при выращивании в (100) направлении), но вместо того, чтобы привести к четко определенному развороту решетки кристалла, это приводит к возникновению многих случайно ориентированных кристаллитов. Начало поликристалличности обычно происходит после завершения роста плеча и начинается с малугловых границ зерен, которые часто зарождаются в каплях галлия, часто достаточно низко на кристалле, чтобы оставить полезный процент монокристалла в верхней части. Начало поликристаллического роста происходит, когда периферия границы раздела повернута вниз (в сторону расплава), независимо от формы центральных участков. Мозаичность, возникающая при развитии плотных дислокационных стенок, образующихся в этом диапазоне и выходящих на поверхность роста, является одной из основных причин возникновения поликристалличности при выращивании монокристаллов GaAs методом Чохральского. Можно предположить механизм начала поликристаллического роста. Избыток галлия образуется на поверхности кристалла во время роста за счет испарения мышьяка. Это испарение начинается еще до того, как поверхность выходит из-под слоя флюса, потому что  $V_2O_5$  не смачивает поверхность кристалла GaAs. Избыток галлия собираются в капельки на поверхности кристалла, которые видны как яркие пятна под поверхностью флюса во время роста. Капли галлия мигрируют вниз кристалла в направлении градиента температуры путем растворения GaAs на горячей стороне капли и затем рекристаллизации на более холодной стороне.

Для проведения исследования был выбран кристалл арсенида галлия n-типа проводимости, легированный теллуром, в котором при выращивании кристалла на его конусной части возникли поликристаллические вроски (поликристаллиты, которые прорастают вдоль оси роста). Эти дефекты были видны невооруженным глазом на ростовой поверхности кристалла. Из кристалла вырезали шайбу ориентацией (100) толщиной 10 мм. Верхний рез проходил выше места образования этих дефектов. Это хорошо видно на рис. 1.

Из этой шайбы в направлении (110), идущем перпендикулярно линии поликристалла, вырезали образец толщиной 5 мм. При этом место зарождения поликристалличности находилось в центре образца.

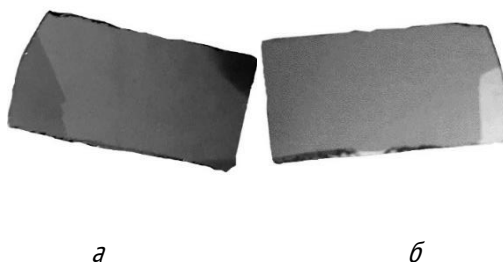


Рис. 1. Фотографии шлифованных двух сторон образца после механической обработки. Увеличение  $\times 4,2$

Для проведения исследования образец был отполирован в смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=3:1:1$  и потравлен в проекционном травителе Абрахамса-Бьюоччи (А/В травитель). Травление осуществляли в «пьяной бочке» в течение 30 мин. «Пьяная бочка» - это сосуд, изготовленный из фторопласта, расположенный под углом к поверхности (чаще всего  $30-45^\circ$ ), который вращается со скоростью  $\sim 50$  об/мин. При этом раствор постоянно омывает образец.

После травления в А/В травителе и изучения картин травления образец повторно механически шлифовали с двух сторон, химически полировали и затем опять травили в А/В травителе. Многократное травление позволило нам проследить за изменениями, происходящими в кристалле по мере приближения к месту зарождения поликристаллов, т.е. при уменьшении толщины образца. Конечная толщина образца составила  $\sim 0,9$  мм. Таким образом, с каждой стороны было сошлифовано и стравлено порядка 2 мм.

Полученные в работе результаты свидетельствуют о сложном характере роста поликристаллических вострков в монокристаллах арсенида галлия, полученных методом Чохральского.

Во-первых, сразу бросается в глаза тот факт, что прямолинейная часть границы поликристалла по мере роста кристалла переходит в зигзагообразную, тем самым уменьшая глубину проникновения в объем кристалла (см. рис. 1а). Во-вторых, при послойном травлении у поверхности образца выявилась область сложной формы со ступенчатым характером изменения ее границ по мере роста кристалла. При этом различные грани ступеней по-разному наклонены к поверхности образца.

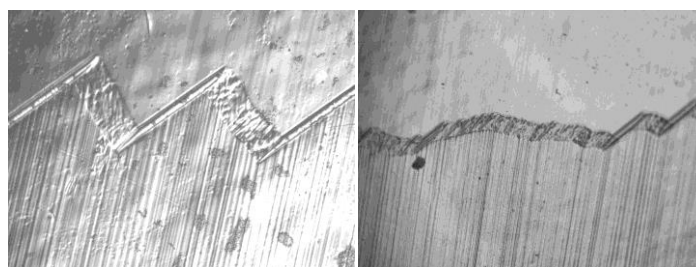


Рис. 2. Картины травления области сложной формы со ступенчатым характером границ по мере роста кристалла.

Следует указать, что одна из граней много шире другой, что свидетельствует о том, что она наклонена под большим углом к поверхности образца и не является гладкой. Причина, по которой эта грань является волнистой не ясны. При дальнейшем травлении ступени начинают сглаживаться.

Изменение формы поликристалла по мере уменьшения толщины образца хорошо видно на рис. 3, где представлены картины дефектов на шлифованной поверхности образца различной толщины. Видно, что форма поликристалла существенно меняется по мере утонения образца. Кроме этого, как видно на рис. 3, уменьшается его ширина.

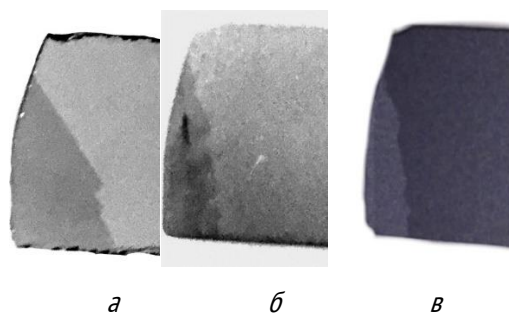


Рис. 3. Изменение форма поликристалла по мере приближения к месту его зарождения. Толщина образца: а – 5 мм, б – 3 мм, в – 0,8мм. Увеличение  $\times 6,2$ .

С обратной стороны образца тоже произошло изменение формы востка, что хорошо видно на рис. 4, на котором даны картины шлифованной поверхности с другой стороны образца при различной его толщине.

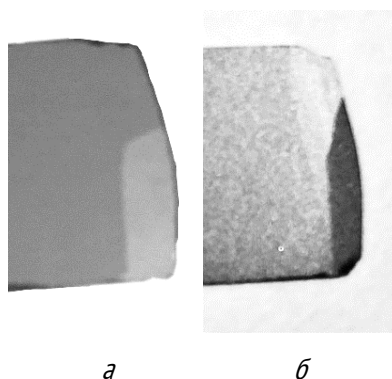


Рис. 4. Картины шлифованной поверхности обратной стороны образца с поликристаллическим востком. Толщина образца: а – 5 мм, б- 0,8 мм. Увеличение  $\times 6,5$ .

Из рисунка следует, что форма востка существенно изменилась. Также изменилась его ширина по нижнему краю образца. Кроме этого, в тонком образце длина востка больше, чем в толстом. Такое изменение форма востка не совсем понятна.

Все эти результаты, полученные нами при послойном травлении, говорят о сложном характере образования поликристалличности в кристаллах GaAs.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. – М.: Металлургия, 1984. – 240 с.
2. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела: в 2-х т. / В.И. Фистуль. –М.: Металлургия, 1995 – Т. 1 – 480 с.; Т. 2 – 320 с.
3. Асабина Е.А. Дефекты в твердых телах и их влияние на свойства функциональных материалов [[http://www.unn.ru/books/met\\_files/Asabina.pdf](http://www.unn.ru/books/met_files/Asabina.pdf)] Электронное учебно-методическое пособие / Нижегородский госуниверситет, 2012. – 65 с.



## КРАСНЫЙ ШЛАМ КАК ПРОДУКТ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ БОКСИТОВ: ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА

### RED MUD AS A PRODUCT OF BAUXITE REDUCTIVE LEACHING: PHASE COMPOSITION AND PROPERTIES

Пасечник Л.А., Скачков В.М., Медянкина И.С., Бибанаева С.А., Яценко С.П.

Pasechnik L.A., Skachkov V.M., Medyankina I.S., Bibanaeva S.A., Yatsenko S.P.

*Россия, Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, pasechnik@ihim.uran.ru*

Производство алюминия является одной из основ экономического, технического и технологического развития современного общества. Благодаря своим конструкционным и эксплуатационным качествам потребление и производство алюминия растет ежегодно. Варварская технология переработки бокситов на глиноземных предприятиях предусматривает извлечение только алюминия, оставляя в местах размещения предприятий практически в полтора раза большее количество отходов – красных шламов, чем количество произведенного глинозема – сырья для выплавки алюминия. Только в Российской Федерации накоплено более 600 млн т шламов, из которых около 150 складывается в Уральском федеральном округе в шламохранилищах, представляющих собой фактически техногенные месторождения. Тенденции устойчивого развития науки и технологий показывают, что в XXI веке потребуются новые подходы, направленные на полную переработку минерального сырья с получением более широкого полезной продукции. Высокое содержание в красных шламах (КШ) железа, алюминия, титана, кальция, а также редких элементов, определяет необходимость их использования в черной металлургии в качестве железосодержащего сырья, в самом глиноземном производстве для довыщелачивания, для получения цементов и строительных смесей, а также для извлечения высокоценных компонентов с повышением экономической эффективности переработки и расширением сырьевой базы критических металлов [1].

В ИХТТ УрО РАН разработано несколько последовательных схем переработки КШ с извлечением щелочей и получением железосодержащего продукта, причем качество этого обесщелоченного сырья для черной металлургии при этом только улучшается. Обесщелачивание КШ при параметрах близких к условиям действующего предприятия (250 °С, 120 мин) в присутствии добавок извести (мол. отн.  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,28$ ) и соли Fe(II) (мол. отн.  $\text{Fe(II)}/\text{Fe}_{\text{общ}}=0,28$ ) для одновременной конверсии в магнетит около 52% гематита (с учетом 62% выхода магнитной фракции при ее сепарации) показало дополнительное извлечение не менее 75% глинозема в алюминатный раствор [2,3]. Варьирование количества извести, представленное на рис. 1, позволило обосновать выбор оптимального мольного отношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  – около 0,3. При этом изменение состава кальцийсодержащей добавки ( $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) и температуры (230-270 °С), а также введение соли Fe(II) не оказывают значительного влияния на извлечение глинозема из КШ (рис. 2). При введении 10% сульфата железа (II) извлечение алюминия не снизилось и составило не менее 70%. Повышение температуры и количества добавки железа закономерно способствовало увеличению доли магнетита в обесщелоченном шламе. На обесщелоченных шламах под воздействием постоянного магнитного поля проведена сухая магнитная сепарация, которая позволила выделить более богатый по содержанию магнетита продукт. Доля магнитной фракции пропорционально повышается с увеличением добавки Fe (II).

Обработка гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в условиях переработки бокситов и шламов в присутствии соли Fe(II) позволила существенно повысить магнитные свойства продукта выщелачивания (рис. 3), благодаря синтезу магнитных оксидов Fe(II) и Fe(III). Результаты магнитных измерений (величины коэрцитивной силы,  $H_c$ , намагниченности насыщения,  $M_s$ , и остаточной намагниченности,  $M_r$ ) продукта, содержащего смесь магнитных и немагнитных фаз (34,0%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  магнетита, 30%  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  маггемита и непрореагировавшего гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – 36%), приведены на рис. 3. Намагниченность насыщения, достигаемая в полях выше 3 кОе и составляющая 56-57 етu/g, свидетельствует о сильном ферромагнитном поведении продукта после обработки по сравнению с исходным КШ. Форма магнитной петли гистерезиса для КШ указывает о том, что в полях до 5 кОе магнитное насыщение не

достигается, а величина  $M_s$  составляет 6,9-7,6 ед/г. В то же время значение коэрцитивной силы практически равнозначно как для ферромагнитного, так и для немагнитного материала и составляет 20 Ое.

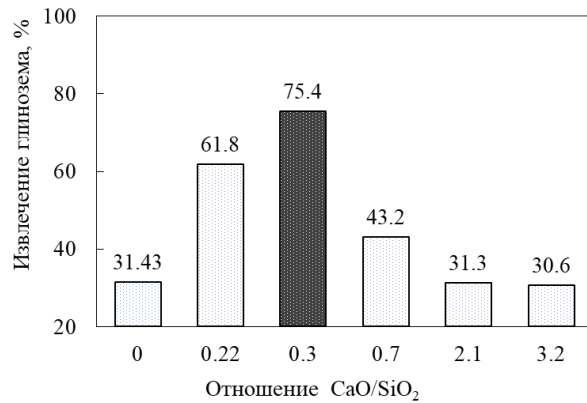


Рис. 1. Извлечение глинозема из КШ от мольного отношения CaO/SiO<sub>2</sub>

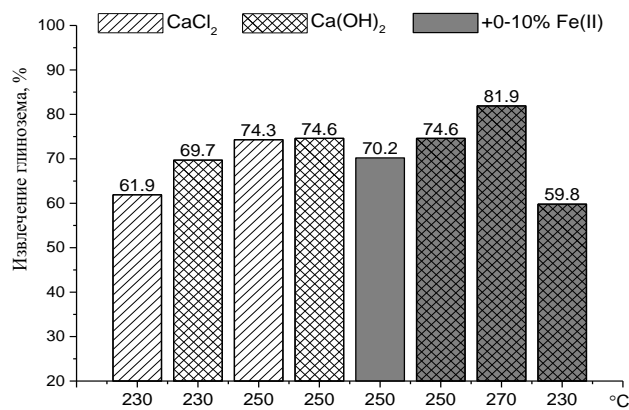


Рис. 2. Изменение извлечения глинозема из КШ от состава Ca-добавки при мольном отношении CaO/SiO<sub>2</sub>=0,3 от температуры и содержания Fe(II)

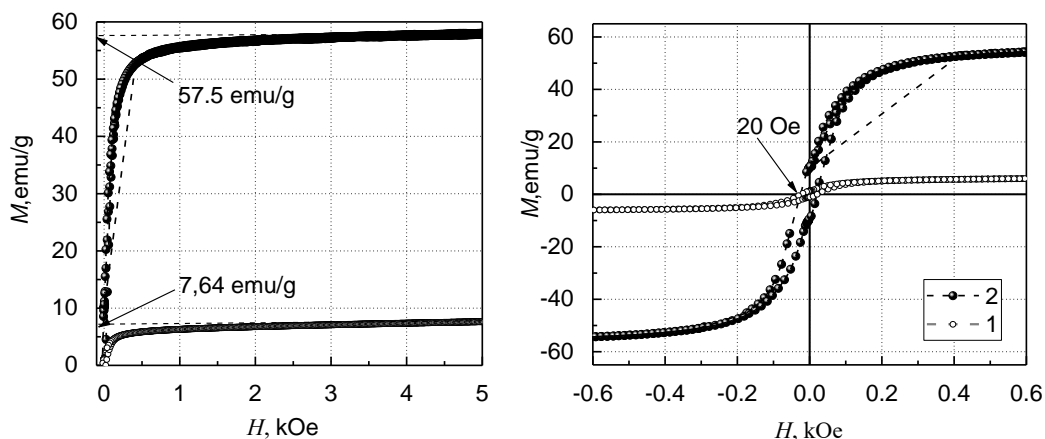


Рис. 3. Петли гистерезиса исходного КШ (1) и продукта обработки  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в условиях выщелачивания бокситов (2)

Сопоставление состава КШ и исходных бокситов, в частности по содержанию железа, свидетельствует о целесообразности выщелачивания исходных бокситов в присутствии магнетизирующих добавок, которые обеспечивают получение магнетитсодержащего остатка. Прямое высокотемпературное (270 °C) вскрытие боксита в присутствии 10 мас.% порошка металлического железа показало возможность конверсии около 60% гематита в магнетит при сохранении высокого 99% извлечения алюминия [4]. Высокая температура процесса

выщелачивания, составляющая 270°C, трудно реализуется в условиях промышленного производства. В то же время, относительно невысокая степень конверсии гематита в магнетит, опережает необходимость поиска более адаптируемых параметров процесса с изучением свойств получаемых продуктов при новых условиях переработки бокситов для их прямого использования либо для возможности применения методов обогащения, например, магнитной сепарации.

При автоклавном выщелачивании боксита Североуральского месторождения, мас. %: 29-30 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 61-63 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5-6 SiO<sub>2</sub>, 4-5 CaO и др., в присутствии порошков восстановителей (металлов Mg, Fe, Al и их смесь) при температуре 220-250°C в течение 1 часа было изучено влияние состава и количества добавки на извлечение глинозема и изменение фазового состава образующегося магнетизированного красного шлама (МКШ). Было установлено, что при введении только металлического Mg содержание магнетита в МКШ составило около 5%, в то время как в отсутствие восстановителей фаза Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> не идентифицируется (рис. 4). В присутствии в качестве восстановителя смеси металлов Fe, Al и Mg содержание алюминия в МКШ удается снизить с 14,1 до 4,8 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а натрия – с 4,69 до 0,35 Na<sub>2</sub>O. При этом общее содержание железа (Fe<sub>tot</sub>) составило 58,5 мас.%, что значительно выше типичного содержания в КШ как за счет обогащения при снижении содержания щелочей, так и за счет дополнительного введения со смесью металлов-восстановителей. Магнитные свойства магнетитсодержащих МКШ пропорционально изменяются с содержанием магнетита.

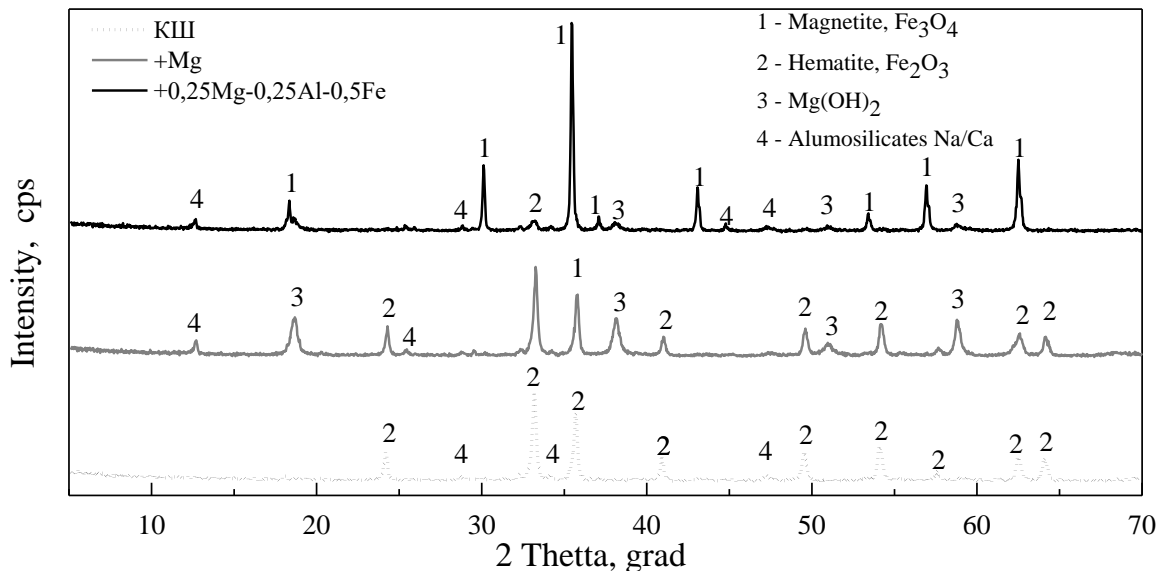


Рис. 4. Рентгенограммы исходного КШ и магнетизированных шламов после выщелачивания бокситов

СЭМ-исследования морфологии частиц твердых фаз показали, что при проведении восстановительного выщелачивания бокситов происходит формирование кубических и призматических микрочастиц минерала – магнетита в МКШ в результате растворения железосодержащих фаз (например, гематита) без образования гематита в КШ, который представлен тонкодисперсными частицами. Полное фазовое превращение и формирование кристаллической структуры магнетита из гематита, как было показано авторами [5], происходит только через 7-9 часов. Подобный процесс наблюдается при повторном выщелачивании КШ в присутствии Fe(II) или при добавке восстановителей. Растворение устойчивой фазы гематита и других железосодержащих фаз, сформировавшихся в условиях автоклавного выщелачивания бокситов, восстановление Fe(III) до Fe(II), а также зарождение и рост новых полиэдрических частиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> требует большего времени, чем растворение минералов боксита. Кроме того, в присутствии восстановителя наблюдается более полное выщелачивание алюминия из боксита, а также улучшаются седиментационные свойства шлама и уменьшаются потери щелочей с более крупно-кристаллическими фазами МКШ.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрОРАН.*

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Селиванов Е.Н., Чумарев В. М. Базовые направления утилизации техногенных отходов горно-металлургического комплекса // Цветная металлургия. 2015. № 5. С. 76-80.
2. Pasechnik L.A., Skachkov V.M., Bogdanova E.A. et al. A promising process for transformation of hematite to magnetite with simultaneous dissolution of alumina from red mud in alkaline medium // Hydrometallurgy. 2020. Vol. 196. No 105438. P. 1-13.
3. Пасечник Л.А., Скачков В.М., Яценко С.П., Скрыбнева Л.М., Медянкина И.С. Способ получения магнетита / Патент на изобретение RU № 2683149 от 26.03.2019. Заявка № 2018118718 от 22.05.2018.
4. Li X.-B., Wang Y.-L., Zhou Q.-S. et al. Transformation of hematite in diasporic bauxite during reductive Bayer digestion and recovery of iron // Nonferrous Met. Soc. China. 2017. Vol. 27. P. 2715–2726.
5. Lu J., Tsai C. Hydrothermal phase transformation of hematite to magnetite // Nanoscale Res Lett., 2014. Vol. 9. No 230. P. 1-8.

**ВЛИЯНИЕ  $TiB_2$  НА СТРУКТУРУ И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПРИ КВАЗИСТАТИЧЕСКОМ И ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК7**

**EFFECT OF  $TiB_2$  ON STRUCTURE AND DEFORMATION BEHAVIOR UNDER QUASISTATIC AND DYNAMIC LOADING OF ALUMINUM ALLOY AK7**

Селиховкин М.А., Хмелева М.Г., Матвеев А.Е., Хрусталеv А.П.,  
Selikhovkin M.A., Khmeleva M.G., Matveev A.E., Khrustalyov A.P.,

*Россия, Национальный исследовательский Томский государственный университет, mishselikh@gmail.com*

Транспортная отрасль является наиболее важной и высокотехнологичной составляющей экономики, развитие которой невозможно без внедрения новых материалов и технологий в производство. Одной из актуальных задач является повышение физико-механических свойств материалов на основе цветных металлов, в том числе алюминиевых [1]. Использование алюминиевых сплавов в качестве металлической основы является предпочтительным ввиду низкой стоимости, высоких технологических и эксплуатационных свойств [1]. Известно, что введение тугоплавких частиц в расплав алюминия позволяет получать отливки с мелкозернистой структурой в комплексе с дисперсным упрочнением [2].

Цель работы заключалась в исследовании влияния частиц  $TiB_2$ , полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), на структуру и механические свойства алюминиевого сплава АК7.

В работе использовался сплав алюминия марки АК7, а в качестве модификатора применялись частицы диборида титана различной дисперсности. Сплав АК7 обладает хорошими свариваемостью, обрабатываемостью, литейными свойствами и сопротивлением коррозии [3]. Диборид титана – синтетический, сверхтвердый и тугоплавкий материал, востребованный во многих отраслях производства [4]. В работе использовалась лигатура с частицами  $TiB_2$ , полученная методом СВС. Лигатура вводилась в матричный расплав для получения модифицированного и дисперсно-упрочненного сплава.

Для получения исследуемых сплавов исходный сплав АК7 помещали в тигель и расплавляли в муфельной печи с выдержкой 4 часа при температуре 750 °С (температура плавления алюминия 660 °С). Затем тигель с расплавом помещался в печь открытого типа для поддержания температуры при обработке расплава ультразвуковым полем, с введением в зону его воздействия СВС лигатуры. После полного растворения лигатуры обработка расплава ультразвуком продолжалась в течение 1 минуты. Сплавы были получены методом литья в

стальной кокиль с вибрационной обработкой последнего до полной кристаллизации расплава. Для сравнительного анализа влияния частиц  $TiB_2$  в аналогичных условиях был получен сплав, не содержащий частиц диборида титана. Была проведена термообработка полученных отливок путем нагревания их до  $370\text{ }^\circ\text{C}$  и выдержки в течение 2 часов с последующим охлаждением в воде. После закалки отливки подвергались искусственному старению при  $170\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 часов с последующим охлаждением в печи.

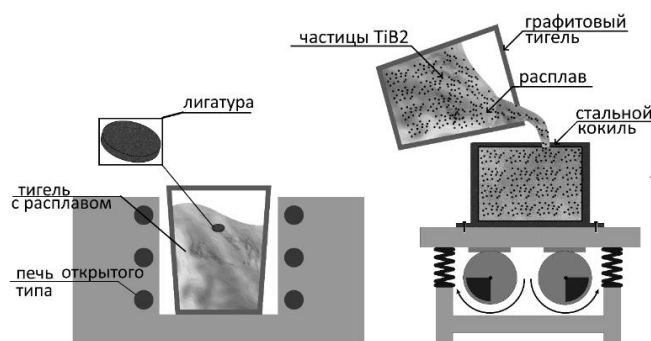


Рис. 1 Схема получения модифицированных сплавов

Плотность исследуемых сплавов измерялась методом гидростатического взвешивания. Твердость определялась по методу Бринелля на твердомере Duramin 500 A75 с нагрузкой 250 кг на сферический индентор диаметром 5 мм с выдержкой в 30 секунд. Микроструктура алюминиевых сплавов изучалась на микроскопе Olympus GX-71, оснащенном поляризационным фильтром для фиксации отдельных структурных составляющих. Испытания на одноосное растяжение проведены на универсальной электромеханической машине Instron 3369 со скоростью деформации  $0.001, 0.01, 0.1\text{ с}^{-1}$ . Ударно-волновые эксперименты по метанию плоских ударников были произведены на газовой пушке с диаметром ствола 50 мм, высокоскоростное деформирование и разрушение исследуемых образцов фиксировалось на лазерном интерферометре VISAR.

Плотность исходного сплава без частиц составила  $2.66\text{ г/см}^3$ , а модифицированного АК7 +  $TiB_2$  –  $2.68\text{ г/см}^3$ . Введение тугоплавких частиц не привело к образованию дополнительной пористости исходного сплава.

Результаты измерений твердости по Бринеллю приведены в таблице 1. Исходя из полученных данных, твердость сплава АК7 с вибрационной обработкой составила 60 НВ. После термообработки твердость исходного сплава увеличилась с 60 до 85 НВ. У сплава, содержащего модификаторы  $TiB_2$ , твердость увеличилась с 60 до 99 НВ. При термической обработке модифицированного сплава показатели твердости немного снизились с 99 до 92 НВ, это может быть связано со снятием внутренних напряжений сплава, вызванных частицами.

Таблица 1. значение твердости модифицированного сплава АК7

Номенклатура сплава	Плотность, $\text{г/см}^3$	Твердость, НВ	Ср. размер зерна, мкм
АК7 исходный	$2.66 \pm 0.9$	$60 \pm 4$	$180 \pm 31$
АК7 после Т6	–	$85 \pm 6$	$173 \pm 54$
АК7 +0.5% $TiB_2$	$2.68 \pm 0.7$	$99 \pm 8$	$140 \pm 44$
АК7 +0.5% $TiB_2$ после Т6	–	$92 \pm 5$	$94 \pm 35$

На рисунке 2 представлены изображения микроструктуры исследуемых сплавов, полученные методами оптической микроскопии. Средний размер зерна был посчитан методом случайных секущих по полученным изображениям микроструктур. Исходный сплав АК7 имеет средний размер зерна 180 мкм, после термообработки – 173 мкм. Частицы  $TiB_2$  образовали дополнительные центры кристаллизации в матричном расплаве АК7, что привело к измельчению среднего размера зерна до 140 мкм, и до 94 мкм после термической обработки.

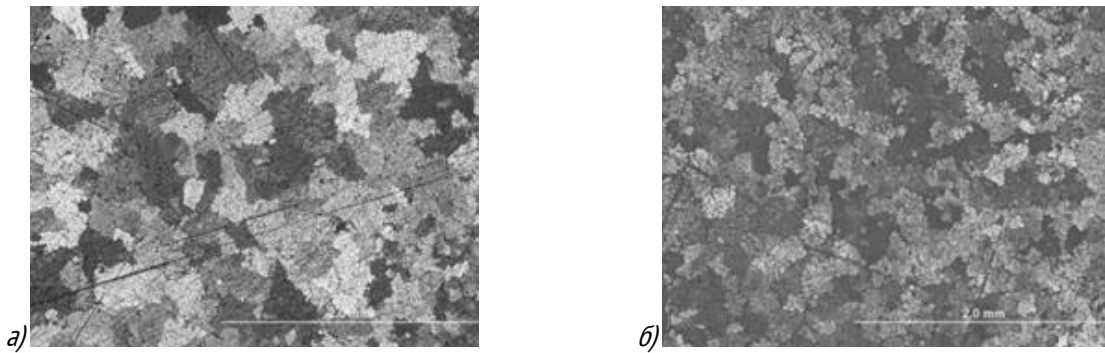


Рис. 2 Микроструктура сплавов: а) сплав АК7 без частиц; б) сплав АК7 с частицами  $TiB_2$ .

Результаты испытаний при одноосном растяжении плоских образцов на разрывном стенде при скоростях деформации 0.001, 0.01, 0.1  $c^{-1}$  представлены на рисунке 3.

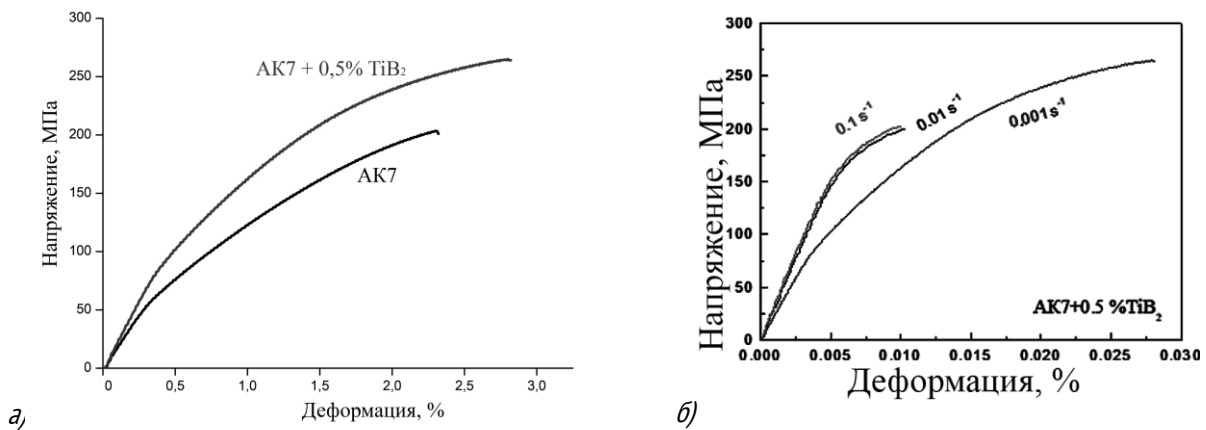


Рис. 3 Типичные кривые деформации полученных сплавов: а) при скорости деформации 0.001  $c^{-1}$ ; б) сплава АК7 +  $TiB_2$  при скоростях деформации 0.001, 0.01, 0.1  $c^{-1}$ .

Результаты расшифровки диаграмм растяжения представлены в таблице 2. При скорости деформации 0.001  $c^{-1}$  механические характеристики исходного сплава составили: предел текучести 133 МПа, предел прочности 207 МПа и максимальные деформации 11 %. Выявлено, что при введении в сплав частиц  $TiB_2$  повышается предел текучести со 133 до 150 МПа, предел прочности с 207 до 265 МПа и максимальные деформации с 11 до 16 %. При повышении скорости деформации с 0.001  $c^{-1}$  до 0.1  $c^{-1}$  произошло увеличение условного предела текучести со 133 до 212 МПа, предела прочности с 207 до 235 МПа и снижение пластичности с 11 до 7 % у сплава без частиц. При повышении скорости деформации с 0.001 до 0.1  $c^{-1}$  модифицированного сплава АК7 + 0.5 %  $TiB_2$  привело к увеличению предела текучести и предела прочности со 150 до 190 МПа, с 265 до 203 МПа соответственно и со снижением максимальных деформаций с 16 до 3.5.

Таблица 2. Результаты испытаний на одноосное растяжение сплавов АК7 и АК7- $TiB_2$  при скоростях деформации 0.001, 0.01, 0.1  $c^{-1}$ .

Сплав	Ск-ть деформации, $c^{-1}$	$\sigma_{0.2}$ , (МПа)	$\sigma_B$ , (МПа)	$\epsilon_{max}$ , %
АК7	0.001	133±8	207±12	11±0.5
	0.01	193±6	214±9	8±0.3
	0.1	212±11	235±8	7±0.4
АК7+0.5% $TiB_2$	0.001	150±10	265±11	16±0.8
	0.01	186±9	200±9	3.7±0.2
	0.1	190±8	203±13	3.5±0.5

Результаты исследования динамических свойств сплава АК7 при скоростях деформирования свыше  $10^4$  с<sup>-1</sup> продемонстрировали, что наибольшее значение динамического предела упругости ( $\sigma_{HEU}$ ) ~ 391 МПа и откольной прочности ( $\sigma_{sp}$ ) ~ 878 МПа достигалось в образцах сплава без частиц. Введение частиц в расплав привело к уменьшению динамического предела упругости до 279 МПа по сравнению со сплавом без частиц. Также необходимо отметить общее снижение откольной прочности, которая составила 570 МПа.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01252). Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 0721-2020-0028.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Сайков И. В., Первухин Л. Б., Рогачев А. С., Первухина О. Л., Григорян А. Э. Особенности инициирования СВС ударно-волновым воздействием // Ползуновский вестник. – Барнаул: изд. центр ФГБОУ ВО "АлтГТУ", 2009. – № 4. – С. 185–190.
2. Матвеев А. Е., Изучение процесса СВС в системе Al-Ti-B, а также исследование структуры и свойств полученных материалов: дис. маг. по направлению 16.04.01 – Техническая физика / Матвеев Алексей Евгеньевич. – Томск: ТГУ, 2019. – 97 с.
3. Пай В. В., Кузьмин Г. Е., Гулевич М. А., Лукьянов Я. Л., Яковлев И. В. Метод исследования ударно-волнового нагружения материалов // Известия волгоградского государственного технического университета. – Волгоград: Волгоградский государственный технический университет, 2008. – № 3. – С. 73–78
4. Деев В.Б., Пономарева К.В., Сметанюк С.В., Юдин А.С., Прохоренко А.В., Никитина А.А. Получение качественных отливок из сплава АК7 // Прогрессивные литейные технологии: Труды VIII Международной научно-практической конференции. – Москва, 16-20 ноября 2015. – М.: Изд-во: ООО "Лаборатория рекламы и печати", 2015. – С.79–82.
5. Андриевский Р. А. Наноструктурные дибориды титана, циркония и гафния синтез, свойства, размерные эффекты и стабильность // Успехи химии. – М.: Из-во Журнала "Успехи химии", 2015. – № 5. – С. 540–554.
6. Галевский Г. В., Руднева В. В., Ефимова К. А. Разработка научных и технологических основ плазменного синтеза наноборида титана // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. – СПб: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2015. – № 2. – С. 141–150.
7. Попова м.в., Прудников а.Н. Перспективные алюминиевые сплавы для авиационной и космической техники // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. Технологии материалов. – НОВОКУЗНЕЦК: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский государственный индустриальный университет", 2017. – № 3 – С. 18–23.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ  $FeCl_3$  И  $AlCl_3$   
 RESEARCH OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF  $FeCl_3$  И  $AlCl_3$  SOLUTIONS

Тужилин А.С., Балмаев Б.Г., Ветчинкина Т.Н.

Tuzhilin A.S., Balmaev B.G., Vetchinkina T.N.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, [dkdm@mail.ru](mailto:dkdm@mail.ru)

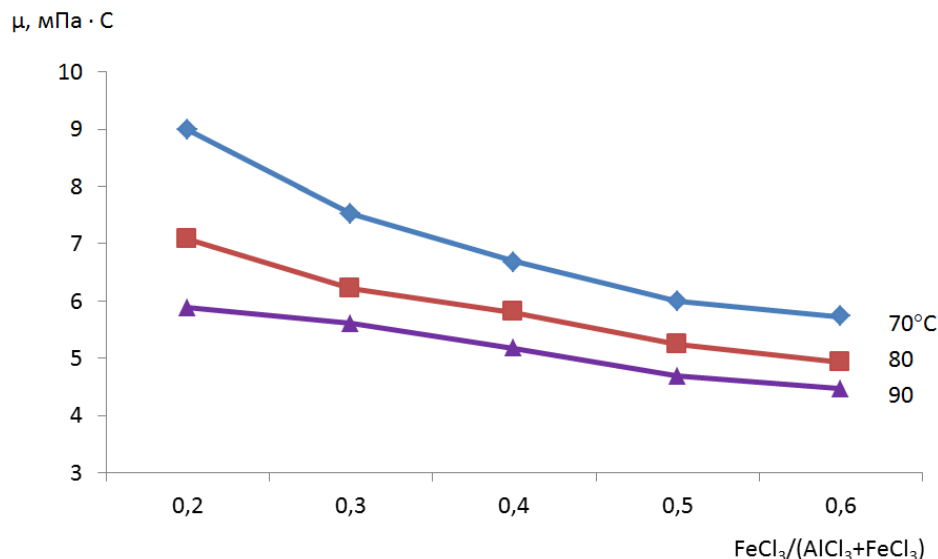
Развитие солянокислотных способов переработки высококремнистого алюминийсодержащего сырья, а также большой интерес к смешанным алюможелезистым коагулянтам определяют актуальность изучения физико-химических свойств хлоридных растворов алюминия и железа [1, 2].

Были изучены вязкость и плотность хлоридных растворов алюминия и железа при различных их концентрациях и температурах. Исследование проводилось в интервале температур 70-90 °С и при соотношениях (мас. %)  $FeCl_3/(AlCl_3+FeCl_3)$  от 0,2 до 0,6. Полученные результаты измерений для суммарной концентрации хлоридов алюминия и железа в растворе 300 г/л приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты измерений вязкости и плотности хлоридных растворов алюминия и железа

$FeCl_3/(AlCl_3+FeCl_3)$	Т, °С					
	70		80		90	
	$\mu$ , мПа·с	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\mu$ , мПа·с	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\mu$ , мПа·с	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
0,20	8,990	1282	7,077	1272	5,89	1262
0,30	7,526	1288	6,219	1278	5,62	1269
0,40	6,693	1313	5,798	1298	5,18	1279
0,50	5,996	1347	5,24	1330	4,69	1317
0,60	5,726	1365	4,929	1355	4,48	1345

Изменение вязкости раствора при различных соотношениях  $FeCl_3/(AlCl_3+FeCl_3)$  представлено на рис. 1, из которого видно, что вязкость хлоридных растворов уменьшается из-за увеличения содержания  $FeCl_3$  в системе, что объясняется малой вязкостью растворов  $FeCl_3$ . Плотность хлоридных растворов с увеличением доли  $FeCl_3$  возрастает (рис. 2).

Рис. 1 Изменение вязкости растворов  $AlCl_3$  и  $FeCl_3$  от соотношения концентраций при температурах 70, 80 и 90 °С.



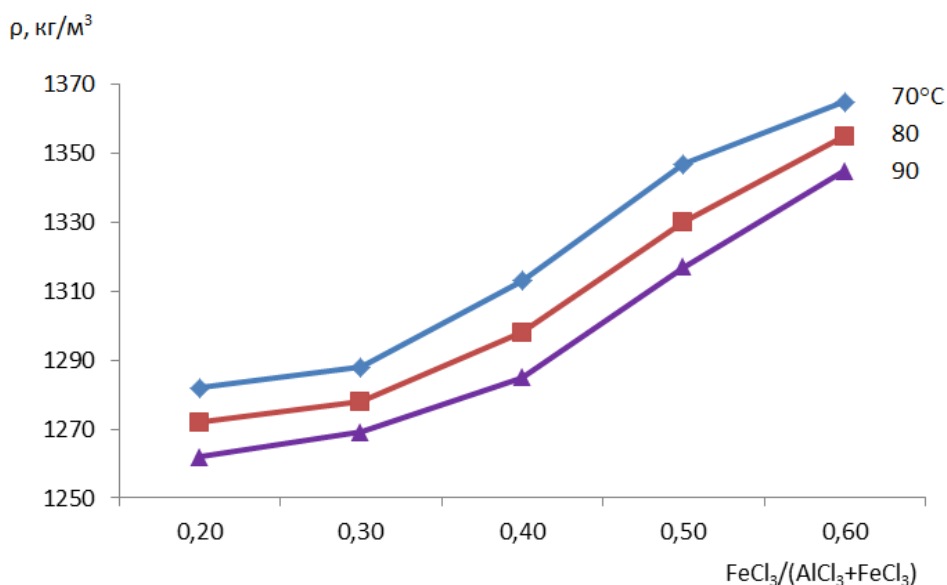


Рис. 2 Изменение плотности растворов  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{FeCl}_3$  от соотношения концентраций при температурах 70, 80 и 90 °C.

Изменение вязкости и плотности от температуры носит линейный характер. Например, с повышением температуры от 70 до 90 °C при соотношении (мас. %)  $\text{FeCl}_3/(\text{AlCl}_3+\text{FeCl}_3) = 0,2$  плотность снижается с 1282 до 1262 кг/м<sup>3</sup>, а вязкость уменьшается с 8,99 до 5,89 мПа·с.

Таким образом, были получены новые данные по физико-химическим свойствам хлоридных растворов алюминия и железа. Установлено, что вязкость и плотность растворов линейно меняются с температурой. Плотность хлоридных растворов с увеличением доли хлорида железа возрастает, в то время как вязкость понижается.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00947-20-00.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Арлюк Б.И. Лайнер Ю.А., Пивнев А.И., Комплексная переработка щелочного алюминийсодержащего сырья. М.: Металлургия, 1994, 384 с.
2. Минцис М.Я., Николаев И.В., Сиразутдинов Г.А. Производство глинозема. Новосибирск: Наука, 2012, 252 с.

#### ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЗИНТЕГРАЦИИ И ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ МАЛОСУДЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД INCREASING OF THE EFFICIENCY OF DISINTEGRATION AND FLOTATION OF LOW-GRADE COPPER-NICKEL SULFIDE ORES

Хабарова И.А., Бунин И.Ж.  
Khabarova I.A., Bunin I.Zh.

Россия, Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН), [xabosi@mail.ru](mailto:xabosi@mail.ru), [bunin\\_i@mail.ru](mailto:bunin_i@mail.ru)

В России и мире в процессах обогащения и переработки труднообогатимых руд и техногенного минерального сырья для повышения селективности раскрытия минеральных сростков и контрастности технологических свойств минералов разрабатываются и используются интенсифицирующие методы физико-

химических и энергетических воздействий: механохимические, электрохимические, ультразвуковые, радиационные, импульсные энергетические, плазменные и другие методы [1-3]. Применение нетрадиционных (немеханических) способов переработки минерального сырья, содержащего редкие, цветные и благородные металлы, представляется перспективным вследствие сравнительно низких энергетических затрат, экологической безопасности и возможности создания условий для селективной дезинтеграции руд и разделения минералов с близкими физико-химическими свойствами [1, 3]. Изучение изменения структурно-химических свойств геоматериалов при воздействии мощными наносекундными электромагнитными импульсами (МЭМИ) для повышения контрастности физико-химических и флотационных свойств сульфидных минералов является важной научно-технической задачей. В ИПКОН РАН показано, что применительно к сульфидным медно-никелевым рудам Норильского промышленного района (НПР) нетепловой вид воздействия наносекундными МЭМИ может быть рекомендован в качестве предварительной операции для подготовки минерального сырья к последующему процессу флотации.

**Материалы и методики исследований.** Исследования проводили на пробе малосульфидного продукта (шихты) вкрапленных и медистых медно-никелевых руд НПР (Fe 11,5%; Cu 0,88%; Ni 0,46%). Из материала шихты, предварительно обогащенного в тяжелых средах, изготавливали аншлифы для минералогического анализа с использованием приборно-аналитического комплекса «Olympus–Analysis».

Электромагнитную импульсную обработку минеральных проб проводили с использованием лабораторной установки (ИПКОН РАН; НПФ ФОН, Рязань) на воздухе при стандартных условиях и следующих параметрах МЭМИ: тип импульсов – видеоимпульсы, длительность импульса  $\leq 10$  нс, амплитуда импульса перенапряжения  $\sim 20$ -25 кВ, напряженность электрического поля  $\sim 10^7$  В/м; частота повторения импульсов – 100 Гц; диапазон изменения время обработки минеральных проб –  $t_{\text{reat.}}=10$ –100 с (число импульсов  $N_{\text{imp.}}=10^3$ – $10^4$ ).

Эксперименты по влиянию МЭМИ на флотацию малосульфидной медно-никелевой руды включали в себя базовые опыты (без обработки МЭМИ): дробление, измельчение, ситовый анализ, флотация; затем проводили серию экспериментов с минеральными пробами, подвергнутыми электромагнитной импульсной обработке при различных режимах воздействия ( $t_{\text{reat.}}=30$  и 60 с) перед операцией дробления. Флотацию проводили методом фракционного съема пенного продукта в присутствии сочетания реагентов Z-200 (изопропилэтилтионокарбамат) с БКс (бутиловый ксантогенат калия). Морфологию и химический состав поверхности минеральных частиц изучали с использованием метода аналитической растровой электронной микроскопии (РЭМ-РСМА, микроскоп LEO 1420VP с рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором INCA 350).

Для исследования влияния МЭМИ на технологические показатели флотации материала шихты использовали технологическую схему флотации малосульфидных руд НПР, включающую основную и две контрольные флотации (рис. 1). Первой контрольной флотации подвергали хвосты основной флотации. Камерный продукт первой контрольной флотации направляли на вторую контрольную флотацию с получением концентрата и хвостов.

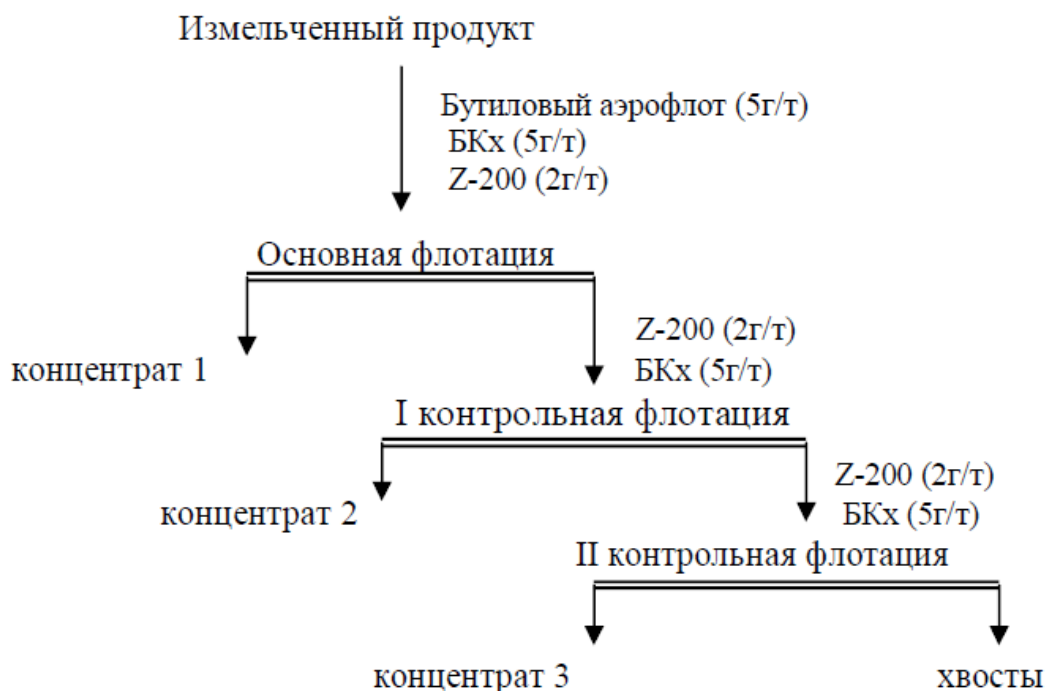
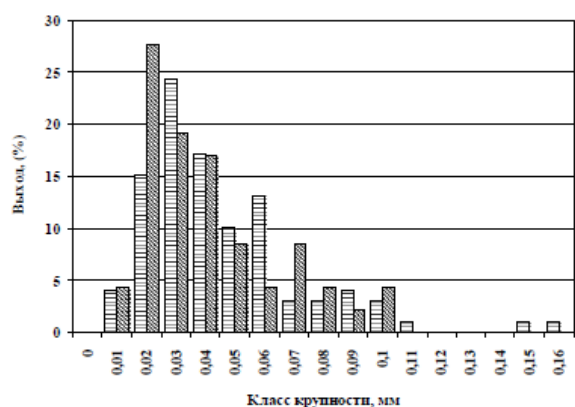
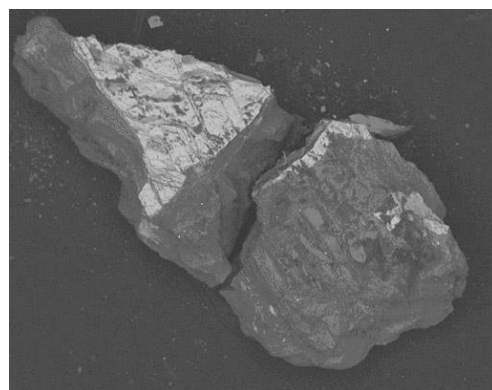


Рис.1 Технологическая схема флотации шихты вкрапленных и медистых медно-никелевых руд

**Результаты и их обсуждение.** В результате электромагнитной импульсной обработки ( $t_{\text{reat.}}=30$  с,  $M_{\text{имп.}}=3 \cdot 10^3$ ) и последующих операций дробления–измельчения продукта шихты вкрапленных и медистых руд granulометрическая характеристика минеральных частиц (преимущественно сростков породобразующих минералов с сульфидами (рис.2б)) претерпела ряд существенных изменений (рис. 2а). Произошло разрушение более крупных сростков на отдельные фрагменты. Наиболее заметно уменьшение числа сростков класса крупности  $-0,05+0,07$  мм (на 9%), а также увеличение на 12% числа более мелких сростков размером  $-0,01+0,03$  мм. В целом можно отметить, что в образце в результате воздействия МЭМИ и измельчения происходило селективное раскрытие минеральных сростков (рис.2б), уменьшение числа сростков с незначительным содержанием (до 10 %) и число сростков с преобладающим содержанием (70-90 %) сульфидов.



а



б

Рис.2. Влияние нетеплового воздействия МЭМИ ( $t_{\text{reat.}}=30$  с,  $N_{\text{имп.}}=3 \cdot 10^3$ ) и последующего измельчения в мельнице на granulометрический состав (а) и дезинтеграцию (б) минеральных сростков (халькопирит – светлый, алюмосиликат – темный) в концентрате, выделенного из шихты вкрапленных и медистых руд

Флотационная активность материала шихты зависела от продолжительности импульсного воздействия (дозы электромагнитного излучения) неоднозначно. Так в результате предварительной обработки МЭМИ ( $t_{\text{reat.}}=60$  с,  $M_{\text{имп.}}=6 \cdot 10^3$ ) минеральных проб, извлечение меди в концентрат увеличилось по сравнению с базовым

Секция VII: Перспективные процессы в металлургии

опытом (без обработки МЭМИ) на 2,6% (таблица, рис. 3). Извлечение никеля в концентрат изменялось нелинейно с продолжительностью импульсного воздействия. В результате кратковременной обработки ( $t_{\text{reat.}}=30$  с) извлечение никеля в пенный продукт флотации увеличилось на 4,1%, однако, при двукратном повышении времени импульсного воздействия  $t_{\text{reat.}}=60$  с, извлечение никеля увеличивалось лишь на 1,7% по сравнению с базовыми опытами (таблица, рис. 3).

Таблица. Технологические показатели флотации шихты вкрапленных и медистых медно-никелевых руд до и после обработки МЭМИ

Наименование продукта	Выход		Содержание, %		Извлечение, %	
	Г	%	Ni	Cu	Ni	Cu
Без обработки МЭМИ						
Концентрат 1	13,64	4,63	4,35	12,70	43,76	69,58
Концентрат 2	9,02	3,06	3,14	4,08	20,88	14,77
Концентрат 3	6,16	2,09	1,74	1,58	7,91	3,91
Объединенный концентрат	28,82	9,78	<b>3,41</b>	<b>7,63</b>	<b>72,55</b>	<b>88,26</b>
Хвосты	265,71	90,22	0,14	0,11	27,45	11,74
Исходное питание	294,53	100	0,46	0,85	100	100
МЭМИ ( $t_{\text{reat.}}=30$ с, $M_{\text{мп.}}=3 \cdot 10^3$ )						
Концентрат 1	18,11	6,14	4,35	10,30	60,09	78,34
Концентрат 2	6,42	2,17	2,46	2,64	12,01	7,10
Концентрат 3	4,19	1,42	1,42	1,29	4,55	2,26
Объединенный концентрат	28,72	9,73	<b>3,51</b>	<b>7,27</b>	<b>76,65</b>	<b>87,70</b>
Хвосты	266,48	90,27	0,12	0,11	23,35	12,30
Исходное питание	295,20	100	0,45	0,81	100	100
МЭМИ ( $t_{\text{reat.}}=60$ с, $M_{\text{мп.}}=6 \cdot 10^3$ )						
Концентрат 1	15,21	5,12	4,97	13,30	52,14	77,44
Концентрат 2	9,48	3,19	2,47	2,85	16,15	10,34
Концентрат 3	5,60	1,88	1,55	1,42	5,96	3,03
Объединенный концентрат	30,29	10,19	<b>3,56</b>	<b>7,83</b>	<b>74,25</b>	<b>90,81</b>
Хвосты	266,84	89,81	0,14	0,09	25,75	9,19
Исходное питание	297,13	100	0,49	0,88	100	100

МЭМИ вызывают изменение структурного состояния, химического и фазового состава поверхности, сорбционных и флотационных свойств пирротина, пентландита и халькопирита (главные рудные минералы Cu-Ni-руд). При электромагнитном импульсном воздействии одновременно с процессами дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов происходит последовательное окисление поверхности сульфидов с образованием тонкой окисной пленки, микро- и нанофаз с различной сложной морфологией [3]. Физико-химическими методами диагностируется появление элементарной серы, сульфатов и оксидов двух- и трехвалентного железа [1, 3].

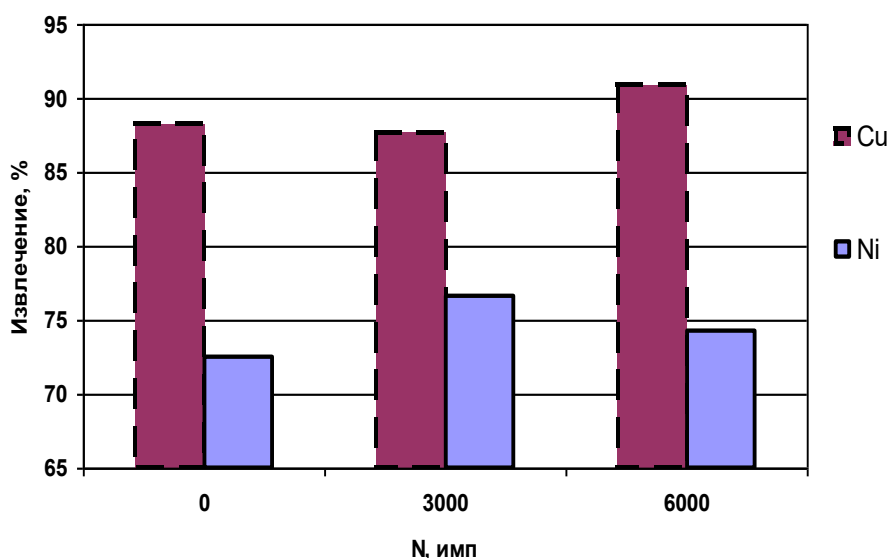


Рис.3 Влияние МЭМИ на извлечение меди и никеля в концентрате

В результате кратковременного электромагнитного импульсного воздействия ( $t_{\text{reat.}}=10$  с,  $M_{\text{имп.}}=10^3$ ) электродный потенциал пирротина сдвигался в область отрицательных значений. Максимальная разница значений электродного потенциала до и после обработки ( $\Delta\phi_{\text{max}}$ ) равна  $\sim 70$  мВ, достигалась в щелочной среде при pH 10. Электродный потенциал пентландита при обработке МЭМИ ( $t_{\text{reat.}}=10$  с) сдвигался в направлении роста положительных значений при pH 5,5÷8,7. В диапазоне значений pH от 8,7 до 11 потенциал поверхности пентландита после воздействия МЭМИ незначительно снижался (на 10 мВ).

Электродный потенциал минеральной поверхности в значительной степени определяет ее энергетическое состояние, а значит, – сорбционные и флотационные свойства минералов [2]. В экспериментах по сорбции анионного собирателя (БКс) установлен рациональный режим предварительной электроимпульсной обработки сульфидов ( $t_{\text{reat.}}=10$  с), в результате которой зафиксирована минимальная величина сорбции реагента на поверхности пирротина (снижение на 17% по сравнению с базовым значением) и максимальная сорбция БКс на поверхности пентландита. Методами РЭМ-РСМА установлено, при кратковременном воздействии МЭМИ ( $t_{\text{reat.}}=10$ -30 с) на поверхности пирротина происходило образование пленок оксидов (гидроксидов) железа, что вызывало уменьшение электродного потенциала, и как следствие, – снижение сорбционных и флотационных свойств минерала. Образование элементарной серы на поверхности пентландита обуславливало увеличение электродного потенциала, повышение сорбционной и флотационной активности минерала никеля.

В результате проведенных исследований продемонстрирована принципиальная возможность и эффективность применения высоковольтных наносекундных импульсов (МЭМИ) для интенсификации процессов дезинтеграции и флотационного обогащения вкрапленных и медистых медно-никелевых руд.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Самусев А.Л., Хабарова И.А. Теория и практика применения комбинированных физико-химических и энергетических воздействий на геоматериалы и водные суспензии // Горный журнал. – 2017. – № 11. – С. 77-83.
2. Чантурия В.А., Трубецкой К.Н., Викторов С.Д., Бунин И.Ж. Наночастицы в процессах разрушения и вскрытия геоматериалов (монография). – М: ИПКОН РАН. – 2006. – 216 с.

3. Иванова Т.А., Бунин И.Ж., Хабарова И.А. Об особенностях процесса окисления сульфидных минералов при воздействии наносекундных электромагнитных импульсов // Известия РАН. Серия Физическая, 2008. – Т. 72. – № 10. – С. 1403-1406.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА ЖЕЛЕЗИСТЫХ ЛАТЕРИТНЫХ РУД THERMODYNAMICS ESSAY OF FERROUS LATERITE ORES REDUCTION ROASTING

Хасанов М.Ш., Анисонян К.Г., Заблоцкая Ю.В.

*Россия, Москва, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук  
(ИМЕТ РАН), mkhasanov@imet.ac.ru*

Нержавеющая сталь – один из самых незаменимых товаров на мировом рынке, т.к. без нее не обходится ни одно строительство и ни одно из предприятий промышленности. Важнейшим компонентом при производстве нержавеющей стали, помимо железа, является никель. Основным источником никелевого сырья в мире являются никелевые руды, которые можно разделить на сульфидные и окисленные. Общемировые запасы окисленных никелевых руд составляют ок. 70% в пересчете на чистый никель. Так же в этих рудах присутствует кобальт, который широко применяется в электротехнике и производстве постоянных магнитов. Окисленные никелевые руды состоят из латеритных и силикатных руд. Переработкой этого сырья занимаются на предприятиях Кубы, Индонезии, Филиппинских островов, а также в ряде других стран. Месторождения латеритных руд расположены в основном в тропическом поясе, однако существуют отдельные месторождения в субтропическом поясе, одним из которых является Буруктальское месторождение в Оренбургской области. Для данного месторождения характерно неравномерное распределение никеля по высоте пласта. В верхнем слое расположены охристые руды с содержанием железа 35-45% и высотой пласта 5-50 м, под которыми залегают силикатные руды с содержанием железа не превышающем 15%. Поэтому, в промышленности, для переработки таких руд применяют различные технологии, в зависимости от химического состава конкретной руды.

При переработке силикатной части руды преимущественно используют плавку на ферроникель. Из-за низкого содержания железа в таких рудах, плавка на ферроникель хорошо применима к данному сырью, т.к. в получаемый ферроникель достаточно насыщен по никелю. К железистым латеритным рудам применяют гидрометаллургические технологии, такие как автоклавное серноокислотное выщелачивание и аммиачно-карбонатное выщелачивание. Метод автоклавного выщелачивания (HPAL) подразумевает использование автоклавов с рабочим давлением 20-40 атм, что влечет за собой высокие эксплуатационные затраты. Так же по данному способу отходы производства составляют 85-90% массы руды, что увеличивает затраты на утилизацию отработанного материала. В методе аммиачно-карбонатного выщелачивания (Caron) процесс проводят при больших материальных потоках (Т:Ж 1-6), из-за необходимости сильного разбавления среды выщелачивания. Наиболее эффективно данный метод показывает себя при переработке руд смежного состава, в которых содержится 1,5-2,0% никеля, однако для бедных *латеритных* руд такая технология является не рентабельной. Более половины себестоимости получаемого продукта заключается в энергозатратах на упаривание и утилизацию отработанного раствора, вследствие чего растет стоимость производства никеля.

Т.о. исходя из существующих проблем с переработкой латеритных руд, нами в ИМЕТ РАН проводится разработка нового способа извлечения никеля из железистых латеритных руд методом восстановительного обжига с серноокислотным выщелачиванием. В данной работе рассматривается влияние изменения температуры восстановительного обжига на степень металлизации компонентов руды и зависимость расхода выщелачивающего раствора от фазового состава продукта обжига.

Основные компоненты руды, участвующие в процессе восстановления, являются оксиды железа, никеля и кобальта, содержащиеся в минералах гетит, маггемит. При этом процесс необходимо проводить в условиях обеспечения селективного восстановления никеля и кобальта, и ограничить при этом восстановление железа до магнетита, который слабо взаимодействует с раствором серной кислоты на стадии выщелачивания.

Термодинамическая оценка возможности восстановления никеля и кобальта показала, что с увеличением температуры наблюдается непрерывный рост энергии Гиббса реакций восстановления водородом. Известно, что процесс восстановления  $Fe_2O_3$  до Fe проходит с образованием промежуточных соединений (Рис.1.).

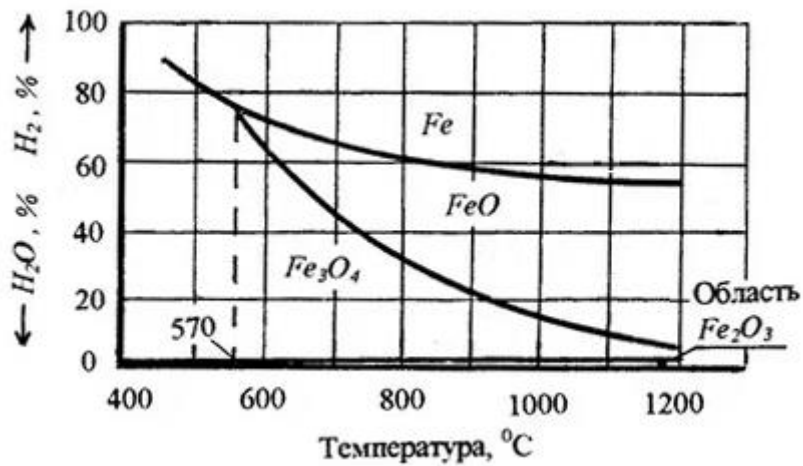


Рис. 1 Диаграмма восстановления железа водородом.

Согласно справочным данным, при температуре ниже 570°C восстановление железа протекает напрямую из магнетита без стадии образования FeO. Для определения оптимального температурного режима процесса были проведены дополнительные расчеты энергий реакции полупродуктов между собой в ходе восстановительного обжига. Было получено что восстановление оксида никеля и кобальта проходит так же при взаимодействии с оксидом железа II (рис. 2.). При этом с дальнейшим ростом температуры, энергия реакции восстановления никеля и кобальта по этому механизму снижается. Так же отмечено, получаемый после восстановления магнетит не восстанавливает никель и кобальт на всей области температур.

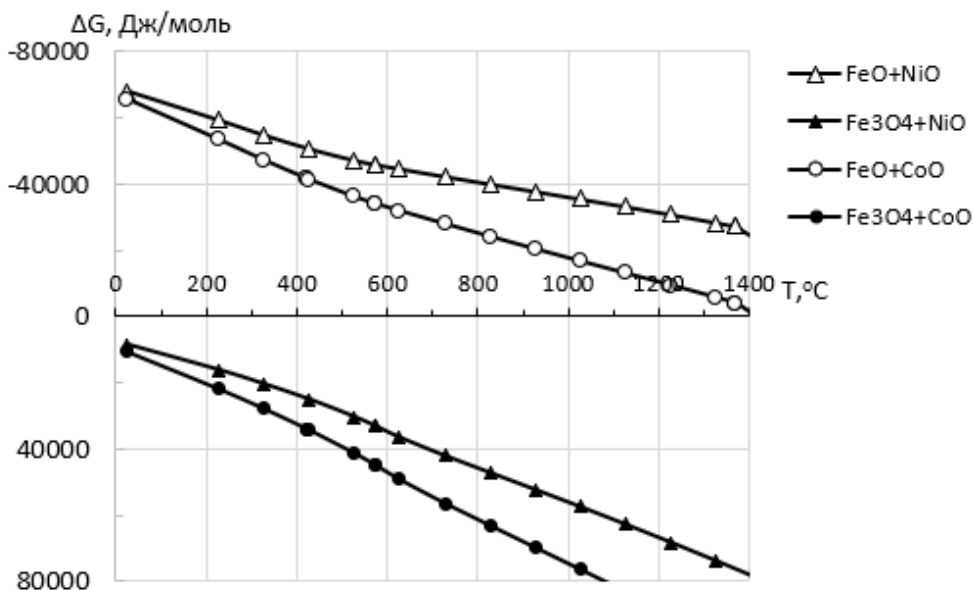


Рис. 2 Энергия реакций восстановления никеля и кобальта до металлов при взаимодействии с промежуточными продуктами восстановительного обжига.

Т.о. оптимальные условия восстановления никеля и кобальта достигаются в интервале температур 700-800 °С. При этом температурном режиме оксиды никеля и кобальта восстанавливаются наиболее полно, т.к. подвергаются воздействию сразу двух восстановителей – водорода и, образующийся в процессе восстановления, оксида железа II. Так же при этих условиях количество FeO достаточно мало, что не скажется на расходе серной кислоты при последующем выщелачивании.

Основываясь на полученных результатах выполнены экспериментальные исследования по восстановительному обжигу латеритной руды и выщелачиванию продукта восстановления, которые позволили достичь степени извлечения никеля до 95% и кобальта до 85%.

Автор выражает благодарность коллективу Лаб.№1 ИМЕТ РАН и научному руководителю, д.т.н. Садыхову Г.Б., за помощь в проводимом исследовании.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Резник И.Д. Никель, Том 2./ И.Д. Резник, Г.П. Ермаков, Я.М. Шнеерсон. – М.: ООО «Наука и технологии», 2000.- 467 с.
2. Рыжкова С.О. Типы руд и особенности формирования Буруктальского никелевого месторождения (Южный урал): автореф. дисс. ... канд. гео-мин. наук: 25.00.11. — СПб., 2010. – 20 с.
3. Карапетьянц М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – М.:Химия, 2000. – 588 с.
4. Садыхов Г.Б., Заблоцкая Ю.В., Анисонян К.Г., Хасанов М.Ш., Олюнина Т.В., Гончаров К.В., Копьев Д.Ю. Исследования по разработке нового комбинированного процесса извлечения никеля и кобальта из железистых латеритных руд // Металлы. 2019. № 2. с. 3-10.
5. Матвеев Ю.Н., Стрижко В.С. Технология металлургического производства. – М.: Металлургия, 1986. – 368 с.

#### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ, ОСНОВАННЫЙ НА РАФИНИРОВАНИИ НЕЙТРАЛЬНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

#### THE METHOD OF GETTING OF THE IRON OXIDE (III) WITH SPECIFIED PROPERTIES BASED ON THE RAFINATION BY NEUTRAL ORGANIC COMPOUNDS

Чукреев К. Г., Дорожко В. А.

Chukreev C.G., Dorozhko V. A.

*Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),*

*kiryu.chukreev@mail.ru*

Потребность отечественного промышленного комплекса в высокочистом оксиде железа (III) требует создания новых эффективных технологий его получения. Нами предложена технология получения оксида железа (III) ферритного класса малотоннажными партиями.

В работе воссоздана оригинальная технология получения синтетического жёлтого железоксидного пигмента [1]. В качестве исходного сырья предложено использование стальной стружки. Предложено её окисление в растворе сульфата железа (II) кислородом воздуха для наработки железоксидного материала. По результатам анализа образцов, полученного железоксидного материала, предложен состав осадка  $FeO(OH)_{4/3}$ . В таблице 1 представлены результаты расчёта мольного отношения элементов в образцах осадка.



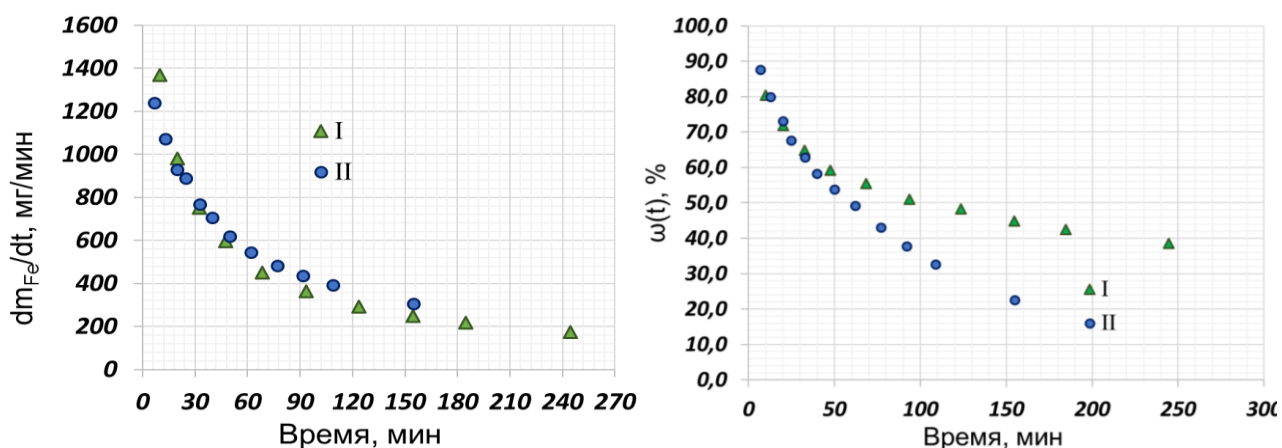
Таблица 1. Результаты определения состава железоксидного материала

	n, моль	m, г	w, %	n, моль	Отношение n(Fe) : n(O) : n(H)
Fe	0,006	0,347	58,9	0,011	1,0:2,4:1,3
O	-	-	39,7	0,025	
H	0,021	0,021	1,4	0,014	

К оксиду железа (III) ферритного класса, предъявляются особые требования по чистоте, поэтому предложено рафинирование железа методом жидкостной экстракции. Известно, что железо извлекается в виде хлоридных комплексов  $H[FeCl_4]$  [2], поэтому раствор вскрытия железосодержащего сырья должен содержать хлорид-ионы. Предложена замена дорогостоящей хлороводородной кислоты смесью серной кислоты и хлорида натрия. Для выбора мольного отношения  $H_2SO_4:NaCl$  в растворе руководствовались соображениями по достижению максимального содержания  $HCl$ . Авторами [3] экспериментально подтверждено, что повышение температуры при вскрытии пиритного огарка ( $Fe_2O_3$ ) увеличивает степень извлечения железа, поэтому опыты по растворению решено проводить при температуре 60 °С.

Чтобы подобрать время, за которое будет получена нужная концентрация железа в растворе для последующей экстракции, проведен опыт по растворению навески оксида железа (III) в предложенной смеси, и аналогичный опыт, но с компенсацией расхода серной кислоты, для поддержания концентрации протонов в растворе постоянной. На рисунке 1, в виде кинетических зависимостей, представлены результаты изучения растворения  $Fe_2O_3$  предлагаемой кислотной смесью в двух режимах.

Из графиков видно, что скорость растворения в двух опытах практически не отличается, а полного растворения за технологически приемлемый период времени не удалось. Для объяснения экспериментальных данных по совокупности анализа литературных источников, обсужден механизм растворения  $Fe_2O_3$  в кислотах. Отмечено положительное влияние присутствия галогенов в растворе на скорость растворения. Сделан вывод о том, что скорость растворения мало зависит от концентрации кислоты, а лимитирующей стадией является переход ионов железа в раствор с образованием новых реакционных центров на поверхности частиц. Поверхность частиц играет ключевую роль, а наличие в среде частиц, образующих устойчивые комплексы со свободными ионами  $Fe^{3+}$  ускоряют реакцию растворения.

Рис. 1 Кинетические характеристики растворения  $Fe_2O_3$  в смеси  $NaCl-H_2SO_4$ :

I – без компенсации расхода  $H_2SO_4$ ; II – с компенсацией расхода  $H_2SO_4$

Проверена возможность экстракции  $Fe^{3+}$  из сульфатно-хлоридных сред метилизобутилкетонном (МИБК). Зависимость коэффициентов распределения железа от кислотности растворов приведена на рисунке 2.

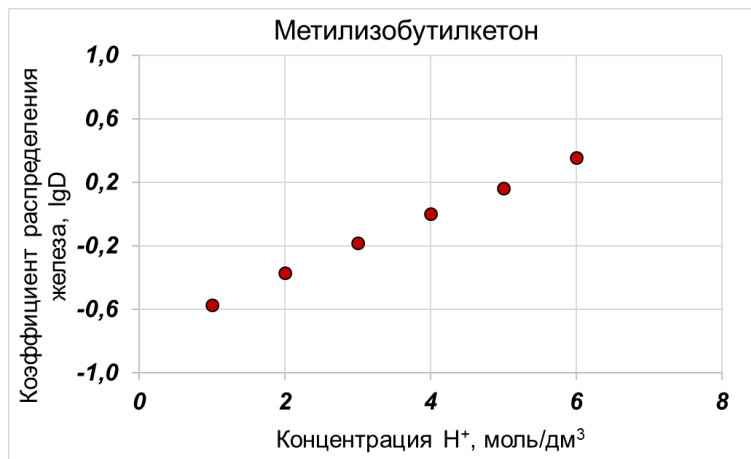


Рис. 2 Значение коэффициента распределения  $Fe^{3+}$  при увеличении концентрации  $H^+$  в системе  $Fe_2(SO_4)_3-H_2SO_4-MgCl_2-H_2O$ -МИБК Температура  $20^\circ C$ ,  $C(Fe^{3+}) \approx 0,75$  моль/дм<sup>3</sup>,  $O:B = 1:1$

Рост значения коэффициента с увеличением концентрации кислоты свидетельствует о том, что в состав экстрагируемых комплексов железа входит кислота, что согласуется с классическим гидратно-сольватным механизмом извлечения ионов переходных металлов нейтральными соединениями, предложенным [2].

Применение МИБК из-за низкой температуры вспышки  $14^\circ C$  требует электрооборудования во взрывобезопасном исполнении. Высокая растворимость ( $\approx 2\%$ ) приводит к его значительным потерям в процессе и необходимости дополнительной очистки сбросных растворов от ядовитых органических загрязнителей. Поэтому более реальным видится применение высококипящих малорастворимых алифатических спиртов и кетонов, например, 1-ундеканол и 2-ундеканон.

Аналогичная, представленной на рисунке 2, зависимость была построена для системы  $HCl-FeCl_3-H_2O$ -1-ундеканол, которая показана на рисунке 3.

Для получения данных об экстракционных равновесиях в системе  $FeCl_3-HCl-H_2O$ -1-ундеканол проведен эксперимент, в котором параллельно изучено поведение системы при экстракции  $HCl$  из растворов чистой хлороводородной кислоты; железа и хлороводородной кислоты в аналогичной системе на фоне  $0,55$  моль/дм<sup>3</sup>  $FeCl_3$ .

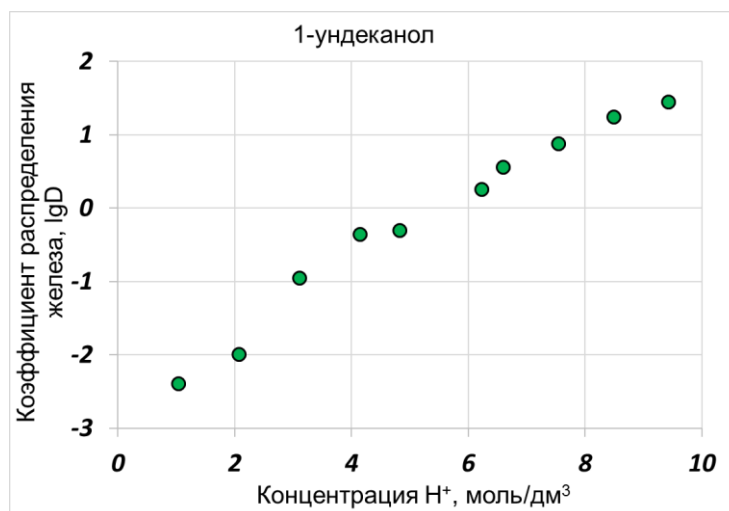
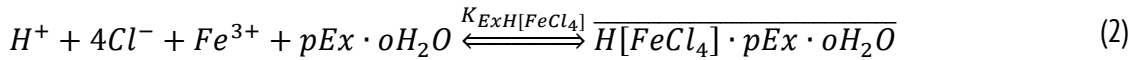
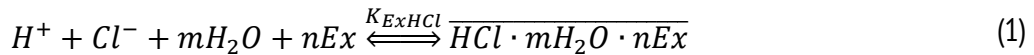


Рис. 3 Значение коэффициента распределения  $Fe^{3+}$  при увеличении концентрации  $H^+$  в системе  $FeCl_3-HCl-H_2O$ -1-ундеканол Температура  $20^\circ C$ ,  $C(Fe^{3+}) \approx 0,57$  моль/дм<sup>3</sup>,  $O:B = 1:1$

Предполагается, что экстракция хлороводородной кислоты и железа алифатическими спиртами описывается уравнениями (1) и (2) соответственно. В водных растворах с высокой ионной силой хлороводородная кислота склонна к существованию в недиссоциированной форме по реакции (3).



где  $m$  и  $o$  – сольватные числа воды;

$l$  и  $p$  – сольватные числа экстрагента.

Концентрационные константы экстракции хлороводородной кислоты ( $K_{ExHCl}$ ) и железа ( $K_{ExFe}$ ) могут быть записаны согласно уравнениям (4) и (5):

$$K_{ExHCl} = \frac{\overline{[HCl \cdot mH_2O \cdot nEx]}}{[H^+] \cdot [Cl^-] \cdot [H_2O]^m \cdot [Ex]^n} \quad (4)$$

$$K_{ExFe} = \frac{\overline{[H[FeCl_4] \cdot pEx \cdot oH_2O]}}{[H^+] \cdot [Cl^-]^4 \cdot [Fe^{3+}] \cdot [H_2O]^o \cdot [Ex]^p} \quad (5)$$

Для нахождения константы экстракции чистой хлороводородной кислоты 1-ундеканолом в первой серии экспериментов создана математическая модель. В составе модели лежат уравнения реакции ассоциации и константы экстракции HCl. Учет константы ассоциации кислоты в водной фазе проводили с использованием наработок [4], где авторами предложена функция зависимости константы диссоциации от ионной силы, при схожем составе водной фазы экстракционной системы. Уравнения реакции (1) и (3) описаны системой из десяти нелинейных алгебраических уравнений, связывающих десять неизвестных: равновесные концентрации каждого компонента, коэффициент распределения ( $D_{HCl}$ ), сольватные числа ( $m$  и  $n$ ), константа экстракции ( $K_{ExHCl}$ ), равновесные объёмы фаз.

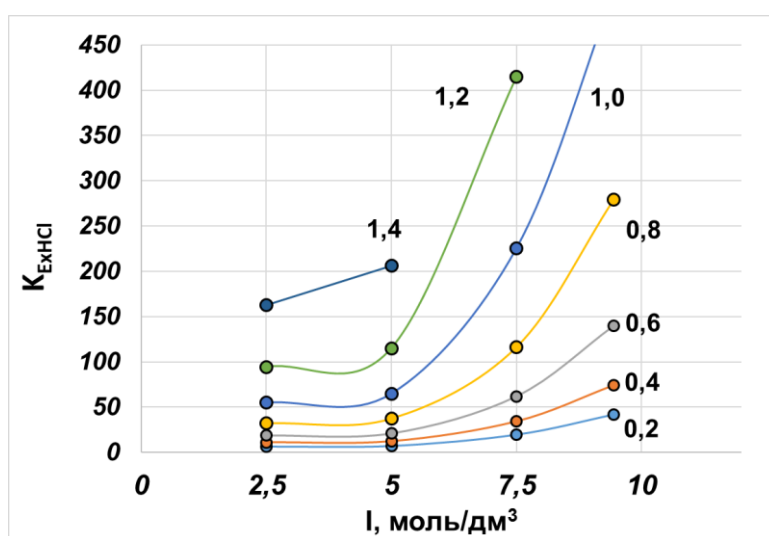
Система решена относительно данных четырех экспериментальных точек, при концентрации HCl 2,5; 5,0; 7,5 и 9,45 моль/дм<sup>3</sup>, соответственно. Для решения использован метод поиска глобального экстремума функции, критерием правильности решения задачи минимизации являлась близость нулю невязки системы уравнений. Для каждой экспериментальной точки получен набор данных, состоящий из пяти тысяч решений системы уравнений, при последовательном переборе значений  $m$  и  $n$ .

Данные сортированы по относительной ошибке определения коэффициента распределения в пределах 5 %. Дополнительным критерием сортировки являлось соответствие равновесных рассчитанных объёмов водной и органической фаз и экспериментально наблюдаемым в пределах 5%. Результаты расчёта по модели представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты расчёта константы экстракции HCl ( $K_{ExHCl}$ ) по математической модели в системе HCl-H<sub>2</sub>O-1-ундеканол

Исходный раствор	Сольватное число воды (m)	Сольватное число экстрагента (n)	Термодинамический коэффициент распределения (D(Fe))	Константа экстракции HCl ( $K_{ExHCl}$ )
$C_{HCl}$ , моль/дм <sup>3</sup>				
2,5	0-2,1	0-2,8	0,08	45-61
5	0-3,6	0-2	0,11	109-143
7,5	1,9-4,4	0-1,6	0,24	189-243
9,45	3,5-5,2	0-1,4	0,29	440-579

На рисунке 4 представлена зависимость среднего значения константы экстракции соляной кислоты в диапазоне выбранных чисел m (см. таблицу 2) при извлечении из чистого раствора разной концентрации от ионной силы при разных числах n.

Рис. 4 Среднее значение константы экстракции HCl ( $K_{ExHCl}$ ) при увеличении ионной силы (I) с разными сольватными числами n (HCl-H<sub>2</sub>O-1ундеканол)

В целом наблюдается увеличение константы экстракции HCl ( $K_{ExHCl}$ ) при увеличении ионной силы, что согласуется с экспериментальными данными, так как с увеличением кислотности коэффициент распределения D возрастает. При увеличении сольватного числа экстрагента (n) также наблюдается увеличение константы экстракции. Модель адекватно описывает экстракцию хлороводородной кислоты 1-ундеканолом при ионной силе от 2,5 до 9,45 моль/дм<sup>3</sup>.

Для нахождения констант экстракции хлороводородной кислоты и железа 1-ундеканолом во второй серии экспериментов создана математическая модель. В основе модели уравнения реакций (1)-(3). Учет константы ассоциации кислоты в водной фазе проводили аналогичным образом, как и в модели с чистой хлороводородной кислотой. Уравнения реакции (1)-(3) описаны системой из двенадцати нелинейных алгебраических уравнений, связывающих четырнадцать неизвестных: равновесные концентрации каждого компонента, сольватные числа (m и n), равновесные объёмы фаз, коэффициенты распределения ( $D_{HCl}$ ,  $D_{Fe}$ ), равновесные концентрации каждого компонента, сольватные числа (m, n, o, p), константы экстракции ( $K_{ExHCl}$ ,  $K_{ExFe}$ ).

Система решена относительно данных четырех экспериментальных точек, при концентрации HCl 2,5; 5,0; 7,5 и 9,45 моль/дм<sup>3</sup> и FeCl<sub>3</sub> 0,55 моль/дм<sup>3</sup>. В ходе решения варьировали набор чисел m и o в диапазоне от 0,5 до 6; n и p от 0,5 до 4, соответственно, с шагом 0,5. Для решения использован метод поиска глобального минимума функций рассогласований между экспериментальными и рассчитанными значениями основных параметров

экстракционной системы: равновесные количества (моль)  $H^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ex$ ,  $H_2O$ ; коэффициентов распределения ( $D_{Fe}$ ,  $D_{HCl}$ ), равновесных объёмов фаз ( $V_{org}$ ,  $V_{aq}$ ).

Функция рассогласования представляет собой сумму отдельных рассогласований каждого параметра, описываемых функцией вида:

$$F(x) = \left(1 - \frac{x_{Calc}}{x_{Exp}}\right)^2 + \left(1 - \frac{x_{Exp}}{x_{Calc}}\right)^2$$

Минимизация целевой функции в каждом отдельном случае велась до значения менее 0,01.

Для каждой экспериментальной точки получен набор данных, состоящий из десяти тысяч решений системы уравнений, при последовательном переборе значений  $m$ ,  $n$ ,  $o$ ,  $p$ .

Данные последовательно сортированы по относительной ошибке определения  $D_{Fe}$  и  $D_{HCl}$  по сравнению с экспериментально определенными в пределах 5%. Дополнительным критерием сортировки являлось соответствие равновесных рассчитанных объёмов водной и органической фаз по уравнениям и экспериментально наблюдаемым в пределах 5%. Результаты расчёта программы представлены в таблицах 3-4.

Таблица 3. Результаты расчёта константы экстракции  $Fe^{3+}$  ( $K_{Ex\ H/FeCl_4}$ ) по математической модели в системе  $FeCl_3-HCl-H_2O-1$ ундеканол

Исходный раствор			Сольватное число воды (o)	Сольватное число экстрагента (p)	Термодинамический коэффициент распределения $D(Fe)$	Константа экстракции железа ( $K_{ExFe} \cdot 10^{-10}$ )
$C_{HCl}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{Fe}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$I$ , моль/дм <sup>3</sup>				
2,5	0,55	5,8	0,5-5	0,5-4,0	0,07	0,002-21
5		8,3		0,5-4,0	1,2	0,011-67
7,5		10,8		0,5-4,0	24	2,1-94
9,45		12,7		0,5-4,0	31	4,6-92

Таблица 4. Результаты расчёта константы экстракции  $HCl$  ( $K_{Ex\ HCl}$ ) по математической модели в системе  $FeCl_3-HCl-H_2O-1$ ундеканол

Исходный раствор			Сольватное число воды (m)	Сольватное число экстрагента (n)	Термодинамический коэффициент распределения ( $D(HCl)$ )	Константа экстракции кислоты ( $K_{ExHCl} \cdot 10^{-10}$ )
$C_{HCl}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{Fe}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$I$ , моль/дм <sup>3</sup>				
2,5	0,55	5,8	0,5-5	0,5-3	0,07	25-9553
5		8,3		0,5-2,5	0,2	111-9779
7,5		10,8		0,5-3,5	0,05	39-9152
9,45		12,7		0,5-2	0,2	243-9737

На рисунке 5 представлена зависимость среднего значения константы экстракции железа в диапазоне выбранных чисел  $o$  (см. таблицу 3) при извлечении из раствора  $HCl+FeCl_3$  от ионной силы при разных числах  $p$ .

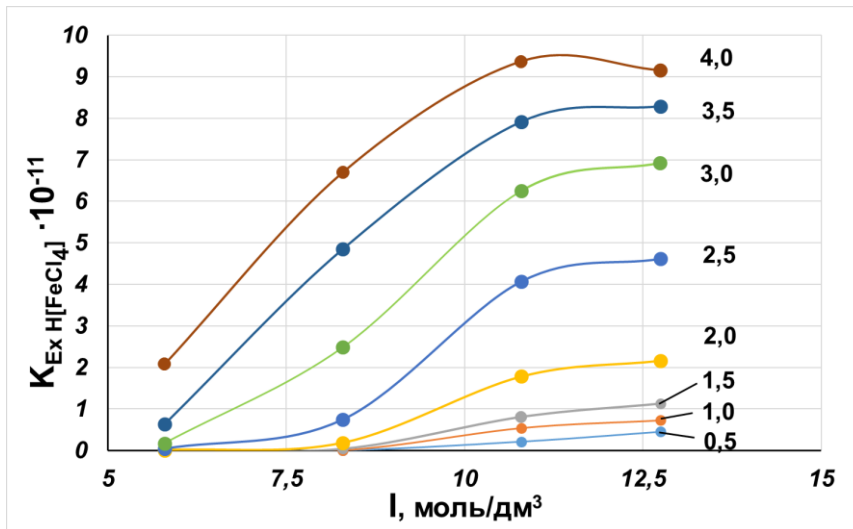


Рис. 5 Среднее значение константы экстракции  $H[FeCl_4]$  при увеличении ионной силы с разными сольватными числами  $p$  ( $FeCl_3$ - $HCl$ - $H_2O$ -1ундеканол)

В целом наблюдается увеличение  $K_{\text{ExH[FeCl}_4]}$  при увеличении ионной силы, что согласуется с экспериментальными данными, так как с увеличением кислотности коэффициент распределения  $D_{\text{Fe}}$  возрастает. При увеличении сольватного числа экстрагента ( $p$ ) также наблюдается увеличение  $K_{\text{ExH[FeCl}_4]}$ . Модель адекватно описывает экстракцию железа 1-ундеканолом при ионной силе от 5,8 до 12,7 моль/дм<sup>3</sup>.

На рисунке 6 представлена зависимость среднего значения константы экстракции хлороводородной кислоты ( $K_{\text{ExHCl}}$ ) в диапазоне выбранных чисел  $m$  (см. таблицу 4) при извлечении из раствора  $HCl+FeCl_3$  от ионной силы при разных числах  $n$ .

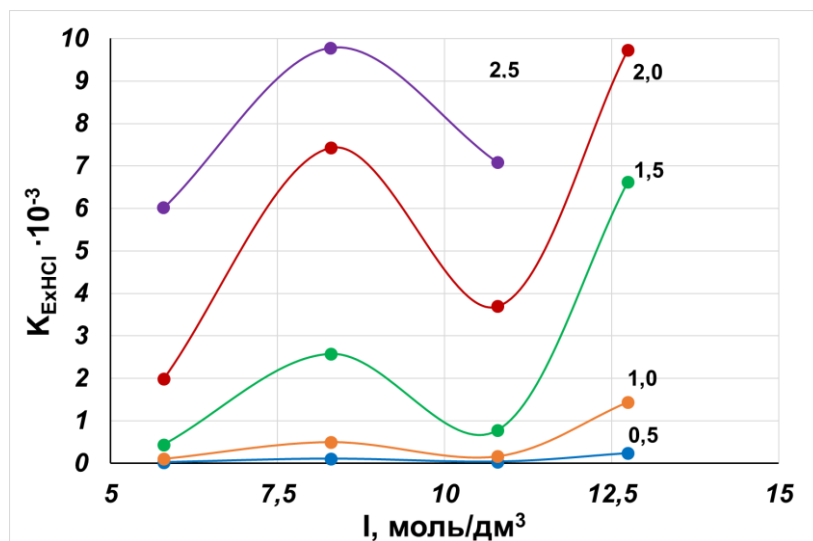


Рис. 6 Среднее значение константы экстракции  $HCl$  при увеличении ионной силы с разными сольватными числами  $p$  ( $FeCl_3$ - $HCl$ - $H_2O$ -1ундеканол)

На графике в явном виде присутствуют два экстремума, то есть экстракция хлороводородной кислоты при ионной силе от 5 до 8 моль/дм<sup>3</sup> возрастает, затем снижается до 11 моль/дм<sup>3</sup> и резко возрастает при увеличении ионной силы до 13 моль/дм<sup>3</sup>.

Наблюдаемая зависимость  $K_{\text{ExHCl}}$  от ионной силы, согласуется с экспериментальными данными, так как в области ионной силы 11 моль/дм<sup>3</sup> наблюдается резкое снижение коэффициента распределения ( $D_{\text{HCl}}$ ). Вероятно, это связано с конкурентной экстракцией железа и хлороводородной кислоты, так как эффективность извлечения

железа резко возрастает при ионной силе выше 8 моль/дм<sup>3</sup>, а также с изменением извлекаемых форм и железа, и хлороводородной кислоты.

Построенные математические модели, основанные на разных вычислительных методах, адекватно описывают экстракцию хлороводородной кислоты в диапазоне 2,5-9,45 моль/дм<sup>3</sup> из чистого раствора и из аналогичного раствора на фоне 0,55 моль/дм<sup>3</sup> FeCl<sub>3</sub>. Константы экстракции хлороводородной кислоты и железа 1-ундеканолом получены впервые.

Оксид железа (III) получен методом осаждения-прокаливания. Проверена возможность использования осадителей: аммиака, магнезита, доломита, которые могут быть использованы в зависимости от допуска по примесям в конечном продукте. Анализ размеров частиц образцов оксида железа (III), полученных при 550 и 750 градусах, выполнен в инженеринговом центре СПбГТИ(ТУ) на лазерном анализаторе размеров частиц Shimadzu SALD-7500 nano. Подтверждена возможность получения частиц с размерами в диапазоне 500-1000 нм.

Принципиальная технологическая схема получения оксида железа (III), основанная на рафинировании нейтральными экстрагентами железа представлена на рисунке 7.

Исследование выполнено при поддержке Минобрнауки РФ (госзадание 0785.00. X6019).

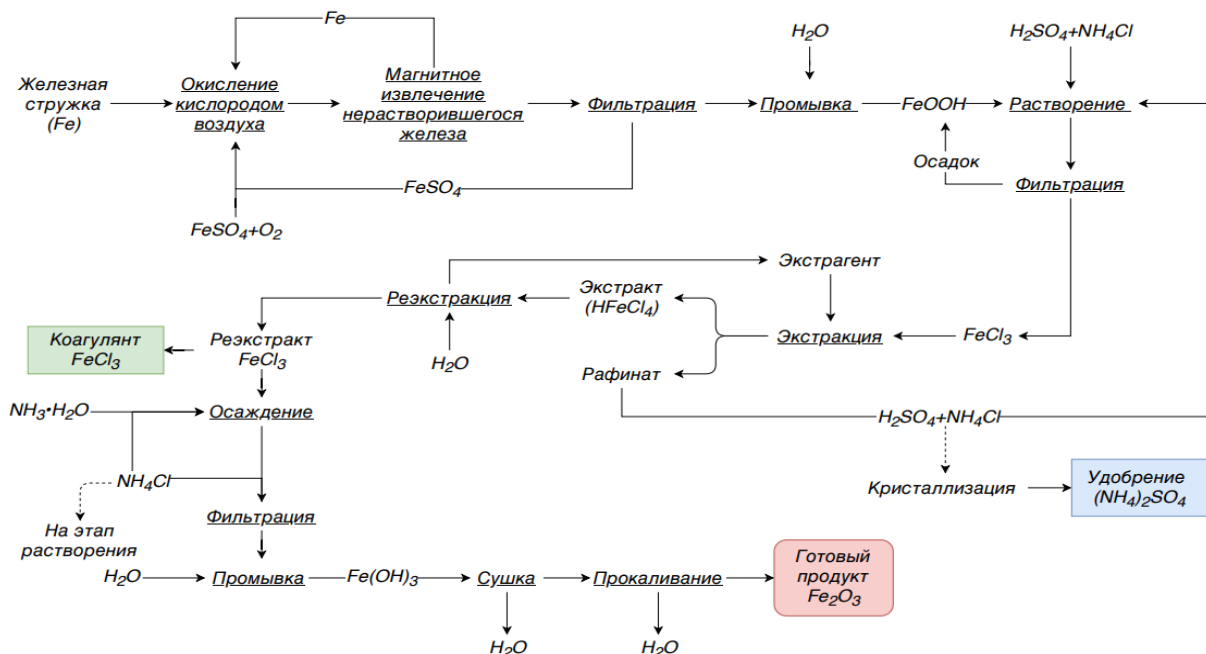


Рис. 7 Принципиальная технологическая схема получения оксида железа (III)

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов // - 4-е изд., пер. и доп. - Л: Химия, 1974. - 375 с.
2. Золотов Ю. А., Иофа Б. З., Чучалин Л. К. Экстракция внутрикомплексных соединений // - М: Наука, 1973. - 378 с.
3. Смороков А. В., Крайденко Р. И., Исследование вскрытия пиритных огарков соляной кислотой // Химия и химическая технология в XXI веке: матер. XVIII межд. науч. конф. имени Л. П. Кулёва (Томск, 29 мая - 1 июня 2017 г.). - Томск, 2017. - С. 387-388
4. Афонин М. А., Нечаев А. В., Сибилов А. С., Смирнов А. В. База данных и математическая модель совместной экстракции редкоземельных элементов и иттрия в системе HCl-NaCl-H<sub>2</sub>O-моно-2-этилгексилэфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты // Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ-2017. - Москва : ОАО "ИНСТИТУТ "ГИНЦВЕТМЕТ". - 2017. - С. 132-137.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАРЯДА КОНДЕНСАТОРОВ АППАРАТА ТОЧЕЧНОЙ СВАРКИ**  
**STUDY OF CHARGE OF CAPACITORS OF SPOT WELDING MACHINE**

Швецов А.С., Варламов Д.О., Канарейкин А.А., Тимошенко А.А., Кукса В.В.

Shvetsov A.S., Varlamov D.O., Kanareykin A.A., Timoshenko A.A., Kuksa V.V.

*Московский политехнический университет 432700, Москва, ул. Большая Семёновская, 38, Россия*

*\*aleksander55\_94@mail.ru*

Регулируемый аппарат точечной сварки [1], который разработан командой авторов, можно отнести к типу полуавтоматов. Он реализован конденсаторным способом без использования трансформатора, что позволило уменьшить габариты и повысить безопасность устройства. Разряд для осуществления процесса сварки дает блок из десяти электролитических конденсаторов напряжением 35 В и емкостью 10 000 мФ.

Рассмотрим работу устройства более подробно. После открытия транзисторов конденсаторная батарея (КБ) разряжается на никелевую пластину к которой прижимаются электроды [2]. Длительность рабочего режима (разряда) в данном случае задается потенциометром R12 и составляет 0.1; 0.2; 0.5; 1.0; 2; 5 и 10.0 миллисекунд (мс).

Для определения оптимального режима работы сварочного аппарата [3] был произведен расчет энергии, которая запасается в конденсаторах. Именно от данного показателя зависят основные характеристики, такие как, сварочный ток, максимальная мощность сварки [4].

Энергия, запасаемая в конденсаторах, рассчитывается по формуле:

$$E = \frac{C \cdot U^2}{2} = \frac{0,1 \cdot 30^2}{2} = 45 \text{ [Вт} \cdot \text{с]} \quad (1),$$

где  $C$  – емкость конденсаторной батареи, Ф;  $U$  – начальное значение напряжения переходного процесса, В.

Алгоритм расчета можно представить в следующем виде:

- 1) Переходной процесс [5] разряда конденсатора будет характеризоваться переходом энергии электрического поля конденсатора в тепловую энергию сопротивления резистора. В общем виде формула будет выглядеть, как:

$$E = \int_0^{\infty} I^2 \cdot R dt = \frac{U^2}{R} \cdot \int_0^{\infty} e^{-\frac{2t}{RC}} dt = \frac{C \cdot U_c^2}{2} \quad (2),$$

где  $I$  – ток разряда конденсаторной батареи, А;  $R$  – сопротивление цепи разряда, Ом;  $t$  – время разряда, с;  $U_c$  – текущее значение напряжения на конденсаторе, уменьшающееся по экспоненте со временем, В.

- 2) При сопротивлении в цепи разряда равном  $R=0,015$  Ом, определим энергию разряда в общем виде:

$$E = \frac{U^2}{R} \cdot \int_0^{t_n} e^{-\frac{2t}{RC}} dt = \frac{30^2}{0,015} \cdot \int_0^{t_n} e^{-\frac{2t}{0,015 \cdot 0,1}} dt = 60000 \cdot \int_0^{t_n} e^{-200t} dt \quad (3),$$

где  $t_n$  – интервал времени разряда, мс.

- 3) Составим общую таблицу 1 «Оптимальных величин для задания интервалов времени разряда», посчитанные в соответствии с формулой (3):



Таблица 1. Оптимальные величины для задания интервалов времени разряда.

$t_n$ , мс	Энергия разряда (E), кВт*мс
0,1	5,6
0,2	10,5
0,5	21,9
1	33,14
2	41,87
5	44,94
10	44,999

4) Общая формула для расчета оставшегося процента от энергии полного разряда будет выглядеть так:

$$\varepsilon = \frac{E - E(t_n)}{E} \cdot 100\% \quad (4),$$

где  $E(t_n)$  – энергия разряда за время  $t_n$ , мс.

Исходя из расчета по формуле (4), получим значения оставшегося процента от энергии полного разряда (таблица 2):

Таблица 2. Оставшийся процент от энергии полного разряда.

$t_n$ , мс	Оставшийся процент от энергии полного разряда, %
0,1	87,5
0,2	76,7
0,5	51,3
1	26,3
2	6,95
5	0,13
10	0,0022

Результаты расчета представлены на рисунке 1:

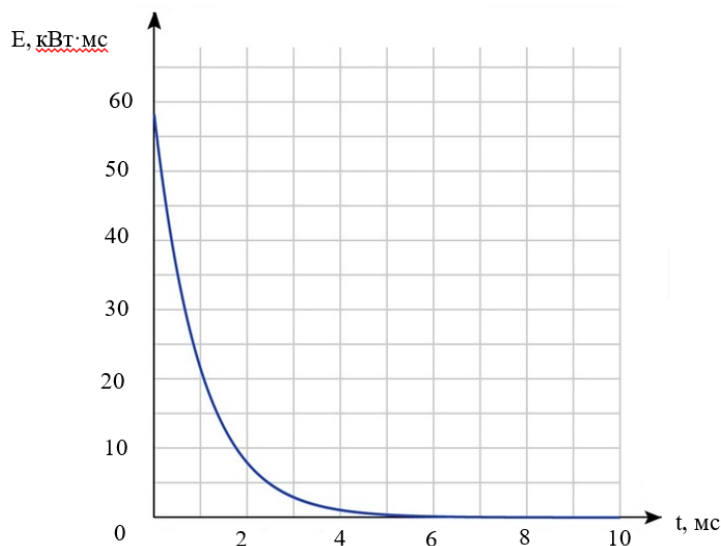


Рис. 1. Энергия разряда конденсаторов аппарата точечной сварки.

Полученные результаты расчета, как численные, так и графические могут дать важную информацию о динамике заряда конденсаторов, которая может быть использована другими научными группами при проведении исследований в смежных областях [6-24].

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. С.М. Зуев, Д.О. Варламов, В.В. Дебелов, А.А. Тимошенко, А.И. Канарейкин, М.А. Пешкун, В.Н. Кагдин. Регулируемый аппарат точечной сварки. Сварка и диагностика. 2019. № 3. С. 58-62.
2. Ю.М. Шматов, С.М. Зуев, А.А. Лавриков. Исследование работы системы электростартерного пуска транспортных средств. Методические указания. М.: Московский Политех, 2017. – 20 с.
3. В.П. Хортов, А.А. Скворцов, С.М. Зуев, В.В. Ворожейкин. Суперконденсаторные системы пуска ДВС. Автомобильная промышленность, №12, 2016, с. 12-16.
4. А.А. Скворцов, В.В. Рыбин, С.М. Зуев. Особенности электростимулированного разрушения алюминиевой металлизации при наличии диэлектрических ступенек на поверхности кремния. Письма в ЖТФ, 2010, том 36, вып. 6, с. 73-79.
5. А.В. Акимов, Д.О. Варламов, С.М. Зуев. Конструкция, описание работы и проведение диагностики системы электростартерного пуска современных транспортных средств. Учебное пособие. Москва: Московский Политех, 2017. – 52 с.
6. A.A. Skvortsov, V.V. Rybin, S.M. Zuev. Features of electrostimulated degradation of aluminum metallization on silicon surface in the presence of dielectric steps. Technical physics letters, 2010 г., Т. 36, в.3, p. 282-284. DOI: 10.1134/S1063785010030247.
7. A.A. Skvortsov, A.M. Orlov, S.M. Zuev. Diagnostics of degradation processes in the metal-semiconductor system. Russian Microelectronics, 2011 г., Т.41, №1, p. 31-40
8. A.A. Skvortsov, S.M. Zuev, M.V. Koryachko. Electrothermal degradation of systems of metallization at non-stationary current influences. Conference Proceedings – 2014 International Conference on Actual Problems of Electron Devices Engineering, APEDE 2014, 2014, Т. 2, №1, p. 340-343. DOI: 10.1109/APEDE.2014.6958273.
9. A.A. Skvortsov, S.M. Zuev, M.V. Koryachko. Metallization systems at pulse current influence. Phase transitions in the conditions of thermal shock. Conference Proceedings - 2014 International Conference on Actual Problems of Electron Devices Engineering, APEDE 2014, 2014, Т. 2, №1, p. 333-340. DOI: 10.1109/APEDE.2014.6958272.
10. A.A. Skvortsov, S.M. Zuev, M.V. Koryachko, V. Glinskiy. Thermal shock and degradation of metallization systems on silicon. Microelectronics International, 33/2, p. 102-106, 2016. DOI: 10.1108/MI-05-2015-0049.
11. A.A. Skvortsov, S.M. Zuev, M.V. Koryachko. Non-stationary phase transitions in systems metallization of silicon structures. Russian Microelectronics, 2016, Vol. 45, No. 3, pp. 215–222. DOI: 10.1134/S1063739716030082.
12. A.A. Skvortsov, V.P. Khortov, S.M. Zuev. High-voltage starting systems of combustion engines. International Journal of Pure and Applied Mathematics, Volume 111, №3, 2016, p. 455-465. DOI: 10.12732/ijpam.v111i3.9.
13. A.A. Skvortsov, S.M. Zuev, P.A. Skvortsov. Destruction of metallization systems on silicon from overheating to melt migration. International Journal of Pure and Applied Mathematics, Volume 114, No. 2, 2017, 353-369. DOI: 10.12732/ijpam.v114i2.16.
14. A.A. Skvortsov, S.M. Zuev, M.V. Koryachko. Contact melting of aluminum-silicon structures under conditions of thermal shock. Key Engineering Materials, 2018, 771, p. 118-123. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.771.118.
15. R.A. Maleev, S.M. Zuev, A.M. Fironov, N.A. Volchkov, A.A. Skvortsov. The starting processes of a car engine using capacitive energy storages. Periodico Tche Quimica, 2019, vol.16, №33, p. 877-888.
16. A.A. Skvortsov, S.M. Zuev, M.V. Koryachko, E.B. Voloshinov. Deflected state of semiconductor near-contact region at electrodegradation of metallization track on its surface. Periodico Tche Quimica, 2019, vol.16, №33, p. 707-715.

17. A.A. Skvortsov, M.V. Koryachko, S.M. Zuev, A.A. Demchenkova. Melt drops movement over semiconductor. *Periodico Tche Quimica*, 2019, vol.16, №33, p. 681-687.
18. A.A. Skvortsov, M.V. Koryachko, S.M. Zuev, A.A. Skvortsova. The effect of thin dielectric layers at silicon on interconnection heating dynamics at thermal shocks. *Periodico Tche Quimica*, 2019, vol.16, №33, p. 448-456.
19. A.A. Skvortsov, S.M. Zuev, D.O. Varlamov, P.A. Skvortsov, M.R. Rybakova. Behavior of contacts based on a thin-film Al-Ti system on silicon under conditions of annealing in thermal shock mode. *Asia Life Sciences*, №21(1), 2019, p. 655-622.
20. S.M. Zuev, A.M. Fironov, D.O. Varlamov, V.V. Kuksa. The search of new diagnosing and predicting methods to the thermomechanical and strength characteristics of the component base of control systems for unmanned vehicles of the "smart city" based on 5G technologies. *Journal of Physics: Conference Series*, 1347 (2019), 012122, XV International Russian-Chinese Symposium Advanced Materials and Processes, October 16-19, 2019, Sochi, Russia. P. 783-787. DOI: 10.1088/1742-6596/1347/1/012122.
21. Д.О. Варламов, С.М. Зуев, Ю.М. Шматков, А.А. Лавриков, А.А. Тимошенко. Основы работы с последовательным периферийным интерфейсом (SPI). Москва: Московский Политех, 2020. – 74 с.
22. Р.А. Малеев, С.М. Зуев, А.А. Скворцов, А.А. Лавриков. Системы электростартерного пуска с высоковольтными источниками тока. *Проблемы машиностроения и автоматизации*. 2020. № 1. С. 66-71.
23. С.С. Гаврюшин, П.А. Скворцов, С.М. Зуев, М.Р. Рыбакова. Многокритериальная оптимизация полупроводникового датчика давления на структуре КНС (МОПДД). Программа ЭВМ. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2019663665 от 22.10.2019.
24. А.А. Скворцов, С.М. Зуев. Светопередающий модуль системы беспроводной связи по технологии VLC. Патент РФ №197045 от 26.03.2020 г.

**СЕКЦИЯ VIII**  
**МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ЗЕЛеноЙ ХИМИИ**

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДО ГАММА-ВАЛЕРОЛАКТОНА С ПРИМЕНЕНИЕМ RU/HZSM-5

### CATALYTIC HYDROGENATION OF LEVULIN ACID TO GAMMA-VALEROLACTONE USING RU/HZSM-5

Абусук Д.А., Никошвили Л.Ж.

Abusuek D.A., Nikoshvili L.Zh.

*Россия, Тверской государственный технический университет, 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22,*

*Abusuek@rambler.ru*

Развитие топливной и электроэнергетической отраслей промышленности, вместе с ростом мирового населения привело к чрезмерному потреблению ископаемых запасов нефти. Существует множество альтернатив традиционным топливным ресурсам, из которых биомасса, как возобновляемый источник энергии и органического углерода, представляет наибольший интерес. Лигноцеллюлозное сырье возможно извлекать из биомассы второго поколения, что позволяет минимизировать любое влияние на пищевую и фармацевтическую промышленности. В результате переработки лигноцеллюлозы получают множество ценных химических соединений: левулиновую кислоту (ЛК) и другие карбоновые кислоты и их сложные эфиры, фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол [1].

ЛК применяется в производстве текстиля, фармацевтических препаратов, пластификаторов, каучуков, химикатов. Среди множества реакций, в которые может вступать ЛК, особый интерес представляет каталитическое гидрирование ЛК до  $\gamma$ -валеролактона (ГВЛ). ГВЛ используется в качестве исходного сырья для синтеза таких ценных химических веществ, как валериановая кислота и ее сложные эфиры, 5-нонанон, 2-метилтетрагидрофуран или  $\alpha$ -метил- $\gamma$ -валеролактон, а также в качестве растворителя и топливной добавки [2]. Разработка новых гетерогенных катализаторов для реакции гидрирования ЛК в ГВЛ предполагает использование таких носителей, как оксиды, гидроксиды и соли металлов, углерод, цеолиты и т.д. [3].

В рамках данного исследования методом пропитки по влагоемкости были синтезированы катализаторы на основе цеолитов марки HZSM-5 (с кремнеземным модулем 40, 80, 400) с содержанием Ru 3 мас.%. Необходимо отметить, что цеолитные катализаторы использовались в реакции гидрирования ЛК в исходной форме (то есть содержали в качестве активной фазы RuO<sub>2</sub>), не подвергаясь восстановлению в токе водорода или прокаливанию.

Реакция гидрирования ЛК проводилась в реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System автоклавного типа в следующих условиях: соотношение ЛК/катализатор 50 г/г для цеолитных катализаторов и 83 г/г для 5%Ru/C с учетом расчетной концентрации рутения, температура 100°C, парциальное давление водорода 1 МПа, продолжительность процесса 120 мин. Пробы катализата периодически отбирались и анализировались на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М».

Синтезированные катализаторы на основе HZSM-5 тестировались в сравнении с коммерческим 5%Ru/C (Acros Organics B.V.B.A., Бельгия). В результате тестирования каталитических систем было обнаружено, что за 60 мин реакции выход ГВЛ для коммерческого катализатора 5%Ru/C составил 48%, что в 1.5-2 раза ниже значений, полученных при проведении реакции в присутствии цеолитных катализаторов (рис. 1): в случае 3%Ru/HZSM-5 со значением силикатного модуля цеолита 400 выход ГВЛ составил 76%; для 3%Ru/HZSM-5 (80) – 92%; а для 3%Ru/HZSM-5 (40) – 98% (при этом во всех случаях селективность по ГВЛ составила 100%). Таким образом, цеолиты марки HZSM-5 могут рассматриваться как перспективные носители для создания Ru-содержащих каталитических систем селективного гидрирования ЛК до ГВЛ.

Методом инфракрасной спектроскопии проводилось изучение адсорбции дейтерированного ацетонитрила на поверхности синтезированных цеолитных каталитических систем (DRIFTS-CD<sub>3</sub>CN) при комнатной температуре с применением спектрометра Nicolet 460 Protege. Анализ показал (рис. 2), что наиболее сильные льюисовские кислотные центры, находятся на поверхности рутениевых катализаторов, нанесенных на

цеолиты с кремнеземным модулем 40 и 80 по сравнению с цеолитом с кремнеземным модулем 400. Результат позволяет считать, что увеличение мольного отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  напрямую влияет на повышение активности каталитических систем (активность ( $W$ ) определялась как тангенс угла наклона начального участка кривой на графике зависимости концентрации ЛК от времени).

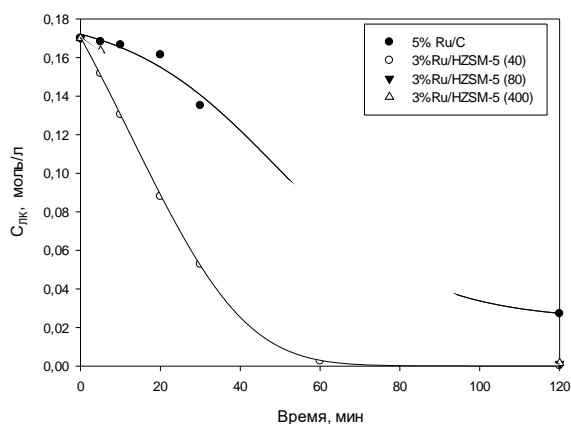


Рис.1 Сравнение катализаторов на основе HZSM-5 с коммерческим 5%Ru/C.

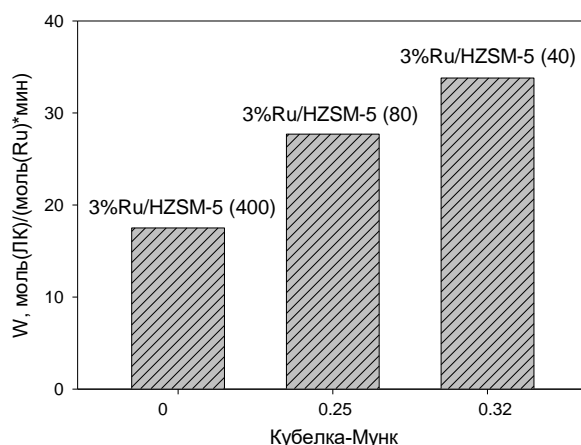


Рис. 2 Зависимость активности цеолитных катализаторов от интенсивности полос поглощения льюисовских кислотных центров.

Авторы выражают благодарность за помощь в характеристике цеолитных катализаторов методом DRIFT- $\text{CD}_3\text{CN}$  Ткаченко О.П. (ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН), а также Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 18-58-80008) за оказание финансовой поддержки.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Pileidis F.D., Titirici M.M., Levulinic acid biorefineries: new challenges for efficient utilization of biomass // Chem.Sus.Chem., 2016, V.9. P.562–582.
2. Garcia-Sancho C., Funez-Nunez I., Moreno-Tost R., Santamaria-Gonzalez J., Perez-Inestrosa E., Fierro J.L.G., Maireles-Torres P., Beneficial effects of calcium chloride on glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in the presence of alumina as catalyst // Appl. Catal. B, 2017, V. 206. P. 617–625.
3. Munoz-Olasagasti M., Sanudo-Mena A., Cecilia J. A., Lopez Granados M., Maireles-Torres P., Mariscal R., Direct conversion of levulinic acid into valeric biofuels using Pd supported over zeolites as catalysts // Top. Catal., 2019, V.62. P. 579-588.

**ПОЛИЛАКТИДНЫЙ ТКАНЕВЫЙ МАТЕРИАЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ БИОПРЕПАРАТАМИ НА ОСНОВЕ HIS<sub>6</sub>-ОРГАНОФОСФАТГИДРОЛАЗЫ**

**POLYLACTIDE MATERIAL MODIFIED BY HIS<sub>6</sub>-ORGANOPHOSPHORUS HYDROLASE**

Асланлы А.Г.<sup>1</sup>, Маслова О.В.<sup>1</sup>, Сенько О.В.<sup>1,2</sup>, Ефременко Е.Н.<sup>1,2</sup>

Aslanli A.G.<sup>1</sup>, Maslova O.V., Senko O.V., Efremenko E.N.

<sup>1</sup> Россия, Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, *olga.maslova.rabota@gmail.com*

<sup>2</sup> Россия, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, РАН, *senkoov@gmail.com*

Из всех предлагаемых в настоящее время для получения биоразлагаемых полимерных материалов соединений наибольшее распространение получили полилактиды, производство которых из кукурузного сырья через молочную кислоту успешно реализовано на промышленном уровне в развитых странах. Лидирующие позиции на рынке биоразлагаемых полимеров данные соединения занимают благодаря широчайшим возможностям их практического использования и доступности организации экологически безопасного, отвечающего основным принципам зеленой химии, производственного цикла [1-5]. Замена традиционных упаковочных небiorазлагаемых материалов и товаров одноразового использования (салфетки, подголовники в транспорте, пакетики для чайной заварки т.п.) сопоставимыми по стоимости материалами на основе полилактидов позволяет решать актуальные проблемы, связанные с накоплением и переработкой отходов [6]. Однако, наибольший рыночный потенциал этим соединениям, благодаря биосовместимости, эффекту памяти формы и ряду других качественных характеристик, обеспечивают возможности их использования в аддитивных технологиях, медицине и фармацевтической отрасли [7-11]. Несмотря на то, что в настоящее время на территории России молочная кислота производится только на нескольких предприятиях и в ограниченном количестве лишь для нужд пищевой промышленности, а полилактиды не производятся, последние, несомненно, являются интересными и востребованными для разработки функциональных материалов, в том числе с антимикробными свойствами [12-13].

Важно отметить, что проблема развития антибиотикорезистентности приобретает все большую актуальность. Разработке эффективных, экологичных подходов к контролю росту бактериальных популяций уделяется все большее внимание в научном сообществе [14-15]. Установлено, что сочетание антимикробных препаратов и стабилизированного полиаспарагиновой или полиглутаминовой кислотой фермента гексагистиндинсодержащей органофосфатгидролазы (His<sub>6</sub>-OPH), обладающего лактоназной активностью и обеспечивающего гидролиз сигнальных молекул кворумного ответа грамотрицательных бактериальных клеток, позволяет снижать эффективные дозы используемых антибиотиков и тем самым препятствует развитию антибиотикорезистентности [10, 16-20]. Установлена также возможность создания функционального материала с антимикробными свойствами на основе His<sub>6</sub>-OPH, антимикробных агентов и бактериальной целлюлозы [21-22]. В связи с тем, что в настоящее время конкурентоспособное производство бактериальной целлюлозы находится на стадии разработки или реализовано в масштабах пилотных установок, интересным представляется исследование возможности создания функциональных материалов на основе коммерческих полилактидных тканевых материалов, стабилизированных форм His<sub>6</sub>-OPH и антимикробных агентов. Для этой цели при проведении исследования был отобран получаемый из кукурузного сырья полилактидный тканевый материал производства компании Ahlstrom (Финляндия) с удельным весом 18 г/м<sup>2</sup>, удлинением в сухом состоянии 12-15%, материал сертифицирован согласно Европейскому стандарту ресурсосбережения в качестве биоразлагаемого биополимера Europeanstandard EN13432, данный стандарт аналогичен ГОСТ Р 54530-2011 [23].

Согласно ранее описанной процедуре, предназначенной для получения функциональных материалов на основе бактериальной целлюлозы, были приготовлены образцы полилактидных тканевых материалов, модифицированных комплексами меропенема и фермента His<sub>6</sub>-OPH, взятого в нативной форме или в форме нековалентного фермент-полиэлектrolитного комплекса (ФПК) с полиаспарагиновой кислотой (His<sub>6</sub>-OPH/ПАК).

Выделение чистого фермента His<sub>6</sub>-ОРН и приготовление ФПК проводилось согласно известной процедуре [21]. Растворы, содержащие 2 г/л меропенема, смешивались с раствором фермента His<sub>6</sub>-ОРН или His<sub>6</sub>-ОРН/ПАК с активностью по параоксону 300 Ед/мл и экспонировались в течение 30 мин при комнатной температуре. После этого в полученные растворы погружался полилактидный (ПЛ) тканевый материал (7см x 9см) и выдерживался в растворе при температуре 8°C в течение 24 часов. Полученные образцы извлекались из раствора и хранились в 0,1 М карбонатном буфере (рН 10,5) при температуре 8°C или высушивались с использованием лиофильной сушки. Для проведения сравнительного анализа полилактидный тканевый материал погружался в аналогичных условиях в раствор, содержащий только меропенем без фермента и без ФПК, после чего также извлекался и хранился при температуре 8°C или высушивался с использованием лиофильной сушки.

Антимикробная активность полученных модифицированных полилактидных материалов исследовалась через 48 ч хранения на примере модельных образцов грамотрицательных бактерий *Pseudomonas sp.*, выращенных в среде LB при 28°C, 180 об/мин в течение 8 ч и отделенных от среды роста центрифугированием. Полученная суспензия клеток *Pseudomonas sp.* в концентрации 10<sup>6</sup> клеток/мл далее инкубировалась с тестируемыми образцами модифицированного полилактидного материала при 37°C, 180 об/мин в течение 4 ч (Таблица 1).

Таблица 1. Результаты исследования антимикробных свойств различных образцов модифицированного полилактидного тканевого материала по отношению к клеткам *Pseudomonas sp.*

№	Модификация ПЛ		Метод хранения ПЛ после модификации	Остаточная концентрация жизнеспособных клеток через 4ч, %*
	Фермент или ФПК	Антимикробный агент		
0	-	-	в растворе	100
1	-	меропенем	в растворе	82±1
2	-	меропенем	высушенный	74±1
3	His <sub>6</sub> -ОРН	-	в растворе	99±1
4	His <sub>6</sub> -ОРН	-	высушенный	99±1
5	His <sub>6</sub> -ОРН	меропенем	в растворе	80±1
6	His <sub>6</sub> -ОРН	меропенем	высушенный	72±1
7	His <sub>6</sub> -ОРН/ПАК	-	в растворе	99±1
8	His <sub>6</sub> -ОРН/ПАК	-	высушенный	99±1
9	His <sub>6</sub> -ОРН/ПАК	меропенем	в растворе	74±1
10	His <sub>6</sub> -ОРН/ПАК	меропенем	высушенный	68±1

\* - Остаточная концентрация жизнеспособных клеток *Pseudomonas sp.* в растворе без внесения полилактидного материала или его модифицированных форм через 4 ч составляла 100 %

Для оценки остаточной концентрации жизнеспособных клеток в анализируемой системе использовался метод определения концентрации внутриклеточного АТФ [17]. При представлении результатов за 100% принята концентрация клеток через 4 ч в растворе, исходно содержащем только полилактидный материал и клеточную суспензию (без добавок меропенема, His<sub>6</sub>-ОРН или His<sub>6</sub>-ОРН/ПАК), аналогичное значение было получено в контрольном растворе клеточной суспензии (без внесения полилактида и каких-либо других агентов).

Установлено, что модификация методом адсорбции тканевого полилактидного материала ферментными препаратами (His<sub>6</sub>-ОРН или His<sub>6</sub>-ОРН/ПАК) в сочетании с меропенемом, в целом позволяет частично ингибировать развитие в растворе грамотрицательных бактерий *Pseudomonas sp.*, независимо от метода хранения полученных экспериментальных образцов (в растворе или лиофилизованном виде). При условии хранения образца ПЛ, предварительно модифицированного His<sub>6</sub>-ОРН/ПАК и меропенемом, в жидкой среде в течение 48 ч был установлен наиболее явно выраженный антимикробный эффект (8%), что соответствует ранее полученным данным относительно стабилизации активности His<sub>6</sub>-ОРН именно в составе ФПК на основе ПАК при



сочетании с меропенемом [21]. Однако, так как ПЛ в целом отличается низкой сорбционной емкостью, то для получения более значимых результатов, по всей видимости, требуется более глубокое изучение и оптимизация условий применения предложенного подхода, в частности, подбор исходной активности фермента и концентрации антибиотика в ходе проведения модификации ПЛ, а также активация поверхности ПЛ для увеличения сорбционной емкости по отношению к антибиотику и ФПК или привлечение дополнительных биосовместимых агентов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 18-29-17069.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Opwis K, Benken R., Gutmann J.S., Deleersnyder K., Laperre J. FuPLATex-Funktionalisierung von PLA-Fasern. Technical report 2018.
2. Маслова О.В., Сенько О.В., Ефременко Е.Н. Биотрансформация биомассы в органические кислоты – участники полимерного синтеза // Материалы международного форума Биотехнология: состояние и перспективы развития. ООО “РЭД ГРУПП” Москва, 2018. С. 715–716.
3. Маслова О.В. и др. Получение молочной кислоты с использованием свободных и иммобилизованных в криогель поливинилового спирта клеток бактерий и мицелиальных грибов: сравнительный анализ характеристик биокатализаторов и процессов // Катализ в промышленности. 2016. №. 3. С. 69-75.
4. Маслова О.В., Сенько О.В., Степанов Н.А., Ефременко Е.Н. Перспективы использования иммобилизованных микроорганизмов для переработки различных отходов в органические кислоты // Материалы международной научно-практической конференции Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии - 2018. Юго-Западный государственный университет Курск, 2018. С. 161–163.
5. Маслова О.В., Сенько О.В., Ефременко Е.Н. Биотехнологические процессы получения органических кислот для решения задач экономики устойчивого развития // Экологические чтения – 2018 Международная научно-практическая конференция посвящается 100-летию образования Омского государственного аграрного университета им. П.А.Столыпина ЛИТЕРА Омск, 2018. С. 184–187.
6. Olewnik-Kruszkowska E. et al. Stability of polylactide as potential packaging material in solutions of selected surfactants used in cosmetic formulae // Polymer Testing. 2019. V. 74. P. 225-234.
7. Xu X. et al. Manipulating interphase reactions for mechanically robust, flame-retardant and sustainable polylactide biocomposites // Composites Part B: Engineering. 2020. P. 107930.
8. dos Santos F. P. et al. Poly(lactide-co-glycolide)(PLGA) scaffold induces short-term nerve regeneration and functional recovery following sciatic nerve transection in rats // Neuroscience. 2019. V. 396. P. 94-107.
9. Chakoli A. N. Poly (L-Lactide) Bionanocomposites // Peptide Synthesis. IntechOpen, 2019.
10. Маслова О.В., Сенько О.В., Степанов Н.А. и др. Актуальные тенденции применения полимеров органических кислот для создания фармацевтических препаратов // сборник тезисов Конференции Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии. НИЦ Курчатowski институт – ИРЕА Москва, 2018. С. 26.
11. Moniruzzaman M. et al. Laccase incorporated into PEG-PLA polymer as active and stable biocatalyst for ionic liquids media // Applied Mechanics and Materials. Trans Tech Publications Ltd, 2014. V. 625. P. 333-336.
12. Radusin T. et al. Preparation, characterization and antimicrobial properties of electrospun polylactide films containing *Allium ursinum* L. extract // Food Packaging and Shelf Life. 2019. V. 21. P. 100357.
13. Shen X.J. et al. Improved mechanical and antibacterial properties of silver-graphene oxide hybrid/polylactid acid composites by in-situ polymerization // Industrial Crops and Products. 2019. V. 130. P. 571-579.
14. Pärnänen K.M.M. et al. Antibiotic resistance in European wastewater treatment plants mirrors the pattern of clinical antibiotic resistance prevalence // Science advances. 2019. V. 5. №. 3. P9124.

15. Chatzopoulou M., Reynolds L. Role of antimicrobial restrictions in bacterial resistance control: a systematic literature review //Journal of Hospital Infection. 2020. V. 104. №. 2. P. 125-136.
16. Асланлы А.Г. и др. Создание ферментных нанопрепаратов на основе His<sub>6</sub>-ОРН для повышения эффективности действия антибиотиков //Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием " Новые материалы". 2017. С. 18-20.
17. Маслова О.В., Асланлы А.Г., Сенько О.В., Ефременко Е.Н. Возможности снижения минимальных ингибирующих концентраций пуромидина и цефтиофура при их сочетании с биопрепаратами на основе His<sub>6</sub>-ОРН //Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2018. Т.59, №6. С.439–444.
18. Асланлы А.Г., Сенько О.В., Лягин И.В. и др. Биопрепараты на основе фермента His<sub>6</sub>-ОРН и различных антибиотиков для сельскохозяйственного применения // Новые подходы к разработке технологий производства и переработки сельскохозяйственной продукции: материалы Междунар. науч.-практ. конф., г. Волгоград, 6-7 июня 2018 г. / Под общ. ред. акад. РАН И.Ф. Горлова. Издательство Волгоградского института управления - филиала РАНХиГС Волгоград, 2018. С. 150–155.
19. Асланлы А.Г., Маслова О.В., Сенько О.В. и др. Новый подход в создании антибактериальных препаратов, на основе ферментов способных разрушать молекулы, участвующие в активации кворумного ответа //Труды XVII Ежегодной молодежной конференции с международным участием ИБХФ РАН-ВУЗы и школы Современные проблемы биохимической физики. РУДН Москва, 2018. С. 105–106.
20. Маслова О.В., Сенько О.В., Ефременко Е.Н. Полимеры аспарагиновой и глутаминовой кислот: получение и применение в медицинской химии и фармацевтике //Известия Академии наук. Серия химическая. 2018. № 4. С. 614–623.
21. Aslanli A.G., Stepanov N.A., Senko O.V., Maslova O.V., Lyagin I.V., Efremenko E.N. The hexahistidine containing organophosphorus hydrolase enzyme and bacterial cellulose based functional materials //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2019. V. 525. №. 1. P. 012005.
22. Асланлы А.Г., Степанов Н.А., Сенько О.В. и др. Функциональный материал на основе бактериальной целлюлозы и криогеля поливинилового спирта, обладающий антимикробной активностью //Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием Новые материалы и перспективные технологии - Сборник материалов. Т. 2. Москва: Москва, 2018. С. 22–23.
23. ГОСТ Р 54530-2011 (ЕН 13432:2000) Ресурсосбережение. Упаковка. Требования, критерии и схема утилизации упаковки посредством компостирования и биологического разложения.

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ БИОРАЗЛАГАЕМОГО КОМПОНЕНТА НА ПРОЦЕСС БИОДЕГРАДАЦИИ КОМПОЗИЦИЙ НА  
ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА**  
**INFLUENCE OF SPECIES OF BIODEGRADABLE COMPONENT ON THE BIODEGRADATION OF COMPOSITES BASED ON  
POLYETHYLENE**

Варьян И.А.<sup>1</sup>, Подзорова М.В.<sup>1,2</sup>, Тертышная Ю.В.<sup>2</sup>, Колесникова Н.Н.<sup>2</sup>, Попов А.А.<sup>1,2</sup>

Varyan I.A., Podzorova M.V., Tertyshnaya Yu.V., Kolesnikova N.N., Popov A.A.

<sup>1</sup> Россия, Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, [mariaapdz@mail.ru](mailto:mariaapdz@mail.ru)

<sup>2</sup> Россия, Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН

Проблема утилизации материалов, получаемых из нефтепродуктов, повысила спрос на биоразлагаемые материалы, как средство снижения вредного воздействия на окружающую среду. При работе с биоразлагаемыми материалами очевидный вопрос заключается в том, почему некоторые полимеры подвергаются биодеструкции, а другие нет. Чтобы понять это, нужно знать о механизмах, с помощью которых полимерные материалы

подвергаются биодegradации. Некоторые алифатические полиэфиры, такие как полилактид (ПЛА), полигидроксиалканоаты (ПГА), поликапролактон (ПКЛ), имеющие сходные свойства с обычными пластиками, активно используются для современных материалов [1-3].

Материалы на основе биоразлагаемых полимеров подвергаются воздействию внешних факторов: температуры, влажности, УФ-излучения, а также микроорганизмов [4, 5]. Мониторинг процесса разложения полимерных материалов в выбранных условиях окружающей среды позволяет установить их способность к биодegradации и определить влияние состава на изменения, происходящие в физико-химических свойствах композиционных материалов [6, 7].

Также в биоразлагаемых композициях используется натуральный каучук. Подверженность натурального каучука (НК) микробиологическому воздействию в сыром или в вулканизированном состоянии была изучена и рассмотрена [8]. Почва является богатым источником микроорганизмов: бактерий и грибов, – которые могут разрушать природные каучуки и использовать их в качестве источника углерода и энергии [9]. Натуральный каучук легко разлагается под воздействием плесневых грибов и бактерий различных штаммов, что приводит к его способности инициировать биологическое обрастание и дальнейшее разложение композитов на основе полиэтилена. НК подвергается биоразложению более активно и обсеменяется значительным количеством видов микроорганизмов, чем, например, полилактид. Помимо этого материалы на основе ПЭ с добавлением натурального каучука обладают приемлемыми эксплуатационными свойствами [10].

Биоразлагаемость ПЛА зависит от окружающей среды, в которой он подвергается разрушению. ПЛА первоначально разлагается путем гидролиза и полученные растворимые олигомеры метаболизируются клетками. После утилизации ПЛА в окружающей среде, продолжается гидролиз полилактида до олигомеров с низкой молекулярной массой, и затем он окончательно разрушается до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  микроорганизмами, присутствующими в окружающей среде [11-13]. В работах [14, 15] в процессе исследования инкубации ПЛА в почве при обычных условиях было установлено, что он медленно подвергается деструкции, и начало разложения происходит спустя несколько месяцев. С другой стороны, разложение ПЛА можно ускорить с помощью компостирования, где ПЛА гидролизуется на более мелкие молекулы (олигомеры, димеры и мономеры) через 45-60 дней при температуре 50-60 °C, а затем до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  с помощью микроорганизмов в компосте.

Безусловно, важную роль играет не только разработка новых материалов на основе биоразлагаемых полимеров, но и модификация синтетических многотоннажных полимеров, таких как полиэтилен, полипропилен.

В данной работе рассматриваются композиционные материалы на основе полиэтилена с добавлением различных биоразлагаемых полимеров, проводится анализ влияния вида добавки на процесс биоразложения.

Для получения композиций были использованы ПЭНП марки 15803 – 020 (Россия), ПЛА марки 4032D производства компании Nature works (США), натуральный каучук марки SVR 3L, произведенным во Вьетнаме. Полимерные композиции с полилактидом получали путем предварительного смешения в смесителе Brabender при температуре  $180 \pm 2$  °C, с натуральным каучуком при  $140 \pm 2$  °C. Измельченный материал подвергали прессованию с помощью гидравлического пресса ПРГ-10 с электронным блоком для нагрева плит. Содержание ПЛА в смеси было следующим: 100, 70, 50, 30, 20 мас. %, натурального каучука 20, 30, 50 мас. %.

Исследование проводили методом экспонирования образцов в восстановленном грунте, приготовленном по ГОСТ 9.060. Изучение процессов дегradации материалов в почвенном грунте позволяет прогнозировать их поведение при утилизации методом захоронения. В качестве характеристик деструкции материалов исследовали изменение внешнего вида, массы образцов.

Равномерность распределения натурального каучука в полимерной матрице, структуру исходных образцов и изменения после экспонирования в почвенном грунте исследовали методом оптической микроскопии.

Микрофотографии были получены с помощью оптического микроскопа Axio Imager Z2m, Carl Zeiss (Германия) с программным обеспечением Axio Vision при увеличении 50х, 200х в отраженном свете.

Основным местом обитания микроорганизмов является почва. Наиболее насыщен слой почвы на глубине 5-15 см (аэрируемый слой), 1г которой содержит до 108 единиц микроорганизмов. И, как правило, чем больше содержится в почве органических остатков, тем больше в ней микроорганизмов.

Изучение биодеструкции композитов на основе полиэтилена низкой плотности с добавлением полилактида и натурального каучука проводилось как в лабораторных (12 месяцев), так и натуральных испытаниях. В работе представлены данные по лабораторным испытаниям, как модельным условиям биодеструкции.

Было установлено, что скорость снижения массы материала зависит от различных биологических, химических и механических факторов окружающей среды. При инкубации образцов ПЭ/ПЛА после 12 месяцев в лабораторном грунте наибольшая потеря массы ( $\Delta m$ ) отмечается у композиций, близких к инверсии фаз, особенно у смеси 50/50 – 18%. Для остальных образцов  $\Delta m$  составляет 5-10% (рис. 1а).

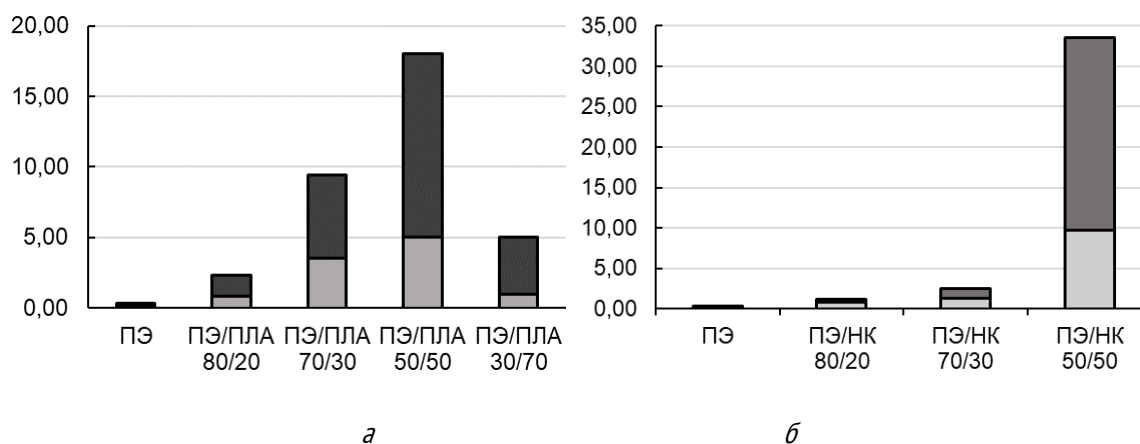


Рис. 1 Потеря массы образцами ПЭ/ПЛА(а) и ПЭ/НК(б) после выдержки в восстановленном лабораторном грунте в течение 6 и 12 месяцев, %.

Наибольшая потеря массы в образцах с натуральным каучуком наблюдается у состава 50/50 (рис. 1б). На диаграмме видно, что образец с содержанием 50 мас.% натурального каучука потерял в массе за 12 месяцев порядка 34 %. Смеси с содержанием НК более 30% представляет систему «сетка в сетке» с развитой поверхностью раздела фаз. При малом содержании НК его фаза диспергирована в матрице ПЭ, крупные частицы НК закапсулированы в полиэтиленовой матрице, при этом доступность каучука мала для микроорганизмов и других факторов.

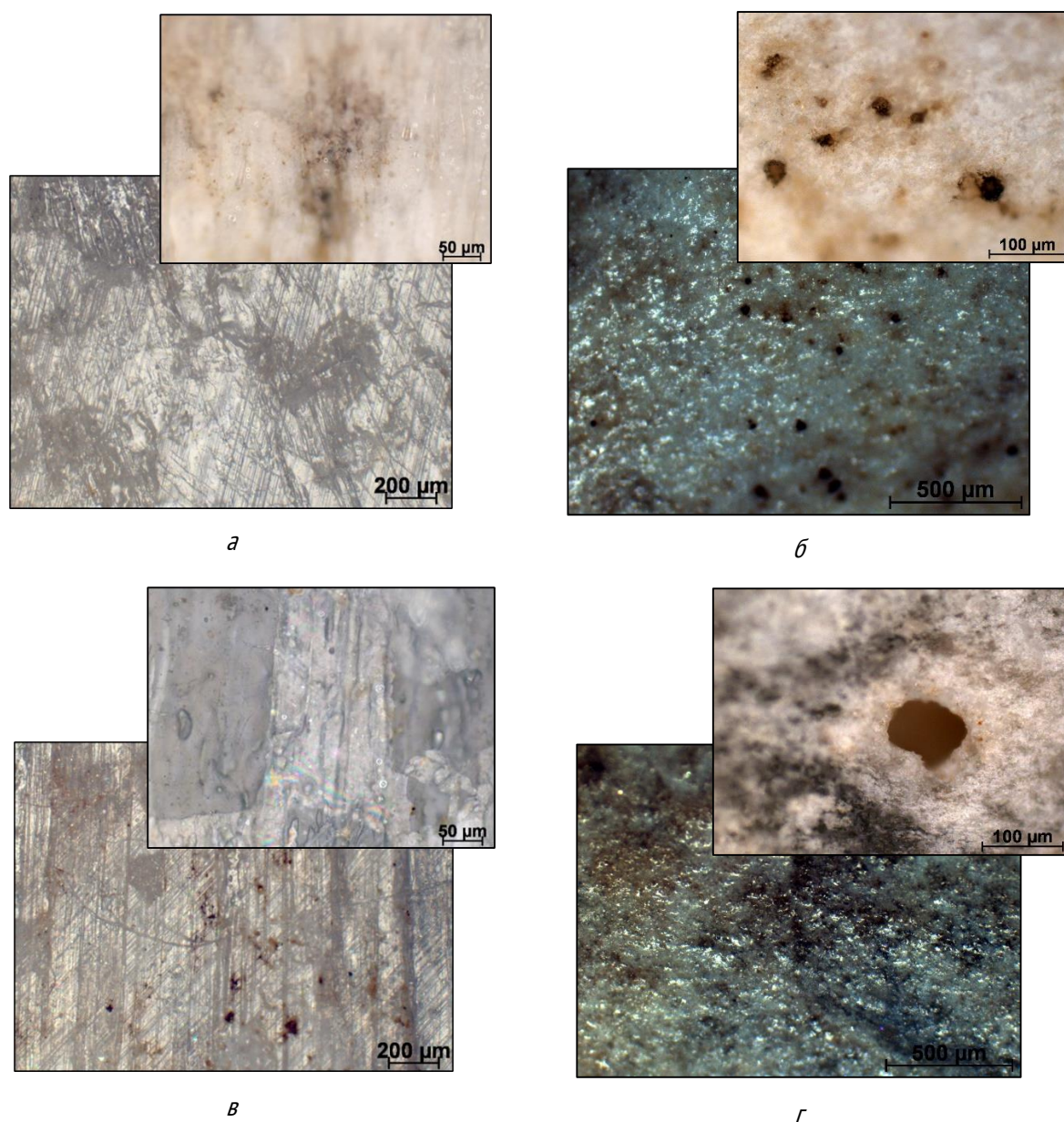


Рис. 2 Микрофотографии образцов 50/50 (отраженный свет, 50х и 200х) после 12 мес. в лабораторном грунте: а – 50/50 ПЭ/ПЛА; б – 50/50ПЭ/НК; в – 70/30 ПЭ/ПЛА; г – 70/30ПЭ/НК.

Необходимо отметить, что как в композиции с содержанием ПЛА, так и с НК при содержании близком к инверсии фаз отмечается увеличение биодеструкции, хотя конечно смеси с НК теряют при этом в 1,5 раза больше массу. Но как уже было отмечено выше, для ПЛА необходимы условия компостирования, чтобы биоразложение шло более интенсивно. Возможно, в смеси с ПЛА немало важную роль играет гидролиз.

Интенсивность биообращения композиционных материалов, а также физические дефекты, определяли в динамике после выдержки в лабораторном почвенном грунте в течение 6, 12 месяцев с помощью оптического микроскопа при увеличении 50х и 200х и отраженном и проходящем свете. Видны изменения, продукты жизнедеятельности, а также эрозия образцов с большим содержанием НК и ПЛА (рис.2).

При анализе под микроскопом образцов с 30-70 мас. % ПЛА в матрице заметны загрязнения почвой и песком, которые при подготовке к анализу невозможно было удалить. Установлено, что композиции с 30 мас.% НК после 12 месяцев подвергаются более активному разрушению, чем смеси с ПЛА.

Таким образом, в зависимости от дальнейшего использования и способа утилизации для материалов, которые предполагают разрушение в почве целесообразнее в качестве добавки использовать натуральный каучук, который при разрушении повлияет на структуру материала в целом.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Lee S.H. Biodegradation of polylactic acid (PLA) fibers using different enzymes / S.H. Lee, I.Y. Kim, W.S. Song // *Macromolecular Research*, 2014, Vol. 22, pp. 657-663.
2. Weiwei J.R., Hugh Gong R., Hogg P.J. Poly (lactic acid) fibre reinforced biodegradable composites // *Composites: Part B: Engineering*, 2014, Vol. 62, pp. 104-112.
3. Tertyshnaya Y.V., Levina N.S., Popov A.A., Moskovskii M.N., Izmailov A.Yu. Hydrolytic Destruction of Agrofiber Made of Natural Polymers // *Fibre Chemistry*, 2019, №10, P. 1-4.
4. Mastalygina E.E., Varyan I.A., Kolesnikova N.N., Monakhova T.V., Karpova S.G., Popov A.A. Effect of chemical composition and dimensional parameters of natural filler on structure formation and physical-chemical properties of polyethylene composites // *AIP Conference Proceedings*, 2016, Vol 1783, № 020150.
5. Tertyshnaya Yu.V. , Podzorova M.V. Effect of UV irradiation on the structural and dynamic characteristics of polylactide and its blends with polyethylene // *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2020, Vol. 14, No. 1, pp. 167–175..
6. Fenni S.E., Wang J., Haddaoui N., Favis B.D., Müller A.J., Cavallo D. Crystallization and self-nucleation of PLA, PBS and PCL in their immiscible binary and ternary blends // *Thermochimica Acta*, 2019, Vol. 677, pp. 117-130.
7. Fukushima K., Tabuani D., Abbate C., Arena M., Ferreri L. Effect of sepiolite on the biodegradation of poly (lactic acid) and polycaprolactone // *Polymer Degradation and Stability*, 2010, № 95, pp. 2049-2056.
8. Zyska, B.J., 1981. Microbial deterioration of rubber. In: Houghton, D.R., Smith, R.N., Eggins, O.W. (Eds.), *Biodeterioration*. Elsevier Applied Sciences, pp. 535-552
9. Imai, S., Ichikawa, K., Muramatsu, Y., Kasai, D., Masai, E., Fukuda, M. Isolation and characterization of streptomyces, actinoplanes, and methylbium strains that are involved in degradation of natural rubber and synthetic poly(cis-1,4- isoprene) // *Enzyme and Microbiol Technology*, 2011, Vol.49, pp. 526-531.
10. Varyan I.A., Mastalygina E.E., Kolesnikova N.N., Popov A.A., Perepelitsina E.O. Analysis of stress-strain characteristics of composite films based on polyethylene polymers with natural rubber // *AIP Conference Proceedings*, 2017, Vol. 1909, № 020226.
11. Tokiwa Y., Calabia B.P. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide) // *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2006, № 72, pp. 244-251.
12. Lunt J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers // *Polymer Degradation and Stability*, 1998, № 59, pp. 145-152.
13. Tokiwa Y., Calabia B.P. Biodegradability and biodegradation of polyesters // *Journal of Polymers and the Environment*, 2007, № 15, pp. 259-267.
14. Ohkita T., Lee S.H. Thermal degradation and biodegradability of poly(lactic acid)/corn starch biocomposites // *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, № 100, pp. 3009-3017.
15. Podzorova M.V., Tertyshnaya Yu.V. Degradation of Polylactide–Polyethylene Binary Blends in Soil // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2019, Vol. 92, No. 6, pp. 767–774.

## СВОЙСТВА НОВЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА С АЛИФАТИЧЕСКИМ ПОЛИАМИДОМ

### PROPERTIES OF NEW COMPOSITES BASED ON ISOTACTIC POLYPROPYLENE WITH ALIPHATIC POLYAMIDE

Воронцов Н.В.<sup>1,2</sup>, Монахова Т.В.<sup>1</sup>, Попов А.А.<sup>1,2</sup>, Марголин А.Л.<sup>1</sup>

Vorontsov N.V.<sup>1,2</sup>, Monakhova T.V.<sup>1</sup>, Popov A.A.<sup>1,2</sup>, Margolin A.L.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,  
nikolayvorontsov1993@gmail.com

<sup>2</sup> Россия, Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

Одним из наиболее эффективных и экономически выгодных способов создания новых полимерных материалов является смешение различных полимеров друг с другом. В результате получается новый композиционный материал с уникальными свойствами. Добавки полиамидов к изотактическому полипропилену (ПП) повышают его ударную вязкость и придают ему способность к окрашиванию, а добавки ПП к ПА повышают морозостойкость и водостойкость последнего. Недавно было показано, что алифатический полиамид с нерегулярной структурой ПА6/66-4 (ПА) обладает способностью к ускоренной биодegradации в естественных условиях. Поэтому его добавки к ПП придадут последнему свойство ускоренной биодegradации. Целью данной работы является изучение свойств новых композитов на основе ПП и ПА.

В качестве ПП использовали Каплен 01030 (ТУ 2211-015-00203521, ОАО «Газпромнефть-Московский НПЗ»). ПА представлял собой смешанный полиамид (ООО «Анид», г. Екатеринбург). Композиты с 5, 10, 20, 30, 40 и 50 масс.% ПА без и с добавками малеинового ангидрида (МА), пришитого к полипропилену, получали компаундированием на смесителе типа Брабендер (ИХФ РАН, Россия) при  $190 \pm 2^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона с последующим прессованием пленок толщиной 100-150 мкм. Теплофизические свойства пленок анализировали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на оборудовании Netsch DSC 214 Polyma. Структуру образцов так же анализировали с помощью ИК-спектроскопии на приборе Perkin Elmer и с помощью оптического микроскопа Zeiss. Механо-прочностные характеристики измеряли на разрывной машине Devotrans.

Изучена кинетика термоокисления ПП, ПА и композитов на их основе при 130 и 140 °С.

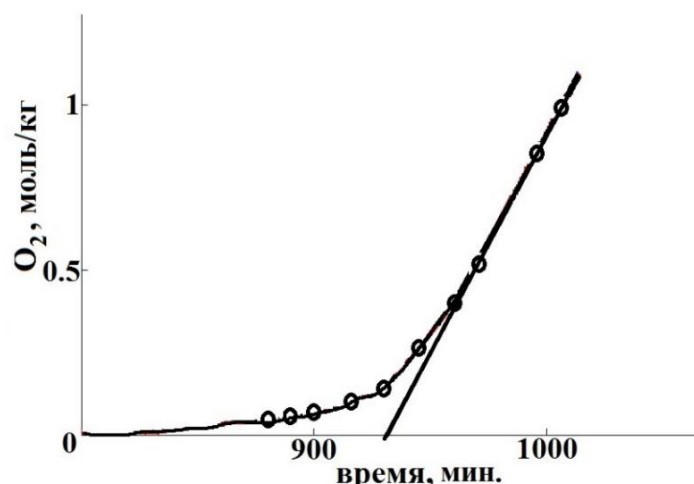


Рис. 1 Кинетика окисления ПП при 140 °С.

Показано, что термоокисление композитов характеризуется неаддитивностью кинетики окисления, что указывает на взаимодействие ПП и ПА в композитах. Окисление идет с большими периодами индукции. После выхода из периода индукции в результате израсходования ингибитора скорость термоокисления уменьшается с увеличением содержания ПА.

Измерены температуры и энтальпии как плавления, так и кристаллизации композитов. Найдено, что температура кристаллизации растет с увеличением содержанием ПА в смеси, что указывает на его нуклеирующий эффект.

При помощи методов ДСК и ИК-спектроскопии обнаружены глубокие структурные изменения в композитах при термоокислении, которые указывают на процессы отжига и деструкции макромолекул при термоокислении.

Показано, что механо-прочностные характеристики ПП ухудшаются при добавлении ПА в смесь, причем наиболее значительное падение прочности и удлинения начинается в смесях с содержанием 30 масс.% ПА и более. В то же время добавление МА в композиты с тем же процентным составом ПА позволяет добиться улучшения механических свойств.

Таким образом, в работе изучены свойства композитов на основе ПП и биodeградируемого ПА как с компатибилизатором, так и без него. Получены данные о механизме их термоокисления, что важно для их стабилизации или разложения в естественных условиях. Показано, что компатибилизированные композиты ПП/ПА имеют механопрочностные свойства не сильно хуже, чем исходные ПП и ПА, а их потенциальная возможность биodeградации открывает перспективы создания новых биodeградируемых материалов с улучшенными механопрочностными свойствами.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Vorontsov N.V., Popov A.A., Margolin A.L., The effect of thermal oxidation on biodegradation of isotactic polypropylene, polyamide 6/66-4 and their mixtures, AIP Conference Proceedings, 2019, 2167.
2. Rabello M. S., White J. R., The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene// Polymer Degradation and Stability, 1997, 56, s. 55-73.
3. Collar E. P., Taranco J., Areso S., and JesúsMaría García-Martínez, Understanding the Morphological Changes in the Polypropylene/Polyamide 6 Fifty/Fifty Blends by Interfacial Modifiers Based on Grafted Atactic Polypropylenes: Microscopic, Mechanical, and Thermal Characterization// Journal of Polymers, 2015, ID 620362, 24 pages

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ПЛАНИРОВАНИЯ СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

#### RESEARCH OF FATTY ACIDS OF TALLOW OILS BY IR-SPECTROMETRY FOR PLANNING THE SYNTHESIS OF ESTERS

Говорин А.С.<sup>1</sup>, Коновалов Н.П.<sup>1</sup>, Губанов Н.Д.<sup>1</sup>

Govorin A.S., Konovalov N.P., Gubanov N.D.

<sup>1</sup>*Иркутский национальный исследовательский технический университет, Институт энергетики, кафедра физики, [govorin.aleksandr@yandex.ru](mailto:govorin.aleksandr@yandex.ru)*

Жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ) являются побочным продуктом сульфатной варки целлюлозы. Данный метод получил наибольшее распространение на территории РФ. ЖКТМ имеют огромный спектр использования, их применяют: в лакокрасочной промышленности, в производстве ПАВ, мономеров и пр. Однако ЖКТМ имеет потенциал использования их в качестве основы для производства моторных масел и присадок для дизельных топлив. ЖКТМ представляет собой смесь различных веществ, в которых, кроме карбоновых предельных алифатических и непредельных кислот, в незначительных количествах содержатся смоляные и неомыляемые соединения. Существуют патенты по выделению индивидуальных веществ из ЖКТМ, однако



предлагаемые способы многостадийные и требуют больших энергетических затрат, что в свою очередь, сильно скажется на стоимости производства, а ввиду повышенного интереса к разработкам с высокими показателями энерго- и ресурсосбережения, предлагаемые ранее технологии можно считать устаревшими и не отвечающими современным мировым вызовам. Поэтому в настоящее время стоит задача найти способы выделения индивидуальных веществ с наименьшими энергозатратами, либо создать технологию, позволяющую производить продукт, отвечающий современным требованиям для смазочных материалов широкого спектра применения. Без разделения ЖКТМ на фракции был проведен ИК-спектральный анализ ЖКТМ Братского целлюлозно-бумажного комбината (БрЦБК) смешанного типа (лиственных и хвойных пород деревьев, рис.1, а.) и ЖКТМ только хвойных пород деревьев (рис.1, б.), а также были проанализированы продукты этерификации ЖКТМ с н-бутанолом (рис 1, в.).

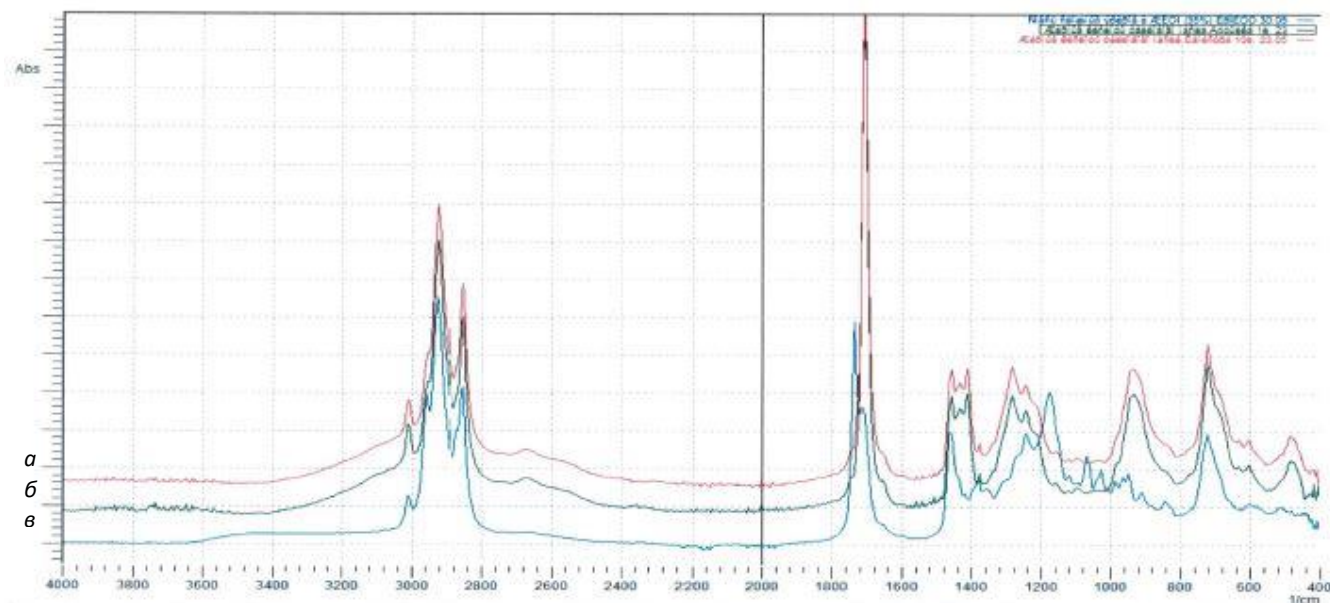


Рис.1 ИК-спектр ЖКТМ а-смешанного типа, б-хвойных пород деревьев, в-продукта этерификации ЖКТМ

Ввиду практически полной идентичности ИК-спектров ЖКТМ смешанного типа и хвойных пород деревьев рассмотрим более подробно только один из них – ИК спектр ЖКТМ смешанного типа.

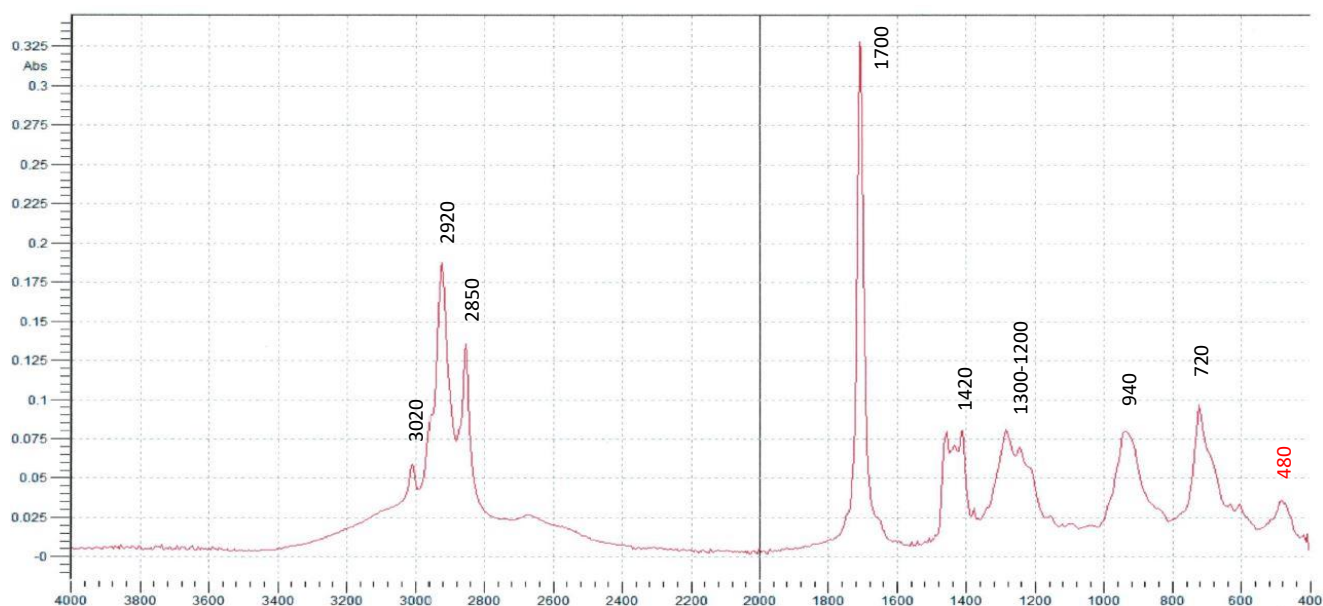


Рис.2 ИК-спектр ЖКТМ смешанного типа

На рисунке 2 наблюдается сильная полоса в диапазоне 1760~1680 см<sup>-1</sup> с высокой интенсивностью (с пиковым значением 1700 см<sup>-1</sup>) отвечающая валентным колебаниям (st.) C=O группы. Указанный диапазон свидетельствует о возможном наличии в ЖКТМ следующих групп: предельных алифатических кислот (-CH<sub>2</sub>-COOH), которым соответствует диапазон ~1760 см<sup>-1</sup> (мономер), 1725-1700 см<sup>-1</sup> (димеры); α,β – непредельных кислот (C=C-COOH), которым соответствует диапазон ~1720 см<sup>-1</sup> (мономер), 1715-1680 см<sup>-1</sup> (димеры); и ароматических кислот (Ar-COOH) ~1720 см<sup>-1</sup>, 1700-1680 см<sup>-1</sup> (димеры). О наличии этих групп свидетельствует интенсивность 1700 см<sup>-1</sup>.

Карбоновые кислоты, находящиеся в составе ЖКТМ находятся в виде димеров, что подтверждается наличием полос поглощения в диапазонах 1420 см<sup>-1</sup> и 1300-1200 см<sup>-1</sup> вызванные взаимодействием между плоскими деформационными колебаниями (ip.δ.) O-H групп и валентными колебаниями (st.) C-O групп димеров, а также широкой полосой поглощения 940 см<sup>-1</sup> вызванной неплоскостными деформационными колебаниями (oop.δ.) O-H группы димера.

Также характерной для определения димеров карбоновых кислот является наличие группы полос поглощения в диапазоне 3000-2500 см<sup>-1</sup>. На рис.2 наиболее высокочастотная полоса поглощения 2920 см<sup>-1</sup> вызвана валентным колебанием (v.) OH групп, полоса 2850 см<sup>-1</sup> является составной частотой основных колебаний в области 1420 см<sup>-1</sup>.

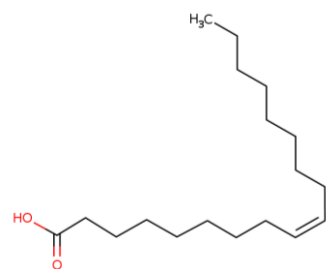
Известно, что в состав ЖКТМ обычно входят: олеиновая, линолевая, α-линоленовая непредельные и стеариновая насыщенная карбоновые кислоты, а также некоторые смоляные кислоты и неомыляемые вещества.

Основное структурное различие между карбоновыми кислотами заключается в количестве двойных связей. Соответственно, в олеиновой кислоте одна двойная связь при 9 атоме углерода (рис.2, а.), в линолевой две двойных связи (рис.2, б.) при 9 и 12 атомах углерода, в α-линоленовой три двойных связи (рис.2, в.) при 9,12 и 15 атомах углерода, а у стеариновой кислоты двойные связи в структуре молекулы отсутствуют (рис.2, г.).

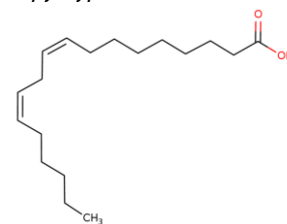
На рисунке 2 полоса поглощения 720 см<sup>-1</sup>, вызванная маятниковым колебанием метиленовой цепи, характеризует n-алкильную цепь в спектре, что говорит о наличии в смеси ЖКТМ насыщенных углеродов от C17 до C36. Установить точное число атомов углерода на ИК-спектре указанном на рис.1 невозможно. Это связано с тем, что спектр ЖКТМ не содержит характерных групп слабых полос, по числу которых можно было бы установить длину углеродной цепи, в виду своего агрегатного состояния. Метиленовые цепи имеют стабильную транс-конформацию в кристаллическом состоянии, в то время как в жидком состоянии они имеют большое количество нехарактерных конформаций. Однако согласно литературным данным можно утверждать, что в составе ЖКТМ присутствует стеариновая кислота (рис.3, г.).

Кроме этого, наличие частотного сдвига (v.) группы CH<sub>2</sub> в диапазоне 3020 см<sup>-1</sup> указывает на присутствие ненасыщенной =CH- группы.

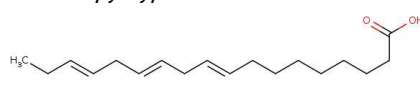
Плоское деформационное колебание группы -OH в диапазоне 1420 см<sup>-1</sup> вызвано валентными колебаниями C-O группы, а колебания соседней с карбоксилем метиленовой группы должны проявляться как



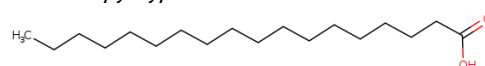
а. Структура олеиновой кислоты



б. Структура линолевой кислоты



в. Структура α-линоленовой кислоты



г. Структура стеариновой кислоты

Рис.3 Структурные формулы карбоновых кислот смеси ЖКТМ

слабое плечо в районе 1430 см<sup>-1</sup>. Однако на рис. 4 можно заметить отсутствие плеча слева от полосы 1420 см<sup>-1</sup> (контур отсутствующего плеча обозначен на рис.4. красной прерывистой линией).

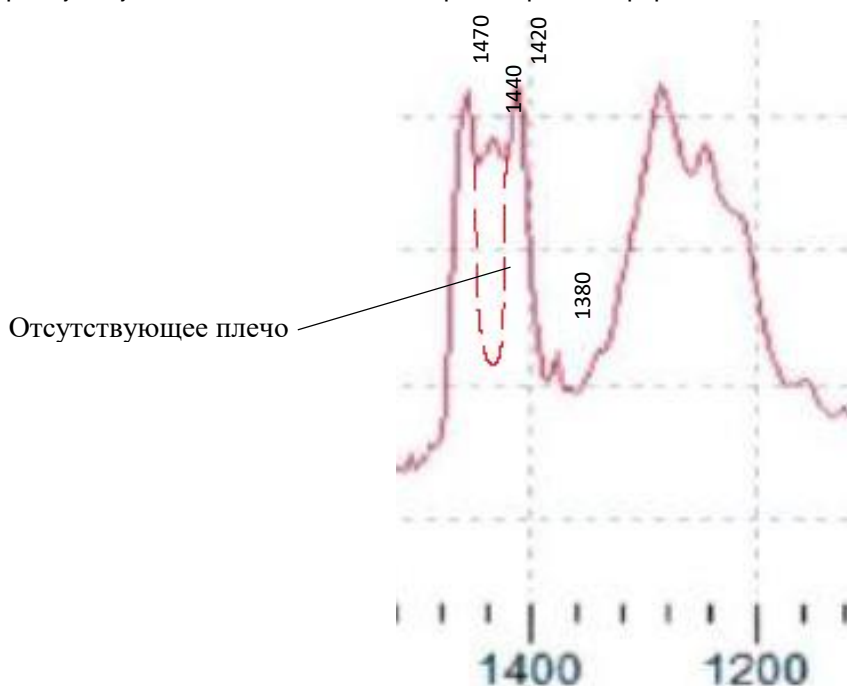


Рис.4 Диапазон 1510-1100 см<sup>-1</sup> ИК-спектра ЖКТМ

Очень слабая полоса поглощения в диапазоне 1445-1430 см<sup>-1</sup> говорит о присутствии группы -CH<sub>2</sub>- которая находится между двумя кратными связями, т.е. группа -CH<sub>2</sub>-C=C. Таким образом, можно сделать вывод, что в смеси ЖКТМ поимо стеариновой кислоты находится ненасыщенная карбоновая кислота с двумя кратными связями – линоленовая (рис.3, б.).

Также на рис. 4 наблюдается полосы поглощения в диапазоне 1470, 1380 см<sup>-1</sup>, что говорит о присутствии метильных групп, которые являются составной частью структуры карбоновых кислот (рис.3).

Полученные результаты могут применяться в планировании синтеза сложных эфиров их ЖКТМ.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Дементьева К.И., Спирина С.Ю., Губанов Н.Д. Бутиловые эфиры жирных кислот таллового масла как депрессорные присадки дизельных топлив //Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Иркутский государственный технический университет, 2016. С. 151-153.
2. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: практическое руководство / К. Наканиси. – Москва: изд. «Мир», 1965. – 220 с.
3. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – Москва: МГУ, 2012. – 55 с.
4. Попова Л.М. Химия и технология органических веществ на основе побочных продуктов ЦБП: учебное пособие / Л.М. Попова, А.В. Курзин, С.В. Вершилов, А.Н. Евдокимов. – СПб: СПб ГУПТД, 2016. – 61 с.
5. Патент 2401861. Российская Федерация, МПК С10L 1/08. Противоизносная присадка для малосернистого дизельного топлива: №2009114285/04: заявл. 14.04.2009; опубл. 20.10.2010 / А.М. Данилов, И.Д. Резниченко, А.М. Безгина [и др.]. – 5 с.
6. Патент 2289612. Российская Федерация, МПК С10L 1/08. Присадка к топливу с низким содержанием серы для дизельных двигателей: № 2005115237/04: заявл. 19.05.2005; опубл. 20.12.2006 / В.П. Баженов, А.М. Данилов, М.В. Ермолаев [и др.]. – 4 с.

7. Патент 2641736. Российская Федерация. МПК C10L 10/00, C10L 1/18, C10L 1/188, C10L 10/08. Противоизносная присадка к ультрамалосернистому топливу: № 201711645. 6: заявл. 12.05.2017: опубл. 23.01.2018 / А.М. Сафиулин, М.М. Аббасов, А.М. Безгина [и др.]. – 8 с.
8. Группа компаний Ascending Technology Group: сайт. – URL: . <http://atgrp.com/company-group/ooo-gamma-additiv.html>(дата обращения: 02.04.2020). – Текст: электронный.
9. Ангарский завод катализаторов и органического синтеза: сайт. – URL: <http://www.kataliz.ru>(дата обращения: 02.04.2020). – Текст: электронный.
10. ChemIDplus: сайт. – URL: <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/ProxyServlet> (дата обращения: 02.04.2020). – Текст: электронный.

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ ПОЛИСУЛЬФОАМИДНЫМИ МЕМБРАНАМИ, ОБРАБОТАННЫМИ ПЛАЗМОЙ ВОЗДУХА**  
**INTENSIFICATION OF SEPARATION OF OIL-WATER EMULSION, USING POLYSULFONAMIDE MEMBRANES, TREATED BY PLASMA OF AIR**

Дряхлов В.О.<sup>1</sup>, Шайхиев И.Г.<sup>1</sup>, Фазуллин Д.Д.<sup>2</sup>  
Dryakhlov V.O., Shaikhiev I.G., Fazullin D.D.

<sup>1</sup>Россия, Казанский национальный исследовательский технологический университет, [vladisloved@mail.ru](mailto:vladisloved@mail.ru)

<sup>2</sup>Россия, Казанский федеральный университет, [denr3@yandex.ru](mailto:denr3@yandex.ru)

Сточные воды, содержащие нефть и нефтепродукты, образуются при добыче, транспортировке, хранении, переработке и применении углеводородов в процессе технологического цикла вследствие неплотного и негерметичного соединения основных узлов аппаратов и трубопроводов, износа оборудования и несоблюдения регламента эксплуатации, а также аварийных или несанкционированных сбросах. Независимо от источника образования, рассматриваемые стоки должны собираться и очищаться до требуемых нормативных значений.

В практике очистки воды от нефти и нефтепродуктов применяются большинство известных механических, физико-химических и биологических методов. С целью очистки от углеводородной фазы, используются деструктивные методы термического, химического и биологического окисления, сорбции, для целенаправленной рекуперации нефти и нефтепродуктов применимы нефтеловушки и деэмульгаторы, центрифуги и мембранные аппараты. Конечный выбор технологии осуществляется на основании технико-экономического обоснования.

При наличии в составе рассматриваемых сточных жидкостях биоцидов и эмульгаторов, к которым относятся поверхностно-активные вещества (ПАВ), соли, асфальтены, смолы, нефтерастворимые органические кислоты и мельчайшие примеси, такие как ил и глина, а также при турбулизации потока насосами образуются соответствующие эмульсии, что создает дополнительные трудности при работе очистных сооружений, связанные с необходимостью разрушения агрегативно-устойчивой многокомпонентной биологически неразлагаемой структуры, обуславливающих дополнительные затраты и меньшую эффективность очистки.

Недостаточно очищенные от нефти и нефтепродуктов воды подвергаются многократному разбавлению до нормативных требований, либо хранятся в течение длительного времени в резервуарах, хранилищах или нефтяных амбарах, в конечном итоге поступая в объекты окружающей среды, что приводит к деградации биоценозов.

Таким образом, при отсутствии эффективной технологии очистки рассматриваемых сточных вод происходит потеря углеводородных ресурсов и загрязнение окружающей среды. Применение мембранных методов, сочетающих высокую эффективность, полифункциональность, эргономичность, а также возможность

организации частично замкнутых технологических процессов способствует решению обеих проблем. В частности, при очистке сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты (НП), использование мембранного разделения позволяет одновременно получать очищенную воду в виде фильтрата и концентрат углеводородов, который может быть использован в качестве технологических составов, например, ингибитора коррозии [1]. При разделении мембранами дисперсных систем с частицами различного размера, как в случае НП, происходит явление концентрационной поляризации дисперсной фазы на поверхности и в порах фильтр-элемента.

Для решения вышеобозначенной проблемы, возможно применение предварительной обработки разделяемой среды и изменение самой мембраны путём её замены или модификации. Современная химическая промышленность предлагает огромное количество органических и неорганических материалов для производства мембран, однако выбор последних для конкретных производственных задач является сложным и трудоёмким, в то время как целенаправленная модификация имеющегося материала актуальна и перспективна. Методы механической обработки мембран исчерпали свои ресурсы ввиду возрастающих требований к функциональным материалам, в связи, с чем большую популярность приобретает их модификация с помощью:

- химических реагентов [2];
- радиации высоких энергий [3];
- плазмы [4];
- пламени (тепла) [5];
- лазеров [6];
- Коронного разряда [7, 8].

На основании вышеизложенного, в продолжение исследований по интенсификации работы мембран [9-13] проведены исследования обработки полисульфонамидных мембран емкостной высокочастотной (ВЧ) плазмой в среде воздуха при разделении водонефтяной эмульсии (ВНЭ).

Модельная водонефтяная эмульсия приготовлена на основе девонской нефти Тумутукского месторождения (Республика Татарстан). Дисперсная фаза эмульсии составляла 3 % (по объёму), стабилизирована ПАВ марки «Косинтанол-242» – 0,3 %, дисперсионная среда – дистиллированная вода.

В качестве мембран использовались плоские круглые фильтр-элементы марки «УПМ», выполненные из полисульфонамида (ПСА), с площадью поверхности  $1,735 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$  и размерами пор на основе массы пропускаемых частиц 20 кДа. Обработка мембран ВЧ плазмой пониженного давления осуществлялась в гидрофильном режиме в газовой среде воздуха при следующих параметрах: напряжение на аноде (U) – 1,5-7,5 кВ; время плазмообработки ( $\tau$ ) – 1,5-7 мин; сила тока на аноде ( $I_a$ ) – 0,3-0,7 А; расход газовой смеси (G) – 0,04 г/сек; давление (P) – 26,6 Па.

Процесс разделения осуществлялся с использованием лабораторной установки – мембранного модуля, выполненного в виде пластикового цилиндра, в нижней части которого на подставке устанавливается мембрана. В аппарат, через крышку подавалось давление в виде сжатого воздуха, создаваемого компрессором. Разделяемая среда в количестве 50 см<sup>3</sup> заливалась в лабораторную установку над поверхностью мембраны, одновременно запускалось перемешивающее магнитное устройство, создающее на поверхности фильтр-элемента тангенциальный поток «cross-flow», в целях предотвращения явления концентрационной поляризации. Модуль герметизируется системой зажимов, затем создается необходимое давление (2 атм), контролируемое манометром, обуславливающее начало процесса разделения.

Полученный в результате разделения фильтрат отбирался с помощью цилиндра объемом 50 см<sup>3</sup>, при этом для определения производительности мембран с помощью секундомера замерялось время заполнения каждого 5 см<sup>3</sup> фильтрата. Также было определено значение химического потребления кислорода (ХПК) фильтратов, с

последующим расчетом эффективности процесса разделения. Результаты представлены в виде графиков на рисунке 1 и в таблице 1.

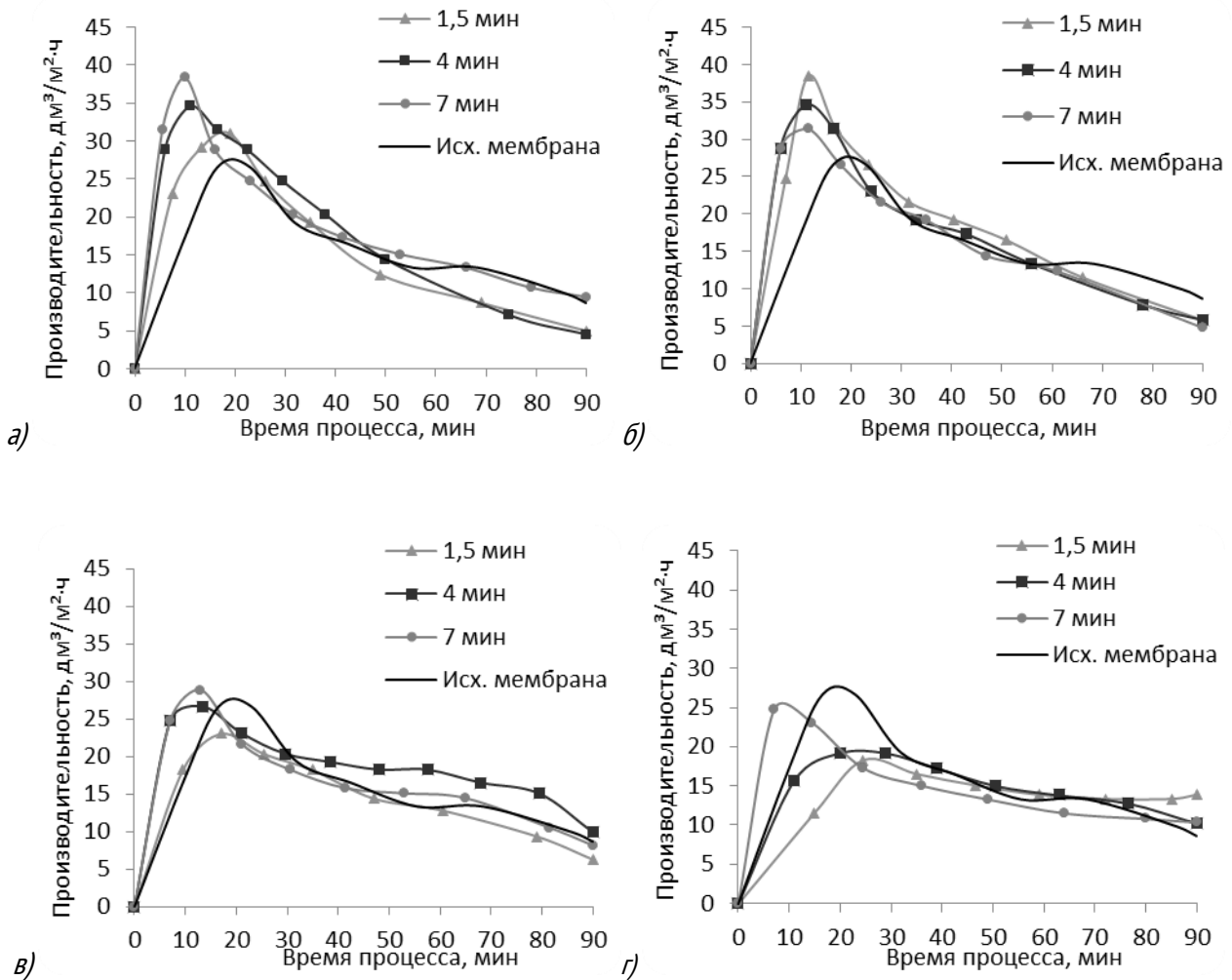


Рис. 1 Производительность разделения 3 % ВНЭ ПСА мембранами, обработанными в потоке плазмы в газовой среде воздуха, при значении напряжения: а) 1,5 кВ; б) 3,5 кВ; в) 5,5 кВ; г) 7,5 кВ.

При разделении эмульсии ПСА мембранами с массой отсекаемых частиц 20 кДа, обработанных ВЧ плазмой в среде воздуха, как показано на рисунке 1, как и в случае предыдущих исследований [14, 15], наблюдается снижение производительности при увеличении напряжения плазменной обработки. Так же показано увеличение производительности мембран при увеличении времени обработки последних.

В целом в результате плазмообработки ПСА мембран в среде воздуха происходит увеличение производительности разделения ВНЭ в 1,5 раза относительно исходной мембраны. Данное обстоятельство отмечено при значениях анодного напряжения 1,5 и 3,5 кВ. Наибольшее значение рассматриваемого параметра наблюдается при времени обработки 1,5 и 7 мин.

Таблица 1. Значения ХПК фильтратов мембранного разделения ВНЭ

Напряжение на аноде (U), кВ	Значение ХПК, мг О/дм <sup>3</sup>		
	Время обработки (τ), мин		
	1,5	4	7
1,5	319	394	227
3,5	279	291	278
5,5	203	106	137
7,5	143	149	78
Исходная мембрана	853		
ВНЭ	20246		

Как и в предыдущих исследованиях [14, 15], при плазмообработке ПСА мембран в газовой среде воздуха, наблюдается снижение значений показателя ХПК в 100 % случаев. Отмечено, что при увеличении анодного напряжения, наблюдается уменьшение значения показателя ХПК фильтратов эмульсии.

Значение ХПК фильтрата после прохождения исходной мембраны и минимальное значение ХПК фильтрата, полученного после разделения эмульсии плазмообработанной мембраной при  $U = 7,5$  кВ,  $\tau = 7$  мин в среде воздуха составили – 853 и 78 мг О/л, при этом эффективность процесса составила – 95,7 и 99,6 %, соответственно.

Для более детального анализа процесса разделения водонефтяной эмульсии, изучены гистограммы распределения частиц исходной дисперсной фазы 3 % ВНЭ и фильтратов, полученных после разделения эмульсии исходной ПСА мембраной и наиболее эффективной плазмообработанной ПСА мембраной ( $U = 7,5$  кВ,  $\tau = 7$  мин.) с массой отсекаемых частиц 20 кДа. Определен 3-потенциал, который является показателем устойчивости коллоидных систем, в том числе ВНЭ. Исследована диэлектрическая проницаемость мембран.

На рисунке 2 представлены распределения размеров частиц дисперсной фазы эмульсии и фильтратов, полученные методом светорассеяния с помощью анализатора марки «NanoBrook Omni».

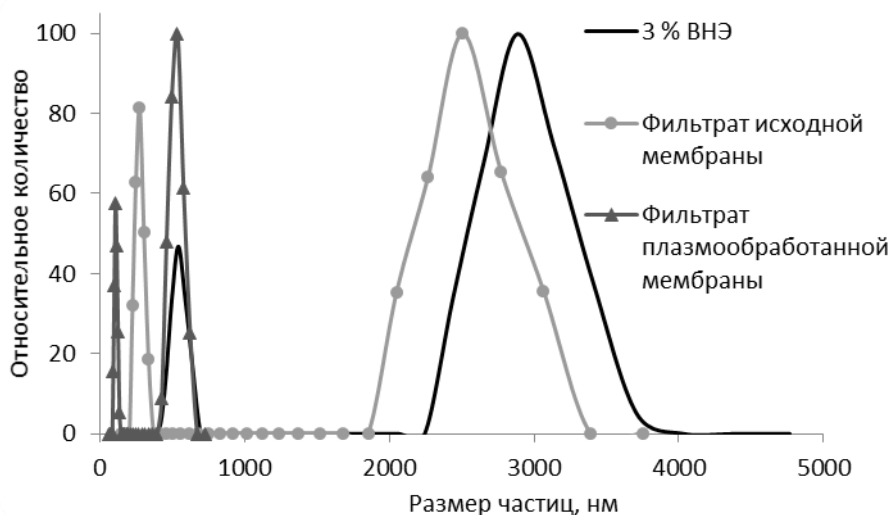


Рис. 2. Гистограмма распределения размера частиц дисперсной фазы 3 % водонефтяной эмульсии, а также частиц дисперсной фазы фильтратов исходной и плазмообработанной в среде воздуха мембран

Как показывают гистограммы распределения размеров частиц, представленные на рисунке 2, 3 % ВНЭ имеет более крупнодисперсный состав по сравнению с фильтратом, что закономерно. Фильтрат, полученный при разделении эмульсии исходной мембраной, имеет больший размер частиц по сравнению с фильтратом, полученным при разделении плазмообработанной мембраной. Это связано с тем, что модифицированная мембрана способствует удержанию больших частиц дисперсной фазы ее поверхностью и порами. Наибольшее

количество частиц 3 % ВНЭ имеет размер  $5,41 \cdot 10^2$  и  $2,89 \cdot 10^3$  нм, фильтрата при использовании исходной мембраны –  $2,47 \cdot 10^2$  и  $2,51 \cdot 10^3$  нм, фильтрата модифицированной мембраны –  $1,08 \cdot 10^2$  и  $5,33 \cdot 10^2$  нм.

Так же определены значения  $\zeta$ -потенциала, который является показателем устойчивости коллоидных систем. Рассматриваемый показатель для 3 % ВНЭ, фильтрата после исходной мембраны составил -47,78, -30,88 мВ, соответственно. Для фильтрата, полученного в результате разделения эмульсии с помощью обработанной плазмой мембраны данное значение составило 23,78 мВ. Очевидно, что наиболее устойчивой является исходная 3 % ВНЭ с наибольшим значением по модулю  $\zeta$ -потенциала, ввиду большего содержания эмульгатора. Наименее устойчив фильтрат, полученный после разделения эмульсии плазмообработанной мембраной, ввиду меньшего содержания эмульгатора в своем составе.

В продолжение исследований определены значения диэлектрической проницаемости исходной и наиболее эффективной модифицированной плазмой мембраны, представленные в таблице 2.

Таблица 2. Показатели диэлектрической проницаемости мембран

Мембрана	Толщина, мм	Диэлектрическая проницаемость
Исходная	0,16	17,627
Плазмообработанная мембрана (U = 7,5 кВ, $\tau$ = 7 мин)	0,16	2,7723
*Все значения взяты при частоте переменного тока $10^3$ Гц.		

Наблюдаемые изменения диэлектрических свойств полимеров при плазмообработке, безусловно, связаны с перестройками как надмолекулярной, так и химической структуры [16, 17]. Естественно, связанные с этим изменения подвижности сегментов макромолекул, возникновение или разрушение межмолекулярных связей (главным образом, водородных), ориентация диполей играют важную роль в наблюдаемой картине. Наблюдается следующая зависимость: диэлектрическая проницаемость мембран уменьшается с увеличением эффективности разделения эмульгированной среды. Для более эффективной плазмообработанной мембраны наблюдается меньшее в 6,3 раз значение диэлектрической проницаемости по сравнению с исходной мембраной.

На основании результатов представленных исследований показана возможность интенсификации мембранного разделения ВНЭ при обработке ПСА мембран с массой отсекаемых частиц 20 кДа емкостной ВЧ плазмой пониженного давления, создаваемой в атмосфере воздуха. Определены параметры плазмообработки, при которых достигается наибольшая селективность мембранного разделения модельной эмульсии (U = 7,5 кВ,  $\tau$  = 7 мин). Показано, что в качестве метода регенерации мембран плазменная обработка уступает традиционной реагентной промывке моющим средством.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Фазуллин Д.Д., Маврин В.Г., Шайхиев И.Г., Исследование свойств концентрата отработанной эмульсии «Инкам-1» в качестве ингибитора коррозии//Вестник технологического университета, 2015, том 18. № 5. С. 69-73, 2015.
2. Chang-Jing Cheng, Liang-Yin Chu, Rui Xie, Preparation of highly monodisperse W/O emulsions with hydrophobically modified SPG membranes//Journal of Colloid and Interface Science, 2006, vol. 300. № 1. P. 375-382.
3. Bhattacharya A., Radiation and industrial polymers//Progress in polymer science, 2000, vol. 25. № 3, P. 371-401.
4. Абдуллин И. Ш. Ибрагимов Р. Г. Парошин В. В., Зайцева О.В., Модификация композиционных мембран//Вестник Казанского технологического университета, 2012, том 15. № 15. С. 76-84.
5. Wright C.T., Paul D.R., Feasibility of thermal crosslinking of polyarylate gas-separation membranes using benzocyclobutene-based monomers//Journal of Membrane Science, 1997, vol. 129. № 1, P. 47-53.



6. Laurens P., Ould Bouali M., Meducin F., Sadras B., Characterization of modifications of polymer surfaces after excimer laser treatments below the ablation threshold // *Applied Surface Science*, 2000, vol. 154-155. P. 211-216.
7. Dryakhlov V.O., Shaikhiev T.I., Shaikhiev I.G., Zagidullina I.A., Bonev B., Nenov V., Intensification of breaking of water-in-oil emulsions by membranes treated in the area of corona discharge or in the plasma flow//*Bulgarian Chemical Communications*, 2015, vol. 47. P. 109-115.
8. Dryakhlov V.O., Nikitina M.Y., Shaikhiev I.G., Galikhanov M.F., Shaikhiev T.I., Bonev B.S., Effect of parameters of the corona discharge treatment of the surface of polyacrylonitrile membranes on the separation efficiency of oil-in-water emulsions//*Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2015, vol. 51. № 4, P. 406-411.
9. Сафина Г.Ш., Дряхлов В.О., Галиханов М.Ф., Шайхиев Т.И., Фридланд С.В., Разделение отработанных эмульсий, содержащих нефтепродукты, с использованием коронообработанных мембран//*Вестник Технологического университета*, 2015, том 18. № 14. С. 229-231.
10. Федотова А.В., Шайхиев И.Г., Дряхлов В.О., Абдуллин И.Ш., Свергузова С.В., Влияние ВЧЕ плазмы пониженного давления на структуру полисульфонамидных мембран и их разделительные характеристики относительно водомасляной эмульсии//*Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*, 2016. № 5. С. 167-173.
11. Шайхиев И.Г., Сафина Г.Ш., Алексеева М.Ю., Дряхлов В.О., Гужова А.А., Влияние параметров униполярного коронного разряда на селективность и производительность разделения водомасляной эмульсии полисульфонамидными мембранами//*Вестник Технологического университета*, 2016, том 19. № 5. С. 89-92.
12. Федотова А.В., Дряхлов В.О., Абдуллин И.Ш., Бонев Б., Ненов В., Разделение водомасляной эмульсии полиакрилонитрильными мембранами, обработанными в потоке плазмы в среде аргона и азота//*Вестник Технологического университета*, 2015, том 18. № 5. С. 213-215.
13. Fedotova A.V., Shaikhiev I.G., Dryakhlov V.O., Nizameev I.R., Abdullin I.S., Intensification of separation of oil-in-water emulsions using polysulfonamide membranes modified with low-pressure radiofrequency plasma//*Petroleum Chemistry*, 2017, vol. 7. № 1. P. 50-56.
14. Шайхиев И.Г., Андреев Д.С., Федотова А.В., Дряхлов В.О., Разделение водонефтяной эмульсии полисульфонамидными мембранам, обработанными в потоке плазмы в среде аргона и воздуха//*Вестник технологического университета*, 2017, том 20. № 1. С. 139-143.
15. Шайхиев И.Г., Андреев Д.С., Федотова А.В., Дряхлов В.О., Разделение водонефтяной эмульсии полисульфонамидными мембранам, обработанными плазмой в среде аргона и азота//*Вестник технологического университета*, 2017, том 20. № 7. С. 138-142.
16. Галиханов М.Ф., Гусев Ю.А., Лунев И.В., Васильева М.А., Дебердеев Р.Я. Особенности электретного состояния и диэлектрические параметры двухслойных полимерных пленок//*Вестник Казанского технологического университета*, 2015, том 18. № 2. С. 150-153.
17. Г.Е. Заиков, Разумовский С.Д., Кочнев А.М., Стоянов О.В., Шкодич В.Ф., Наумов С.В., Деструкция как метод модификации полимерных изделий//*Вестник Казанского технологического университета*, 2012, том 15. № 6. С. 55-66.

**ВОЗМОЖНОСТИ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ И ПОДДЕРЖАНИЯ АКТИВНОСТИ АНАЭРОБНЫХ КОНСОРЦИУМОВ, ВКЛЮЧЕННЫХ В СОСТАВ ПОРИСТОЙ МАТРИЦЫ ПОЛИМЕРНОГО НОСИТЕЛЯ**  
**LONG STORAGE AND MAINTENANCE OF ANAEROBIC CONSORTIUMS INCLUDED IN THE COMPOSITION OF THE POROUS MATRIX OF THE POLYMERIC CARRIER**

Ефременко Е.Н.<sup>1,2</sup>, Маслова О.В.<sup>1</sup>, Сенько О.В.<sup>1,2</sup>  
Efremenko E.N., Maslova O.V., Senko O.V.

<sup>1</sup> Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, *olga.maslova.rabota@gmail.com*

<sup>2</sup> Россия, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, РАН, *senkoov@gmail.com*

В ходе разработки зеленых химических технологий активное внимание уделяется последовательному обоснованному планированию внедрения подходов, обеспечивающих минимизацию E-фактора и снижение экологической нагрузки на каждой стадии того или иного процесса [1]. Так, в настоящее время уже показаны принципиальные возможности перехода к наилучшим доступным технологиям получения из углеводородного сырья стереорегулярных  $\alpha$ - или  $\beta$ - форм полиаспарагиновой кислоты, используемой для создания перспективных функциональных материалов с антимикробными свойствами и ферментных биопрепаратов широкого спектра действия [2-4], за счет внедрения биокаталитических стадий в существующее химическое производство от этапа обессеривания исходных нефтепродуктов до стадии получения мономера – аспарагиновой кислоты [5-6]. Помимо низкой экологической нагрузки на стадиях такого процесса, основанных на использовании биокатализаторов, обеспечивается получение продуктов высокого качества, а большая часть отходов в виде различных производных органических соединений рассматривается в качестве исходного сырьевого источника для получения коммерческого продукта – биогаза [7-8]. Важно отметить, что в ходе реализации технологического цикла для оценки токсичности стоковых вод предложено и успешно апробировано использование чувствительных биоиндикаторов на основе клеток фотобактерий [9-10]. Следует отметить, что введение биокатализаторов в состав химических производственных циклов является сложным процессом, так как токсичные компоненты рабочих сред часто оказывают ингибирующий эффект на биологические объекты. Успешно преодолеть такие ограничения стало возможным за счет включения биокатализаторов в состав пористой матрицы экологичного, доступного полимерного носителя – криогеля поливинилового спирта, при этом удается не только значительно повысить длительность возможного эффективного использования биокатализаторов, но и формировать искусственные высокоактивные анаэробные консорциумы, успешно использовать их для биоконверсии отходов процесса химического окислительного обессеривания углеводородного сырья, отделять от среды по завершении рабочего цикла, длительно хранить без потери активности [11-12].

Изучены условия, необходимые для поддержания в активном метаболическом состоянии анаэробных бактериальных ассоциаций, иммобилизованных в криогель поливинилового спирта, как в рабочем реакторе в ходе биоконверсии отходов окислительного обессеривания нефтяных фракций, так и при хранении в жидких средах. Основными аналитическими показателями, позволяющими судить об изменении активности биокатализаторов выступают концентрация внутриклеточного АТФ, состав биогаза и концентрации летучих жирных кислот в жидкой фазе. Установлено, что при снижении внутриклеточной концентрации АТФ на 15% и более, а также при наблюдаемых изменениях в стабильности значений показателей других параметров наиболее эффективным является внесение подпиток в рабочий реактор в виде органического субстрата, в качестве которого могут выступать гидролизаты различного возобновляемого сырья (пшеничная солома, отходы биомассы микроводорослей, выращенных в ходе очистки сточных вод и т.п.). Это позволяет стабилизировать активность биокатализаторов.

Было показано, что при хранении биокатализаторов в жидких средах внесение таких подпиток необходимо проводить еженедельно. После хранения в замороженном виде при  $-70^{\circ}\text{C}$  в течение 18 месяцев иммобилизованных анаэробных консорциумов, которые не подвергались размораживанию после их включения

в криогель поливинилового спирта, и последующей активации в средах с подпитками их активность была сопоставима с теми биокатализаторами, которые не подвергались длительному хранению в данных условиях.

Сохранить активность биокатализаторов в процессе их использования возможно при введении в анаэробный реактор экстрактов с учетом их разведения, при котором токсичность среды будет минимизирована. Быстро оценить токсичность и выбрать степень разведения экстрактов возможно при использовании биочувствительного элемента в виде иммобилизованных в криогель поливинилового спирта фотобактерий [13].

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант 18-29-05064.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Sheldon R.A. The E factor 25 years on: the rise of green chemistry and sustainability//Green Chemistry, 2017. V. 19. №. 1. P.18-43.
2. Маслова О.В., Сенько О.В., Ефременко Е.Н., Полимеры аспарагиновой и глутаминовой кислот: получение и применение в медицинской химии и фармацевтике//Известия Академии наук. Серия химическая, 2018. № 4. С.614–623.
3. Маслова О.В., Сенько О.В., Степанов Н.А., и др., Актуальные тенденции применения полимеров органических кислот для создания фармацевтических препаратов//Сборник тезисов Конференции Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии. НИЦ Курчатовский институт – ИРЕА Москва, 2018. С.26.
4. Aslanli A.G., Stepanov N.A., Senko O.V., Maslova O.V., Lyagin I.V., Efremenko E.N. The hexahistidine containing organophosphorus hydrolase enzyme and bacterial cellulose based functional materials//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2019. V. 525. №. 1. P.012005.
5. Maslova O., Senko O., Stepanov N., Efremenko E., Perspective approaches with the use of biocatalysts for improving the processes of polyaspartic acid production from oil benzene fraction after oxidative desulfurization//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019. V. 525. P.012037.
6. Акопян А.В., Поликарпова П.Д., Анисимов А.В., Лысенко С.В., Маслова О.В., Сенько О.В., Ефременко Е.Н. Окисление дибензотиофена с последующей биоконверсией образующегося сульфона//Химическая технология, 2020. №6, С. 242-250.
7. Senko O., et al., Prospective approach to the anaerobic bioconversion of benzo- and dibenzothiophene sulfones to sulfide//Molecules, 2019. V. 24. №. 9. P.1736.
8. Маслова О.В., Сенько О.В., Ефременко Е.Н., Перспективы включения растительных отходов в процесс комбинированного химико-биологического обессеривания углеводородного сырья//Инновационные материалы и технологии : материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, г. Минск, 9–10 янв. 2020г. БГТУ Минск, 2020. С.139–142.
9. Маслова О.В., Сенько О.В., Ефременко Е.Н., Применение иммобилизованных клеток светящихся бактерий для экомониторинга токсичности жидких отходов процесса окислительного обессеривания дизельной фракции//Люминесценция и ее применение в народном хозяйстве: сб. материалов II научно-практического семинара. НИЦ Курчатовский институт - ИРЕА, 2020. С.10–11.
10. Маслова О.В., Сенько О.В., Ефременко Е.Н., Иммобилизованные клетки фотобактерий для решения аналитических задач зеленой химии//Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием Новые материалы и перспективные технологии. Т. 2. НПП ИСИС Москва, 2019. С.567–568.
11. Маслова О.В., Сенько О.В., Ефременко Е.Н., Иммобилизация как подход к интенсификации некоторых анаэробных процессов//Инновации в технологиях и образовании: сб. ст. участников XII Международной научно-практической конференции Инновации в технологиях и образовании, 21-22 марта 2019 г.:/Филиал КузГТУ в г. Белово. – Белово.: – Изд-во КузГТУ, Кемерово, Россия; Изд-во филиала

- КузГТУ в г. Белово, Россия; Изд-во ун-та Св. Кирилла и Св. Мефодия Велико Тырново, Болгария, 2019. С.82–86.
12. Senko O., et al., Long-term storage and use of artificially immobilized anaerobic sludge as a powerful biocatalyst for conversion of various wastes including those containing xenobiotics to biogas//Catalysts, 2019. V. 9. №. 4. P.326.
  13. Акопян А.В., Поликарпова П.Д., Анисимов А.В., Лысенко С.В., Маслова О.В., Степанов Н.А., Сенько О.В., Ефременко Е.Н. Глубокое окислительное обессеривание прямогонной бензиновой фракции//Химическая технология, 2020. Т. 21, № 8. С.353–363.

**ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO<sub>2</sub> ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**  
**APPLICATION OF SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub> FOR PERSPECTIVE ULTRAFINE HIGH ENERGY MATERIALS PRODUCTION**

Жарков М.Н.<sup>1</sup>, Кучуров И.В.<sup>1</sup>, Фоменков И.В.<sup>1</sup>, Злотин С.Г.<sup>1</sup>, Косарева Е.К.<sup>2</sup>, Муравьев Н.В.<sup>2</sup>, Моногаров К.А.<sup>2</sup>,  
Мееров Д.Б.<sup>2</sup>, Пивкина А.Н.<sup>2</sup>  
Zharkov M.N.<sup>1</sup>, Kuchurov I.V.<sup>1</sup>, Fomenkov I.V.<sup>1</sup>, Zlotin S.G.<sup>1</sup>, Kosareva E.K.<sup>2</sup>, Muravyev N.V.<sup>2</sup>, Monogarov K.A.<sup>2</sup>, Meerov D.B.<sup>2</sup>, Pivkina A.N.<sup>2</sup>,

<sup>1</sup> *Институт органической химии им. Зелинского Российской академии наук, Москва.*

<sup>2</sup> *Институт химической физики им. Семенова Российской академии наук, Москва.*

Эффективность применения диоксида углерода в суб- и сверхкритическом состоянии для модификации энергоемких соединений (ЭС) обусловлена уникальным сочетанием физико-химических свойств сверхкритических сред [1,2], в частности высокой плотности, присущей жидкостям, а также низкой вязкости и высокого коэффициента диффузии, которые характерны для газов. При этом критические значения температуры и давления (критическая точка) для CO<sub>2</sub> составляют 31,1°C и 7,38 МПа соответственно, и могут быть легко достигнуты как в лабораторных условиях, так и в промышленности [2]. Кроме того, привлекательность CO<sub>2</sub> для спецхимии объясняется его доступностью, стабильностью, негорючестью и нетоксичностью.

### 1. Флегматизация частиц ЭС

Большинство ВЭМ являются опасными материалами, склонными к детонации под воздействием удара или трения. Эффективным способом их флегматизации является нанесение на поверхность частиц тонких полимерных пленок. Обычно это достигается путем осаждения полимера из органического раствора на поверхность частиц с помощью анти-растворителя. Использование ск-CO<sub>2</sub> в качестве последнего позволяет регулировать параметры процесса осаждения, достигая равномерности покрытия, и эффективно вымывать остатки растворителя из смеси и из целевого композита. Важно, что сам диоксид углерода не содержится в конечном продукте после декомпрессии. При этом существенно понижаются пожаро- и взрывоопасность процесса и связанные с этим экологические риски. Этот метод был ранее использован для покрытия гексанитрогексаазаизовюрцитана (ГНИВ) полибутадиеном с концевыми гидроксильными группами (НТРВ), который используется в странах НАТО как полимерное связующее ТРТ [3]. Нанесенный таким путем тонкий слой полимера уменьшал чувствительность ЭС к удару, трению и электростатическому разряду. Однако в литературе отсутствуют данные о флегматизации октогена с использованием данного метода.

Целью настоящей работы явилась разработка способа флегматизации порошков наиболее важных ЭС – октогена и ГНИВ – полимерными пленками, с использованием сверхкритического диоксида углерода и доступных

в России полимеров, для снижения чувствительности полученных композитов к механическим воздействиям, в частности, к удару и трению.

Работа проводилась на специально собранной установке высокого давления (Рисунок 1). Диоксид углерода из баллона сжижался в холодильнике и, с помощью насоса высокого давления, подавался через нагреватель в автоклав, оснащенный верхнеприводной мешалкой, двумя смотровыми сапфировыми стеклами, электронагревателем, датчиками температуры (Т) и давления (Р), а также тонким металлическим фильтром на выходном штуцере. Давление в системе поддерживалось автоматическим регулятором обратного давления (ABPR). Для разделения смеси  $\text{CO}_2$ /органический растворитель в установку включен сепаратор низкого давления. Загрузка компонентов и выгрузка готового продукта производились через верхнюю крышку реактора. Максимально допустимое рабочее давление установки составляет 40 МПа.

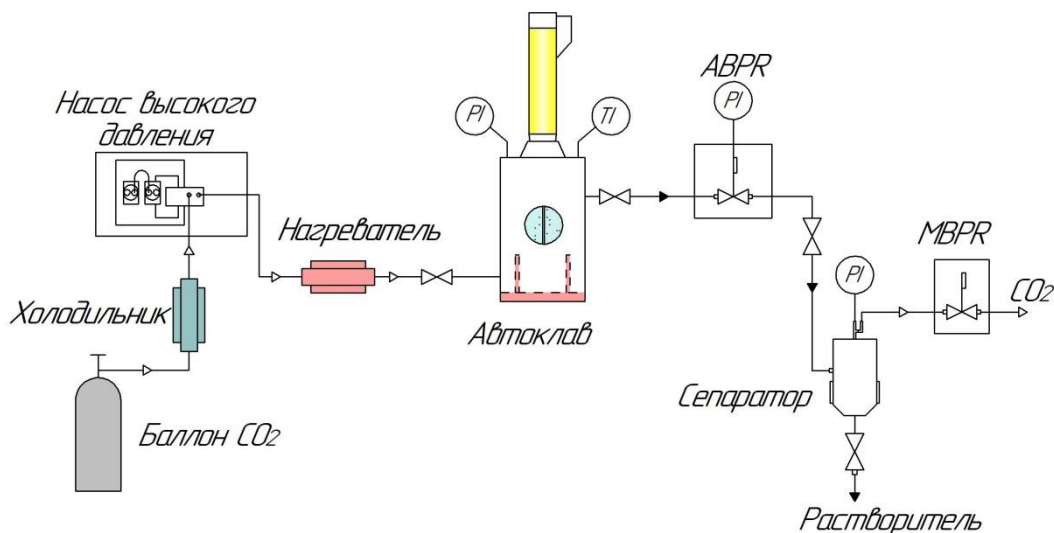


Рисунок 1. Схема установки высокого давления

Используемые полимеры должны удовлетворять следующим требованиям: легко растворяться в полярных органических растворителях, не растворяться в суб- и сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , проявлять химическую инертность по отношению к выбранным субстратам-нитраминам, а также быть близкими по химическому строению к полимерам, используемым в реальных высокоэнергетических составах. Этим условиям отвечают полиметилакрилат (ПМА), этилцеллюлоза (ЭЦ), полиуретан (ПУ). В качестве органического растворителя был выбран дихлорметан (ДХМ), который, растворяя выбранные полимеры и хорошо смешиваясь с  $\text{CO}_2$ , не растворяет октоген и ГНИВ. Температура процесса выбирается такой, при которой полимер начинает осаждаться из раствора при давлении  $\text{CO}_2$  в бинарной смеси с ДХМ выше, чем давление чистого  $\text{CO}_2$  в баллоне. Это важно для лучшего контроля скорости подачи диоксида углерода в автоклав, которая принята 0,2 МПа/мин. Вместе с тем повышение температуры может привести к повышенной агрегации частиц и ухудшению качества покрытия частиц. Таким образом, оптимальная температура покрытия с использованием трех выбранных полимеров составила 50°C. Рабочее давление составило 11 МПа для полного осаждения полимера.

Для полученных таким образом композитов была определена чувствительность к удару, выраженная в виде энергии груза, при падении которого на ЭС вероятность взрыва составляет 50%, и чувствительность к трению, выраженная в виде силы трения, соответствующей 50%-й вероятности инициирования (Таблица 1). При отнесении образцов к различным категориям опасности, мы руководствовались рекомендациями ООН по перевозке грузов[4].

Установлено, что модификация октогена ПМА приводит к существенному (ниже уровня тротила, 30 Дж [5]) снижению чувствительности композитов III и IV к механическим воздействиям. При этом эффект нелинейный: разница в чувствительности к удару между образцами II и III ( $\Delta = 30,6$  Дж), содержащими 1 и 2% ПМА,

соответственно, существенно выше, чем между образцами III и IV ( $\Delta = 9,0$  Дж), содержащими 2 и 3% ПМА. ЭЦ флегматизирует образец менее эффективно, чем ПМА при одинаковом содержании полимера (ср. образцы III и V-VI). При этом все композиты на основе октогена, имеют существенно меньшую чувствительность к трению по сравнению с образцом I, а использование 2% масс ПУ позволило получить нечувствительный к трению композит VI. Результаты испытания контрольного образца VII на чувствительность к удару и трению существенно хуже по сравнению с полученными в среде ск-СО<sub>2</sub>, что еще раз подчеркивает эффективность разработанного метода флегматизации октогена.

Модифицированные полимерами композиты ГНИВ IX-X также обладают пониженной чувствительностью к удару и трению. При этом образец IX, покрытый ПМА, оказался значительно более устойчив к ударному воздействию (6,6 Дж) по сравнению с непокрытым образцом VIII (1,5 Дж), что позволило перевести его из категории крайне чувствительных в категорию чувствительных веществ. Следует отметить, что в отношении чувствительности ГНИВ к трению, ПУ оказался также более эффективным флегматизатором, чем ПМА, повысив почти вдвое (с 75 Н до 145 Н) критическую для композита X силу трения.

Таблица 1. Чувствительность к удару и трению композитов, полученных в бинарной системе ДХМ/СО<sub>2</sub>

№ образца	Энергетический материал	Полимер (% масс.)	Удар E <sub>50</sub> , Дж <sup>а</sup>	Трение F <sub>50</sub> , Н <sup>а</sup>
I	Октоген	-	6,5	140
II		ПМА (1%)	11,4	210
III		ПМА (2%)	42,0	230
IV		ПМА (3%)	51,0	240
V		ЭЦ (2%)	14,0	220
VI		ПУ (2%)	5,5	>360
VII <sup>б</sup>		ПМА (2%)	3	170
VIII	ГНИВ	-	1,5	75
IX		ПМА (2%)	6,6	110
X		ПУ (2%)	3,9	145
XI <sup>в</sup>	ТНТ	-	30	>360

Условия: ЭС (2,0 г), полимер (20-60 мг, 1-3% масс.), ДХМ (20 мл), 50°C, конечное давление 11,0 Мпа.

<sup>а</sup> – Чувствительность к удару и трению соединений определялась согласно стандартам [5,6] (тип установок ВАМ). При определении чувствительности к удару конфигурация опыта соответствовала прибору №1 по ГОСТ 4545-88[7]. Результаты серий из 30 опытов обрабатывались по Брюсетоновской методике [8]. <sup>б</sup> – образец сравнения, получен выпариванием ДХМ из суспензии при воздействии ультразвуком и атмосферном давлении. <sup>в</sup> – механическая чувствительность тротила, измеренная в аналогичных условиях.

Таким образом, нами разработан простой и эффективный способ равномерного покрытия частиц октогена и ГНИВ пленками ПМА, ЭЦ и ПУ, основанный на высаживании полимера из органического раствора на поверхность частиц с помощью сверхкритического диоксида углерода. Полученные композиты содержат 1-2% (масс.) полимера, то есть практически не уступают по энергетическим параметрам исходным ЭС, однако обладают более высокой сыпучестью и значительно более низкой чувствительностью к удару (до 8 раз) и трению (до 2,6 раз), чем исходные соединения. Достигнутый уровень флегматизации дает возможность увеличить долю ЭС в рецептуре без ущерба для безопасности производства и хранения и повысить таким образом энергомассовые характеристики изделий. Разработанный способ, по-видимому, может быть рекомендован для флегматизации чувствительных к механическому воздействию ЭС различных типов.

## 2. Модификация нитроцеллюлозы

Применение ск-СО<sub>2</sub> как среды для модификации ВЭМ позволяет не только получать многокомпонентные композиты, но и микронизировать ЭС – существенно уменьшать размер и изменять форму частиц порошков [1].

Для одного из наиболее важных ЭС – нитроцеллюлозы (НЦ) вопрос морфологии частиц, а также введения в нее различных катализаторов горения является актуальным, т.к. неразрывно связан с ее основными характеристиками: скоростью горения, механической чувствительностью, стабильностью и др. [9] Благодаря тому, что НЦ растворяется в некоторых органических растворителях и практически не растворима в суб- и ск- $\text{CO}_2$ , ее можно модифицировать методом анти-растворителя (САС), аналогичном описанному в первой части данной работы.

Целью работы стала разработка эффективного, основанного на применении ск- $\text{CO}_2$ , способа получения однородной наноразмерной НЦ и ее композитов с различными модификаторами горения.

В качестве модификаторов горения НЦ выбраны углеродные нанотрубки (УНТ) и оксид железа (III). Основываясь на данных литературы для других энергетических композитов, мы предположили, что выбранные модификаторы будут ускорять процесс горения НЦ: первые – за счет образования углеродистого каркаса, а второй – благодаря своей высокой теплопроводности.

После определения оптимальных условий микронизации были получены 4 образца композитов НЦ: НЦ(ск), НЦ/УНТ/(ск), НЦ/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ск), НЦ/УНТ/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ск), а также образец сравнения НЦ/УНТ/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , полученный механическим смешением компонентов идентичного состава.

Электронная и зондовая микроскопия показали, что в результате микронизации образуются микросферы НЦ с диаметром 50-450 нм. По изображениям определено счетное распределение частиц по размерам, средний линейный диаметр частиц составил 190 нм.

Кривые термического анализа для полученных композитов имеют типичный для нитроцеллюлозы вид: начало разложения при  $190^\circ\text{C}$  с последующей потерей 80% массы. Для полученных образцов определена чувствительность к трению. Установлено, что даже индивидуальная НЦ(ск) после микронизации в среде ск- $\text{CO}_2$  обладает меньшей чувствительностью к трению по сравнению с исходным образцом. Модификация НЦ путем введения в ее состав УНТ привело к еще более значительному снижению чувствительности образцов. Введение нанокатализатора  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  сенсibiliзирует композит, однако совместное введение оксида железа и нанотрубок позволяет получить образец нечувствительный к трению.

Скорость горения композитов определялась при сжигании прессованных зарядов в бомбе постоянного давления. Скорость горения нитроцеллюлозы после микронизации повышается на 24% при давлении 2МПа (Рисунок 2). Анализ горения композита с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  показал, что значительное увеличение скорости процесса наблюдается при давлении не превышающем 8МПа, а затем значения скорости снижается до уровня исходной НЦ.

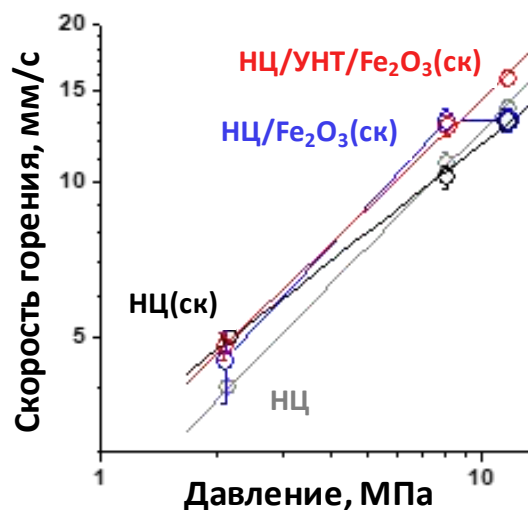


Рисунок 2. Горение нитроцеллюлозы и композитов на ее основе при различном давлении.

Наибольший прирост скорости горения при высоком давлении показал тройной композит НЦ/УНТ/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ск). Визуализация процесса горения при помощи высокоскоростной съемки (2000 кадров/с) показало образование углеродистого каркаса вблизи поверхности горения, на котором время от времени наблюдаются яркие вспышки. По-видимому, данные области соответствуют агломератам оксида железа, на которых проходят каталитические реакции взаимодействия первичных продуктов разложения нитроцеллюлозы. Увеличение степенного показателя в зависимости скорости горения от давления  $U = B \cdot P^n$  для композита с наноксидом железа можно интерпретировать в рамках простой модели горения [10], как следствие возрастания роли процессов, проходящих в газовой фазе.

Как и в случае флегматизации ЭС, для оценки эффективности метода модификации НЦ с применением ск-СО<sub>2</sub> был приготовлен образец аналогичного состава (НЦ/УНТ/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) альтернативным способом – путем механического смешения компонентов. Полученный таким образом тройной композит оказался гораздо более чувствительным к трению – на уровне необработанной НЦ, и показал меньший прирост скорости горения.

Таким образом, нами впервые разработан эффективный способ модификации нитроцеллюлозы в среде ск-СО<sub>2</sub>, позволяющий получить нанодисперсные порошки НЦ, а также различные композиции на основе НЦ с введением модификаторов горения – углеродных нанотрубок и оксида железа (III).

### Благодарность

*Эксперименты по получению энергоемких композитов с использованием сверхкритических флюидов выполнены при финансовой поддержке Российский Фонд Фундаментальных Исследований (проект 18-29-06023). Эксперименты по определению чувствительности материалов к механическим воздействиям выполнены в рамках Госзадания 0082-2018-0002, АААА-А17-117112700090-3 (ИХФ РАН, рук. Пивкина А.Н.).*

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Kuchurov I.V. et al. Prospective Symbiosis of Green Chemistry and Energetic Materials // ChemSusChem. 2017. Vol. 10, № 20. P. 3914–3946.
2. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 / ed. Linstrom P.J., Mallard W.G. Gaithersburg MD: National Institute of Standards and Technology
3. Marraud C. et al. Desensibilisation par enrobage de cristaux de substances energetiques explosives; cristaux de telles substances enrobes; materiaux energetiques.: pat. WO2009081048 A3 USA. 2010
4. 8. UN-TDG, UN. Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria. New York and Geneva: United Nations, 2009. P. 450
5. STANAG 4489. Explosives, Impact Sensitivity Tests: NATO standardization agreement. Brussels: NATO, 1999. P. 1.
6. STANAG 4487. Explosives, Friction Sensitivity Tests: NATO standardization agreement. Brussels: NATO, 2002. P. 1
7. ГОСТ 4545-88. Вещества взрывчатые бризантные. Методы определения характеристик чувствительности к удару. Москва: Госстандарт СССР, 1988. 18 с.
8. Dixon W.J., Mood A.M. A Method for Obtaining and Analyzing Sensitivity Data // J. Am. Stat. Assoc. 1948. Vol. 43, № 241. P. 109-126
9. M.R. Sovizi, S.S. Hajimirsadeghi, B. Naderizadeh, Effect of particle size on thermal decomposition of nitrocellulose, J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 168, № 2-3. P. 1134-1139
10. V.P. Sinditskii, V.Yu. Egorshv, M.V. Berezin, V.V. Serushkin, Mechanism of HMX combustion in a wide range of pressures, Combust. Explos. Shock Waves. 2009. Vol. 45 P. 461–477.



**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ БИОПЛАСТИКОВ С РАСТИТЕЛЬНЫМИ АДДИТИВАМИ**  
**DEVELOPMENT OF COMPOSITIONS OF BIOPLASTICS WITH GREEN ADDITIVES**

Ибрагимов А.И.<sup>1</sup>, Фархутдинов Р.Г.<sup>1</sup>

Ibragimov A.I.<sup>1</sup>, Farkhutdinov R.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Россия, Башкирский Государственный Университет, [waywardprowler@gmail.com](mailto:waywardprowler@gmail.com)

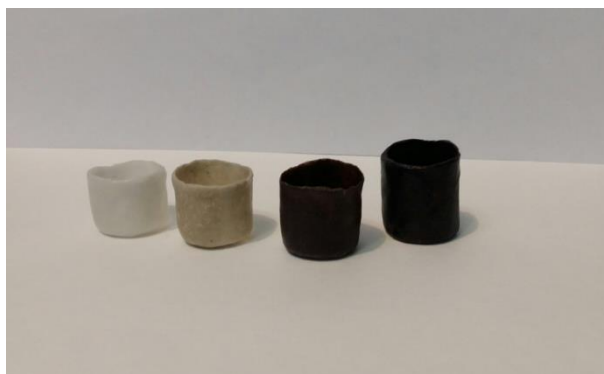
Процесс накопления продуктов из пластмасс в окружающей среде является одной из наиболее актуальных экологических проблем. В мире ежегодно выбрасывается в окружающую среду не менее 8 миллионов тонн пластмассовых отходов [1, 2]. Пластик и его микрочастицы обнаруживаются повсеместно. Во многих развитых странах многие виды пластмасс перерабатываются, но эффективность переработки не высока, для пластикового упаковочного материала она составляет лишь 14%. Пластиковые отходы неминуемо попадают в окружающую среду [1, 2]. Помимо экологической проблемы пластиковое загрязнение также сказывается и на некоторых отраслях экономики. Населения многих стран начинает отказываться от использования от пластиковых предметов [2], что, соответственно, приводит к снижению спроса на многие виды полимеров, производители пластиковой продукции начинают терять доходы из-за снижения спроса на свою продукцию.

Биодеградируемые биополимеры являются перспективными материалами, однако стоимость биопластиков выше стоимости пластиков небиологического происхождения. Актуальным является создание добавок к биополимерам, способных удешевить себестоимость продукции из биопластиков и сократить время ее разложения [3, 4].

Целью работы является создание составов (и технологий их изготовления), в которых компонентами являются биоразлагаемый биополимер, а также экологически безвредные и безопасные для человека наполнители и пластификаторы (растительные волокна, лигнин и т.д.), добавляемые для удешевления продукта и уменьшения времени его разложения.

Конечный продукт представляет собой биополимерные изделия с включением растительных компонентов. Состав растительных включений разнообразен по своей природе (крахмал, растительные волокна, лигнин и т.д.). Одним из преимуществ является то, что в состав входят отходы растительных производств, ныне не имеющие распространенного применения. Например, измельченная кофра льна и технической конопли в настоящее время или сжигается или компостируется. Привлекательными являются низкая цена добавок, снижение отходов производств, более высокая скорость разложения биополимеров в природе и исключительно природные компоненты.

Использование биоразлагаемых полимеров дает меньший экологический след, чем при использовании распространенных на данный момент искусственных полимеров [3]. Удешевление конечной пластиковой продукции также является преимуществом (что может быть особенно важно в связи с фактическим отсутствием отечественной сырьевой базы биополимеров). Добавление хотя бы 5% растительных отходов производств в продукцию способно снизить ее себестоимость как минимум на 5 - 10 %.



*Рис. 1 Некоторые имеющиеся образцы формованных составов. Слева направо: 1 – чистый поликапролактон (для сравнения), 2 – с добавлением растительных волокон, 3 – с добавлением лигнина (5%), 4 – с добавлением большего количества лигнина (25%)*

Область применения биопластиков с растительными аддитивами довольно широка, в неё входят самые распространенные в природе элементы пластикового загрязнения и наиболее часто встречающиеся пластиковые отходы: одноразовая посуда, пакеты, упаковки, бутылки и крышки, основа для ватных палочек, а также многое другое [1] (за исключением емкостей для бытовой химии и многих изделий для медицинских нужд).

Особенно также стоит отметить перспективы применения экологически безопасных полигидроксиалканоатов микробиологического происхождения. Они представляют собой полимеры гидроксипроизводных жирных кислот, запасаемые многими микроорганизмами как источник энергии. Данные соединения обладают многими положительными свойствами пластиков (механическая прочность, термопластичность, способность держать форму и т.д.), однако они также биосовместимы и биоразлагаемы [6].

Методами изготовления образцов из составов являются экструзия гранул биополимеров с равномерно распределенными в объёме биополимера дисперсными аддитивами, а также формование. Полученными результатами являются составы, анализируемые по их качествам (скорость биодegradации, гигроскопичность, прочность на сжатие, прочность на растяжение и т.д.).

В настоящее время нами для создания составов используются поликапролактон и полилактид, также рассматривается возможность применения полигидроксиалканоатов, полилактогликоля и некоторых других биополимеров как основ для составов полимерной продукции.

Развитие сырьевой базы (биотехнологическое производство биоразлагаемых полимеров – ПЛА, ПЛГА, ПГА и др.) позволит удешевить продукцию в дальнейшем. Производство биопластиковой продукции из различных составов с пониженной себестоимостью позволит, предположительно, разработать технологическую и сырьевую базы для дальнейшего производства недорогой пластиковой продукции из чистого биополимера. По мере роста производства биопластиков у них будет снижаться цена, а на искусственные полимеры будет повышаться в связи с ростом экологических налогов на данное производство. В данный момент нами рассматриваются стратегии сокращения времени разложения продукции из биопластиков в почве.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ветошкин А.Г. Техника и технология обращения с отходами жизнедеятельности. Часть I. Системное обращение с отходами. Учебное пособие. – М.: Инфра-Инженерия, 2019. – 440 с.
2. Продовольственная и сельскохозяйственная организация Объединенных Наций. Состояние мирового рыболовства и аквакультуры: достижение целей устойчивого развития. – Food & Agriculture Org., 2018. – 226 с.
3. Рабинович М.Л. Теоретические основы биотехнологии древесных композитов, Том 1. Учебник. – М.: Наука, 2001. – 342 с.

4. Тунцев Д.В., Сафин Р.Г., Хайруллина М.Р., Филиппова Ф.М., Гараева И.Ф. Технологическая схема получения биопластика на основе лигнина. Вестник Казанского технологического университета. 2014. с 217-219.
5. Ковалев И.В., Ковалева Н.О. Роль лигнина в формировании гумуса чернозёмов. «Экология и биология почв». Материалы Междун. научн. конф. Ростов-на-Дону. 2014. с 141-148.
6. Волова Т.Г. Разрушаемые микробные полигидроксиканоаты в качестве технического аналога неразрушаемых полиолефинов. Журнал Сибирского федерального университета. Биология. 2015. с 131-151.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРУШЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ БИОПЛАСТИКОВ В ПОЧВОГРУНТЕ STUDY OF INDUSTRIAL BIOPLASTICS DESTRUCTION IN SOIL

Луканина Ю.К.<sup>1\*</sup>, Попов А.А.<sup>1,2</sup>, Хватов А.В.<sup>1</sup>

Lukanina Yu.K., Popov A.A., Khvatov A.V.

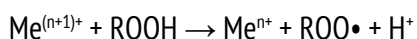
<sup>1</sup> Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт биохимической физики им.Н.М. Эмануэля Российской академии наук,

<sup>2</sup> Россия, Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, \* julialkn@gmail.com

Биоразлагаемые полимерные материалы предполагают, что в их состав входят вещества способные ускорить процесс разложения в условиях окружающей среды. Традиционно, в качестве материала для пакетов используется полиэтилен, как термопласт с низкой себестоимостью производства, простотой переработки, отличными электроизоляционными свойствами, химической стойкостью, высокой вязкостью и гибкостью, прозрачностью в тонких пленках, отсутствием запаха и не токсичностью [1]. Однако после однократного использования он попадает на свалку, где может “лежать” годами и с ним ничего не происходит. В последнее время широкое распространение получили оксо-биоразлагаемые полимерные материалы. В их состав входят оксо-добавки, которые инициируют процесс оксоразложения полимерной матрицы, что способствует дальнейшему процессу биоразложения, поскольку полимерный материал становится гидрофильным и способен ассимилироваться микроорганизмами окружающей среды.

Абиотические агенты, такие как ультрафиолетовое излучение (УФ) – солнечное воздействие, тепло или механическое напряжение могут инициировать первую стадию разложения биопластиков: процесс окисления, катализируемый прооксидантами (металлами переменной валентности [2]:



Предполагается, что после процесса окисления происходит значительное снижение молекулярной массы полиэтилена, а соединения с низкой молекулярной массой могут быть легко переработаны микроорганизмами и микромицетами находящимися в окружающей среде [3-7].

Широко известными добавками этой категории являются: добавка Revertetm фирмы Wells Plastics Ltd., и D2W®, которая производится компанией Symphony Environmental Technologies plc. и применяется во многих странах в производстве изделий из полиэтилена и полипропилена. Подобные добавки содержат соли переходных металлов (кобальта, железа, марганца, меди, цинка, церия, никеля), а также включают дополнительные компоненты, усиливающие биоразложение полимера на последующих этапах процесса разложения [3].

Введение на российский рынок так называемых биопластиков мотивировало нас провести оценку влияния абиотических факторов (лабораторный почвогрунт) на свойства биоразлагаемых пакетов. Три образца промышленно выпускаемых полиэтиленовых пакетов маркированные как биоразлагаемые были помещены в лабораторный почвогрунт на срок 1, 2, 4, 5, 12 месяцев для оценки их способности к разложению.

Структурные изменения, происходящие в композиционных материалах в результате воздействия почвогрунта, определялись на оборудовании ЦКП ИБХФ РАН "Новые материалы и технологии" ИК-Фурье спектрометре Spectrum100 (Perkin Elmer) в проходящем свете. Ниже представлены ИК-спектры исходных образцов.

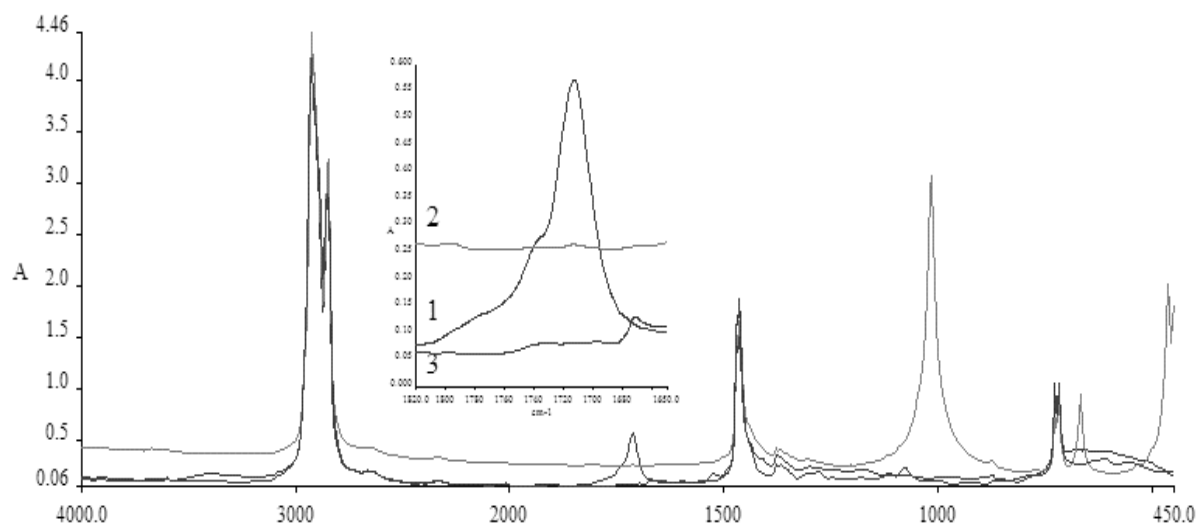


Рис.1 ИК-спектры исходных образцов.

Необходимо отметить, что спектры образцов №1 и №3 являются характерными для полиэтилена, за исключением наличия в образце №1 пика в области 1680-1780 $\text{см}^{-1}$ , который проявляется при наличии в материале кислородсодержащих групп. В ИК-спектре образца №2 регистрируются интенсивные пики при 1000  $\text{см}^{-1}$ , 670  $\text{см}^{-1}$ , 460 $\text{см}^{-1}$ . Появление пиков в данных областях предположительно свидетельствует о присутствии целлюлозной составляющей в исследуемых композиционных материалах.

Результаты изменения массы образцов в результате воздействия почвогрунта представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты изменения массы образцов в результате воздействия почвогрунта (Потеря массы образцов, %)

Образцы №п/п	Время экспозиции образцов в почвогрунте (месяцы)				
	1	2	4	12	24
1	1	2	Фрагм.		
2	0	0	0	0	0
3	0,5	0,5	1	1	Фрагм.

Несмотря на то, что ни один из образцов не был подвергнут предварительному тепловому или световому воздействию для инициализации процесса окисления два из трех образцов фрагментировали. Образец №1, в состав которого изначально были включены кислородсодержащие группы фрагментировал уже через 4 месяца экспозиции. Однако, на ИК-спектрах данного образца не наблюдается видимых изменений в результате воздействия (рис.2.).

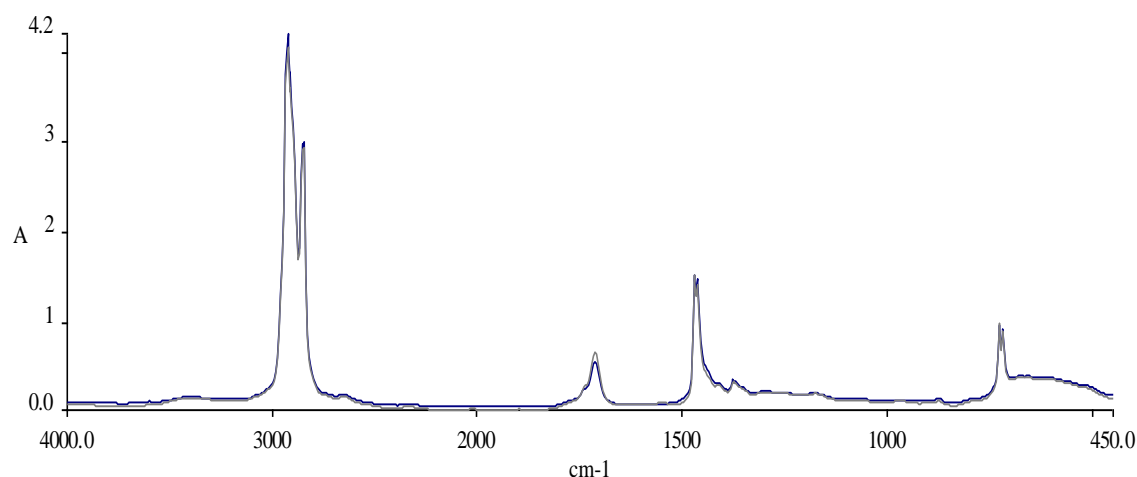


Рис.2 ИК-спектры исходного и фрагментировавшего образца №1.

То же самое можно сказать и о образце №3, фрагментация, которого произошла только через 2 года от начала эксперимента. ИК-спектры исходного и подвергнутого экспозиции образца остаются неизменными (Рис.3)

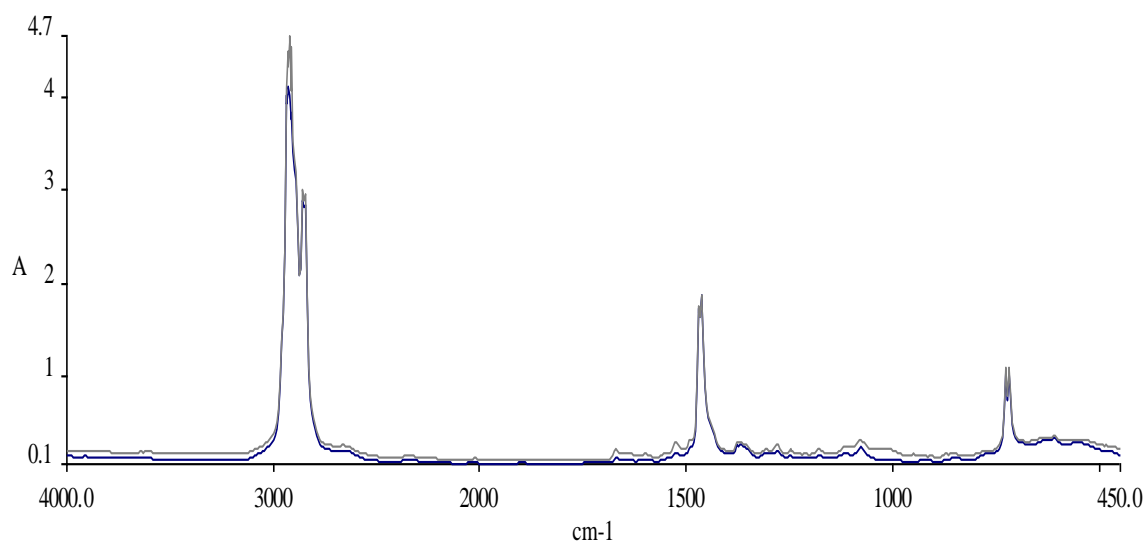


Рис.3 ИК-спектры исходного и фрагментировавшего образца №3.

Таким образом, в результате разрушения изучаемых промышленных биопластиков в почве не происходит существенных изменений в структуре или химическом строении веществ, входящих в состав композиционных материалов.

Наличие кислородсодержащих групп способствует скорейшей фрагментации материала, с последующей его ассимиляции микроорганизмами в почве. Следовательно, предварительное солнечное (ультрафиолетовое) или тепловое воздействия являются необходимой стадией всего процесса биодеструкции.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Brydson J.A. Plastic materials. 7th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999.
2. Wiles D.M. Oxo-biodegradable polyolefins in packaging. // Biodegradable Polymers for Industrial Applications (Smith R (ed.)). Woodhead Publishing, Cambridge, UK, (2005) Ch. 3, pp. 57–76.
3. Луканина Ю.К., Колесникова Н.Н., Попов А.А., Хватов А.В. Металлосодержащие добавки для оксо-разложения полиэтилена, Химическая физика, 2019, 38 (4), 69-73

4. Луканина Ю.К., Колесникова Н.Н., Попов А.А., Хватов А.В. Биодegradация полимерных композиций с про-оксидантом, Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" сборник материалов ТОМ II. М: НПП "ИСИС", 2019, 560-564.
5. Khvatov A.V., Sakharov P.A., Lomakin S.M., Varfolomeev S.D., Lukanina Y.K., Minikh A.A., Glinushkin A.P., Seraya L.G., Demin D.V. Study of antiseptic properties of the flame retardant solution provided by oxidized plant waste with regard to wood staining and mold micromycetes, В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Institute of Physics Publishing, 2019, 012103.
6. Lukanina Y.K., Kolesnikova N.N., Popov A.A., Khvatov A.V. Oxo-degradation of lDpe with pro-oxidant additive, В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Institute of Physics Publishing, 2019, 012104.
7. Луканина Ю.К., Колесникова Н.Н., Попов А.А., Хватов А.В. Оксо-разлагающая добавка для полиэтилена, Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" сборник материалов ТОМ III, ООО «Буки Веди», Москва, 2018, 466-469.

**ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ КЛЕТКИ *CLOSTRIDIUM ACETOBUTYLICUM* В ПРОЦЕССАХ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ,  
ИСПОЛЬЗУЮЩИХ БИОМАССУ ХЛОРЕЛЛЫ**  
**IMMOBILIZED *CLOSTRIDIUM ACETOBUTYLICUM* CELLS IN GREEN CHEMISTRY PROCESS USED THE CHLORELLA  
BIOMASS**

Лягин И.В.<sup>1,2</sup>, Сенько О.В.<sup>1,2</sup>, Маслова О.В.<sup>1</sup>, Степанов Н.А.<sup>1,2</sup>, Ефременко Е.Н.<sup>1,2</sup>

Lyagin I.V., Senko O.V., Maslova O.V., Stepanov N.A., Efremenko E.N.

<sup>1</sup> Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

<sup>2</sup> Россия, Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля, РАН, elena\_efremenko@list.ru

В большинстве случаев культивирование клеток микроводорослей рода *Chlorella* сосредоточено на получении биомассы с высоким содержанием липидов, которую в дальнейшем конвертируют в биодизельное топливо [1], но при определенных условиях культивирования биомасса клеток *Chlorella* может содержать свыше 50% (по сухому весу) углеводов, которые легко конвертируются в такие коммерчески значимые продукты как этанол, бутанол, водород и др. [2]. Кроме того отходы, остающиеся после экстракции липидов из биомассы МВ, так же могут быть использованы [3].

В целом биомасса микроводорослей, а также отходы её переработки, сегодня рассматривается как перспективный субстрат для микробиологического получения различных коммерчески значимых продуктов, среди которых: водород, этанол, бутанол, органические кислоты, бактериальная целлюлоза (Таблица 1). Во всех этих процессах в качестве основного биокатализатора эффективно используются клостридиальные клетки.

Таблица 1. Биокаталитическая конверсия биомассы микроводорослей рода *Chlorella* biomass в ценные продукты под действием клеток рода *Clostridium*

Продукт	Биокатализатор	Концентрация, г/л
H <sub>2</sub>	Иммобилизованные клетки <i>Clostridium acetobutylicum</i> B-1787	0,011 [4]
	<i>C. butyricum</i> CGS5	0,175 [5]
Бутанол	<i>C. acetobutylicum</i> ATCC824	13,1 [6]
		3,4 [7]
	Иммобилизованные клетки <i>C. acetobutylicum</i> B-1787	1,3 [4]
		13,2 [Данная работа]

Дебрис биомассы микроводоросли *Chlorella vulgaris*, оставшийся после извлечения липидов, является источником углеводов и белков. Показано, что для трансформации этого субстрата может быть использован биокатализатор в виде иммобилизованных клеток бактерий *Clostridium acetobutylicum* (Таблица 1), которые способны осуществлять ацетонобутанолэтанольную (АБЭ) ферментацию, а также являются анаэробными продуцентами целлюлаз. Трансформация дебриса биомассы микроводоросли направлена на эффективную утилизацию отхода производства топливной добавки с одновременным получением ценных коммерчески значимых продуктов. Биокатализатор в виде иммобилизованных клеток бактерий *C. acetobutylicum* эффективно трансформирует дебрис биомассы микроводоросли *C. vulgaris* в продукты АБЭ-ферментации (Таблица 1).

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований №14 Президиума Российской академии науки и государственного задания (47.11. Физико-химические технологии для энергетики).*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Wong Y.K., Ho Y.H., Ho K.C., Leung H.M., Yung K.K.L. Maximization of cell growth and lipid production of freshwater microalga *Chlorella vulgaris* by enrichment technique for biodiesel production // Environ. Sci. Pollut. Res. 2017, Vol. 24, P. 9089–9101.
2. Chen, C-Y., Zhao, X-Q., Yen, H-W., Ho, S-H., Cheng, C-L., Lee, D-J., Bai, F-W., Changa, J-S., 2013. Microalgae-based carbohydrates for biofuel production. // Biochem. Eng. J. Vol. 78, P. 1–10.
3. Lee O.K., Oh Y-K., EY Bioethanol production from carbohydrate-enriched residual biomass obtained after lipid extraction of *Chlorella sp.* KR-1. // Bioresour. Technol. 2015, Vol. 196, P. 22-27.
4. Efremenko E.N., Nikolskaya A.B., Lyagin I.V., Senko O.V., Makhlis T.A., Stepanov N.A., Maslova O.V., Mamedova F., Varfolomeev S.D. Production of biofuels from pretreated microalgae biomass by anaerobic fermentation with immobilized *Clostridium acetobutylicum* cells. // Bioresour. Technol. 2012, Vol. 114. P.342–348.
5. Chen C-Y., Chang C-Y., Lo Y-C., Ho S-H., Chang J-S. Enhancing biohydrogen production from *Chlorella vulgaris* FSP-E under mixotrophic cultivation conditions. // Energy Procedia 2014, Vol. 61. P. 870–873.
6. Wang Y., Guo W., Cheng C.L., Ho S.H., Chang J.S., Ren N. Enhancing bio-butanol production from biomass of *Chlorella vulgaris* JSC-6 with sequential alkali pretreatment and acid hydrolysis. // Bioresour. Technol. 2016, Vol. 200. P. 557–564.
7. Wang Y., Guo W-Q., Chang J-S., Ren N-Q. Butanol production using carbohydrate-enriched *Chlorella vulgaris* as feedstock. // Adv. Mat. Res., 2014, Vol. 830. P.122–125.

**РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИЕ ПОДХОДЫ К УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ БИОКАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССОВ  
СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ПОСЛЕ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В РЕЖИМЕ ОДНОВРЕМЕННОГО  
ОСАХАРИВАНИЯ И ФЕРМЕНТАЦИИ**  
**RESOURCE-SAVING APPROACHES TO THE DISPOSAL OF WASTE BIO-CATALYSTS OF THE PROCESSES OF  
SYNTHESIS OF ORGANIC ACIDS AFTER THEIR USE IN THE REGIME OF SIMULTANEOUS SACCHARIFICATION AND  
FERMENTATION**

Маслова О.В.<sup>1</sup>, Сенько О.В.<sup>1,2</sup>, Ефременко Е.Н.<sup>1,2</sup>

Maslova O.V., Senko O.V., Efremenko E.N.

<sup>1</sup> Россия, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, [olga.maslova.rabota@gmail.com](mailto:olga.maslova.rabota@gmail.com)

<sup>2</sup> Россия, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, РАН, [senkoov@gmail.com](mailto:senkoov@gmail.com)

Среди задач зеленой химии и устойчивого развития можно выделить разработку и внедрение ресурсосберегающих методов каталитического получения коммерческих продуктов с использованием экологичного сырья, безвредного для человека и окружающей среды. При этом синтез целесообразно проводить в мягких условиях, при температурах, близких к температуре окружающей среды, и при атмосферном давлении. Продукты, сырье и производственные процессы должны органично интегрировать в себе принципы зеленой химии, при этом понятие продуктивности технологии в целом становится более широким и включает оценку результативности взаимосвязанных процессов с ориентиром на устойчивое развитие и минимизацию отходов [1]. В качестве составных частей подобных процессов можно рассматривать разрабатываемые подходы к получению органических кислот с использованием иммобилизованных в криогель поливинилового спирта биокатализаторов, отличающихся высокой эффективностью, селективностью и длительными периодами полуинактивации [2-5]. При использовании таких биокатализаторов в ходе одностадийного синтеза из широкого спектра возобновляемого сырья возможно получение базовых для полимерного синтеза органических кислот, таких как уксусная, молочная, фумаровая, янтарная и ряд других [4]. Не менее перспективным можно считать включение биокатализаторов в традиционные схемы химического производства органических кислот. В частности, в рамках гибридного процесса возможно получение стереорегулярных полимеров полиаспарагиновой кислоты, широко востребованных в медицине и активно развивающейся фармацевтической отрасли [6-7]. Важно отметить, что сегодня более 20 органических кислот биокаталитического происхождения уже активно используются в полимерном синтезе, на разных стадиях получения биопрепаратов медицинского назначения, биоматериалов и изделий из них [2, 7]. В рамках формирования циркулярной экономики все эти факторы обуславливают высокий рыночный потенциал процессов биокаталитического получения органических кислот из возобновляемого сырья [8] и делают актуальным поиск возможностей повышения их эффективности и оптимизации с точки зрения более глубокого внедрения принципов зеленой химии, в частности, на стадии утилизации/переработки отработанных биокатализаторов.

В ходе создания интегрированной системы управления перемещением химических соединений и ресурсов в технологических схемах процессов получения органических кислот, отработанные иммобилизованные в криогель поливинилового спирта грибные биокатализаторы после их длительного использования в режиме одновременного осахаривания и ферментации клубней топинамбура [4] предложены в качестве потенциального сырьевого источника для получения коммерческих продуктов - биогаза и пиролизной бионефти.

Перед загрузкой в метантенк с анаэробным илом отработанные грибные биокатализаторы (*Rhizopus oryzae* F-814 – продуцент молочной кислоты, *Rhizopus oryzae* F-1127 – продуцент фумаровой кислоты [4]), подвергались термолизу при 121°C в течение 30 мин. С целью исследования возможности повышения доли метана в биогазе параллельно был поставлен следующий эксперимент: перед термолизом отработанный биокатализатор - иммобилизованный грибной мицелий, помещался в раствор, содержащий биомассу микроводорослей *Chlorella*



*vulgaris*, выращенную в ходе очистки модельных сточных вод пищевой промышленности, с содержанием липидов в составе биомассы -  $15,3 \pm 0,7\%$ . При этом концентрация биомассы микроводорослей и иммобилизованных клеток гриба в растворе были сопоставимы и составляли по сухим веществам  $1,7$  г /л. Процесс биосорбции микроводорослей грибным мицелием осуществлялся естественным путем без внешнего воздействия при комнатной температуре в течение 24ч. Отделенные впоследствии от раствора отработанные грибные биокатализаторы с сорбированной биомассой микроводорослей подвергались термолизу при  $121^\circ\text{C}$  в течение 30 мин и затем загружались в метантенк. Рассчитанная сорбционная емкость гранул иммобилизованного мицелия *R. oryzae* F-814 и *R. oryzae* F-1127 по отношению к биомассе клеток микроводорослей *C. vulgaris* составила по сухим веществам  $0,68 \pm 0,03$  г/г и  $0,62 \pm 0,03$  г/г, соответственно.

Установлено, что в ходе реализации предлагаемого подхода степень конверсии отработанных биокатализаторов процессов получения органических кислот из клубней топинамбура в метан составила около 40% от теоретически возможного (для *R. oryzae* F-814 -  $38,1 \pm 0,3\%$ , для *R. oryzae* F-1127 -  $39,1 \pm 0,3\%$ ), а использование в ходе метаногенеза смешанной биомассы (отработанного грибного биокатализатора с сорбированной биомассой микроводорослей) позволило увеличить выход метана на 8-22% (для *R. oryzae* F-814 - до  $50,2 \pm 1,3\%$ , для *R. oryzae* F-1127 - до  $61,4 \pm 0,9\%$ ), что в целом сопоставимо с ранее полученными результатами относительно возможностей переработки в ходе метаногенеза отработанных грибных биокатализаторов после их использования в процессах получения молочной и фумаровой кислоты из гидролизатов возобновляемого сырья (*C. vulgaris*) [5, 9].

Отработанные грибные биокатализаторы процессов получения молочной и фумаровой кислот из гидролизатов клубней топинамбура в режимах одновременного осахаривания и ферментации предложены в качестве исходного сырья для получения пиролизной бионефти. Так как ранее было установлено, что наиболее целесообразным в ходе данного подхода является использование смешанной биомассы - сорбированной на грибной мицелий микроводорослей [10], то в качестве сырья использовалась смешанная биомасса в виде отработанного грибного биокатализатора (*R. oryzae* F-814 или *R. oryzae* F-1127) с сорбированной биомассой микроводорослей *C. vulgaris*. Выход жидкой фракции пиролиза (бионефти) составил 55-57% (для *R. oryzae* F-814 -  $55,2 \pm 1,8$ , для *R. oryzae* F-1127 -  $57,1 \pm 2,9$ ). В составе образцов жидких фракций было отмечено наличие ценных компонентов - длинноцепочечных нитрилов, что согласуется с литературными данными [10].

Сравнительный анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о возможности использования отработанных биокатализаторов процессов получения органических кислот в режиме одновременного осахаривания и ферментации в качестве потенциального сырьевого источника для получения коммерческих продуктов - биогаза и пиролизной бионефти. При этом более экологичным, менее энергозатратным и проще реализуемым является утилизация отработанных биокатализаторов в процессе метаногенеза с получением биогаза.

*Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания АААА-А16-116052010081-5.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Zimmerman J.B., et al., Designing for a green chemistry future//Science, 2020, V. 367. №. 6476. С.397-400.
2. Маслова О.В., Сенько О.В., Степанов Н.А., Ефременко Е.Н., Биокаталитический синтез органических кислот и пластики на их основе, с. 621-651 в книге: Аблаев А.Р., Быков В.И., Варфоломеев С.Д., и др. Химия биомассы: биотоплива и биопластики / Научный мир Москва, 2017. 790 с.
3. Маслова О.В., Сенько О.В., Ефременко Е.Н., Биотехнологические процессы получения органических кислот для решения задач экономики устойчивого развития// Экологические чтения – 2018 Международная научно-практическая конференция посвящается 100-летию образования Омского государственного аграрного университета им.П.А.Столыпина ЛИТЕРА Омск, 2018. С.184–187.

- Maslova O.V., Stepanov N.A., Senko O.V., Efremenko E.N., Production of various organic acids from different renewable sources by immobilized cells in the regimes of separate hydrolysis and fermentation (shf) and simultaneous saccharification and fermentation (sff)//*Bioresource Technology*, 2019, V. 272. P.1–9.
- Мамедова Ф., Сенько О.В., Маслова О.В., и др., Получение метана в процессе биотрансформации иммобилизованных клеток мицелиального гриба *Rhizopus oryzae*, использованных для получения молочной кислоты//*Вестник биотехнологии и физико-химической биологии имени Ю.А. Овчинникова*, 2015, Т. 11. № 1. С.28–33.
- Maslova O., Senko O., Stepanov N., Efremenko E., Perspective approaches with the use of biocatalysts for improving the processes of polyaspartic acid production from oil benzene fraction after oxidative desulfurization//*IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, V. 525. P.012037.
- Маслова О.В., Сенько О.В., Ефременко Е.Н., Полимеры аспарагиновой и глутаминовой кислот: получение и применение в медицинской химии и фармацевтике//*Известия Академии наук. Серия химическая*, 2018, № 4. С.614–623.
- Chen T.L., et al. Implementation of green chemistry principles in circular economy system towards sustainable development goals: Challenges and perspectives//*Science of The Total Environment*, 2020, Т. 716. С.136998.
- Сенько О.В., Маслова О.В., Степанов Н.А., и др., Биосорбция клеток микроводорослей иммобилизованной грибной биомассой в технологиях получения отдельных видов биотоплив//*Возобновляемые источники энергии: Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием и XI научной молодежной школы/Под ред. Л. В. Нефедова, Ю. Ю. Рафикова, Н. И. Чернова. Москва: Москва, 2018. С.362–368.*
- Ефременко Е.Н., Мамедова Ф.Т., Сенько О.В., и др., Получение нитрилов при пиролизной утилизации биомассы клеток//*Наука, образование, производство в решении экологических проблем (Экология-2020): материалы XVI Международной научно-технической конференции: в 2 т./Уфимск. гос. авиац. техн. ун-т, Т. 1. РИК УГАТУ Уфа, 2020. С.222–226.*

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА И МОДЕЛЬНЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ  
КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЭТИЛЕНА С МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ  
STUDY OF THE PYROLYSIS PROCESS AND MODEL KINETIC ANALYSIS OF THERMAL DEGRADATION OF  
POLYETHYLENE COMPOSITIONS WITH MICROCRYSTALLINE CELLULOSE**

Перова А.Н.<sup>1</sup>, Усачев С.В.<sup>2</sup>, Коверзанова Е.В.<sup>2</sup>, Хватов А.В.<sup>1</sup>, Ломакин С.М.<sup>1</sup>  
Perova A.N., Usachev S.V., Koverzanova E.V., Khvatov A.V., Lomakin S.M.

<sup>1</sup> Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, [aleksandra.perova1994@mail.ru](mailto:aleksandra.perova1994@mail.ru)

<sup>2</sup> Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, [usachevsv@inbox.ru](mailto:usachevsv@inbox.ru)

В работе исследованы термические свойства композиций полиэтилена с микрокристаллическими добавками. На основании результатов проведенного термогравиметрического анализа определены основные температурные характеристики термической деструкции полученных композиций. С помощью метода пиролитической хромато-масс-спектрометрии проведен анализ состава продуктов пиролиза композиционных материалов. Установлено влияние микрокристаллических целлюлозных добавок на характер массового

распределения углеводородных продуктов пиролиза композиционных материалов. В работе также выполнен модельный термокинетический анализ композиции ПЭ/МКЦ 50 масс. %.

Целлюлоза – это самый распространенный природный полисахарид, обладающий низкой плотностью, высокой удельной прочностью и удельным модулем упругости [1-4]. Целлюлозу можно рассматривать в качестве перспективного наполнителя для термопластичных и термореактивных полимеров [5-7] благодаря возможности создания материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками за счет армирования полимерной матрицы. Полученные материалы могут найти широкое применение в медицине, текстильной промышленности, строительстве и т.д.

Микрокристаллическую целлюлозу можно извлечь из различных видов доступного сырья растительного происхождения посредством механического воздействия: гомогенизация под высоким давлением, флюидизация, размалывание, криотехнология, ультразвуковое воздействие [8].

Несмотря на возможные преимущества использования целлюлозы в качестве наполнителя в полимерных материалах, имеются и недостатки, такие как: относительно небольшая межфазная адгезия, низкая термостабильность и гидрофильность [9-10]. В процессе приготовления полиолефиновых композитов, содержащих целлюлозу, возникают проблемы их термодинамической несовместимости, вследствие которых очень сложно добиться равномерного распределения МКЦ в полимерной матрице. Для решения этих задач применяют различные методы модификации целлюлозы [11-15], которые позволяют повысить совместимость полярного целлюлозного наполнителя и неполярной полимерной матрицы.

Основная цель настоящей работы заключалась в оценке влияния микрокристаллической целлюлозы на термические свойства полиэтиленовых композиций посредством пиролитической хромато-масс спектрометрии, ТГА и модельного кинетического анализа.

Для синтеза композиций в работе использовали полиэтилен высокой плотности 273-83 (ПЭВП) (ООО «Ставролен», Россия) и микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) (фирма «Lachema», Чехия) с размером частиц 20-160 мкм. Композиции ПЭВП с МКЦ были получены смешением компонентов в двухшнековом лабораторном смесителе с объемом камеры 25 см<sup>3</sup> (ИХФ РАН) при температуре 170 °С и скорости вращения роторов 30 об/мин в течение 5 мин.

Термогравиметрический анализ (ТГА) исходных материалов и их композиций был произведен на термоаналитических весах TG 209 F1 фирмы Netzsch в инертной среде аргона при нагреве от 20 до 800 °С со скоростью 20 °С/мин. Навеска образцов составляла 3-5 мг.

Пиролиз образцов композиций проводили в проточной пиролитической ячейке с зоной нагрева 50 мм. Трубку диаметром 3 мм с исследуемым образцом помещали в ячейку, предварительно нагретую до 500 ± 2 °С. В течение 15 минут осуществляли продув аргона через трубку со скоростью 15 мл/мин. Продукты пиролиза конденсировали в охлажденном до 4 °С н-гексане объемом 1.5 мл [16].

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на комплексе приборов, включающих газовый хроматограф Trace-1310, масс-спектрометрический детектор ISQ (Thermo Fisher Scientific Inc.) и систему обработки данных на базе персонального компьютера. Разделение проводили на кварцевой капиллярной колонке TR-5MS длиной 15 м и внутренним диаметром 0.32 мм. Температуру колонки повышали от 40 °С до 290 °С со скоростью 15 °С/мин, температура инжектора составляла 250 °С. В качестве газа-носителя применяли гелий, использовался режим с делением потока при соотношении 1:40. Масс-спектры регистрировали при ионизации электронным ударом с энергией 70 эВ, диапазон сканирования 30-450 а.е.м.

На рис. 1 и в табл. 1 представлены результаты ТГА в инертной среде аргона для композиций ПЭВП/МКЦ в сравнении с исходными ПЭВП и МКЦ. Проведенные исследования показали, что при повышении концентрации МКЦ (рис. 1) в композиции в среде аргона происходит снижение температуры начала разложения по сравнению

с исходным образцом, а термическая деструкция протекает в две стадии, что связано с разложением целлюлозной добавки. Температура разложения ПЭ (вторая стадия термодеструкции композиций в табл. 1) практически не зависит от содержания МКЦ, что говорит об отсутствии влияния МКЦ на термодеструкцию ПЭ (рис. 1, табл. 1).

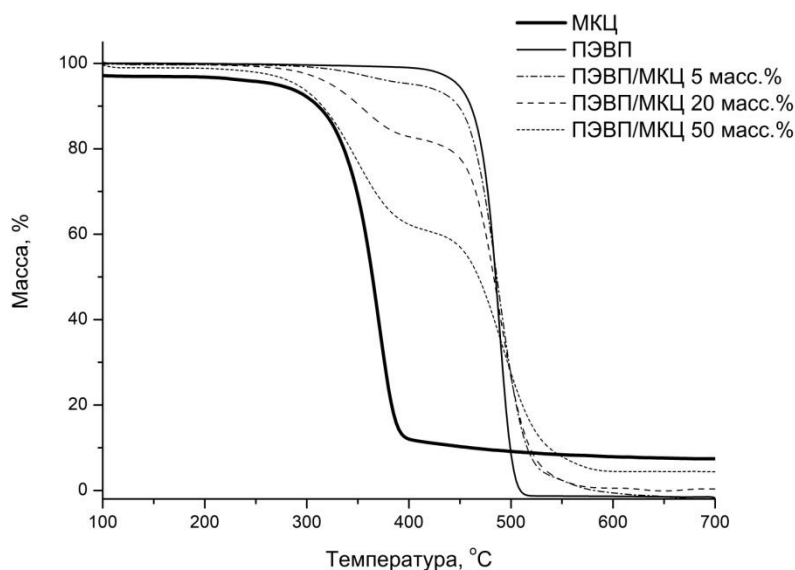


Рис. 1 Термогравиметрические кривые образцов ПЭВП с МКЦ наполнителем в инертной среде аргона

Таблица 1. Основные характеристики ТГА ПЭВП, МКЦ и их композиций

Содержание МКЦ, % масс.	$T_{нр.}^1, ^\circ\text{C}$	$T_{м.ср.}^2, ^\circ\text{C}$	
		1 стадия	2 стадия
0	420	-	488
5	340	363	490
20	300	360	490
50	270	353	488
100	285	370	-

<sup>1</sup> – температура начала разложения,  $^\circ\text{C}$ ;

<sup>2</sup> – температура максимальной скорости разложения,  $^\circ\text{C}$ .

На рис. 2 представлены хроматограммы летучих продуктов пиролиза ПЭВП и его композиций с содержанием МКЦ 5, 20 и 50 масс. %. Основные продукты пиролиза состоят из непредельных (алкенов) и предельных (н-алканов) углеводородов различного строения, а также диенов. Кроме этого, на хроматограммах композиций ПЭВП/МКЦ были обнаружены продукты пиролиза целлюлозной добавки: а – фурфурол, б – 5-метил-2-фурфураль, в – левоглюкозенон (рис. 2)

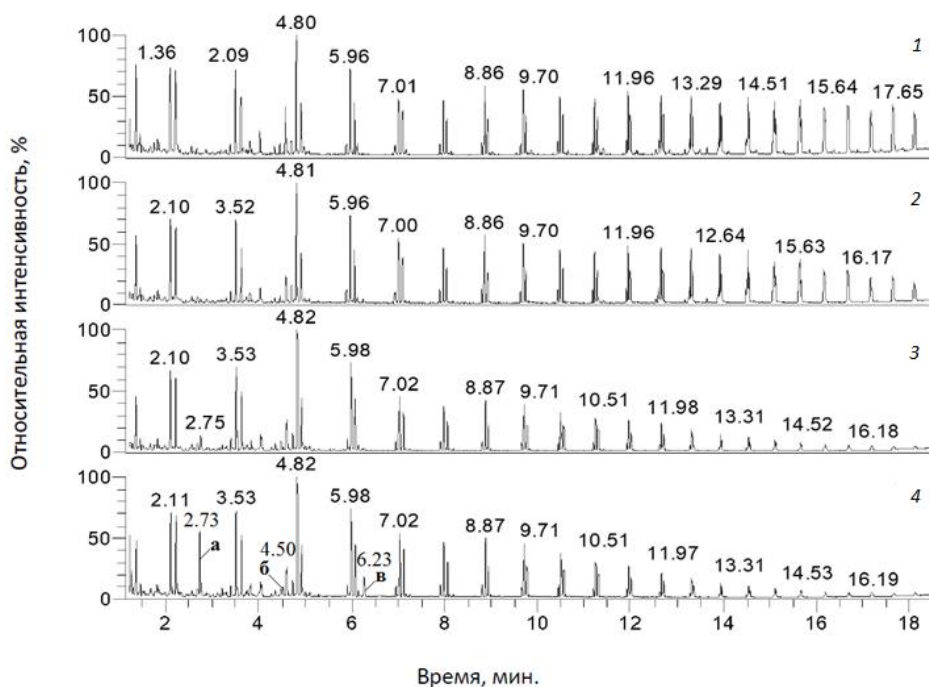


Рис. 2 Хроматограммы гексановых растворов продуктов пиролиза ПЭВП (1), композиций ПЭВП/МКЦ 5 масс. % (2), ПЭВП/МКЦ 20 масс. % (3), ПЭВП/МКЦ 50 масс. % (4), а – фурфурол, б – 5-метил-2-фурфураль, в – левоглокозенол.

В табл. 2 представлены данные, отражающие распределение углеводородных продуктов пиролиза ПЭВП и его композиций с МКЦ по молекулярному весу. Из данных в табл. 2 можно увидеть, что с повышением концентрации МКЦ возрастает содержание более легких газообразных продуктов пиролиза  $C_8$ - $C_{17}$  в композициях ПЭВП/МКЦ по сравнению с ненаполненным ПЭВП.

Таблица 2. Распределение углеводородных продуктов пиролиза ПЭВП и его композиций с МКЦ по молекулярному весу

Содержание МКЦ, масс. %	Содержание компонентов в пробе, масс. %	
	$C_8$ - $C_{17}$	$C_{18}$ - $C_{34}$
0	48.25	51.75
5	56.20	43.80
20	78.58	21.42
50	82.25	17.75

Ранее нами было показано [16], что введение в полиэтилен наполнителей в зависимости от их химического состава может приводить как к повышению, так и к снижению содержания легких углеводородов в продуктах пиролиза. Повышение содержания легких углеводородов в продуктах пиролиза наблюдалось при использовании в качестве наполнителя слоистого силиката монтмориллонита. Каталитическое действие монтмориллонита обусловлено наличием кислотных центров (Бренstedового и Льюисового типов), инициирующих образование макромолекулярных карбокатионов полиэтилена, что приводит к ионному механизму процесса термодеструкции. При этом наблюдается значительное повышение содержания в продуктах пиролиза нетерминальных алкенов, изоалканов и алкилбензолов, обусловленное протеканием реакций изомеризации двойной связи, изомеризации углеродного скелета и циклизации [16].

Применение в качестве наполнителя МКЦ не приводит к заметному изменению гомологического состава продуктов пиролиза полиэтилена, что свидетельствует о радикально-цепном механизме термодеструкции композитов. В работах [17-19], при изучении совместного пиролиза композиций ПЭВП и целлюлозосодержащих производных при температуре 700 °С было установлено, что в продуктах термической деструкции композиций ПЭВП, содержащих до 50 масс. % целлюлозы наблюдалось значительное увеличение количества низкомолекулярных алифатических углеводородов ( $C_5$ - $C_{15}$ ), по сравнению с исходным ПЭВП. Этот факт авторы

объяснили ускорением реакций отрыва атомов водорода в макромолекулах полиэтилена радикально-акцепторными производными пиролиза целлюлозы (коксовым остатком).

Наблюдаемое в наших экспериментах смещение распределения углеводородных продуктов пиролиза в сторону образования более легких газообразных продуктов  $C_8-C_{17}$  для композиций ПЭВП/МКЦ с повышением концентрации МКЦ, вероятно, обусловлено увеличением скорости инициирования радикально-цепного процесса деструкции ПЭВП коксовым остатком целлюлозных добавок при температурах выше 400 °С. Этот факт связан с изменением кинетических параметров термодеструкции композиции ПЭВП/МКЦ 50 масс. % по сравнению с исходным ПЭВП. При этом для тривиальной модели термодеструкции исходного полиэтилена были взяты литературные значения эффективной энергии активации  $E = 253$  кДж/моль, предэкспоненциального множителя  $\log A = 15.5$  и порядка реакции  $n = 1.5$  [20].

Модельный термокинетический анализ композиции ПЭВП/МКЦ 50 масс. % по результатам динамических испытаний ТГА при скоростях нагрева 5, 10 и 20 град/мин. был выполнен по методу многовариантной нелинейной регрессии, описанному ранее в работах [20-21].

Для термодеструкции композиции ПЭВП/МКЦ 50 масс. % нами была предложена упрощенная модели двухстадийной последовательной реакции ( $A \xrightarrow{E_1} B \xrightarrow{E_2} C$ ), для которой система кинетических уравнений имеет следующий вид:

$$\frac{da}{dt} = -f(a,b) \cdot A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT_{j,k}}\right) \quad (1)$$

$$\frac{db}{dt} = -\frac{da}{dt} - f(b,c) \cdot A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT_{j,k}}\right) \quad (2)$$

$$c = 1 - a - b$$

При этом первая стадия относится к термодеструкции целлюлозного наполнителя, а вторая стадия к термодеструкции полиэтиленовой матрицы.

Полученные результаты нелинейного регрессионного анализа, для двухстадийного процесса термодеструкции композиции ПЭВП/МКЦ 50 масс. %, позволили рассчитать значения эффективных кинетических параметров, отвечающие наилучшей аппроксимации экспериментальных кривых ТГА (Рис. 3, Таблица 3).

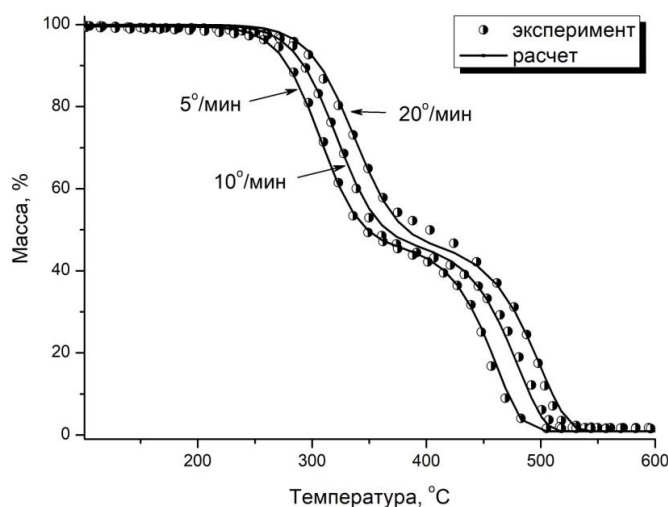


Рис. 3 Моделирование термодеструкции композиции ПЭВП/МКЦ 50 масс. % с использованием нелинейного регрессионного анализа по трем скоростям: 5, 10 и 20 град/мин.: точки представляют экспериментальные значения ТГА, а кривые зависимости – результаты регрессионного анализа.

Таблица 3. Кинетические параметры термодеструкции ПЭВП/МКЦ 50 масс. %, полученные с использованием многовариантного нелинейного регрессионного анализа модельного процесса  $A \xrightarrow{F_n} B \xrightarrow{F_n} C$ .

Модель реакции	Кинетические параметры	Значение	Коэффициент корреляции
$A \xrightarrow{F_n} B \xrightarrow{F_n} C$	$\log A_1, \text{с}^{-1}$	9.0	0.9974
	$E_1, \text{кДж/моль}$	127.4	
	$n_1$	1.6	
	$\log A_2, \text{с}^{-1}$	8.9	
	$E_2, \text{кДж/моль}$	161.0	
	$n_2$	0.8	

Сравнительный анализ полученных данных по энергии активации термодеструкции полиэтиленовой матрицы в ПЭВП/МКЦ 50 масс. % с литературными данными по полиэтилену (161 и 253 кДж/моль) говорит о значительном снижении величины эффективной энергии активации полиэтилена в композиции с целлюлозой. Это подтверждают наше предположение об увеличении скорости иницирования радикально-цепного процесса деструкции полиэтилена коксовым остатком целлюлозного наполнителя в условиях высокотемпературного пиролиза.

В результате исследований процесса пиролиза композиций ПЭВП/МКЦ методом пиролитической хромато-масс-спектрометрии было установлено, что присутствие целлюлозных наполнителей способствует увеличению содержания легких продуктов  $C_8-C_{17}$  по сравнению с исходным полиэтиленом. Это объясняется радикально-акцепторными свойствами целлюлозного кокса, влияющими на элементарные стадии иницирования и обрыва в процессе деструкции полиэтиленовых композиций. Полученные выводы были подтверждены с помощью данных модельного термокинетического анализа ПЭВП/МКЦ 50 масс. %.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Elsabbagh A., Steuernagel L., Ziegmann G., Processing and modeling of the mechanical behavior of natural fiber thermoplastic composite: Flax/polypropylene // *Polymer Composites*, 2009, Vol. 30. № 4. 510-519.
2. Bledzki A.K., Reihmane S., Gassan J., Properties and Modification Methods for Vegetable Fibers for Natural Fiber Composites // *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, Vol. 59. № 8. 1329-1336.
3. Hornsby P.R., Hinrichsen E., Tarverdi K., Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibres: Part II Analysis of composite microstructure and mechanical properties // *Journal of Materials Science*, 1997, Vol. 32. № 4. 1009-1015.
4. Khalil H.P.S.A., Bhat A.H., Yusra A.F.I., Green Composites from Sustainable Cellulose Nanofibrils: A Review // *Carbohydrate Polymers*, 2012, Vol. 87. 963-979.
5. Herrera-Franco P., Aguilar-Vega M. Effect of fiber treatment on the mechanical properties of LDPE-henequen cellulosic fiber composites // *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, Vol. 65. № 1. 197-207.
6. Sdrobis A., Darie R.N., Totolin M., *et al.*, Low density polyethylene composites containing cellulose pulp fiber // *Composites: Part B*, 2012, Vol. 43. № 4. 1873-1880.
7. Kardarzadeh H. (Ed.), *Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites*. 1st Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. 2017. P. 920.
8. Мясоедова В.В., Энергоёмкие биополимерные нанокомпозиты // *Химическая физика*, 2019, том 38. № 9. С. 83-90.
9. Saheb D.N., Jog J.P., Natural fiber polymer composites: a review // *Advances in Polymer Technology*, 1999, Vol. 18. № 4. 351-363.
10. Georgopoulos S.T., Tarantili P.A., Avgerinos E., *et al.*, Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues // *Polymer Degradation and Stability*, 2005, Vol. 90. № 2. 303-312.

11. Low I.M., McGrath M., Lawrence D., *et al.*, Mechanical and fracture properties of cellulose-fibre-reinforced epoxy laminates // *Composites: Part A*, 2007, Vol. 38. № 2. 963-974.
12. Alamri H., Low I.M., Mechanical properties and water absorption behaviour of recycled cellulose fibre-reinforced epoxy composites // *Polymer Testing*, 2012, Vol. 31. № 5. 620-628.
13. Khalil A., Bhat I.U.H., Jawaid M., *et al.*, Bamboo fibre-reinforced biocomposites: a review // *Materials and Design*, 2012, Vol. 42. № 2. 353-368.
14. Mohamed H.G., Mostafa A.E., Kazuya O., *et al.*, Effect of microfibrillated cellulose on mechanical properties of plain-woven CFRP reinforced epoxy // *Composite Structures*, 2010, Vol. 92, № 5. 1999-2006.
15. Анпилова А.Ю., Масталыгина Е.Е., Храмева Н.П. и др., Способы модификации целлюлозы при разработке полимерных композиционных материалов (Обзор) // *Химическая физика*, 2020, том 39. № 1. С. 66-74.
16. Бревнов П.Н., Новокшонова Л.А., Крашенинников В.Г. и др., Влияние химической природы и структурных особенностей наноразмерных наполнителей на механизм пиролиза полиэтилена // *Химическая физика*, 2019, том 38. № 9. С. 54-59.
17. Хватов А.В., Бревнов П.Н., Шилкина Н.Г. и др., Термические и физико-механические свойства композитов на основе полисульфона с многостенными углеродными нанотрубками // *Химическая физика*, 2019, том 38. № 6. С. 71-76.
18. Xue Y., Kelkar A., Bai X., Catalytic co-pyrolysis of biomass and polyethylene in a tandem micropyrolyzer // *Fuel*, 2016, Vol. 166. 227-236.
19. Matsuzawa Y., Ayabe M., Nishino J., Acceleration of cellulose co-pyrolysis with polymer // *Polymer Degradation and Stability*, 2001, Vol. 71. 435-444.
20. Lomakin S.M., Novokshonova L.A., Brevnov P.N., *et al.*, Thermal properties of polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by intercalative polymerization // *Journal of Materials Science*, 2008, Vol. 43. № 4. 1340-1353.
21. Ломакин С.М., Дубникова И.Л., Березина С.М. и др., Термическая деструкция и горение нанокompозита полипропилена на основе органически-модифицированного слоистого алюмосиликата // *Высокомолекулярные Соединения, сер. А*, 2006, том 48. № 1. С. 90-105.

**СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ОГНЕСТОЙКОСТИ ПОЛИЭФИРОВ ПРОДУКТОВ БИОМАССЫ ОКИСЛЕННОГО СЫРЬЯ  
В КОМПОЗИЦИЯХ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ АНТИПИРЕНАМИ  
SYNERGISTIC EFFECT OF THE POLYESTERS' FIRE RETARDANCY OF THE OXIDIZED RAW MATERIALS BIOMASS  
PRODUCTS IN COMPOSITIONS WITH INORGANIC FLAME RETARDANTS**

Сахаров П.А.<sup>1,2</sup>, Ломакин С.М.<sup>1</sup>, Хватов А.В.<sup>1,2</sup>, Луканина Ю.К.<sup>1</sup>, Миних А.А.<sup>2</sup>  
Sakharov P.A., Lomakin S.M., Khvatov A.V., Lukanina Yu.K., Minikh A.A.

<sup>1</sup> Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт биохимической физики имени М. Н. Эмануэля Российской академии наук, [hvatovanatoliy@gmail.ru](mailto:hvatovanatoliy@gmail.ru)

<sup>2</sup> Россия, ООО "НТЦ Татнефть", [minihaa@ntc.tatneft.ru](mailto:minihaa@ntc.tatneft.ru)

В последнее время получили развитие работы, описывающий синергетический эффект полифосфата аммония (ПФА) и других антипиренов, в частности гидроксида (тригидрата) алюминия (ТГА). Так, в работе [1] изучались горючие характеристики армированных натуральными волокнами эпоксидных композитов, содержащих гибридный антипирен: ПФА 10% масс. и ТГА 5% масс.



Авторы предложили механизм синергетического влияния двойного антипирена, содержащего ПФА и ТГА на горючесть армированных натуральными волокнами эпоксидные композиты. Было установлено, что на первой стадии (до 400°C) совместной термодеструкции ПФА и ТГА происходит взаимодействие между ПФА- $\text{NH}_4\text{PO}_3$  группами и ОН группами ТГА. В результате этого образуется алюминий полифосфат и выделяются газообразные продукты ( $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$ ). Это является начальной стадией интумесценции. Эта реакция продолжается до тех пор, пока не образуется полимерный продукт метафосфат алюминия  $[\text{Al}(\text{PO}_3)_2]_n$ .

Ранее нами был разработан новый биоантипирен на основе окисленной целлюлозосодержащей биомассы (А), синтезированный методом жидкофазного каталитического окисления древесной муки воздухом в щелочных средах [2, 3].

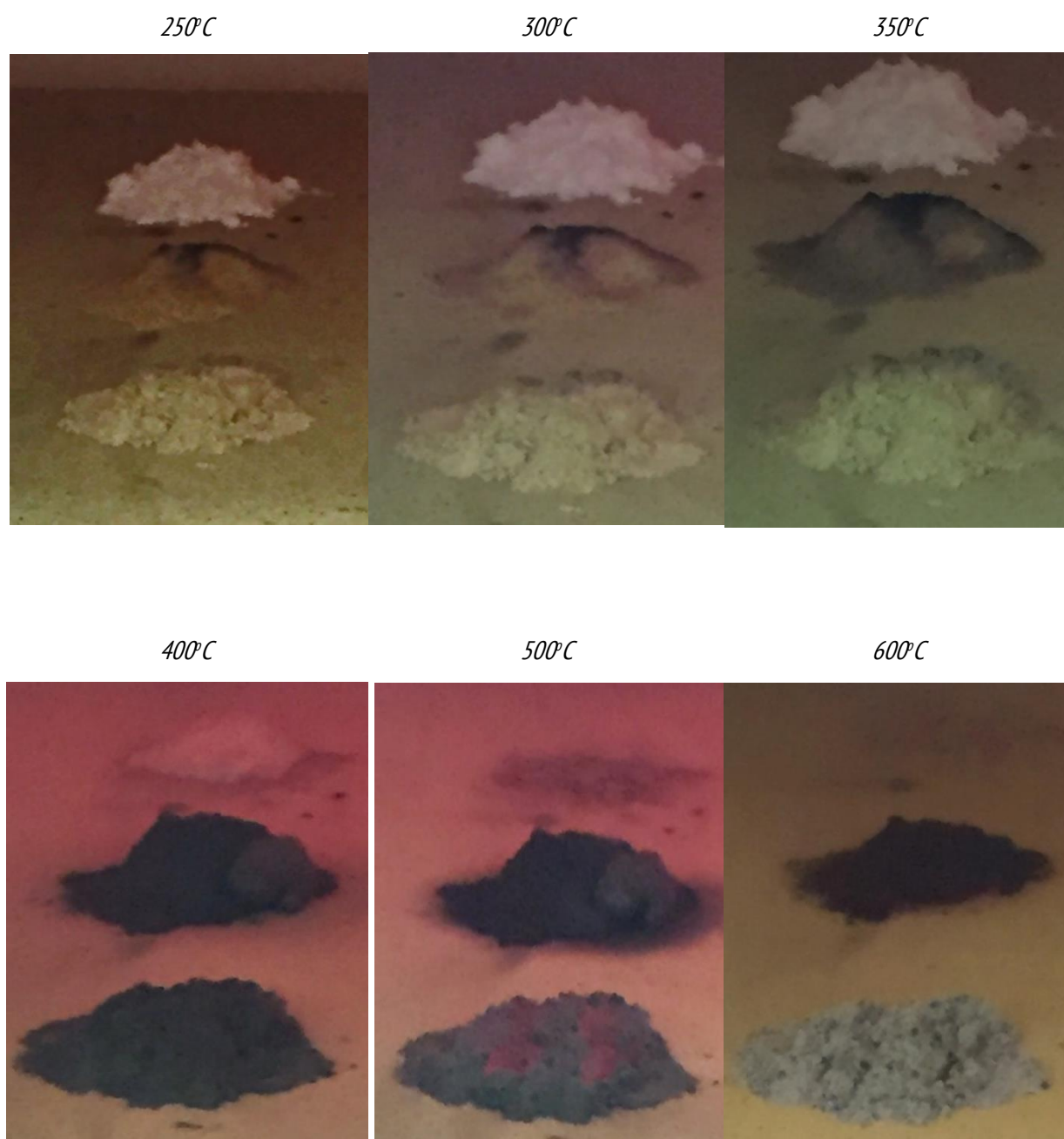
В дальнейшем разработанный биоантипирен А был модифицирован за счет введения в его состав ПФА и ТГА. В настоящей работе приведены результаты по изучению горючих характеристик полиэфирных композиций, содержащих комплексные антипиреновые добавки биоантипирена А, полифосфата аммония и гидроксида алюминия.

Предварительно нами была проведена оценка термостойкости комплексных антипиреновых добавок. Образцы полифосфата аммония, антипирена А + полифосфат аммония (1:1) и антипирена А + полифосфат аммония + гидроксид алюминия (1:1:1) помещались в муфельную печь и нагревались в течение 5 минут при температурах от 250 до 600°C в аэробных условиях. На Рис.1 представлены фотографии, иллюстрирующие термические превращения образцов антипиренов, а также процесс интумесценции и коксообразования в условиях близких к среднемасштабному пожару.

На рисунке 1 отчетливо видно, что полифосфат аммония улетучивается в процессе деполимеризации практически полностью до температуры 600°C.

В противоположность этому, образец, содержащий бинарную добавку антипирена А и полифосфата аммония образует кокс в температурном диапазоне 300-350°C. При этом полифосфорная структура остатка конденсируется с поликарбоксилатными производными антипирена А с образованием твердого углерод-керамического остатка. При дальнейшем нагревании вплоть до температуры 600°C происходит вспучивание (интумесценция) углерод-керамического пенококса.

Аналогичным образом ведет себя добавка, содержащая биоантипирен А, полифосфат аммония и гидроксид алюминия. При добавлении углеродсодержащего антипирена А, термическая трансформация тройной системы проходит через стадию образования углерод-керамического пенококса при 500°C. В ходе дальнейшего нагревания до 600°C образуется стеклоподобная структура ультрафосфата алюминия, которая также является эффективным барьером процесса массообмена между твердой фазой пиролизующегося полимера и газовой фазой горения. При этом черная структура углерод-керамического кокса превращается в материал серого цвета (рис. 1).



*Рис. 1 Фотографии образцов полифосфата аммония, антипирена А + полифосфат аммония (1:1) и антипирена А + полифосфат аммония + гидроксид алюминия (1:1:1) (сверху вниз) в процессе нагревания в течение 5 минут при температурах от 250 до 600°С в аэробных условиях.*

Полученные в настоящей работе результаты представляют несомненный интерес в разработке новых высокоэффективных термостойких антипиреновых систем, повышающих огнестойкость конструкционных древесных и композиционных материалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России по государственному контракту № 05.607.21.0304 (идентификатор контракта RFMEFI60719X0304) «Разработка эффективных способов химического ингибирования гомогенных и гетерогенных процессов горения и создание демонстрационного образца детонационного конвертора техногенных отходов» в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».*

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Khalili P. Tshai K.Y. Hui D. Kong I. Synergistic of ammonium polyphosphate and alumina trihydrate as fire retardants for natural fiber reinforced epoxy composite // Composites Part B, 2017, 114, P. 101-110.
2. Varfolomeev S.D., Lomakin S.M., Sakharov P.A., Khvatov A.V., Effective Chemical Methods of Combustion Control: New Threats and New Solutions // Herald of the Russian Academy of Sciences, 2019, 89(2), P. 151-156.
3. Khvatov A.V., Sakharov P.A., Lomakin S.M., Minikh A.A., Frolov S.M., Synergetic flame retardant effect of bio-flame retardant based on oxidized wood in polyester's compositions // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 848 (1), 012109.

### БИОМАССА ФОТОТРОФНЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИКАТОРА ТРЕНИЯ BIOMASS OF PHOTOTROPHIC MICROORGANISMS AS A RAW MATERIAL FOR OBTAINING A FRICTION MODIFIER

Сенько О.В.<sup>1,2</sup>, Степанов Н.А.<sup>1,2</sup>, Маслова О.В.<sup>1</sup>, Лягин И.В.<sup>1,2</sup>, Ефременко Е.Н.<sup>1,2</sup>

Senko O.V., Stepanov N.A., Maslova O.V., Lyagin I.V., Efremenko E.N.

<sup>1</sup> Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

<sup>2</sup> Россия, Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля, РАН, elena\_efremenko@list.ru

Если раньше водорослевые биотопливные проекты были сфокусированы на получении биодизеля, то в настоящее время привлекательной для производителей становится возможность получения из микроводорослей и цианобактерий других видов топлив и продуктов для «зеленой химии». Липидная часть такой биомассы может являться дешевым сырьем для производства эфира олеиновой кислоты - одного из перспективных модификаторов трения [1]. Увеличение содержания липидов до 70% сухой биомассы было показано для многих культур фототрофных микроорганизмов в ответ на ограничение азотного запаса в питательной среде, причем увеличивалось содержание главным образом насыщенных и мононенасыщенных жирных кислот, составляющих свыше 80% от липидной фракции голодающих клеток [2].

В данной работе был исследован биохимический состав различных штаммов фототрофных микроорганизмов, находящихся в коллекции ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН, среди которых были выбраны представители разных подвидов, например, зеленых микроводорослей (*Chlorella vulgaris*, *Dunaliella salina*) или цианобактерии (*Arthrospira platensis*, *Nostoc sp.*). Анализ полученных данных по биохимическому составу биомассы свидетельствовал о том, что есть культуры, которые имеют повышенное содержание липидов (выше 20% от с.в.), в частности *A. platensis*, *Nannochloropsis sp.*, *D. salina*. Что касается содержания олеиновой кислоты в составе накапливаемых фототрофными микроорганизмами липидов, то «абсолютным рекордсменом» из исследованных штаммов оказалась культура *Dunaliella tertiolecta* штамм rsemsu-D-3. Также значительное количество олеиновой кислоты в составе биомассы было обнаружено у микроводорослей *Chlorella vulgaris* C-1 и цианобактерий *A. platensis* rsemsu-1/02-П.

Для накопления биомассы отобранных культур, как потенциальных сырьевых источников для получения олеиновой кислоты, было решено использовать сточные воды, которые сильно варьируются по своему составу. В этой связи для некоторого ограничения числа меняющихся факторов, способных повлиять на разрабатываемый процесс, они разбавлялись с дополнительным введением глицерина. Такой способ приводил к тому, что соотношение С/Р/Н смешалось в сторону увеличения содержания углерода в питательной среде. Анализ полученных результатов (Таблица 1) позволил сделать вывод о том, что существует высокая вариабельность ответа клеток фототрофных микроорганизмов на состав и соотношение компонентов в питательной среде.

Однако подобный подход не является универсальным для всех клеток фототрофов, и поэтому он требует дополнительного исследования в каждом отдельном случае.

Таким образом, из коллекции фототрофных микроорганизмов ИБХФ РАН был отобран ряд культур микроводорослей (*A. platensis* rsemsu -1/02-П, *Nannochloropsis sp.* rsemsu-N-1, *D. tertiolecta* rsemsu-D-3), для которых была установлена возможность накопления биомассы с высоким содержанием олеиновой кислоты в составе липидов (до 86,7%) в ходе очистки сточных вод.

Таблица 1. Содержание липидов и олеиновой кислоты отобранных штаммов фототрофных микроорганизмов при культивировании их в среде сточных вод

Штаммы микроводорослей и цианобактерий	Сточные воды	Липиды, %	C 18:1, от суммарного содержания липидов, %
<i>Arthrospira platensis</i> штамм rsemsu -1/02-П	Совхозные	18,7±1,2	19,8±2,0
	Молочного комбината	15,9±1,7	18,7±1,9
	Муниципальные	16,9±1,3	17,3±1,6
<i>Nannochloropsis sp.</i> штамм rsemsu-N-1	Совхозные	24,3±0,9	23,1±0,8
	Молочного комбината	25,6±1,6	23,4±0,7
	Муниципальные	21,3±1,1	23,8±0,9
<i>Dunaliella tertiolecta</i> штамм rsemsu-D-3	Совхозные	16,4±0,7	59,2±1,3
	Молочного комбината	21,8±1,4	70,1±1,6
	Муниципальные	21,8±1,4	46,7±1,6
<i>Chlorella vulgaris</i> C-1	Совхозные	27,5±2,0	46,3±1,4
	Молочного комбината	36,5±2,7	52,6±1,6
	Муниципальные	18,7±0,9	48,7±1,6

Работа выполнена при финансовой поддержке гостемы 47.11. Физико-химические технологии для энергетики.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. D'Oca, M.G.M., Viêgas C.V. Lemôes J.S., Miyasakia E.K., Morón-Villarreyes J.A., Primel E.G., Abreu P.C. Production of FAMES from several microalgal lipidic extracts and direct transesterification of the *Chlorella pyrenoidosa*. // Biomass Bioenerg., 2011, Vol. 35. P. 1533–1538.
2. Roessler P.G. Environmental control of glycerolipid metabolism in microalgae: commercial implications and future research direction // J. Phycol., 1990, Vol. 26. P. 393–399

**ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ МОЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ ПАВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ МАСЛЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ И  
РАЗРУШЕНИЯ УСТОЙЧИВЫХ ВОДО-НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ**  
**ENVIRONMENTALLY FRIENDLY SURFACTANT CLEANING COMPOSITION FOR REMOVING OIL CONTAMINATION AND  
DESTROYING STABLE WATER-OIL EMULSIONS**

Хватов А.В.<sup>1</sup>, Луканина Ю.К.<sup>1</sup>, Сахаров П.А.<sup>1</sup>, Беленко Е.В.<sup>2</sup>  
Khvatov A.V., Luranina Yu.K., Sakharov P.A., Belenko E.V.

<sup>1</sup> Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт биохимической физики имени М. Н. Эмануэля Российской академии наук, 119334, г. Москва, ул. Косыгина, 4, hvatovanatoliy@gmail.ru

<sup>2</sup> Россия, МИРЭА - Российский технологический университет, 119454, ЦФО, г. Москва, Проспект Вернадского, д.

78

Широко известно применение в практике подготовки нефти блок-сополимеров окисей этилена и пропилена, как наиболее эффективных и универсальных деэмульгаторов, по сравнению с другими классами поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1]. Критика данного класса деэмульгаторов сводится, в основном, к относительно низкой температуре «помутнения», присущей данному классу неионных ПАВ, которая, как правило, лежит в пределах от 40 до 65°C, в то время, как для нефтей с большим содержанием парафина температура деэмульсации составляет 100-120°C, а для смолистых нефтей температура деэмульсации достигает 130°C [2]. При этом, существуют экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что чем ниже температура «помутнения» и выше температура деэмульсации, тем ниже деэмульгирующая активность применяемого ПАВ [3]. Считается оптимальным, когда температура «помутнения» деэмульгаторов выше температуры деэмульсации процесса подготовки нефти на нефтеперерабатывающих предприятиях.

На нефтеперерабатывающих предприятиях деэмульгаторы представляют собой растворы блок-сополимеров окисей этилена и пропилена в тяжелых ароматических углеводородах или спиртах. Например, в состав деэмульгаторов может входить низший спирт - метанол или водно-метанольная смесь [4]. Известно также совместное применение блок-сополимеров окисей этилена и пропилена с побочным продуктом производства изопрена из изобутилена и формальдегида [5], а также с побочными продуктами стадии выделения морфолина из катализата производства морфолина из диэтиленгликоля и аммиака [6]. При этом, температура «помутнения» блок-сополимеров окисей этилена и пропилена в составе комплексных деэмульгаторов повышается на 8 – 10°C, и температурный режим процессов подготовки нефтей Западно-Сибирских месторождений (60-80°C), большинства нефтей Татарских и других месторождений (80-100°C) не будет оказывать существенного влияния на эффективность комплексного деэмульгатора.

Рассмотренные выше блок-сополимеры окисей этилена и пропилена обладают более высокой поверхностной активностью, но меньшей способностью к образованию межфазных структурированных слоев, чем природные эмульгаторы в составе сырых нефтей [7,8]. Такие реагенты должны снижать межфазное натяжение а на границе раздела вода-нефть, не обладать способностью образовывать мицеллы в водной и нефтяной фазе и, соответственно, не обладать способностью к образованию структур на границе раздела фаз. В настоящее время в процессах деэмульсации смолистых и парафинистых нефтей, а также при утилизации нефтешламовых амбаров главную роль играет другой механизм разрушения устойчивых водо-нефтяных эмульсий, заключающийся в применении композиций ПАВ, обладающих способностью стабилизировать прямые эмульсии («масло в воде»). При введении в обратную водонефтяную эмульсию («вода в масле») композиции ПАВ, являющейся стабилизатором эмульсий противоположного типа («масло в воде») наблюдается обращение фаз водо-нефтяной эмульсии. Для таких деэмульгаторов характерны более высокое сродство к водной фазе, чем к органической, и способность к образованию мицелл в водной фазе.

Весьма актуально совершенствование технологий ликвидации нефтешламовых амбаров, связанных с разделением устойчивых эмульсий, представляющих собой обводненный нефтяной продукт, содержащий до 5%

тонкодисперсных примесей, и принадлежащий к категории эмульсий «вода в масле». Данная эмульсия содержит 70-80% масел, 7-20% смол, 6-25% асфальтенов, 1-4% парафинов; содержание воды не превышает 5-8%. Кроме того, применяемая при переработке нефтешламов композиция ПАВ должна не только эффективно разрушать обратную эмульсию, но и удалять углеводороды с поверхности глинисто-песчаного грунта, то есть, обладать моющим действием. Особое внимание уделяется экологическому аспекту применяемых технологий, который заключается в иницировании процесса биодеструкции нефтяных углеводородов, адсорбированных на поверхности твердых частиц. Известна, например, мощная композиция на основе нетоксичного биоразлагаемого ПАВ в буферной системе, компоненты которой входят в цикл азота и фосфора, являясь минеральным питанием для углеводородоксилирующей микрофлоры [9]. Здесь, в качестве ПАВ используется неонол способный к полному биоразложению. Водный раствор ПАВ содержит также фосфатно-боратную буферную систему, стабилизирующую уровень pH в интервале 8,7 – 9,5.

Главными характеристиками моющего действия ПАВ являются солюбилизационная емкость (S) [10, 11] по отношению предельным углеводородам (например, гептану), а также температура инверсии фаз (ТИФ), которая должна соответствовать температуре разрушения водо-нефтяной эмульсии в условиях данного технологического процесса (70 – 90°C).

Деэмульгирующую активность композиции ПАВ оценивают по содержанию остаточной воды в обезвоженном углеводороде по общепринятой в мировой практике "бутылочной пробе" при термохимическом отстое при 70-80°C для высокопарафинистых и тяжелых нефтей плотностью 0,900 г/см<sup>3</sup> и выше [12].

Введение в состав моющей композиции, наряду с неионным ПАВ, гидрофобных продуктов (триглицеридов, олефинов, сложных эфиров и пр.) приводит образованию микроэмульсии, характеризующейся сверхнизким межфазным натяжением на границе «вода - масло» и обладающей способностью к солюбилизации большого количества углеводородной фазы. При этом, углеводородные загрязнения на поверхности твердого шлама солюбилизуются образующейся микроэмульсией. ТИФ микроэмульсии, образованной в результате солюбилизации низкомолекулярного масла (например, октана) ниже температуры «помутнения» мицеллообразующего ПАВ, в то время, как солюбилизация в мицеллах ПАВ высокомолекулярных углеводородов, входящих в состав тяжелых нефтей, а также триглицеридов приводит к существенному превышению ТИФ температуры «помутнения» ПАВ [13]. Поэтому все композиции ПАВ, применяемые в технологиях извлечения нефти из многофазных (нефтешламовых) эмульсий, содержат специально подобранную систему присадок, позволяющих сочетать высокую деэмульгирующую активность с приемлемыми значениями ТИФ и S. Необходимо также отметить, что деэмульгирующая активность композиций мицеллообразующего неионного ПАВ многократно увеличивается при температуре равной ТИФ в результате образования биконтинуальной микроэмульсии, характеризующейся сверхнизким межфазным натяжением на границе «вода - масло» и, соответственно, сверхвысокой солюбилизационной емкостью, как по углеводородной, так и по водной фазам. Данный эффект используется, например, в эмульсионных промывочных жидкостях, представляющих собой композиции ПАВ (эмульгатора) с гидрофобными продуктами, выбранными из группы природных или синтетических триглицеридов (жиры и масла), сложных эфиров моно- или дикарбоновых кислот линейного или ароматического рядов, олефинов и полиолефинов. Для регулирования величины ТИФ и повышения S данная система включает немицеллообразующий ПАВ (со-ПАВ), в качестве которого используются сложные эфиры фосфорной кислоты [14].

Извлечение углеводородов с поверхности загрязненного грунта может осуществляться за счет использования водной буферной композиции со-ПАВ, подобранной таким образом, что стабильность образующейся микроэмульсии достигается за счет природных ПАВ, входящих в состав нефти [15]. Здесь в качестве немицеллообразующих со-ПАВ используются низшие спирты (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), а в качестве буферной системы – водный раствор гидроксида аммония.

Наиболее эффективным является подход к выбору чистящей композиции, изложенный в [16]. Данная композиция, используемая для удаления углеводов с поверхности загрязненного грунта, содержит неполярный растворитель (масло растительного происхождения) и ПАВ (биоразлагаемые полисахариды и их алкил производные, простые полиэфиры – полигликоли и их алкил производные, а также сложные сорбитовые эфиры). В данной композиции в качестве со-ПАВ используются электролиты и спирты алифатического ряда. При этом, чистящий эффект достигается в результате образования микроэмульсии со сверхнизким межфазным натяжением на границе «вода - масло» и последующей солюбилизацией полярных и неполярных загрязняющих углеводов в мицеллах ПАВ. Однако, данная композиция ПАВ имеет следующие недостатки:

- чистящая микроэмульсия образуется в результате первичной солюбилизации гидрофобного растворителя, представляющего собой триглицериды растительного происхождения (масла), в мицеллах неионного ПАВ. Из-за относительно низкой способности ламеллярных и губчатых мицеллярных фаз к солюбилизации крупных молекул триглицеридов и недостаточного понижения межфазного натяжения солюбилизационная емкость такой микроэмульсии по отношению к загрязняющим нефтяным углеводородам понижена, что, соответственно, существенно уменьшает моющее действие композиции.

- молекулы триглицеридов солюбилизируются в мицеллярных ядрах и не проникают между углеводородными фрагментами неионного ПАВ, что приводит к образованию более сферических мицелл с повышенной гидрофильностью. Соответственно, ТИФ микроэмульсии превышает температуру «помутнения» неионного ПАВ и становится недостижима в условиях температурного режима процесса (70 – 90°C). Ведение же деэмульсации и отмыва глино-песчаного грунта от углеводородных загрязнений при температурах существенно ниже ТИФ не позволяет достичь максимального обезвоживания углеводородной фазы, а также, за счет пониженной солюбилизационной емкости, не обеспечивает реализацию оптимального чистящего эффекта.

- формула чистящей композиции предусматривает обязательное применение со-ПАВ, представляющего алифатические спирт, дифильные молекулы которого могут проникать в углеводородный слой ПАВ, приводя к образованию удлинённых мицелл с повышенной гидрофобностью, в результате чего удается регулировать величину ТИФ. Однако, для практических целей недопустимо использование летучего спирта, так как это создает повышенную пожароопасность производственных объектов.

Поэтому была разработана новая экологичная композиция ПАВ для удаления масляных загрязнений и разрушения устойчивых водо-нефтяных эмульсий, включающая гидрофобный растворитель и поверхностно-активное вещество (ПАВ), отличается тем, что в качестве со-ПАВ содержит комплекс из полярного и неполярного компонентов, а в качестве гидрофобного растворителя и ПАВ использует, соответственно, природные высшие жирные кислоты (с  $C_{14}$  по  $C_{24}$ ) и линейные и/или циклические полиэфиры: полиалкиленгликоли и/или оксиэтилированные моно- и/или диалкилфенолы, и/или производные оксалей при следующем соотношении компонентов, %(мас.): жирные кислоты : полиэфиры = 99 : 1 – 1 : 99. В качестве неполярного компонента со-ПАВ содержит жидкие (при с.у.) алканы и/или жидкие (при с.у.) олефины, и/или дизельное топливо или отработанное индустриальное масло. В качестве неполярного компонента со-ПАВ новая чистящая композиция дополнительно содержит талловое или растительное масло. Полярным компонентом со-ПАВ являются низшие одноатомные спирты с  $C_2$  по  $C_5$  или олигомерные полиэтиленгликоли со степенью полимеризации от 2 до 5. В качестве жирных кислот новая моющая композиция содержит олеиновую кислоту или жирные кислоты подсолнечного масла.

В ходе лабораторных испытаний проводились измерения следующих технологических характеристик моющих композиций: деэмульгирующей активности, температуры инверсии фаз, солюбилизационной емкости по алифатическим углеводородам.

Деэмульгирующую активность моющих композиций исследовали в статических условиях разрушения водно-нефтяной эмульсии при термохимическом отстое, сущность которого заключается вприготовлении 10%-ных водно-нефтяных эмульсий в смесителе;предварительном подогреве образцов эмульсий (100 см<sup>3</sup>),

перенесенных в бутылки-отстойники (150 см<sup>3</sup>), до 60°C; дозировке образцов деэмульгаторов с помощью микрошприцов в виде 1%-ных водных растворов; перемешивании деэмульгатора и эмульсии в смесителе-мешалке при 600 об/мин в течение 15 мин; термостатировании бутылок с образцами эмульсий при 60°C и отстое при этой температуре в течение 1 ч. Во время отстоя через каждые 10, 30, 45 и 60 мин в каждой бутылке определяли количество выделившейся воды, содержание остаточной воды в обезвоженной нефти. Для определения содержания остаточной воды в обезвоженной нефти пробы нефти непосредственно после окончания испытаний осторожно извлекали из бутылок посредством пипетки и исследовали обычным лабораторным способом по ГОСТ 2474-65.

Практически установлены следующие преимущества новой моющей композиции ПАВ:

- В результате того, что в качестве гидрофобного растворителя в составе новой моющей композиции ПАВ вместо трудно солюбилизируемых триглицеридов используются жирные кислоты растительных масел достигается высокая солюбилизационная емкость системы по неполярным углеводородам, что обеспечивает предлагаемой чистящей композиции отличную моющую способность при удалении углеводородных загрязнений. Это связано с тем, что дифильные молекулы жирных кислот встраиваются между неполярными фрагментами неионного ПАВ, что приводит к увеличению гидрофобности удлинённых мицелл и соответственному снижению ТИФ, увеличению мицеллярной массы и значительному повышению солюбилизационной емкости системы.

- Внедрение дифильных молекул жирных кислот между углеводородными радикалами неионного ПАВ приводит к повышению гидрофобности мицелл и соответствующему снижению величины ТИФ, варьирование которой для большинства составов новой моющей композиции ограничено в наиболее практически востребованном интервале температур 60 – 90°C. Это обеспечивает появление в данном интервале температур биконтинуальной микроэмульсии, максимально усиливающей деэмульгирующий и моющий эффекты.

- В составе новой моющей композиции роль со-ПАВ, обеспечивающего необходимый уровень гидрофобности мицелл неионного ПАВ, играет гидрофобный растворитель, представляющий собой нелетучие и нетоксичные жирные кислоты растительных масел. Поэтому, моющая композиция ПАВ не содержит легколетучих низших спиртов, а также характеризуется полной пожарной и экологической безопасностью.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Соркин Я.Г. Особенности переработки сернистых нефтей и охрана окружающей среды.// М. Химия, 1975, с. 58.
2. Левченко Д.Н. Бергштейн Н.В. Николаева Н.М. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. // М. Химия, 1985, с. 40, 46.
3. Левченко Д.Н. Бергштейн Н.В. Николаева Н.В. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. // М. Химия, 1985, с.137.
4. Левченко Д.Н. Бергштейн Н.В. Николаева Н.М. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. // М. Химия, 1985, с.101, 129.
5. Способ обезвоживания нефти. Авт. св. СССР N 1616962, С 10 G 33/04, заявка 4659724/31-04 от 07.03.89; опубл. 30.12.90. Бюл. 48.
6. Патент РФ 2076134, 1997.
7. Беленко Е.В., Вахрушев Л.П. Физико-химические свойства сополимеров окисей этилена и пропилена.// Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе.-2007 г.-№8.-С.28-32.
8. Yu K Lukanina, E V Belenko, P A Sakharov and A V Khvatov Polymeric stabilization of drilling drills with low content of solid phase.// 2020, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 921(1),012015.
9. Д.А. Филатов и др. Отмыв нефтешлама композициями ПАВ с последующей биодеструкцией нефти в отработанном растворе.// Вода: химия и экология, №2. – 2011. – С.41-46.



10. Пеньков А.И., Вахрушев Л.П., Беленко Е.В. Повышение эффективности действия смазочных добавок для буровых растворов.// Нефтяное хозяйство. №5. - 2000. - С.33-35.
11. E V Belenko, A V Khvatov and P A Sakharov Concentrated salt-resistant emulsions of the "oil in water" type used for the development of oil and gas wells.// 2020, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 921(1),012002.
12. Левченко Д.Н. Бергштейн Н.В. Николаева Н.М. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях.// М. Химия, 1985, с. 149-150.
13. К. Холмберг, Б. Йенссон и др. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. // – М.: Бинوم. Лабораторные издания. – 2007. – С.459-478.
14. Патент США 005807811А, 1998.
15. Патент США 2007/0023362А1, 2007.
16. Патент США 005833756А, 1998.

**СЕКЦИЯ IX**  
**АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ**

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ, СФОРМИРОВАННЫХ В ПРОЦЕССЕ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ****STRUCTURAL FEATURES OF METALS AND ALLOYS FORMED IN THE PROCESS OF SELECTIVE LASER MELTING**

Базалеева К.О., Цветкова Е.В.

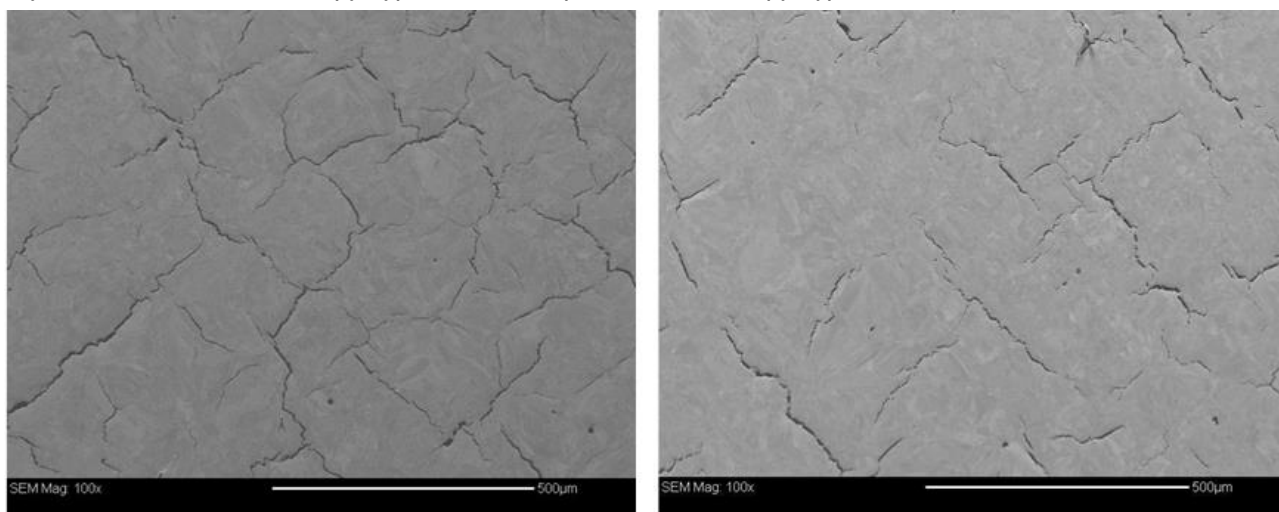
Bazaleeva K.O., Tsvetkova E.V.

*Россия, Российский университет дружбы народов, bazaleeva-ko@rudn.ru*

Селективное лазерное плавление (СЛП) является одной из лазерных аддитивных технологий, в процессе которой осуществляется принципиально новый подход к формированию объема детали – деталь синтезируется послойно за счет последовательной перекристаллизации тонких порошковых слоев лазерным пучком. Данная технология приобретает особое значение в производстве сложнопрофильных деталей, которые трудно получить традиционными методами в силу технологических причин, и изделий мелкосерийного производства, для которых дополнительная оснастка существенно повышает их стоимость.

СЛП это многопараметровый процесс; среди основных технологических параметров процесса можно перечислить следующие: мощность лазерного излучения  $P$ , скорость сканирования лазера по поверхности  $v$ , диаметр лазерного пятна на поверхности материала  $d$ , стратегия плавления, т.е. траектория движения лазера в плоскости сканирования, толщина подаваемого слоя порошка, расстояния между лазерными треками, гранулометрия исходного порошка, защитная атмосфера, в которой проводится процесс и т.д. В литературе представлено большое количество исследований, показывающих, что варьируя технологические параметры процесса, можно существенно повлиять на количество макродефектов в сформированном объекте. Как правило, в изделии, полученном методом СЛП, оценивается пористость и количество трещин. На рисунке 1 показана микроструктура полированной поверхности жаропрочного никелевого сплава Ni-11%Cr-5%Co-6%Al-3%Ti-4%Mo-5%W-0.16%C-0.02%B, который в процессе СЛП демонстрирует высокую склонность к формированию горячих трещин [1]. Уменьшение сообщаемой материалу плотности потока энергии путем увеличения скорости сканирования приводит к уменьшению количества трещин в материале более, чем в 2 раза.

Другим важным направлением исследования металлов и сплавов, полученным методом СЛП, является изучение особенностей их структуры и свойств, сравнение их со структурой и

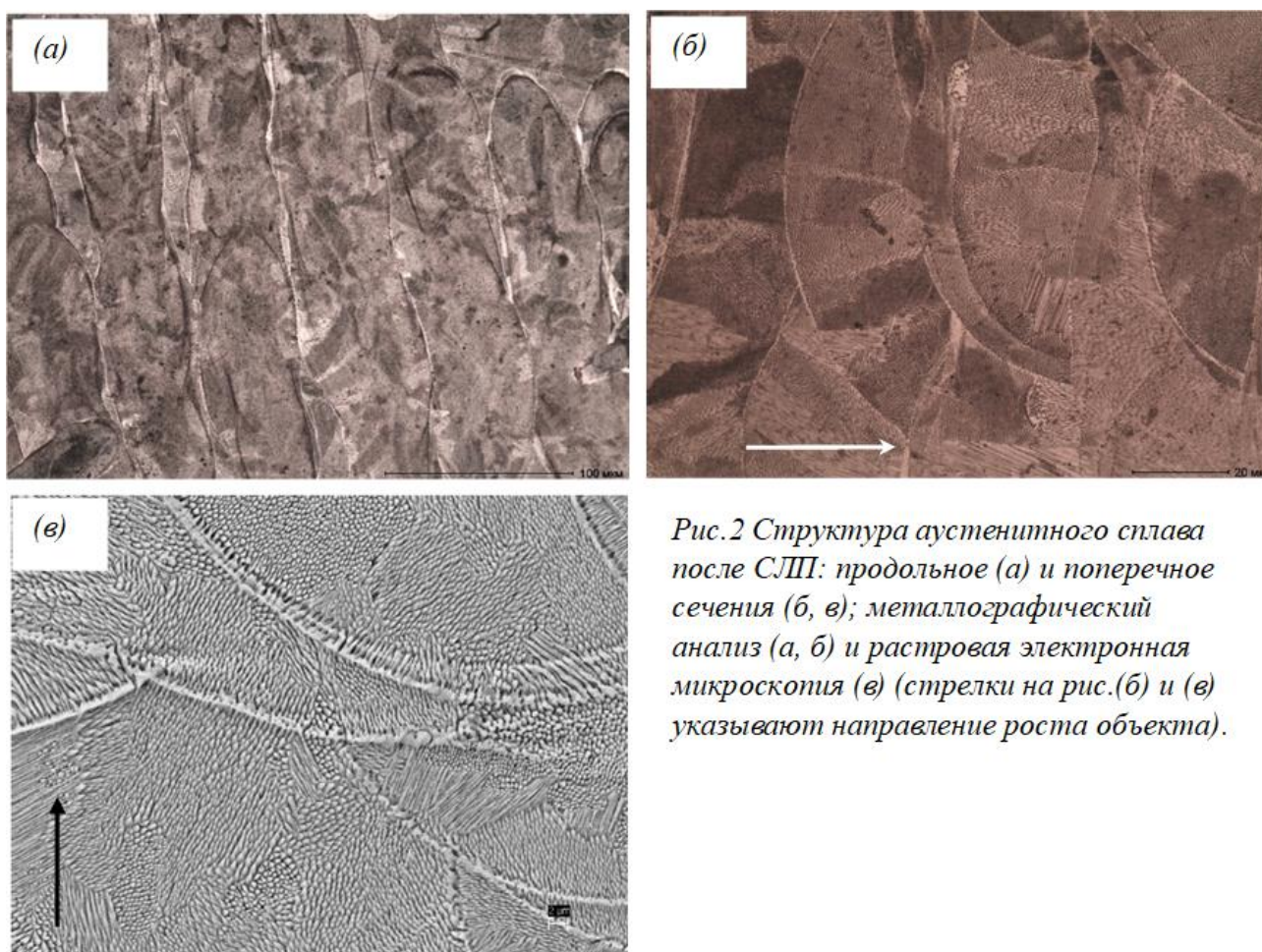


*Рис.1 Влияние скорости сканирования лазера на трещиноватость жаропрочного никелевого сплава: скорость сканирования 600 (а) и 1000 мм/с (б).*

свойствами объектов того же состава, но синтезированных традиционными технологиями. Структура сплавов при СЛП формируется в условиях сверхбыстрого охлаждения из жидкого состояния; по оценкам скорость охлаждения при лазерной перекристаллизации составляет  $10^4 \div 10^6$  К/с. В результате возникает неравновесная структура с избыточной концентрацией дефектов кристаллического строения. В процессе лазерного воздействия

на последующие слои порошка уже перекристаллизованный материал подвергается термоциклированию, приводящему к стабилизации дефектной структуры.

Типичная микроструктура, формируемая в процессе СЛП, представлена на рисунке 2; в данном случае СЛП подвергался аустенитный сплав Fe-17%Cr-12%Ni-0.02%С. Последовательный характер получения объема сплава является причиной особой геометрии структуры: в продольной плоскости (рис.2(а)), т.е. в плоскости сканирования лазера наблюдаются треки – следы движения лазерного пучка; структура в поперечном сечении (рис.2(б, в)) имеет послойный характер, слои формируются дугообразными ваннами расплава. Кроме того, структура ванн расплава негомогенна, в ней присутствует определенная иерархия: ванны расплава диаметром до 100 мкм и глубиной до 50 мкм разбиты на фрагменты диаметром несколько десятков мкм, которые в литературе часто называют зернами. Однако фрагменты в свою очередь разделены на столбчатые ячейки кристаллизации диаметром  $\sim 0.5$  мкм, которые внутри одного фрагмента имеют одинаковую кристаллографическую ориентировку. При скоростях охлаждения  $\sim 10^4 \div 10^6$  К/с реализуется ячеистый рост, т.е. наблюдаемые ячейки представляют собой отдельные кристаллы.



*Рис.2 Структура аустенитного сплава после СЛП: продольное (а) и поперечное сечения (б, в); металлографический анализ (а, б) и растровая электронная микроскопия (в) (стрелки на рис.(б) и (в) указывают направление роста объекта).*

Кроме иерархии строения, формируемые при СЛП структуры обладают еще целым рядом особенностей. Так как по сути получаемая структура литая, возникает вопрос о присутствии в ней химических ликваций. Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и микрорентгеновского спектрального анализа (МРСА) было показано, что границы ячеек кристаллизации декорированы сегрегациями атомов легирующих

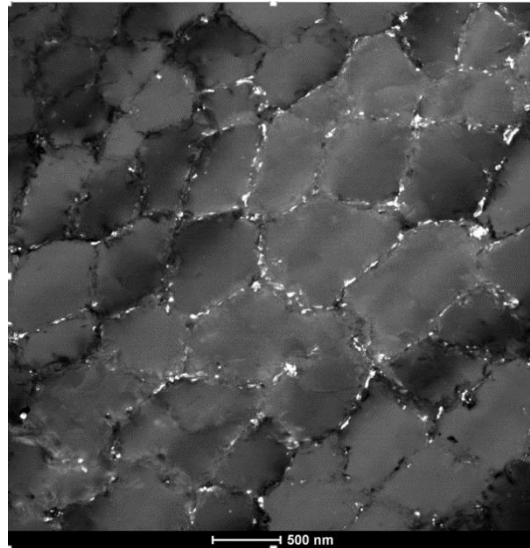


Рис.3 Темнопольное изображение карбидных частиц на границах ячеек кристаллизации жаропрочного никелевого сплава.

элементов [2] или частицами избыточной фазы [1]. Так в жаропрочном никелевом сплаве Ni-11%Cr-5%Co-6%Al-3%Ti-4%Mo-5%W-0.16%C-0.02%В на границах ячеек были выявлены карбидные частицы размером десятки нм, в состав которых входили карбидообразующие элементы Ti, W, Mo и Cr (рис.3). В таблице 1 представлены результаты МРСА анализа границ ячеек кристаллизации и их центральных областей в аустенитной стали Fe-17%Cr-12%Ni-0.02%C. Из таблицы видно, что границы ячеек кристаллизации обогащены хромом и молибденом.

Таблица 1. Химическая неоднородность ячеистой структуры

Элемент	Концентрация элементов, мас. %				
	Ni	Cr	Mo	Mn	Si
центр ячейки	11.5± 0.1	16.8± 0.2	2.0± 0.1	1.1 ± 0.1	0.6± 0.1
граница ячейки	11.8± 0.2	17.6± 0.4	2.7± 0.2	1.0 ± 0.1	0.8 ± 0.1

На рисунке 4 представлена дислокационная структура аустенитного и никелевого сплавов, сформированных методом СЛП (ПЭМ). Из микрофотографий видно, что границы ячеек кристаллизации представляют собой объемные сплетения дислокаций, тогда как

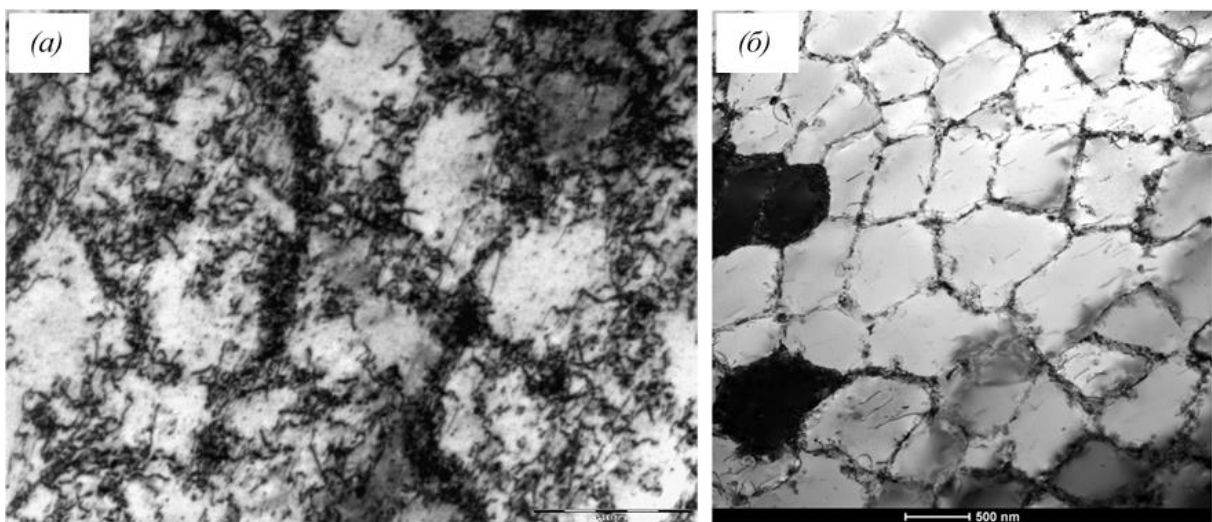


Рис.4 Ячеистая структура аустенитного Fe-17%Cr-12%Ni-0.02%C (а) и жаропрочного никелевого Ni-11%Cr-5%Co-6%Al-3%Ti-4%Mo-5%W-0.16%C-0.02%В (б) сплавов.

плотность дислокаций внутри ячеек существенно ниже. Таким образом, в процессе СЛП в ряде сплавов формируется дислокационная структура, подобная деформационной ячеистой структуре. Можно предположить, что появление такой структуры является следствием высоких термических напряжений, возникающих в процессе лазерной перекристаллизации порошкового материала.

Во многих экспериментальных работах показано, что термические напряжения, возникающие в процессе СЛП, имеют существенное значение. Определенные рентгеновским методом « $\sin^2\psi$ » по сдвигу дифракционного максимума макронапряжения в образце аустенитной стали Fe-17%Cr-12%Ni-0.02%C, отделенном от подложки методом электроэрозионной резки, составляли порядка  $300 \div 350$  МПа, при этом в продольном сечении наблюдались растягивающие напряжения, а в поперечном – сжимающие. Эти значения напряжений близки к пределу текучести стали данного состава, полученной методом СЛП. Таким образом, можно предположить, что в процессе лазерной перекристаллизации высокие скорости охлаждения приводят к возникновению напряжений больших по своей величине, чем предел текучести. Под действием этих напряжений начинается перемещение дислокаций, их размножение и перестройка: дислокации стремятся создать дислокационную ячеистую структуру, в которой минимизируются упругие искажения кристаллической решетки. Уровень возникающих при перекристаллизации макронапряжений и механические характеристики сплава определяют подвижность дислокаций и их плотность после перестройки. Следует отметить, что такой значительный уровень остаточных напряжений делает необходимым последующий отжиг изделия.

Формирование в сплавах структуры, представляющей собой объемные сплетения дислокаций, дополнительно закрепленные наночастицами избыточной фазы или сегрегациями легирующих элементов, способствует повышению прочностных характеристик сплава. Кроме того, важным вопросом, определяющим возможные рабочие температуры сплава, полученного методом СЛП, является термическая стабильность сформированной структуры. Одно из немногих исследований структурной стабильности ячеистой структуры аустенитного сплава предпринято в работе [3].

В качестве еще одной структурной особенности сплавов, синтезированных методом СЛП, можно указать кристаллографическую текстуру формируемых объектов, которая приводит к анизотропии свойств. Так как появившуюся в объекте текстуру практически невозможно убрать последующими термическими обработками, то для деталей, в которых анизотропия свойств нежелательна, надо учитывать эту особенность в процессе проектирования направления роста. В ряде случаев формирование текстуры, напротив, является желательным. И в том, и в другом случае следует учитывать, что степень текстуры можно управлять, варьируя технологические параметры процесса СЛП. В работе [1] в жаропрочном никелевом сплаве Ni-11%Cr-5%Co-6%Al-3%Ti-4%Mo-5%W-0.16%C-0.02%V было исследовано влияние скорости сканирования  $v$  и мощности лазера  $P$  на текстуру. В сплавах с кубической кристаллической решеткой, как правило, плоскость сканирования лазера (продольное сечение) преимущественно совпадает с кристаллографической плоскостью типа {001}. На рисунке 5 приведены дифрактограммы никелевого сплава, снятые с образцов, полученных при разных режимах. Известно, что при хаотичном распределении пространственных ориентировок кристаллов в никелевом сплаве, соотношение интегральных интенсивностей дифракционных пиков (111) и (200)  $I_{111}/I_{200} \approx 2$ . На образце никелевого сплава, полученного при мощности лазера 200 Вт и скорости сканирования 1000 мм/с (рис.5(а)),  $I_{111}/I_{200} \approx 1.1$ , т.е. при таких условиях формирования структуры кристаллов, в которых кристаллографическая плоскость {001} совпадает с продольным сечением образца, примерно в 2 раза больше. На образце, полученном при  $P = 180$  Вт и  $v = 600$  мм/с,  $I_{111}/I_{200} \approx 0.1$ , т.е. в этом образце наблюдается резко выраженная текстура.

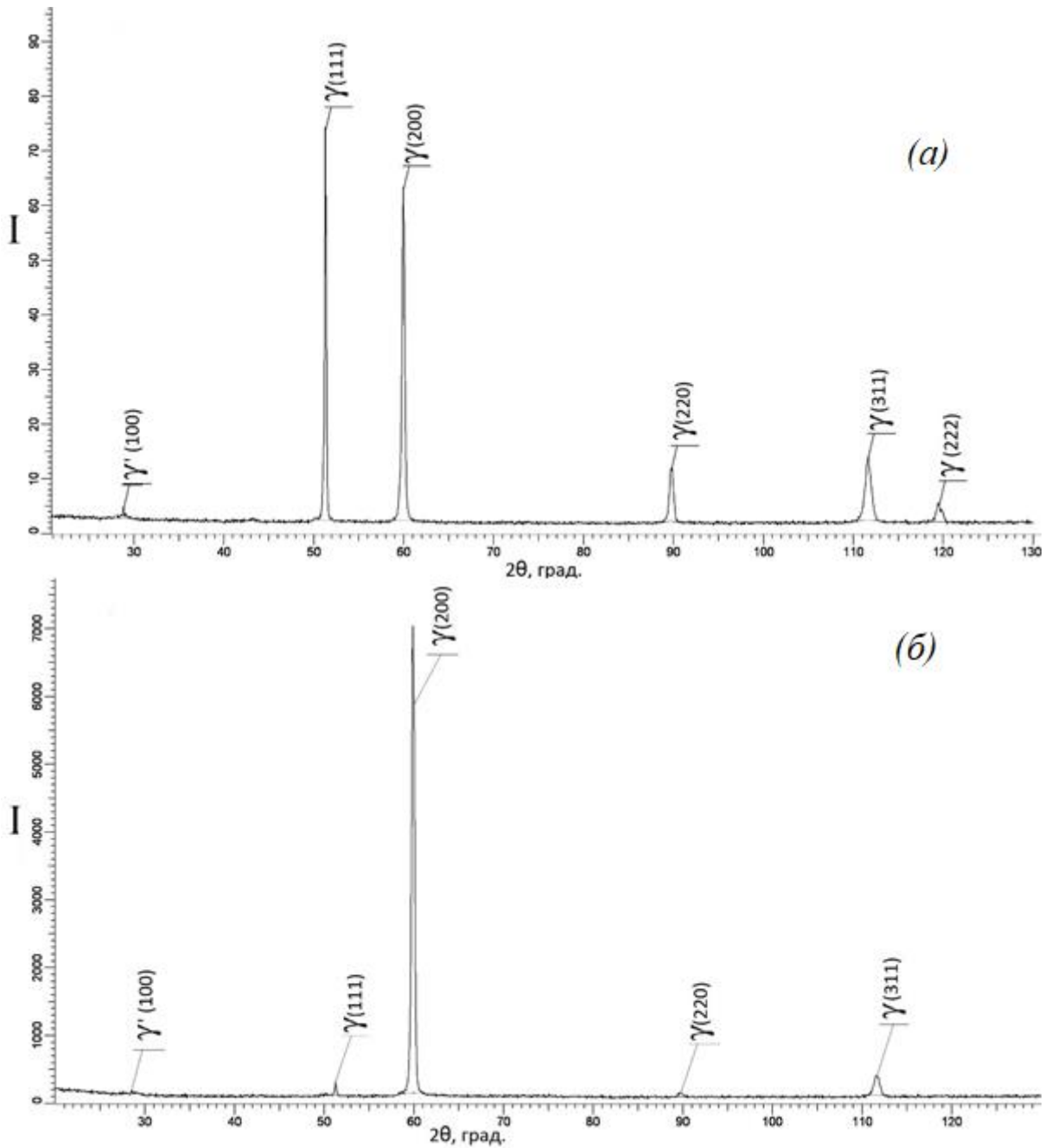


Рис.5 Влияние технологических параметров процесса СЛП на текстуру никелевого сплава:

$P = 200$  Вт,  $v = 1000$  мм/с (а);  $P = 180$  Вт,  $v = 600$  мм/с (б).

На рисунке 6 показано влияние на отношение  $I_{111}/I_{200}$  скорости сканирования лазера при неизменной мощности ( $P = 180$  Вт) и влияние мощности лазерного излучения при неизменной скорости сканирования ( $v = 1000$  мм/с). Из рисунка видно, что повышение скорости сканирования и мощности лазера приводят к уменьшению текстуры в объекте, смещая пространственную ориентировку кристаллов в сторону их статистического распределения. Рост скорости сканирования уменьшает плотность потока удельной энергии, подводимой к материалу, рост мощности лазера, наоборот, увеличивает, однако увеличение этих параметров оказывает одинаковое влияние. Вероятно, здесь играет роль не столько величина плотности потока удельной энергии, как скорость охлаждения материала, температурный градиент.

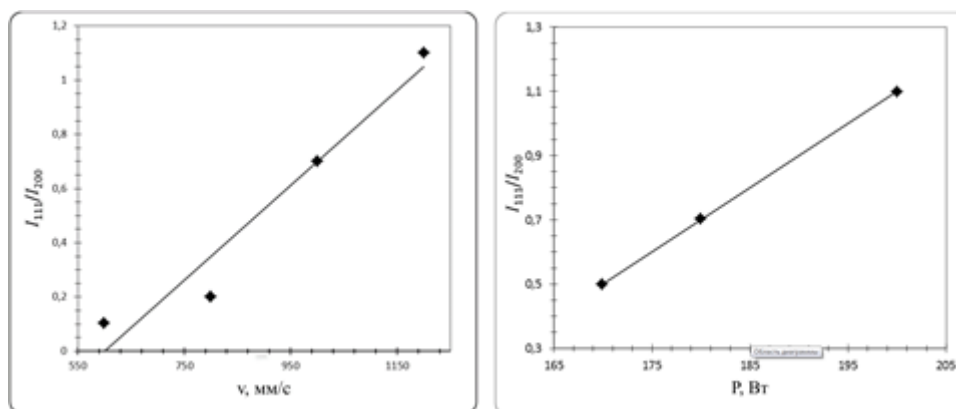


Рис.6 Влияние скорости сканирования  $v$  и мощности лазера  $P$  на отношение интенсивностей дифракционных максимумов (111) и (200).

Из приведенных выше результатов можно сделать заключение, что металлические объекты, синтезированные методом СЛП, обладают рядом структурных особенностей:

- структурной иерархией ванна расплава-фрагмент-ячейка кристаллизации;
- на границах ячеек кристаллизации присутствуют химические ликвации;
- границы ячеек могут представлять собой объемные сплетения дислокаций;
- высокими остаточными напряжениями;
- кристаллографической текстурой.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Лукина Е.А., Базалева К.О., Петрушин Н.В., Тренингов И.А., Цветкова Е.В., Влияние параметров селективного лазерного плавления на структурно-фазовое состояние жаропрочного никелевого сплава ЖС6К-ВИ//Металлы, 20173, № 4. С.63-70.
2. Базалева К.О., Цветкова Е.В., Балакирев Э.В., Базалеев Е.В., Казаков А.В., Механическое и электрохимическое поведение аустенитного сплава, синтезированного методом селективного лазерного плавления//Материаловедение, 2019, № 3. С.24-29.
3. Базалева К.О., Цветкова Е.В., Балакирев Э.В., Ядройцев И.А., Смуров И.Ю., Термическая стабильность ячеистой структуры аустенитного сплава, формируемой при селективном лазерном плавлении//Металлы, 2016, №3. С.31-39.



**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ 3D ПЕЧАТИ КОРУНДА МЕТОДОМ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ НА ОСНОВЕ DIGITAL LIGHT PROCESSING: ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ШЛИКЕРЕ**  
**THE DEVELOPMENT 3D PRINTING TECHNOLOGY OF ALUMINA BY DIGITAL LIGHT PROCESSING BASED STEREOLITHOGRAPHY: THE INFLUENCE OF ALUMINUM OXIDE CONCENTRATION IN THE SLURRY**

Гольдберг М.А.<sup>1</sup>, Смирнов С.В.<sup>1</sup>, Малютин К.В.<sup>2</sup>, Проценко П.В.<sup>3</sup>, Оболкина Т.О.<sup>1</sup>, Антонова О.С.<sup>1</sup>, Кочанов Г.П.<sup>1</sup>,  
Хайрутдинова Д.Р.<sup>1</sup>, Комлев В.С.<sup>1</sup>, Баринов С.М.<sup>1</sup>

Goldberg M.A., Smirnov S.V., Malyutin K.V., Protsenko P.V., Obolkina T.O., Antonova O.S., Kochanov G.P., Khairutdinova D.R., Komlev V.S., Barinov S.M.

<sup>1</sup> Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук, [serega\\_smirnov92@mail.ru](mailto:serega_smirnov92@mail.ru)

<sup>2</sup> Россия, Филиал Акционерной корпорации «Эл Джи Электроникс Инк.», Технологический Центр, [akitolov@bk.ru](mailto:akitolov@bk.ru)

<sup>3</sup> Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», [protsenko@colloid.chem.msu.ru](mailto:protsenko@colloid.chem.msu.ru)

Для формования керамики используют классические методы, как с введением пластификаторов (органических связующих), так и без них. К этим методам относятся литье под давлением на парафиновой связке, водное литье в гипсовые формы, прессование под давлением – сухое (без пластификатора) и полусухое, ленточное литье и другие [1].

Метод формования стереолитографии на основе Digital Light Processing (DLP) с применением фотополимеров имеет ряд преимуществ [2]. Данный метод не требует обработки керамических изделий после спекания, избегая различных дефектов и износа режущих инструментов, благодаря высокому разрешению при печати. Кроме того, благодаря методу послойной полимеризации с толщиной слоя 10 – 50 мкм, становится возможным создавать очень сложные и точные структуры, которые трудно реализовать с использованием традиционных методов изготовления, таких как литье и механическая обработка. Производительность также может быть значительно увеличена, так как многие объекты могут быть построены за один этап. В результате 3D печать быстро привлекла к себе внимание научных и инженерных сообществ с момента ее появления. Разрешение печати зависит от многих факторов, помимо разрешения проектора, а именно - размера частиц порошка, состава фотополимера, вязкости раствора и его седиментационной устойчивости [3-7].

В качестве исходных керамических корундовых материалов для 3D-печати использовали коммерческий промышленный порошок  $Al_2O_3$  марки ГЛМК размером 1-2 мкм и нанодисперсные порошки, синтезированные методом химического осаждения. Для снижения агломерации дополнительно в порошки вводили диоксид циркония в количестве до 20 масс.%. Исследования седиментационной устойчивости (рис. 1) показали, что суспензии на основе порошка ГЛМК характеризовались значительно более низкой устойчивостью, по сравнению с суспензией на основе  $Al_8Zr_2$ . Это связано с более высокой дисперсностью синтезированных порошков. Исследование влияния ПАВ на устойчивость суспензий показало, что введение ОЭДФК повышало скорость седиментации для порошков обоих составов, в то время как применение олеиновой кислоты обеспечивало увеличение устойчивости суспензии: для порошка  $Al_8Zr_2$  расслой не наблюдался в течение 3-х часов, по сравнению с 30 мин. без применения ПАВ. Для печати были разработаны полимерные композиции состоящих из коммерческих (Anycubic) и оригинальных полимеров (ФПС). Исследование фазового состава спеченной при 1600 °С керамики (рис. 2) показало, что материалы на основе ГЛМК были однофазными и состояли из корунда. Материалы из  $Al_8Zr_2$  характеризовались значительным ростом количества тетрагональной модификации  $ZrO_2$ , по сравнению с образцами после обжига при 1000 °С, с одновременным сохранением соотношения фаз диоксида циркония и оксида алюминия.

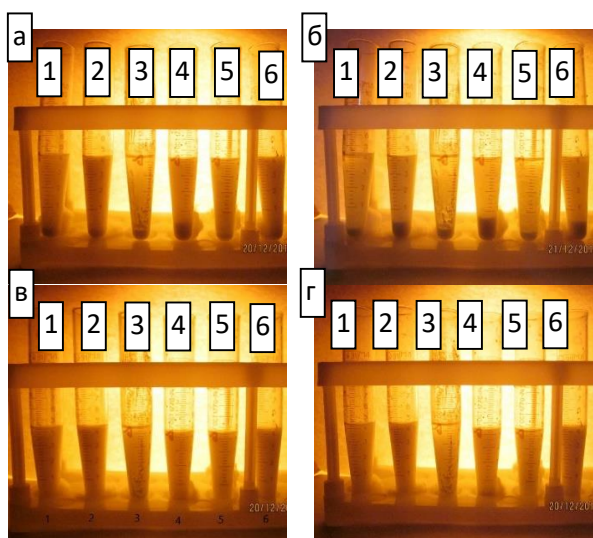


Рис. 1 Проведение эксперимента по исследованию влияния ПАВ на седиментацию суспензий фотополимера, содержащих: 1 – ГЛМК+ОК; 2 – А18Z2+ОК; 3 – ГЛМК+ОЭДФК; 4 – А18Z2+ОЭДФК; 5 – ГЛМК; 6 – А18Z2; где а – 0 мин, б – 60 мин, в – 180 мин, г – 1440 мин.

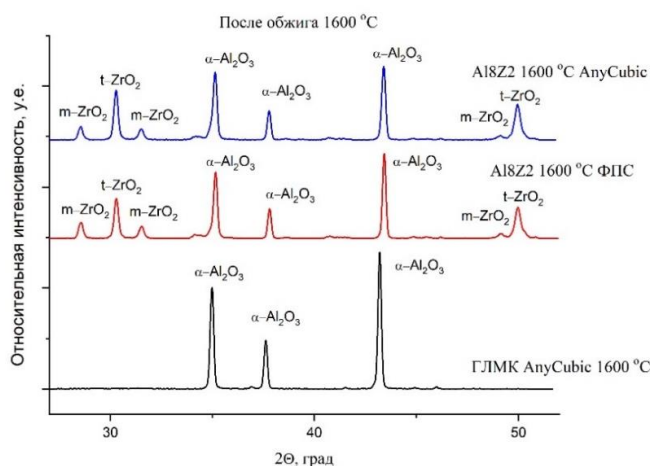


Рис. 2 Дифрактограммы образцов после спекания при 1600 °С.

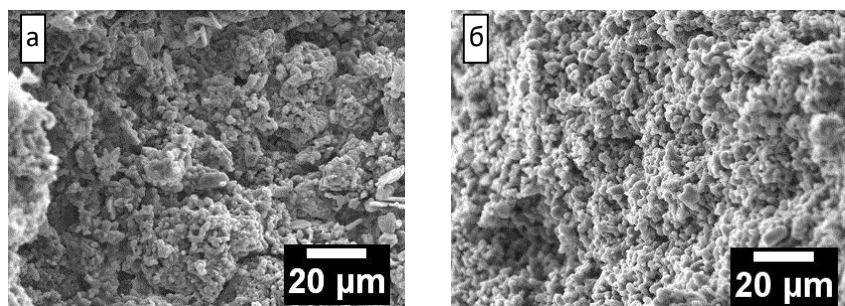


Рис. 3 Микроструктура спеченного при 1600 °С образцов: а - ГЛМК на основе AnyCubic, б - А18Z2 на основе AnyCubic.

Исследование РЭМ спеченных образцов показало, что для материала с 43 масс.% ГЛМК на основе AnyCubic характерна равномерная пористая микроструктура, пористость составила около 30 %. Образец А18Z2 на основе AnyCubic после спекания при 1600 °С характеризуется наибольшей плотностью (рис. 3).

Таким образом, были разработаны основы технологии изделий заданной формы из керамики на основе  $Al_2O_3$  методом DLP с последующим двухстадийным спеканием, позволяющие получить материал с однородной микроструктурой и микротвердостью до 7,3 ГПа. Была установлена зависимость седиментационной устойчивости от дисперсности исходного порошка и введенного в суспензию ПАВ. Согласно полученным данным, наиболее эффективным для увеличения устойчивости суспензии и снижения ее вязкости ПАВ является олеиновая кислота в количестве 0,1 масс.%, по отношению к массе порошка. Разработанные режимы двухстадийного спекания материалов позволили получить изделие с однородной микроструктурой с сохранением заданной формы напечатанной на 3-D принтере заготовки, при этом согласно данным РФА в материалах отсутствовали примесные фазы, способные возникнуть при термическом разложении органического компонента, а количество тетрагональной фазы для А18Z2 возрастало после спекания при 1600 °С. Разработанные основы технологии материалов перспективны для производства изделий с заданными геометрическими параметрами и механическими свойствами.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00947-20-00

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Шевченко В. Я., Баринов С. М. Техническая керамика. – М.: Наука, 1993.
2. Gibson, D.Rosen, B.Stucker, Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing, Springer, 2014.
3. C. Zhou, Y. Chen, Calibrating large-area mask projection stereolithography for its accuracy and resolution improvements, Proceedings of Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin (2009).
4. J.-W. Choi, R. Wicker, S.-H. Lee, K.-H. Choi, C.-S. Ha, I. Chung, Fabrication of 3D biocompatible/biodegradable micro-scaffolds using dynamic mask projection microstereolithography, J Mater Process Tech 209 (15-16) (2009) 5494–5503.
5. Y. Pan, C. Zhou, Y. Chen, A fast mask projection stereolithography process for
6. fabricating digital models in minutes, Journal of Manufacturing Science and
7. Engineering 134 (5) (2012) 051011.
8. A.P. Zhang, X. Qu, P. Soman, K.C. Hribar, J.W. Lee, S. Chen, S. He, Rapid fabrication of complex 3D extracellular microenvironments by dynamic optical projection stereolithography, Adv Mater 24 (31) (2012) 4266–4270.
9. M.P. Lee, G.J. Cooper, T. Hinkley, G.M. Gibson, M.J. Padgett, L. Cronin, Development of a 3D printer using scanning projection stereolithography, Scientific reports 5 (2015) 9875.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИК – СПЕКТРОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НУЖД СЕЛЕКТИВНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ПЕЧАТИ**  
**IR INVESTIGATION OF POLYMER MATERIALS FOR THE NEEDS OF SELECTIVE LASER PRINTING**

Ермакова Е.А.<sup>1</sup>, Анохин А.С.<sup>1</sup>, Стрельникова С.С.<sup>1</sup>, Чувикина М.С.<sup>1</sup>, Потемкина Е.А.<sup>1</sup>

Ermakova E.A., Anokhin A.S., Strelnikova S.S., Chuvikina M.S., Potyomkina E.A.

<sup>1</sup>Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, [mchuvikina@imet.ac.ru](mailto:mchuvikina@imet.ac.ru)

В настоящее время аддитивные технологии (АТ) хорошо зарекомендовали себя при создании функциональных объектов из металлов, керамики, пластмасс или их комбинаций. Трёхмерная печать – это динамично развивающаяся отрасль науки и техники, которая заключается в послойном формировании трёхмерной модели. Если рассматривать не все аддитивные технологии, а конкретно лазерную стереолитографию, то в данном случае функциональность финишного изделия определяется совокупностью свойств всех составляющих используемой фотополимеризующейся композиции, большую роль при этом играет выбор самого полимера. Стереолитография разработана и запатентована в 1986 году Чарльзом Халлом. Впоследствии он создал компанию 3D Systems. Метод заключается в послойном нанесении жидкой фото – полимеризующейся композиции (ЖФПК) с отверждением каждого слоя лучом УФ – лазера. При работе с керамикой с использованием аддитивных технологий наблюдается проблема консолидации частиц керамики в связи с высокими температурами спекания керамики. Компанией Tethon 3D была выпущена фотополимерная смола Porcelite Ceramic Resin с керамическим наполнителем. Данный композитный полимер позволяет осуществлять стереолитографическую печать фарфоровых изделий [1]. Современные компании склонны к внедрению нескольких методов аддитивного производства, таких как: селективное лазерное спекание (SLS), производство ламинированных объектов (LOM), моделирование наплавлением (FDM) [2]. По сути, во всех методах используется базовый принцип в послойной выкладке материала [3 – 6]. Чтобы ускорить производство керамики с минимальной усадкой после печати, необходимо разработать новые методы производства керамических материалов ядро – оболочка (ядро – керамическая частица, оболочка – полимер).

Цель настоящей работы заключалась в изучении структуры полимеров и их проверка на наличие примесей с помощью ИК – спектроскопии (поливиниловый спирт, марка V, марка 8/1, марка 16/1; поливинилацетат марок M10 и M100; полиамид марок PA12C, PA6 / 66 / 610 – 1, PA6 / 66 – 4, 54/10 (PA6 / 66 – 1), полистирол марок 525M и 825M) для уточнения параметров печати для дальнейшего селективного лазерного спекания (SLS) керамических порошков ядро – оболочка для получения керамического прекурсора сложной формы и бионического дизайна.

Запись ИК – спектров проводили с использованием ИК – Фурье спектрометра Nicolet iS50 (Thermo Fischer Scientific, США) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (кристалл – алмаз, детектор – DTGS, светоделиитель – KBr) в диапазоне  $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ , число сканов – 64, разрешение –  $4 \text{ см}^{-1}$ . Поиск по базам спектров выполняли при помощи штатного программного обеспечения прибора, а так же дополнительным литературным источником для сравнения спектров [7]. Результаты проведенного исследования приведены ниже.

На рисунке 1 представлены полученные ИК – спектры для образцов полиамидов.

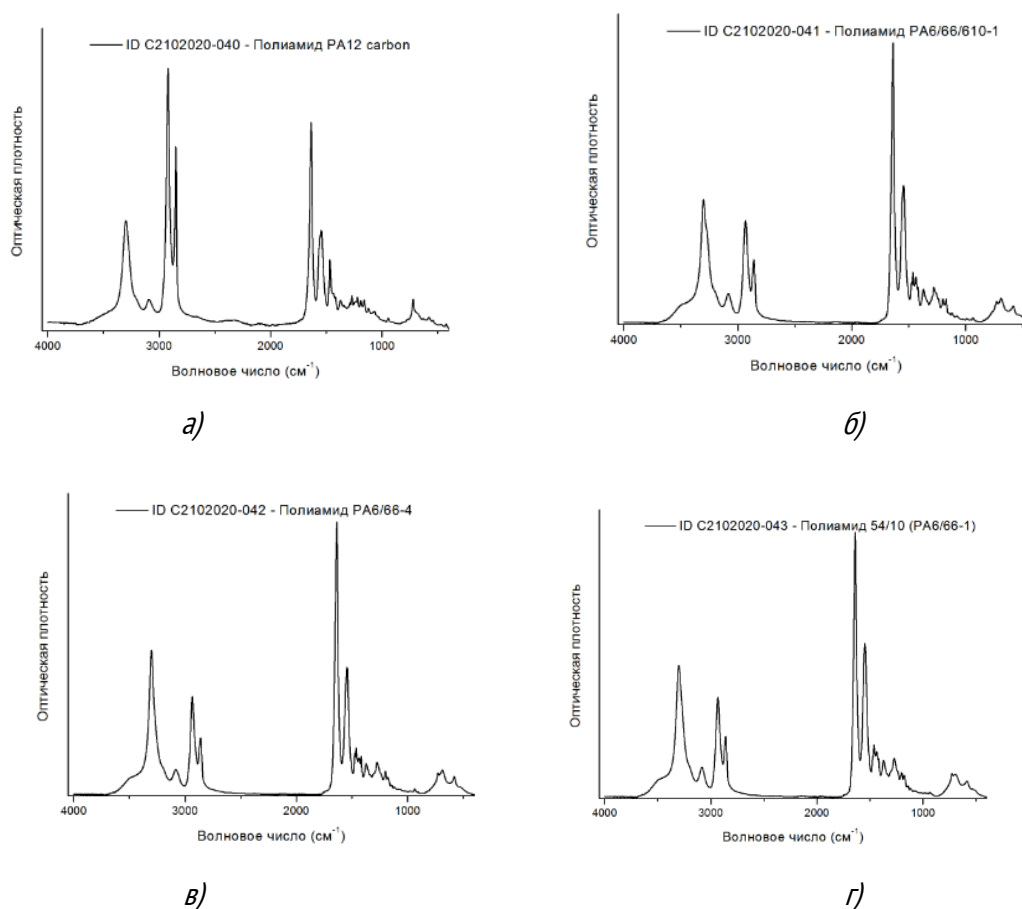


Рис.1 ИК – спектры полиамидов: а) PA12 carbon, б) PA6/66/610 – 1, в) PA6/66 – 4, г) 54/10 (PA6/66 – 1).

**Полиамид PA12 carbon (PA 12C)** – это серый порошок,  $T_{пл}$ (температура плавления) –  $175 \text{ °C}$  (на воздухе).

Основные полосы поглощения,  $\text{см}^{-1}$ : 3300, 3091, 2920, 2851, 1636, 1544, 1468, 1440, 1418, 1371, 1270, 1220, 1190, 1160, 1122, 1069, 945, 720, 579, 540, 422.

## Секция IX: Аддитивные технологии

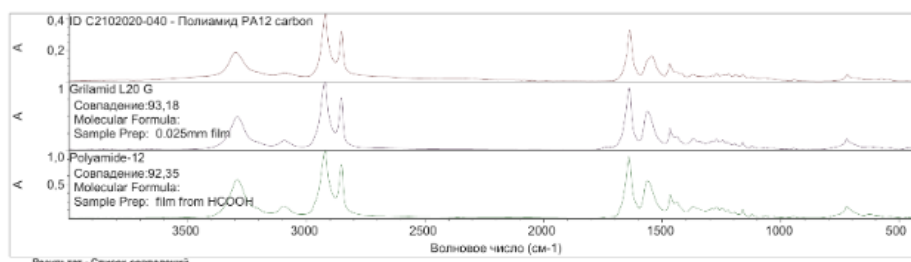


Рис. 2 Результат поиска по базам данных спектров для полиамида PA12 carbon.

В образце наблюдаются все полосы поглощения, характерные для полиамидов. По конфигурации полос поглощения в области  $1500 - 500\text{см}^{-1}$  максимально близок к полиамиду 6 – 6,6.

**Полиамид PA6/66/610-1 (PA 6/66/610 – 1)** – это полупрозрачные слегка желтоватые гранулы, склеенные между собой по 2 – 4 штуки,  $T_{пл} - 155\text{ }^{\circ}\text{C}$  (на воздухе),  $T_{ст}$  (температура стеклования) – от  $28\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $39\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Основные полосы поглощения,  $\text{см}^{-1}$ : 3302, 3083, 2933, 2860, 1637, 1545, 1475, 1464, 1436, 1419, 1370, 1279, 1200, 1171, 934, 429, 695, 584.

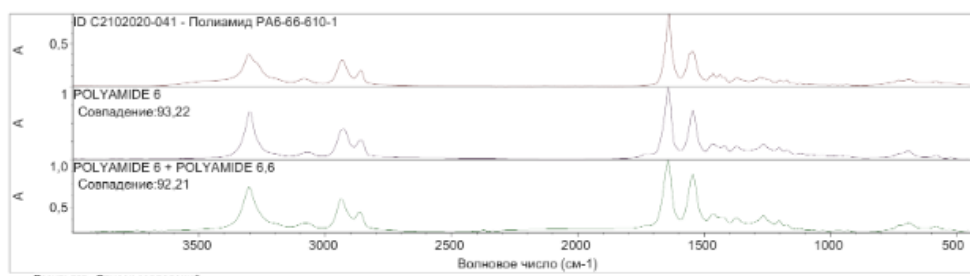


Рис.3 Результат поиска по базам данных спектров для полиамида PA6/66/610 – 1.

В образце наблюдаются все полосы поглощения, характерные для полиамидов. По конфигурации полос поглощения в области  $1500 - 500\text{см}^{-1}$  максимально близок к полиамиду 6 – 6,6.

**Полиамид PA 6/66 – 4 (PA 6/66 – 4)** – полупрозрачные гранулы, склеенные попарно,  $T_{пл} - 163\text{ }^{\circ}\text{C}$  (на воздухе),  $T_{ст}$  – от  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $47\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Основные полосы поглощения,  $\text{см}^{-1}$ : 3303, 3083, 2934, 2861, 1636, 1545, 1474, 1464, 1437, 1418, 1372, 1274, 1200, 1180, 935, 729, 691, 580.

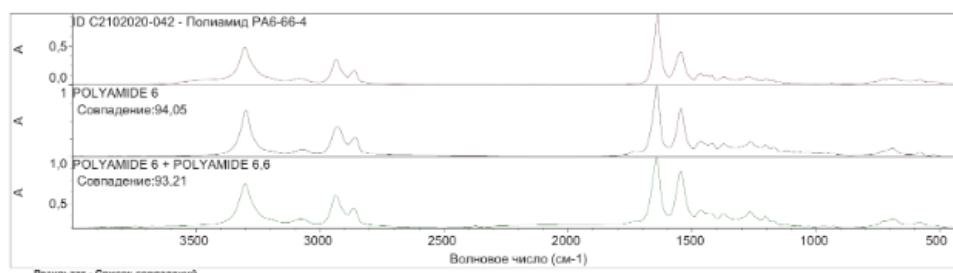


Рис.4 Результат поиска по базам данных спектров для полиамида PA6/66 – 4.

В образце наблюдаются все полосы поглощения, характерные для полиамидов. По конфигурации полос поглощения в области  $1500 - 500\text{см}^{-1}$  максимально близок к полиамиду 6 – 6,6.

**Полиамид 54/10 (PA6/66-1) (PA54/10)** – полупрозрачные гранулы,  $T_{пл} - 161\text{ }^{\circ}\text{C}$  (на воздухе).

Основные полосы поглощения,  $\text{см}^{-1}$ : 3302, 3083, 2933, 2860, 1640, 1549, 1463, 1436, 1371, 1271, 1202, 1179, 934, 729, 695, 584.

## Секция IX: Аддитивные технологии

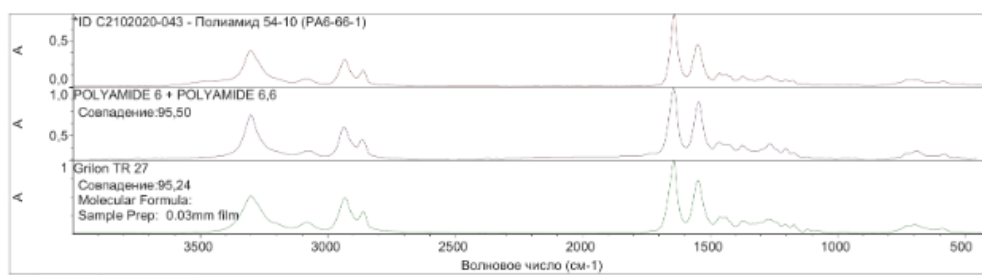


Рис.5 Результат поиска по базам данных спектров для полиамида 54/10 (PA6/66 - 1).

В образце наблюдаются все полосы поглощения, характерные для полиамидов. По конфигурации полос поглощения в области  $1500 - 500\text{см}^{-1}$  максимально близок к полиамиду 6 - 6,6.

**Полистирол 525M (PS 525)** – прозрачные гранулы,  $T_{ст}$  – от  $57^\circ\text{C}$  до  $86^\circ\text{C}$ .

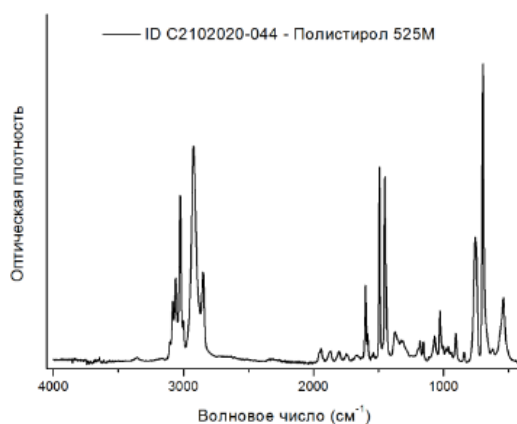


Рис.6 ИК – спектр полистирола 525M.

Основные полосы поглощения,  $\text{см}^{-1}$ : 3103, 3082, 3060, 3026, 3002, 2923, 2850, 1940, 1868, 1801, 1747, 1664, 1601, 1583, 1540, 1493, 1452, 1373, 1329, 1313, 1181, 1155, 1069, 1028, 980, 964, 907, 842, 756, 697, 540.

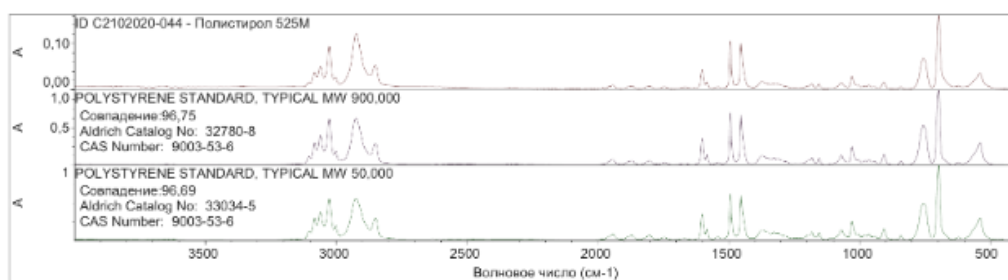


Рис.7 Результат поиска по базам данных спектров для полистирола 525M.

В ИК – спектре присутствуют все типичные для полистирола полосы поглощения, иных значимых полос поглощения не обнаружено. Спектр полностью совпадает с ранее исследованным полистиролом 525M производства ПАО «Нижнекамскнефтехим»[8].

**Полистирол 825M (PS 825)** – белые гранулы,  $T_{ст}$  – от  $73^\circ\text{C}$  до  $91^\circ\text{C}$ .

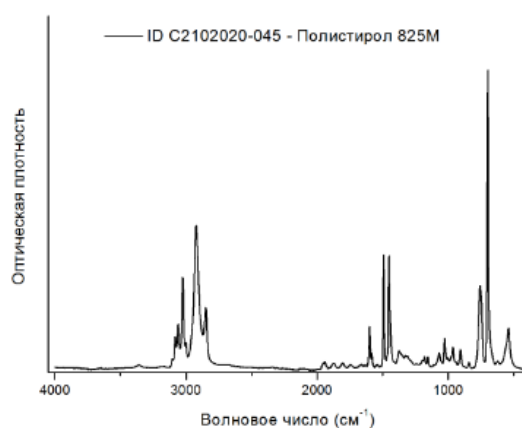


Рис.8 ИК – спектр полистирола 825М.

Основные полосы поглощения,  $\text{см}^{-1}$ : 3103, 3082, 3060, 3025, 3002, 2923, 2850, 1940, 1872, 1804, 1744, 1661, 1601, 1583, 1539, 1493, 1452, 1373, 1329, 1313, 1181, 1155, 1069, 1028, 965, 907, 842, 757, 698, 540.

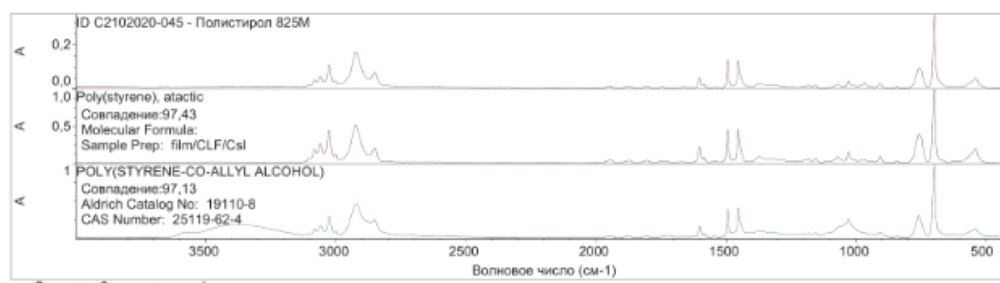


Рис.9 Результат поиска по базам данных спектров для полистирола 825М.

В ИК – спектре присутствуют все типичные для полистирола полосы поглощения, иных значимых полос поглощения не обнаружено. Минимальные различия с референсными спектрами наблюдаются лишь в области 980–940  $\text{см}^{-1}$ .

**Поливиниловый спирт ПВС 16/1.** Процесс дегидратации молекулы ПВС – 16/1 сопровождается появлением полосы поглощения в области 1661  $\text{см}^{-1}$ , а так же полос поглощения в области волновых чисел 1568 – 1423  $\text{см}^{-1}$  и 3312  $\text{см}^{-1}$ , отнесенных к валентным колебаниям, сопряженных двойными связями СН – групп. Основные полосы поглощения,  $\text{см}^{-1}$ : 3312, 2940, 2910, 1713, 1661, 1568, 1423, 1375, 1328, 1240, 1142, 1090, 920, 845, ~660, 477. На рисунке 10 наблюдаются типичные для ПВС – 16/1 полосы ИК – спектры поглощения. Иных значимых полос поглощения в спектре не наблюдается.

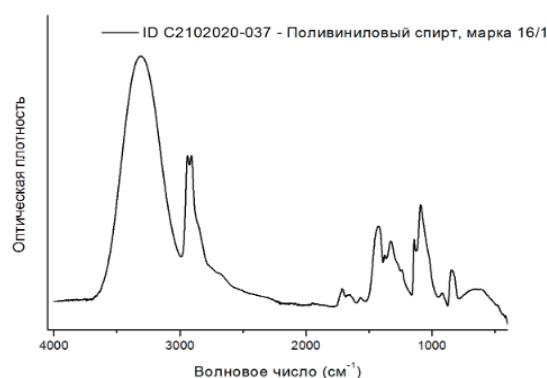


Рис.10 ИК – спектр ПВС – 16/1.

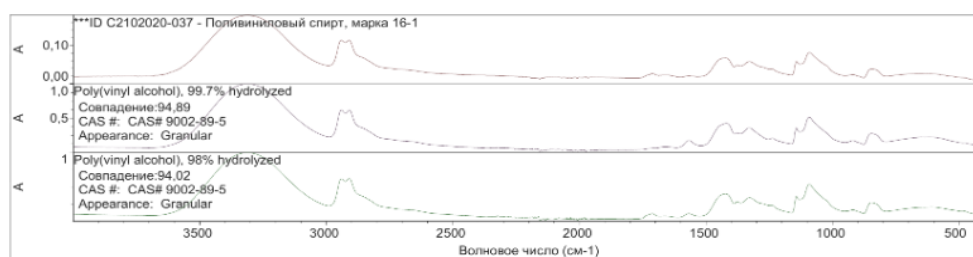


Рис. 11 Результат поиска по базам данных спектров для ПВС – 16/1

Исследование показывает точные структуры различных полимеров (полиамид марок PA12C, PA6 / 66 / 610 – 1, PA6 / 66 – 4, 54/10 (PA6 / 66 – 1), полистирол марок 525M и 825M), ПВС – 16/1 для получения керамических порошков ядро – оболочка (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, ZrO<sub>2</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiB<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiC, ZrB<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN, B<sub>4</sub>C) и установить параметры селективного лазерного спекания (SLS) для изготовления керамических прототипов сложной формы и бионической конструкции.

Выявлено, что для полимеров PA 12C, PA 6/66/610 – 1, PA 6/66 – 4, PA 54/10 наблюдаются все полосы поглощения, характерные для полиамидов, по конфигурации близкое к полиамиду 6 – 6,6; для PS 525M, PS 825M присутствуют все типичные для полистирола полосы поглощения. Для поливинилового спирта марки ПВС – 16/1 наблюдаются типичные для полосы спектры поглощения. Иных значимых полос поглощения в спектре не наблюдается.

*Работа выполнена при государственной финансовой поддержке Минобрнауки России по Соглашению о субсидии № 075–15–2019–1945 от 20 декабря 2019 г. (УИН: RFMEFI60719X0327).*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Опытная 3D – печать керамической фотополлимерной смолой Porcelite // 3dtoday URL: [3dtoday.ru/s/blogs/news3dtoday/experienced-3d-printing-ceramic-polymer-resin-porcelite/](https://3dtoday.ru/s/blogs/news3dtoday/experienced-3d-printing-ceramic-polymer-resin-porcelite/) (дата обращения: 28.10.2020).
2. Singh S., Ramakrishna S., Singh R. Material issues in additive manufacturing: A review //Journal of Manufacturing Processes. – 2017. – Т. 25. – С. 185 – 200.
3. Kotz, F., Arnold, K., Bauer, W., Schild, D., Keller, N., Sachsenheimer, K., & Rapp, B. E. Three – dimensional printing of transparent fused silica glass. //Nature. – 2017. – Т. 544. – №. 7650. – С. 337.
4. Eckel, Z. C., Zhou, C., Martin, J. H., Jacobsen, A. J., Carter, W. B., Schaedler, T. A. Additive manufacturing of polymer – derived ceramics. //Science. – 2016. – Т. 351. – №. 6268. – С. 58 –62.
5. Schmidt, J., Colombo, P. Digital light processing of ceramic components from polysiloxanes. //Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – Т. 38. – №. 1. – С. 57–66.
6. Zarek, M., Layani, M., Eliazar, S., Mansour, N., Cooperstein, I., Shukrun, E., Magdassi, S. 4D printing shape memory polymers for dynamic jewellery and fashionwear. //Virtual and Physical Prototyping. – 2016. – Т. 11. – №. 4. – С. 263–270.
7. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров / А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 656 с.
8. Нижнекамскнефтехим URL: <https://www.nknh.ru/products/general-purpose-polystyrene/general-purpose-polystyrene-grade-525/> (дата обращения: 20.10.2020).



## ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПЛАЗМЕННО НАПЫЛЕННОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ СМЕСИ Ni/Nb ELECTROMECHANICAL TREATMENT OF THE PLASMA SPRAYED COATINGS FROM MIX OF THE Ni/Nb

Иванников А.Ю., Калита В. И., Комлев Д. И., Радюк А. А., Михайлова А. Б., Алпатов А. В.

Ivannikov A. Yu., Kalita V. I., Komlev D. I., Radyuk A. A., Mikhailova A. B., Alpatov A. V.

Россия, ИМЕТ РАН, [ivannikov-a@mail.ru](mailto:ivannikov-a@mail.ru)

Электромеханическая обработка является перспективным способом упрочнения монолитных и порошковых материалов. В случае обработки сталей и сплавов из-за высокоэнергетического воздействия на поверхности изделий происходит формирование быстрозакаленной структуры, которая существенно повышает эксплуатационные свойства конечного изделия [1]. При ЭМО порошковых материалов, например, плазменных покрытий происходит снижение остаточной пористости покрытия и шероховатости поверхности, а также фиксация в покрытии быстрозакаленной структуры, сформированной в процессе плазменного напыления, что приводит к повышению комплекса эксплуатационных свойств покрытия до уровня монолитного материала [2].

В данном исследовании выполнена электромеханическая обработка плазменно напыленного покрытия из механической смеси 50%мас.Ni- 50%мас.Nb. Актуальность представленной работы определяется задачей оценки границы между напыленными частицами после плазменного напыления и в изучении влияния высокоэнергетического воздействия на границу между напыленными частицами в процессе высокоскоростного резистивного воздействия в комбинации с пластическим деформированием.

На рисунке 1 представлена микрофотография (в поляризованном свете) поперечного шлифа покрытия после плазменного напыления и последующей электромеханической обработки, выполненной при пропускании электрического тока 400 А (напряжение 1 В). Нагрузка на твердосплавный ролик, которым осуществлялся резистивный нагрев покрытия с одновременным пластическим деформированием 100 кгс.

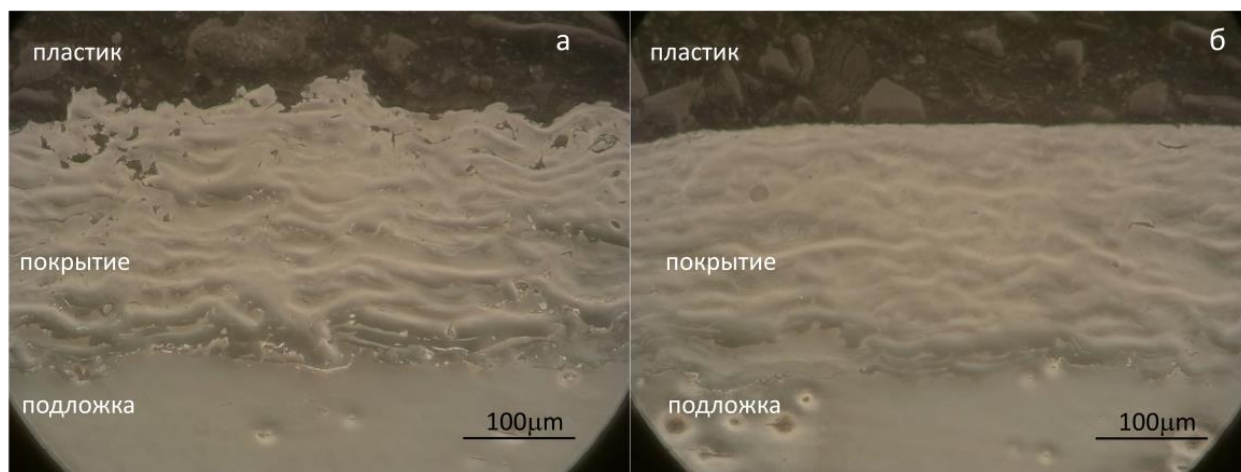


Рис.1 Структура плазменно напыленного покрытия (а) и покрытия после ЭМО (б).

После плазменного напыления поверхность покрытия имеет развитую поверхность и остаточную пористость между напыленными частицами. После электромеханической обработки из-за поверхностного пластического деформирования твердосплавным роликом происходит выглаживание поверхности покрытия, анализ сечения покрытия свидетельствует о снижении количества и размера остаточных пор. Кроме того, после травления на микроструктуре шлифа хорошо выделены напыленные частицы различного химического состава, что позволяет использовать полученные покрытия для оценки границы между напыленными частицами Ni и Nb.

Таким образом, выполненные работы по плазменному напылению механической смеси позволили сформировать покрытие с равномерным распределением напыленных частиц Ni и Nb, а ЭМО способствовала уплотнению покрытия. Поэтому на следующем этапе данные образцы можно использовать для оценки диффузионного взаимодействия по границам напыленных и обработанных частиц.

Работа выполнена по гранту РФФИ 18-08-00842 а.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Дудкина Н.Г., Захаров И.Н., Ермолов В.С., Иванников А.Ю., Зависимость микротвердости регулярных дискретных структур поверхностного слоя среднеуглеродистой стали от режимов электромеханической обработки// Проблемы машиностроения и надежности машин. 2006. № 5. С. 62-68.
2. Bagmutov V. P., Kalita V. I., Zakharova E. B., Komlev D. I., Ivannikov A. Yu, Zakharov I. N., Kosogorov A. V., Ultradisperse and nanostructures in plasma coatings hardened by electromechanical treatment// Steel in Transl., 43 (2013), С. 351-355.

### СРАВНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ ИЗ СПЛАВА ТI-6AL-4V, ПОЛУЧЕННЫХ НА РАЗНЫХ ПРИНТЕРАХ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ<sup>1</sup>

#### COMPARISON OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SAMPLES FROM TI-6AL-4V ALLOY RECEIVED ON DIFFERENT PRINTERS FOR 3D PRINTING

Иванов А.Е.<sup>1</sup>, Скворцова С.В.<sup>1</sup>, Спектор В.С.<sup>1</sup>, Трусов П.А.<sup>2</sup>, Дувидзон В.Г.<sup>3</sup>

Ivanov A.E., Skvortsova S.V., Spektor V.S., Trusov P.A., Duvidzon V.G

<sup>1</sup> Россия, ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),  
alexey\_24@list.ru

<sup>2</sup> Россия, ООО «НИССА Диджиспейс», P.Trusov@digispace.ru

<sup>3</sup> Россия, ООО «ИФ АБ Универсал», gp@abuniversal.ru

### Введение

В последнее время наблюдается повышенный интерес к применению аддитивных технологий для производства сложнопрофильных деталей из различных материалов, которые трудно получить по традиционным промышленным технологиям. [1, 2] Одним из таких материалов является титановые сплавы. Титановые сплавы, благодаря удачному сочетанию свойств, таких как коррозионная стойкость, биосовместимость, а также прочность и пластичность, находят широкое применение в различных отраслях экономики, в том числе в медицине, авиации и химической промышленности [3-6].

Титан относится к труднообрабатываемым материалам, поэтому использование аддитивных технологий для производства деталей является перспективной задачей.

Прямое лазерное сплавление металла (DMLS/DMLM) позволяет использовать технологию послойной печати для изготовления высококачественных металлических деталей. Этот метод быстрого 3D-прототипирования является одним из наиболее часто используемых для получения деталей сложных геометрий [7-10].

В работах [11-15] авторами установлено, что при помощи аддитивных технологий с последующей обработкой возможно получение заготовок, не уступающих по механическим свойствам заготовкам, полученным по традиционным технологиям.

---

<sup>1</sup> Исследования выполнены в рамках базовой части государственного задания FSFF-2020-0017 вузам с использованием оборудования ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ.

Структура и свойства конечного продукта, изготовленного по технологии прямого лазерного сплавления металла, сильно зависят от многих факторов, в том числе от размера фракции порошка, режимов печати, таких как мощность лазера, атмосфера, температура в рабочей камере, высота сплавляемого слоя и других [4, 16, 17]. Вот почему свойства конечного продукта могут варьироваться и не могут быть легко предсказаны и гарантированы.

Поэтому исследование образцов, полученных прямым лазерным сплавлением металла на различных принтерах, для оценки сопоставимости свойств, несомненно является актуальной задачей.

### Материалы и методы исследования

Исследования проводились на образцах, полученных методом прямого лазерного сплавления металла (DMLS/DMLM). Образцы имели квадратное и круглое сечение. Геометрические параметры напечатанных образцов соответствовали геометрическим параметрам заготовок под механические испытания на одноосное растяжение, усталостную прочность и ударную вязкость. Печать проводилась по данным CAD модели на принтерах для 3D-печати металлических изделий EOS M290 и Concept Laser M2 Cusing. В качестве материала для печати использовался порошок из титанового сплава Ti-6Al-4V марки EOS Titanium Ti64 Grade 23 с размером фракций  $-80 +20$  мкм и марки CL 41Ti ELI Grade 23 с размером фракций  $-45 +15$ . Химический состав порошка представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав порошка сплава Ti-6Al-4V(масс.%)

Название	Легирующие элементы		Примеси, не более				
	Al	V	Fe	O	N	C	H
CL 41Ti ELI Grade 23	5,73	3,96	0,18	0,12	0,03	0,015	0,008
ASTM F136-02a	5,5-6,5	3,5-4,5	0-0,25	0,13	0,05	0,08	0,012
EOS Titanium Ti64 Grade 23	5,5	4,26	0,17	0,11	0,03	0,012	0,007
ASTM B348	5,5-6,5	3,50-4,50	0,25	0,13	0,05	0,08	0,012

Образцы для металлографического анализа готовили по стандартной методике [18].

Термическую обработку проводили в вакуумной печи модели «BEGA-1M».

Микроструктуру исследовали на оптическом микроскопе AXIO Observer.Alm при увеличениях до 1000 крат. Применяли метод светлого поля в воздушной среде. Анализ полученных изображений осуществляли с помощью программного комплекса NEXSYS ImageExpert Pro3.6.

Измерение твердости по методу Роквелла проводили на приборе BUEHLER Macromet 5100T ГОСТ 9013-59.

Шероховатость поверхности измеряли на приборе «HOMMEL TESTER T500» в соответствии с ГОСТ 2789-73.

Статистические механические испытания на растяжение проводили согласно ГОСТ 1497-84 при нормальной температуре на универсальной машине TIRA-test 2300.

Кратковременные динамические испытания на ударную вязкость проводили на маятниковом копре 2130KM03 с предельной энергией, не превышающей 300 Дж, ГОСТ 10708-82.

Сопротивление многоциклового усталости определяли по ГОСТ 25.502-79 на испытательной машине UBM100, по схеме чистого изгиба с вращением, коэффициент асимметрии  $R = -1$ , частота нагружения  $f = 50$  Гц, базовое число циклов  $10^7$ .

### Результаты экспериментов и их обсуждение

На начальном этапе работы была исследована микроструктура и измерены твёрдость и шероховатости поверхности образцов непосредственно после 3D-печати (исходном состоянии). Исследования проводились в двух направлениях: направлении печати (НП) и поперечном направлении (ПН) (рис. 1).

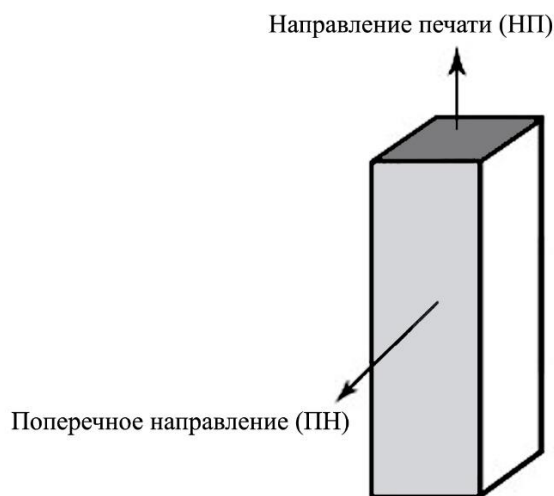


Рис. 1. Схематическое обозначение плоскостей образцов и направлений печати

В исходном состоянии в направлении печати структура образцов представлена практически равноосными  $\beta$ -зернами (рис. 2 а, в), а внутризеренная структура –  $\alpha'$  мартенситом (рис. 2 д, е). Величина  $\beta$ -зерна отличается незначительно и средний размер после печати на принтере EOS M290 составляет 120 мкм, а на принтере Concept Laser M2 Cusing – 100 мкм. Несколько меньший размер  $\beta$ -зерна, по-видимому, обусловлен использованием более мелкой фракции порошка.

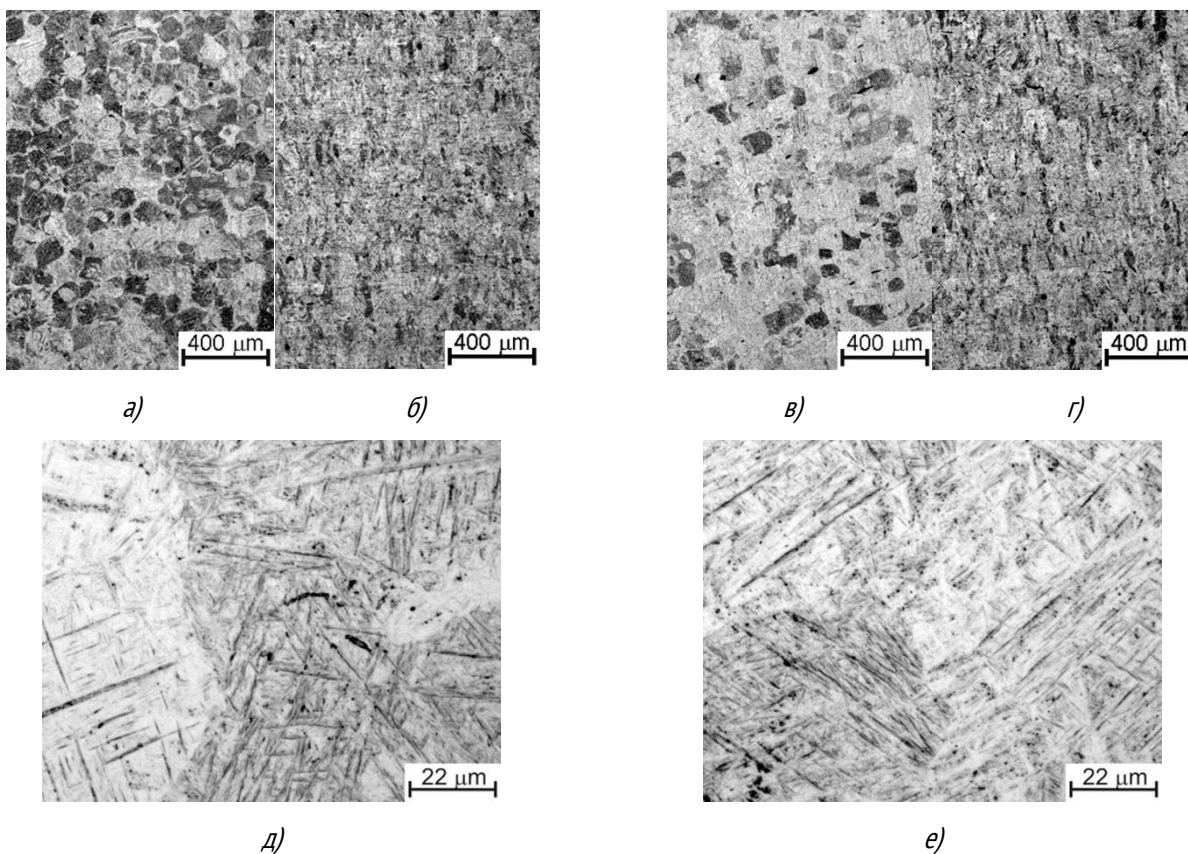


Рис. 2. Структура образцов из сплава Ti-6Al-4V в НП (а, в, д, е) и ПН (б, г), полученных на принтере EOS M290 (а, б, д), и Concept Laser M2 Cusing (в, г, е)

Если в направлении печати зерна  $\beta$ -фазы имеют равноосную форму, то в поперечном направлении они вытянуты в направлении роста образца (рис. 2 б, л). Средняя длина  $\beta$ -зерен на образцах, полученных на принтере EOS M290, составляет 245 мкм, а на Concept Laser M2 Cusing – 215 мкм. Незначительное различие, как и в предыдущем случае, видимо обусловлено использованием порошка разных фракций.

Проведённые исследования показали, что шероховатость поверхности образцов практически не зависит от фракции порошка. После печати на принтере EOS M290 значение шероховатости ( $R_z$ ) составило 61,5 мкм, а на принтере Concept Laser M2 Cusing – 59,3 мкм.

Проведённые ранее исследования [19, 20] показали, что значения твёрдости зависят и от направления измерения, и разница в значениях может достигать 5-6 ед. HRC. На образцах, полученных на двух принтерах, различий в значениях твердости, как между собой, так и в двух направлениях обнаружено не было, и она составила 35-37 ед. HRC.

На следующем этапе работы было исследовано влияние термической обработки на формирование структуры и механические свойства образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V. Анализ литературных данных показал, что чаще всего отжиг образцов, полученных 3D-печатью, проводят в интервале температур от 800° до 850°С при времени выдержки от 4 до 1 часа. Поэтому для исследований была выбрана средняя температура 820°С. Отжиг проводили в вакууме в течении 2-х часов.

Так как отжиг проводился в ( $\alpha+\beta$ )-области, то размер исходного  $\beta$ -зерна не изменился (рис. 3 а-л). Изменилась внутризеренная структура, которая теперь представлена  $\alpha$ -фазой, имеющей пластинчатую морфологию, которая наследуется от мартенсита, и небольшим количеством  $\beta$ -фазы (рис. 3 д, е). Твёрдость образцов, измеренная в двух направлениях, после отжига снизилась до 34 ед. HRC.

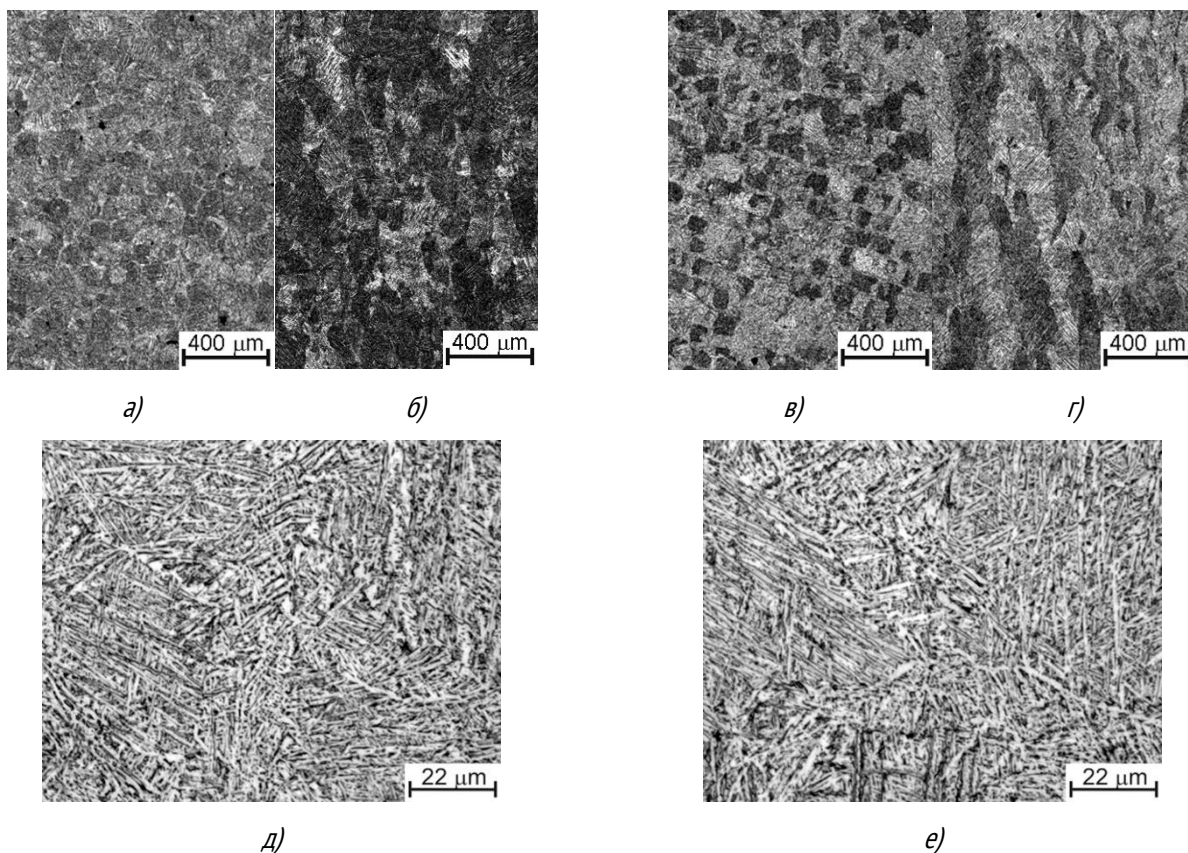


Рисунок 3. Структура образцов из сплава Ti-6Al-4V в НП (а, в, д, е) и ПН (б, г), полученных на принтере EOS M290 (а, б, д), и Concept Laser M2 Cusing (в, г, е) после отжига при 820°С в течении 2-х часов

На заключительном этапе работы были проведены механические испытания образцов после вакуумного отжига. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Проведённые испытания показали, что образцы, полученные на разных принтерах, имеют близкие значения предела прочности и пластичности. Образцы, полученные на принтере Concept Laser M2 Cusing уступают по значениям относительного сужения (на 13%) и ударной вязкости (на 25%), но все они находятся на достаточно высоком уровне и не уступают механическим свойствам деформированных полуфабрикатов, полученным по традиционным технологиям из сплава ВТ6 (Ti-6Al-4V) (табл. 2).

В более ранней работе авторами было установлено, что формирование после отжига внутризеренной пластинчатой морфологии  $\alpha$ -фазы и несовершенство 3D-печати обуславливают низкие значения усталостной прочности, причем количество циклов до разрушения однотипных образцов при одинаковом напряжении могло отличаться на два порядка [21]. Значения усталостной прочности, полученные в данной работе, свидетельствуют о совершенствовании технологии 3D-печати: практически все образцы выстояли 10000000 циклов при напряжении 400МПа и были сняты без разрушения, не смотря на пластинчатую морфологию  $\alpha$ -фазы. Результаты занесены в таблице 2.

Таблица 2. Механические свойства образцов из сплава Ti-6Al-4V после отжига при 820°C в течении 2-х часов

Тип 3D-принтера	$\sigma_s$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	КСУ, МДж/м <sup>2</sup>	Количество циклов при напряжении 400 МПа
EOS M290	1010	980	16,5	54	0,67	10 <sup>7</sup> (снято без разрушения)
						10 <sup>7</sup> (снято без разрушения)
						10 <sup>7</sup> (снято без разрушения)
Concept Laser M2 Cusing	1020	960	16,5	47	0,50	10 <sup>7</sup> (снято без разрушения)
						10 <sup>7</sup> (снято без разрушения)
						1,7*10 <sup>6</sup>
ASTM F3001	860	795	10	-	-	-
Деформированный пруток из сплава ВТ6 (ГОСТ 26492-85)	≥885	-	≥8	≥25	≥0,25	-

### Заключение

Таким образом, проведённые исследования показали, что образцы, полученные на принтерах EOS M290 и Concept Laser M2 Cusing методами прямого лазерного сплавления металла, не смотря на различия почти в два раз размера фракций исходного порошка имеют идентичную структуру в исходном и отожженном состояниях и близкие значения механических свойств, не уступающие механическим свойствам прутков из титанового сплава ВТ6 (Ti-6Al-4V), полученных по традиционной промышленной технологии.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Gu D.D., Meiners W., Wissenbach, K., Poprawe R. Laser additive manufacturing of metallic components: Materials, processes and mechanisms // International Materials Reviews. 2012. № 57 (3). P. 133–164.
2. Агаповичев А.В., Сотов А.В., Смелов В.Г.; Зайцев И.О. Исследование структуры и механических свойств образцов, полученных с использованием технологии селективного лазерного сплавления из металлического титанового порошка марки ВТ6 // Аддитивные технологии: настоящее и будущее. 2018. С. 9-17

3. A. Vance, K. Bari, A. Arjunan. Compressive performance of an arbitrary stiffness matched anatomical Ti64 implant manufactured using Direct Metal Laser Sintering // *Materials and Design*. 2018. V. 160. P. 1281–1294.
4. C. Leyens, M. Peters *Titanium and titanium alloys - Fundamentals and applications* // Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003.
5. P. Bartolo, J. P. Kruth, J. Silva Biomedical production of implants by additive electro-chemical and physical processes // *CIRP Annals - Manufacturing Technology*. 2012. №61. P 635-655.
6. B. Vandenbroucke, J. P. Kruth Selective laser melting of biocompatible metals for rapid manufacturing of medical parts // *Rapid Prototyping Journal*. 2017. №13. P 196-203
7. Гарибов Г.С. Металлургия гранул – основа создания новых материалов для перспективных авиадвигателей // *Пермские авиационные двигатели*. 2012. № 26 С. 58–63.
8. Шишковский И.В. Основы аддитивных технологий высокого разрешения // СПб.: Питер, 2016. 400 с.: ил.
9. Зленко М.А., Попович А.А., Мутылина И.Н. Аддитивные технологии в машиностроении // Издательство политехнического университета СПб., 2013. 210 стр.
10. Суфияров В.Ш., Попович А.А., Борисов Е.В., Полозов И.А. Селективное лазерное плавление жаропрочного никелевого сплава // *Цветные металлы*. 2015. № 1. С. 79–84.
11. D.P. Vykovskiy, V.N. Petrovskiy, K.L. Sergeev, A.V. Osintsev, P.S. Dzhumaev, V.I. Polskiy. Direct metal laser deposition of titanium powder Ti-6Al-4V // *Journal of Physics: Conf. Series* – vol. 941 – 2017 – 012031.
12. Назарова Т.И., Имаев В.М., Имаев Р.М., Павлинич С.П. Микроструктура и механические свойства на растяжение сплава ВТ6, полученного методом селективного лазерного плавления // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2015. Том 58, №6, с. 25-29.
13. Murr L. E., Quinones S. A., Gaytan S. M. et al. Microstructure and mechanical behaviour of Ti-6Al-4V produced by rapid-layer manufacturing, for biomedical applications // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2009. V. 2. №20. P. 20-32.
14. Gong X., Lydon J., Cooper K. et al. Beam speed effects on Ti-6Al-4V microstructures in electron beam additive manufacturing // *J. Mater. Res.* 2014. V. 29. N 17. P. 1951-1959.
15. Gu H., Gong H., Dilip J. J. S. et al. Effects of powder variation on the microstructure and tensile strength of Ti-6Al-4V parts fabricated by selective laser melting // *Int. J. Powder Metall.* 2015. V. 51. N 1. P. 35- 42.
16. G. Lütjering, Influence of processing on microstructure and mechanical properties of  $\alpha+\beta$  titanium alloys // *Materials Science and Engineering*.1998. A243. P32-45.
17. H. K. Rafi, N. V. Karthik, H. Gong, T. L. Starr, B. E. Stucker Microstructures and mechanical properties of Ti6Al4V parts fabricated by selective laser melting and electron beam melting // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2013. № 22. P 3872-3883.
18. Вашуль, Х. Практическая металлография. Методы изготовления образцов / Х. Вашуль. Пер. с нем. // М.: Металлургия, 1988. – 319 с.
19. Skvortsova S.V., German M.N., Grushin I.A. The structure and texture analysis of titanium alloy Ti-6Al-4V samples obtained by direct metal deposition // *Material Science and Engineering*, January 2020 DOI: 10.1088/1757-899X/709/2/022081
20. Скворцова С.В., Герман М.А., Грушин И.А., Спектор В.С. Формирование структуры и текстуры в образцах из сплава Ti-6Al-4V, полученных по аддитивным технологиям // *Титан*. 2019. №1, с. 15-21.
21. Скворцова С.В., Герман М.А., Спектор В.С. Структура и свойства образцов из сплава Ti-6Al-4V, полученных 3D-печатью // *Металлы* №5. 2019. С.26-37.
22. ГОСТ 9013-59 (ИСО 6508-86) Металлы. Метод измерения твердости по Роквеллу (с Изменениями N 1, 2, 3, с Поправкой) [Текст] – 01.11.69 - М.: ИПК Издательство стандартов, 2001
23. ГОСТ 2789-73 Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики (с Изменениями N 1, 2) [Текст] – 01.01.75 - М.: Стандартинформ, 2018

24. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение (с Изменениями N 1, 2, 3) [Текст] – 01.01.86 - М.: Стандартиформ, 2008
25. ГОСТ 10708-82 Копры маятниковые. Технические условия (с Изменениями N 1, 2) [Текст] – 07.01.83 - М.: ИПК Издательство стандартов, 1999
26. ГОСТ 25.502-79 Расчеты и испытания на прочность в машиностроении. Методы механических испытаний металлов. Методы испытаний на усталость (с Изменением N 1) [Текст] – Введ. 01.01.81 - М.: Стандартиформ, 2005

## МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ИЗДЕЛИЙ ПРИ 3D-ПЕЧАТИ ПО ТЕХНОЛОГИИ FDM/FFF METHODS AND APPROACHES OF IMPROVING PRODUCT QUALITY IN 3D PRINTING BY FDM / FFF TECHNOLOGY

Казберов Р.Я.<sup>1,2</sup>, Лопатина Ю.А.<sup>1</sup>

Kazberov R.Y., Lopatina U.A.

<sup>1</sup>Россия, ФГБНУ ФНАЦ ВИМ

<sup>2</sup>Россия, РТУ – МИРЭА, kazberov.roman.y@gmail.com

Аддитивное производство – официальный термин, утвержденный международными организациями ASTM и ISO и заменивший устаревшее понятие «быстрое прототипирование» (rapid prototyping). В контексте разработки продукта термин «быстрое прототипирование» широко использовался для того, чтобы описать технологию создания физических образцов непосредственным переносом данных из цифровых моделей. Развитие аддитивных технологий сделало возможным использование их в качестве производства некоторых конечных изделий. По этой причине понятие «быстрое прототипирование» стало не актуальным. Однако по-прежнему главным достоинством аддитивного производства является возможность быстрого создания образца, что позволяет значительно сократить время запуска новых изделий, в след за этим снижаются издержки при разработке новых продуктов, снижается себестоимость изделий, увеличивается прибыль предприятий, а также делается возможным оперативное внедрение новых технологий на производстве. На сегодняшний день аддитивное производство задействовано в оборонно-промышленном комплексе, аэрокосмической промышленности, авиационной промышленности, нефтегазовой промышленности, приборостроении и электронной промышленности, энергетического машиностроения и судостроения, автомобильного машиностроения, медицинской промышленности и в других областях.

Среди большого количества методов 3D-печати можно выделить наиболее часто используемые на сегодняшний день. Все эти методы в качестве исходного материала используют полимеры или полимерные композиционные материалы.

К ним можно отнести:

1. Лазерная стереолитография (SLA) – этот метод был запатентован первым среди всех аддитивных технологий. При SLA 3D-объект образуется из жидких фотополимерных смол путем послойного облучения лазером. Данная технология основана на процессе фотополимеризации под воздействием излучения.
2. Селективное лазерное спекание (SLS) – технология очень похожа на стереолитографию, но исходный материал, использующийся при этом методе, представляет собой порошкообразный полимерный или полимерный композиционный материал. Образование слоев происходит путем плавления материала под воздействием лазерного облучения.
3. Моделирование методом послойного наплавления – технология, получившая в процессе своего развития два равнозначных по смыслу и значению термина FDM (Fused Deposition modeling), являющийся



торговой маркой компании «Stratasys», и FFF (Fused Filament Fabrication), появившийся в обход юридических ограничений при создании проекта RepRap. Простота конструкции и широкий ассортимент материала сделали 3D-принтеры, работающие по методу послойного наплавления самыми востребованными и доступными на рынке.

Несмотря на большое количество преимуществ, аддитивные технологии не способны заменить традиционные методы производства. 3D-печать призвана их дополнять и существовать параллельно с ними. У традиционных технологий производства существует неоспоримое преимущество – наличие большого массива научно-исследовательских данных и материалов, позволяющий прогнозировать и моделировать процесс производства. Потому актуальной задачей для мирового научного сообщества является изучение процессов, происходящих при 3D-печати, зависимостей качества изделий от условий и параметров печати, влиянии свойств исходного сырья, в частности, при изготовлении изделий из полимеров и полимерных композиционных материалов.

Целью данной работы является анализ исследований, которые были направлены на изучение процессов и зависимостей, лежащих в основе метода FDM/FFF, как наиболее распространённой технологии 3D-печати. Нами была предложена классификация научно-исследовательских работ с целью выявления наиболее важных направлений для будущих изучений и последующего создания наиболее рациональных методик изучения. Также были рассмотрены перспективы использования аддитивных технологий наравне с традиционными методами переработки полимеров и полимерных композиционных материалов (ПКМ).

Преобладающая часть исследований, которые проводятся в области аддитивных технологий направлены на получение высокого качества изделий, с использованием различных подходов. Предлагаемая нами классификация работ основана на анализе методов и подходов, использующихся в научно-исследовательских работах, а именно:

- Материаловедческий метод;
- Постобработка изделий;
- Технологический подход;
- Оптимизация параметров процесса печати.

Материаловедческая задача для аддитивных технологий заключается главным образом в создании марочного ассортимента полимеров и ПКМ с широким диапазоном свойств и адаптированных для 3D-печати. Данное направление исследований изучалось в работах [1-5], в которых в качестве материалов для изучений использовались в основном дисперсно-наполненные полимерные композитные материалы (ДНПКМ). Хочется отметить работу [5], где изучалась возможность печати по технологии FDM/FFF с использованием непрерывного волокна, и работу [2], где автор исследовал возможность использования в качестве материала для печати полипропилен. Для сравнения изучались две марки полипропилена, одна из которых была армирована стекловолокном. В заключении исследования был сделан вывод, что стеклянные волокна в процессе изготовления филамента для FDM технологии из армированного полипропилена сохранили свои свойства, что также видно из рис.1. Это доказывает потенциал использования армированных полимерных композитных материалов для изготовления изделий методом FDM.

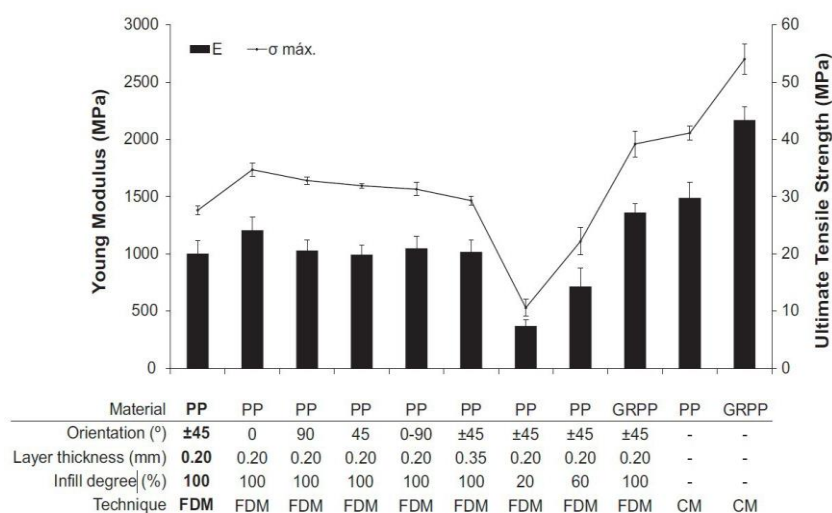


Рис. 1 Сравнение механических свойств наполненных и ненаполненных образцов, изготовленных с помощью 3D-печати и традиционного метода.

Все сложности, с которыми столкнулись авторы работ [1-5], схожи с задачами, которые уже долгое время решаются при организации процесса переработки полимеров и полимерных композиционных материалов с использованием традиционных технологий, как литьё под давлением, экструзия и другие, например, порообразование, плохая адгезия между наполнителем и матрицей, влияние качества смешения на получаемые изделия, агломерация частиц, неоднородное распределение наполнителя по объёму матрицы.

Среди всего количества научных исследований в области 3D-печати по технологии FDM можно выделить перечень работ, как [6-10]. Они направлены на изучение влияния задаваемых параметров печати (скорость и температура экструзии, температура платформы, направление укладки слоев и другие) на качество получаемых изделий, используя при этом различные подходы. Так, авторы работы [6] исследовали влияние толщины слоя, угла ориентации и плотности заполнения на прочность образцов.

Для определения оптимальных параметров печати авторы также определяли количество материала, затрачиваемое на изготовление образцов. Для анализа полученных данных использовался метод оптимальности по Парето. Было установлено, что образец с 80% заполнением, минимальной толщиной слоя и углом ориентации 45° обеспечивает оптимальные показатели.

В работе [8] авторы исследовали влияние не только угла ориентации и угла раstra, но и влияние температурных параметров печати, как температура платформы и сопла. В качестве материала для печати использовали этиленвинилацетат.

Проанализировав полученные экспериментальные данные, авторы сделали выводы о влиянии параметров печати на качество изделий, оцениваемое по пределу прочности на растяжение. К примеру, на рис.2 представлена зависимость предела прочности на растяжение от температуры сопла, из которой очевидно, повышению качеству изделий сопутствуют более высокие температуры сопла при печати.

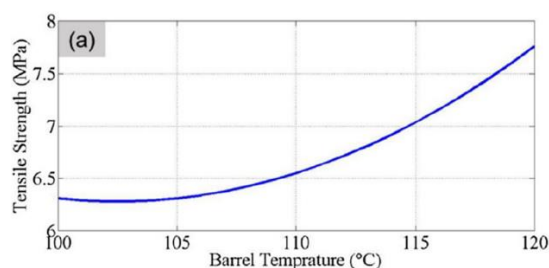


Рис. 2 Зависимость предела прочности на растяжение от температуры сопла

Для выбора оптимальных настроек печати авторы использовали генетический алгоритм и возможности искусственной нейронной сети. В качестве материалов сравнения использовался ABS, PETG, и смесь двух полимеров ABS и PETG. В завершении исследования авторы представили данные сравнения значений предела прочности при растяжении для разных материалов, одни значения были получены с помощью генетического алгоритма моделирования и искусственной нейронной сети, другие – получены из эксперимента, демонстрируют возможность применения генетического алгоритма как метода для настройки и обучения искусственной нейронной сети с целью оптимизации процесса производства в аддитивных технологиях.

Иной подход к повышению качества изделий, состоящий в последующей обработке деталей, продемонстрирован в исследованиях [11-13]. В работе [11] описывается возможность нанесения металлизированных покрытий различной толщины. Помимо повышения эстетической ценности отмечается значительное улучшение механических характеристик изделий. Авторы работы [12] для решения этой же задачи использовали «лазерную полировку» деталей, напечатанных из полимерного композиционного материала Al/PLA. Для сравнения и изучения свойств использовали образцы, на которые не воздействовали лазером и образцы, подвергавшие лазерной полировке с разным диаметром луча и разной импульсной мощностью (таблица 1). Отмечается, что данный вид постобработки приводит к повышению адгезии между наполнителем и матрицей, что улучшает физико-механические показатели образцов. В качестве примера на рис.3 представлено сравнение предела прочности для всех образцов.

Таблица 1. Параметры лазерной полировки

Параметр	Опыт 1 (S1)	Опыт 2 (S2)	Опыт 3 (S3)	Опыт 4 (S4)
Диаметр луча, мкм	200	150	200	150
Импульсная мощность, В	4	4	5	5
Частота, кГц	30	30	30	30

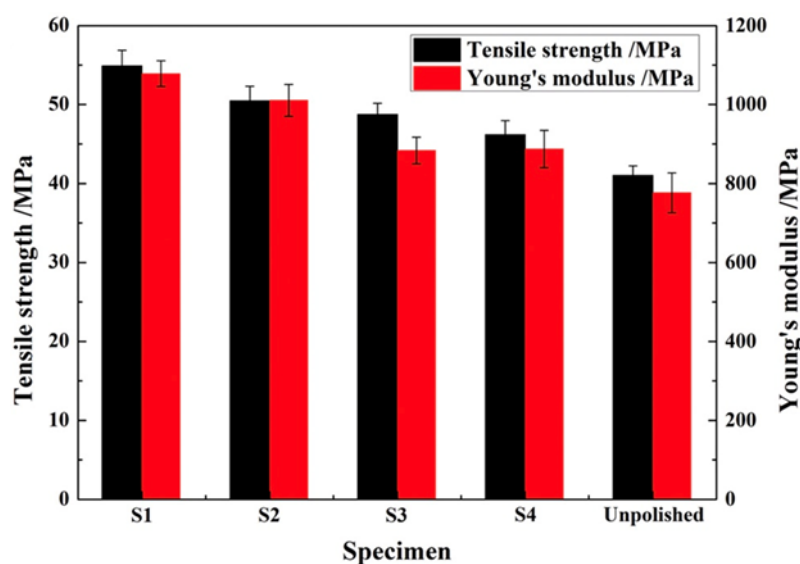


Рис.3 Сравнение предела прочности для всех образцов (S1 – опыт 1, S2 – опыт 2, S3 – опыт 3, S4 – опыт 4, Unpolished – неполированный образец).

Технологическая задача состоит в изучении влияния технологических параметров процесса FDM печати на качество изделий, а также в качественном описании всех фундаментальных процессов, протекающих с полимерами на разных стадиях печати. К основным технологическим параметрам процесса переработки относится давление, температура материала, скорость деформации и напряжение деформации, скорость нагревания и охлаждения. Технологические параметры зависят не только от заданных параметров печати, а

также от основных и технологических свойств полимера. Например, на температуру процесса влияет выделяющаяся теплота кристаллизации, диссипативные тепловыделения при вязком течении и многое другое. К основным технологическим свойствам полимера относятся: реологические, теплофизические, термостабильность и др [20].

На основе качественного описания процесса строятся математические модели, позволяющие разрабатывать требования к марочному ассортименту полимеров, оптимальные технологические параметры печати, а также рассчитывать параметры 3D-принтера с учетом особенностей материалов [20].

В работах [14] и [16], авторы производили расчеты сил, создающих давление, необходимое для печати. Вычислялись перепады давления и градиенты скоростей в сопле принтера. На рис.4 изображена зависимость перепада давления для различных видов сопла от массового содержания наполнителя. В работе [16] был сделан вывод о значительном влиянии реологических свойств материала на поведение потока расплава.

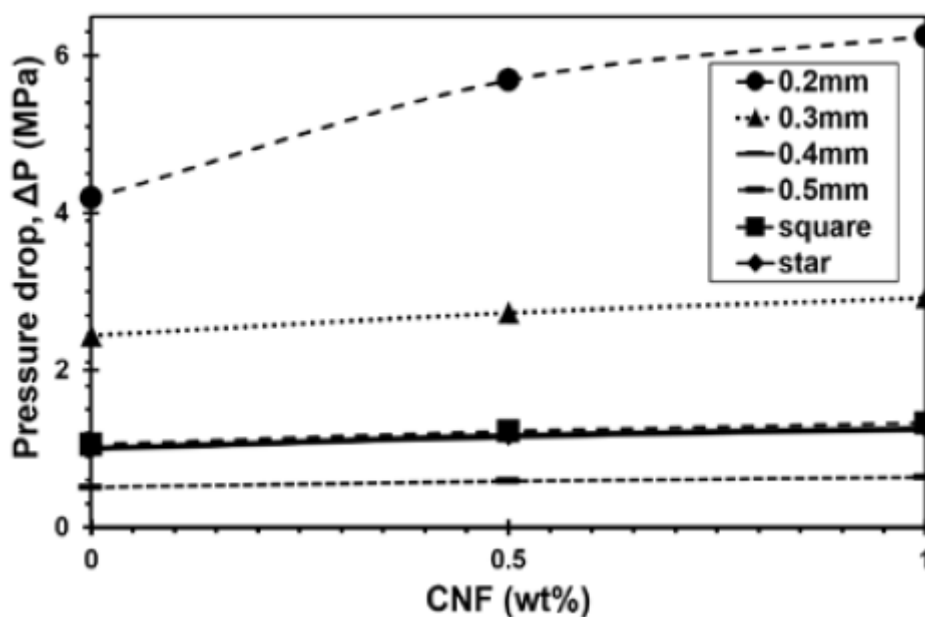


Рис. 4 Зависимость перепада давления для различных видов сопла от массового содержания наполнителя.

В работах [15], [19] были проведены расчеты и эксперименты, направленные на изучение реологических свойств полимера, вязкоупругих напряжений, возникающих в процессе печати. Установлено влияние скорости подачи филамента и скорости сдвига на форму экструдата. Процессы диффузии, их значение и влияние на процесс печати исследовались в [17] и [18] работах. Также, была представлена комплексная модель, основанная на теории межмолекулярной диффузии полимеров, для исследования механизма межфазной связи в полимерных композиционных материалах. На рис.5 изображено сравнение теоретически рассчитанных и экспериментально полученных значений прочности сцепления между слоями в зависимости от температуры платформы, температуры сопла и скорости печати.

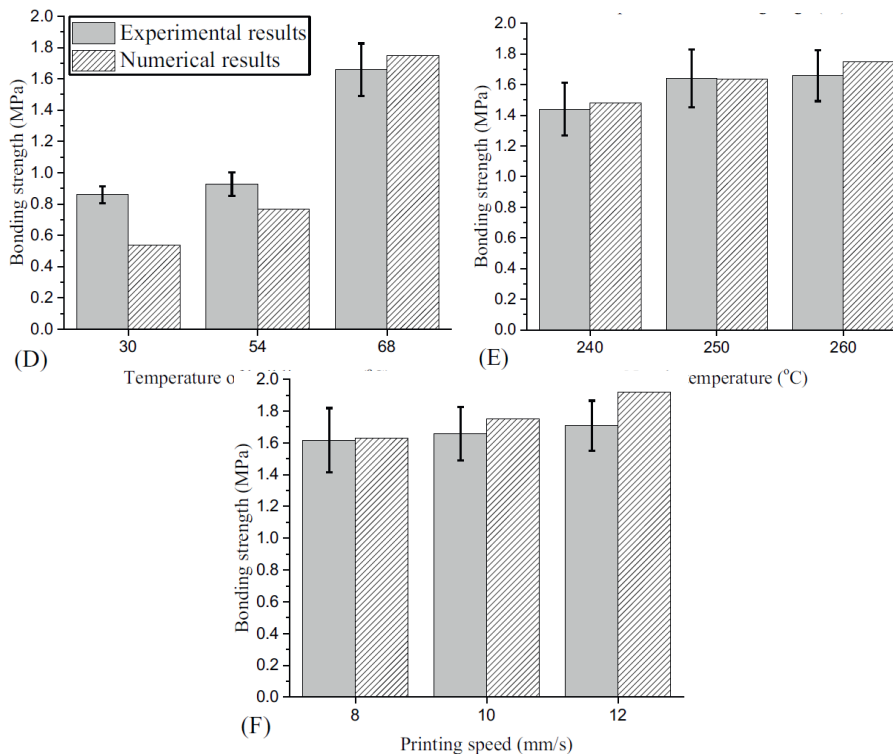


Рис. 5 Сравнение теоретически рассчитанных и экспериментально полученных значений прочности сцепления между слоями в зависимости от температуры платформы, температуры сопла и скорости печати

Проанализировав научно-исследовательские работы в области изучения FDM/FFF технологии 3D-печати, главной целью которых является повышение качества изделий, можно сделать следующий вывод: для развития аддитивных технологий метода FDM/FFF, в частности, как метода переработки полимеров, исследования должны быть направлены, в первую очередь, на изучение технологических вопросов. Изучив все технологические особенности процесса FDM/FFF печати, возможно будет правильно определить материаловедческие задачи для создания материалов с учетом всей специфики процесса. Только после изучения технологических и материаловедческих аспектов возможно проводить оптимизацию процесса с подробным изучением экономической составляющей производства изделий с помощью аддитивных технологий. Научно-исследовательские работы, проведенные в такой последовательности, по нашему мнению, поспособствуют развитию аддитивного производства как метода переработки полимеров и композиционных материалов.

Проведение исследований, изучающие методы и подходы повышения качества изделий за счет их последующей обработки, по нашему мнению, иррациональны, так как в своей сути компенсируют малую изученность технологических аспектов процесса печати. Потому, как было сказано выше, именно технологические процессы, включающие в себя фундаментальные основы процесса печати, должны изучаться в первую очередь.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Valino A.D., Dizon J.R.C., Espera A.H., Chen Q., Messman J., Advincola R.C. Advances in 3D printing of thermoplastic polymer composites and nanocomposites//Progress in Polymer Science, 2019, Vol. 98, P. 101162.
2. Carneiro O.S., Silva A.F., Gomes R. Fused deposition modeling with polypropylene//Materials & Design, 2015, Vol. 83, P. 768-776.
3. Berretta S., Davies R., Shyng Y.T., Wang Y., Ghita O. Fused Deposition Modelling of high temperature polymers: Exploring CNT PEEK composites//Polymer Testing, 2017, Vol. 63, Fused Deposition Modelling of high temperature polymers, P. 251-262.

4. Caminero M.A., Chacón J.M., García-Moreno I., Rodríguez G.P. Impact damage resistance of 3D printed continuous fibre reinforced thermoplastic composites using fused deposition modelling//Composites Part B:Engineering, 2018, Vol. 148, P. 93-103.
5. Caminero M.A., Chacón J.M., García-Moreno I., Reverte J.M. Interlaminar bonding performance of 3D printed continuous fibre reinforced thermoplastic composites using fused deposition modelling//Polymer Testing, 2018, Vol. 68, P. 415-423.
6. Dev S., Srivastava R. Experimental investigation and optimization of FDM process parameters for material and mechanical strength//Materials Today: Proceedings, 2020, P. S2214785320311901.
7. Puigoriol-Forcada J.M., Alsina A., Salazar-Martín A.G., Gomez-Gras G., Pérez M.A. Flexural fatigue properties of polycarbonate fused-deposition modelling specimens//Materials & Design, 2018, Vol. 155, P. 414-421.
8. Yadav D., Chhabra D., Kumar Garg R., Ahlawat A., Phogat A. Optimization of FDM 3D printing process parameters for multi-material using artificial neural network//Materials Today: Proceedings, 2020, Vol. 21, P. 1583-1591.
9. Thrimurthulu K., Pandey P.M., Venkata Reddy N. Optimum part deposition orientation in fused deposition modeling//International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2004, Vol. 44, No. 6, P. 585-594.
10. Kumar N., Jain P.K., Tandon P., Pandey P.M. The effect of process parameters on tensile behavior of 3D printed flexible parts of ethylene vinyl acetate (EVA)//Journal of Manufacturing Processes, 2018, Vol. 35, P. 317-326.
11. Akhouri D., Banerjee D., Mishra S.B. A review report on the plating process of fused deposition modelling (FDM) built parts//Materials Today: Proceedings, 2020, P. S2214785320312165.
12. Chen L., Zhang X. Modification the surface quality and mechanical properties by laser polishing of Al/PLA part manufactured by fused deposition modeling//Applied Surface Science, 2019, Vol. 492, P. 765-775.
13. Adel M., Abdelaal O., Gad A., Nasr A.B., Khalil A. Polishing of fused deposition modeling products by hot air jet: Evaluation of surface roughness//Journal of Materials Processing Technology, 2018, Vol. 251, Polishing of fused deposition modeling products by hot air jet, P. 73-82.
14. Tlegenov Y., Lu W.F., Hong G.S. A dynamic model for current-based nozzle condition monitoring in fused deposition modelling//Progress in Additive Manufacturing, 2019, Vol. 4, No. 3, P. 211-223.
15. Xia H., Lu J., Tryggvason G. A numerical study of the effect of viscoelastic stresses in fused filament fabrication//Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2019, Vol. 346, P. 242-259.
16. Papon M.E.A., Haque A., Sharif M.A.R. Effect of Nozzle Geometry on Melt Flow Simulation and Structural Property of Thermoplastic Nanocomposites in Fused Deposition Modeling / M.E.A. Papon, A. Haque, M.A.R. Sharif // American Society for Composites 2017 American Society for Composites 2017. – DEStech Publications, Inc., 2017.
17. Wang P., Zou B., Xiao H., Ding S., Huang C. Effects of printing parameters of fused deposition modeling on mechanical properties, surface quality, and microstructure of PEEK//Journal of Materials Processing Technology, 2019, Vol. 271, P. 62-74.
18. Yin J., Lu C., Fu J., Huang Y., Zheng Y. Interfacial bonding during multi-material fused deposition modeling (FDM) process due to inter-molecular diffusion//Materials & Design, 2018, Vol. 150, P. 104-112.
19. Wang P., Zou B., Ding S. Modeling of surface roughness based on heat transfer considering diffusion among deposition filaments for FDM 3D printing heat-resistant resin//Applied Thermal Engineering, 2019, Vol. 161, P. 114064.
20. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. – Л.: Химия, 1983. – 7 – 19 с.

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ  
THE DEVELOPMENT OF SPHERICAL TI-ALLOYS POWDERS PRODUCTION TECHNOLOGY**

Калайда Т.А., Кирсанкин А.А., Каплан М.А., Конушкин С.В., Иванников А.Ю., Севостьянов М.А.

Kalayda T.A., Kirsankin A.A., Kaplan M.A., Konushkin S.V., Ivannikov A.Yu., Sevostyanov M.A.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук*

С расширением применения металлических аддитивных технологий в производстве растет интерес к методам получения сырья. В большинстве случаев в качестве сырья используют металлический порошок сферической формы. От условий получения сферического порошка будут зависеть его свойства, такие как фракционный состав, содержание газообразующих примесей, влияющие на качество конечного изделия, а также морфология частиц, влияющая на такие технологические показатели, как текучесть и насыпная плотность. И в зависимости от требований к конечному изделию будет подбираться не только аддитивный метод, но и метод получения порошка.

Одним из широко применяемых сплавов в медицине, аэрокосмической и отраслях является титановый сплав. На сегодняшний день не существует оптимального метода получения сферического порошка титановых сплавов для аддитивных технологий. Одни методы не обеспечивают сферичность и отсутствие газообразующих примесей, а другие – необходимый фракционный состав [1]. Целью данной работы является разработать технологию получения сферического порошка титановых сплавов с заданной фракции удовлетворяющий требованиям аддитивных технологий и с низким содержанием газообразующих примесей. За основу технологии получения сферического порошка была взята технология плазменного напыления порошка [2]. Разработанная установка плазменного диспергирования проволоки позволяет получать порошки не только известных титановых сплавов, но и новых, обладающих повышенными характеристиками, необходимых для различных отраслей.

На разработанной установке были получены сферические порошки титановых сплавов ВТ1-00, ВТ6 и Ti20Nb10Ta. Для изучения морфологии частиц методом сканирующей электронной микроскопии были получены изображения частиц порошков титановых сплавов, представленные на рисунке 1.

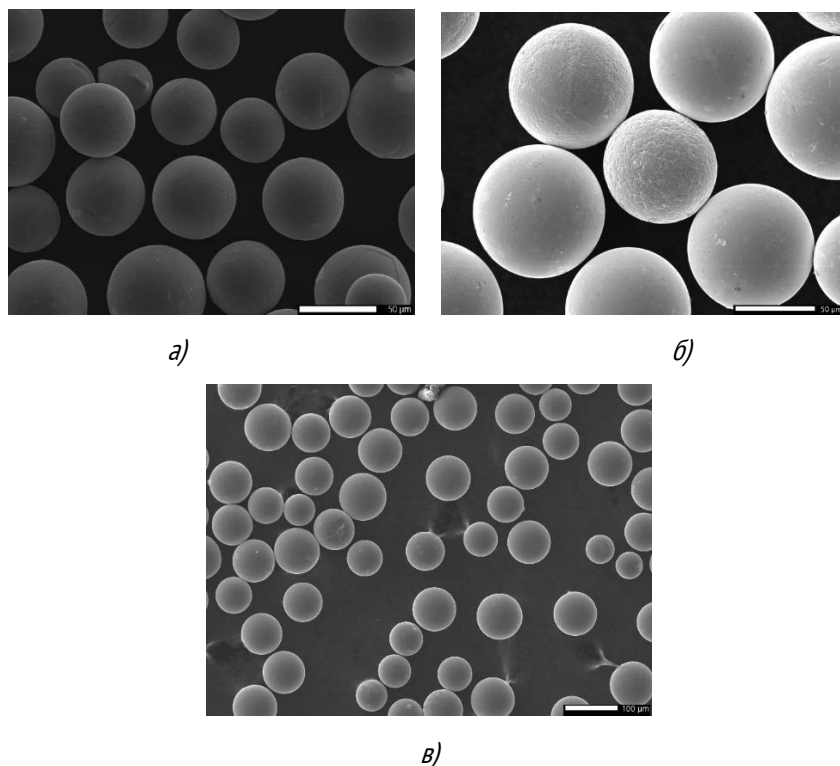


Рис. 1 СЭМ-изображение частиц порошков, полученных методом плазменного распыления проволоки: а) ВТ1-00; б) ВТ6; в) Ti20Nb10Ta.

Частицы во всех случаях имеют правильную сферическую форму, Дефекты на поверхности практически отсутствуют. Данный метод позволяет получать сферический порошок без сателлитов из-за отсутствия частиц размером намного меньше целевой фракции. Предполагается, что мелкие частицы испаряются во время процесса диспергирования под воздействием высоких температур. Большинство частиц имеют размер в интервале от 30 до 250 мкм.

Получение порошка методом плазменного диспергирования проволоки производилось в инертной среде аргона во избежание поглощения из атмосферы газообразующих примесей, которые могут привести к охрупчиванию конечного изделия, а также появления пор внутри частиц. Исследование внутренней структуры полученных порошков производилось на оптическом микроскопе. Предварительно были изготовлены металлографические шлифы с образцами порошков. На рисунке 2 представлены шлифы с частицами порошков сплавов VT1-00, VT6 и Ti20Nb10Ta. Как видно на рисунке, в полученных порошках отсутствуют пористые частицы.

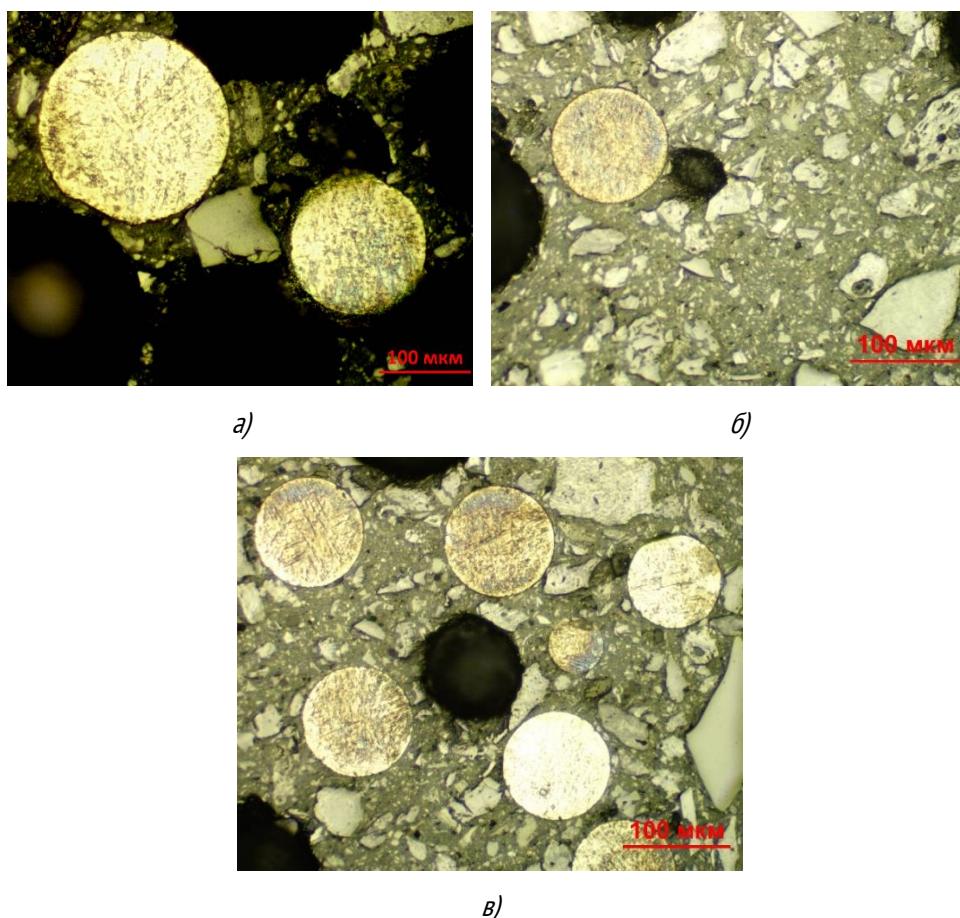


Рис. 2 Шлифы со сферическими порошками, снятые на оптическом микроскопе а) VT1-00; б) VT6; в) Ti20Nb10Ta.

Разработанная технология позволяет получать порошки титановых сплавов сферической формы, без дефектов на поверхности и пор внутри частиц. Фракционный состав полученных порошков на данный момент превосходит требуемый состав для использования в металлических аддитивных технологиях. Для смещения фракционного состава в сторону уменьшения размера частиц в дальнейшем будет осуществляться за счет варьирования параметров установки, таких как сила тока, скорость подачи газа и проволоки в зону плазмы и др.

*Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы «УМНИК», договор от 17.12.2019 №14867ГУ/2019.*



**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Chen G. et al. A comparative study of Ti-6Al-4V powders for additive manufacturing by gas atomization, plasma rotating electrode process and plasma atomization // Powder technology. – 2018. – Т. 333. – С. 38-46.
2. Калита В. И., Комлев Д. И. Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой. – 2008.

**МОРФОЛОГИЯ И ПРИМЕСНЫЙ СОСТАВ СФЕРИЧЕСКОГО ПОРОШКА КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ 12X18H10T, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАСПЫЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПРОВОЛОКИ  
MORPHOLOGY AND IMPURITION COMPOSITION OF SPHERICAL POWDER OF CORROSION-RESISTANT STEEL 12X18H10T OBTAINED BY ELECTRIC ARC SPRAYING OF METAL WIRE**

Каплан М.А., Кирсанкин А.А., Калайда Т.А., Иванников А.Ю., Смирнов М.А., Севостьянов М.А.

Kaplan M.A., Kirsankin A.A., Kalaida T.A., Ivannikov A. Yu., Smirnov M.A., Sevostyanov M.A.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), e-mail: mishakaplan@yandex.ru*

Нержавеющая сталь широко известна своей устойчивостью к коррозии в атмосфере и агрессивных средах. В связи с увеличением спроса на изделия, изготовленные из нержавеющей стали методом порошковой металлургии, для различных областей применения, таких как аэрокосмическая, автомобильная, химическая и биомедицинская области, эти стали до сих пор вызывают большой интерес. Для получения сферических металлических порошков чаще всего используют следующие методы: газовая атомизация, плазменная атомизация, а также центробежная атомизация. В этих методах материал вольфрамового катода и медного анода или медного водоохлаждаемого тигля может попасть в распыляемый порошок [1]. В данной работе были изучены свойства сферических порошков из нержавеющей стали, полученные методом электродугового распыления металлической проволоки. Основным преимуществом этого метода является возможность получения порошка с низким содержанием примесей в инертной атмосфере. Данный метод позволяет получать от 5 до 30 кг порошка в час. В этой работе исследовался порошок, полученный из нержавеющей стали Fe-18% Cr-10% Ni-1% Ti (AISI 321 или 12X18H10T). Сферические порошки из нержавеющей стали используются для изготовления изделий сложной формы различными аддитивными методами, такими как селективное лазерное плавление, прямое металлическое лазерное спекание или электронно-лучевое плавление [2,3]. Свойства конечного продукта определяются характеристиками металлического порошка и типом процесса 3D-печати [4,5].

Целью данной работы является исследование морфологии и определение примесного состава порошка нержавеющей стали 12X18H10T, полученного методом электродугового распыления металлической проволоки.

Сферический порошок коррозионностойкой стали 12X18H10T был получен методом электродугового распыления металлической проволоки. Исследование морфологии порошка проводилось с использованием сканирующего Оже-спектрометра сверхвысокого разрешения JEOL JAMP-9500F. Для фиксации частиц использовали углеродную ленту. Изображения, представленные на рисунке 1, показывают, что большинство частиц имеют сферическую или почти сферическую форму. Однако на поверхности частиц имеются некоторые дефекты, такие как поры, кратеры и трещины. Кратеры на поверхности образовались из-за соударения частиц. Следует отметить, что, в отличие от газовой атомизации, на поверхности частиц нет сателлитов.

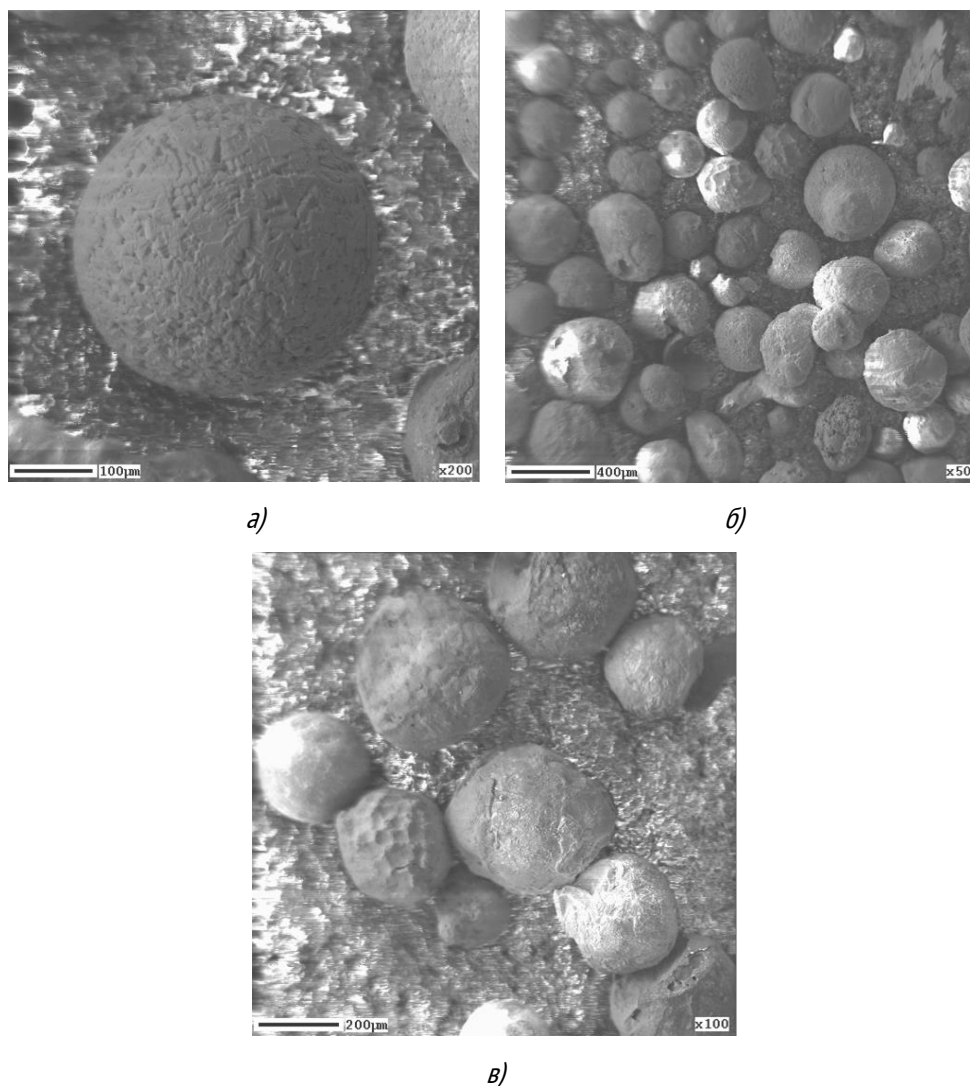


Рис.1 Морфология порошка стали 12Х18Н10Т при увеличении: а)  $\times 200$ , б)  $\times 50$ , в)  $\times 100$

Определение содержания массовой доли кислорода и азота в образце проводили методом восстановительного плавления в токе гелия с последующим детектированием кислорода в инфракрасной ячейке и азота в кондуктометрической ячейке газоанализатора ТС-600 фирмы Лесо. Определение содержания углерода проводилось методом восстановительного плавления в керамическом тигле в индукционной печи и детектировалось по количеству выделившегося газообразного  $\text{CO}_2$  в инфракрасной ячейке газоанализатора СS-600 фирмы Лесо. Результаты исследования представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Массовая доля кислорода, азота и углерода в образцах.

Сталь	O, %	N, %	C, %
Проволока	$0,0055 \pm 0,001$	$0,014 \pm 0,001$	$0,069 \pm 0,001$
Порошок	Более 5%	$0,09 \pm 0,03$	$0,051 \pm 0,015$

Порошок, полученный в процессе электродугового распыления металлической проволоки 12Х18Н10Т, имеет сферическую форму, но имеет увеличенное содержание азота, в сравнении с проволокой, и крайне высокое содержание кислорода (более 5%). Это объясняется активным окислением порошка в процессе распыления на воздухе. Для уменьшения окисления частиц, процесс распыления должен проводиться в инертной атмосфере.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90238.*

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Liu Y et al. Investigation into spatter behavior during selective laser melting of AISI 316L stainless steel powder // Materials & Design., 2019, 87 pp. 797-806
2. Kaplan M.A., Kirsankin A.A., Smirnov M.A., Kalaida T.A., Baranov E.E., Ustinova Yo.O., Sevostyanov M.A. Properties of spherical stainless steel powders // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, Volume 525, 012075 DOI:10.1088/1757-899X/525/1/012075
3. Smirnov M.A., Kaplan M.A., Kirsankin A.A., Kalaida T.A., Nasakina E.O., Sevostyanov M.A. Investigation of the properties of heat-resistant spherical powders // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, Volume 525, 012076 DOI:10.1088/1757-899X/525/1/012076
4. Smirnov M.A., Kaplan M.A. and Sevostyanov M.A. Receiving finely divided metal powder by inert gas atomization // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, Volume 347, 012033 DOI:10.1088/1757-899X/347/1/012033
5. Каплан М.А., Смирнов М.А., Кирсанкин А.А., Севостьянов М.А. Свойства изделий из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методом селективного лазерного плавления // Физика и химия обработки материалов, 2019, № 3, с. 46-57 DOI: 10.30791/0015-3214-2019-3-46-57

**3D – СКАНИРОВАНИЕ ПЛУЖНОГО КОРПУСА  
3D SCANNING OF THE PLOW BODY**

Касимов Р.М.

Kasimov R.M.

*Россия, ФГБНУ «ФНАЦ ВИМ», source2101@gmail.com*

С каждым годом повышается актуальность 3D-сканеров в разных областях науки и отраслей. 3D-сканеры применяются при диагностике неисправностей у устройств, при создании высококачественных объемных моделей для компьютерных игр и симуляторов, для моделирования интерьера здания и т.д.

3D сканеры представляют устройства, предназначенные для сканирования физических объектов и их точного последующего воспроизведения, которые в дальнейшем возможно будут модифицировать в специализированных CAD-системах. Эти устройства облегчают процесс создания 3D-моделей и позволяют решать эту задачу максимально приближенно к оригиналу(эталону).

3D-сканеры по методу сканирования делят на:

- 1) Контактные - сканеры этого вида изучают объект через контактный щуп (идёт физическое взаимодействие)
- 2) Бесконтактные - используется либо обычный структурированный свет, либо определенный вид излучения. Сюда относится и применение рентгеновских лучей или ультразвука.

В сканировании плужного корпуса использовался бесконтактный 3D-сканер Einscan Pro+ от компании Shining 3D. Этот сканер сканирует объект с помощью структурированного света. В комплекте имеется так же поворотный столик, что значительно упрощает сканирование в стационарном режиме, т.к. модель не надо постоянно вручную поворачивать, программа это всё делает автоматически. Так же работая с поворотным столом, сканер может ориентироваться по маркерам на его поверхности.

Имеет 3 режима работы:

- 1) Fix Scan – Фиксированный/Стационарный со штативом.
- 2) Handled HD Scan – Ручной с маркерами
- 3) Handled Rapid Scan – Ручной без маркеров

Для сканирования использовался ручной режим с маркерами.

Первый этап – подготовка рабочего процесса и наклеивание специальных маркеров (Рис.1) на объект сканирования, благодаря им сканер сможет ориентироваться в пространстве. Работать можно и без них, но это усложнит процесс постоянной потерей трекинга (когда сканер не понимает где ему делать точки и к чему привязываться). В работе с маркерами есть одно главное требование - в поле видимости сканера одновременно должно попадать минимум 4 маркера, а то сканер потеряется в пространстве. Данный момент нужно учитывать при наклейке маркеров. Так что, чем больше маркеров, тем лучше и проще сканировать. Есть один небольшой нюанс, маркеры нужно клеить на плоских поверхностях.



*Рис. 1 Расположение маркеров*

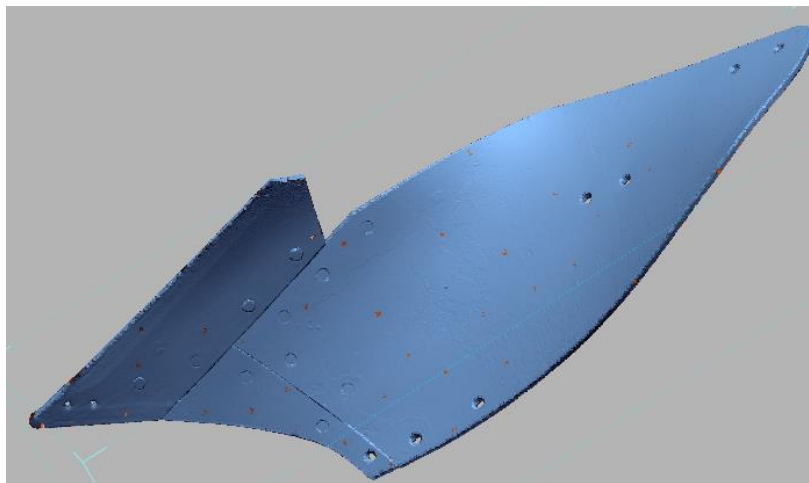
Так же надо настроить направление и силу освещения. Для работы со сканером который использует структурированный свет, следует избегать направленного и сильного освещения, из-за повышенного светового сигнала на объекте сканирования будут возникать серьезные погрешности. Особенно это касается глянцевых и зеркальных поверхностей, 3D-сканирование которых просто невозможно, без нанесения специальных матирующих спреев.

Второй этап – это процесс сканирования поверхности (Рис.2). На данном этапе нужно не спешить и максимально хорошо сканировать поверхность (если это нужно для задачи). Но здесь можно пренебречь максимально точным сканированием, т.к. нужна поверхность плуга, чтобы в дальнейшем превратить её в CAD модель.



*Рис. 2 Процесс сканирования*

Третий этап – это обработка облака точек (Рис.3).. В процессе сканирования есть возможность отсканировать что-то лишнее, а также появляются некоторые шумы или искажение поверхности. Но т.к. в процессе сканирования применялись маркеры этого удалось избежать, но лишние шумы немного присутствуют, но они не критические. Большинство деталей после сканирования имеет большое количество точек и файл с данными будет весить очень много, чтобы этого избежать надо уменьшить количество точек, т.к. нам нужна только поверхность детали.



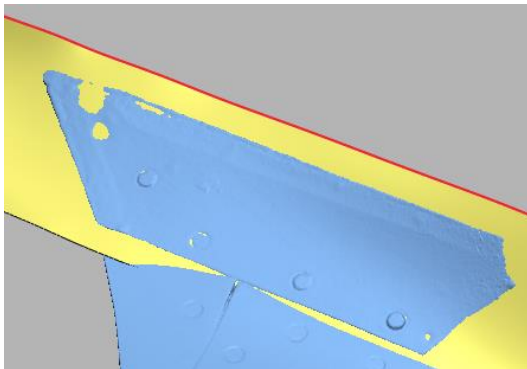
*Рис. 3 Облако точек*

Четвертый этап – загрузка облака точек в Geomagic Design X, зашивание дыр которые остались от маркеров и создание CAD модели. Инструменты Geomagic помогут как в ручном, так и в автоматическом режиме «вылечить» модель и убрать все дефекты.

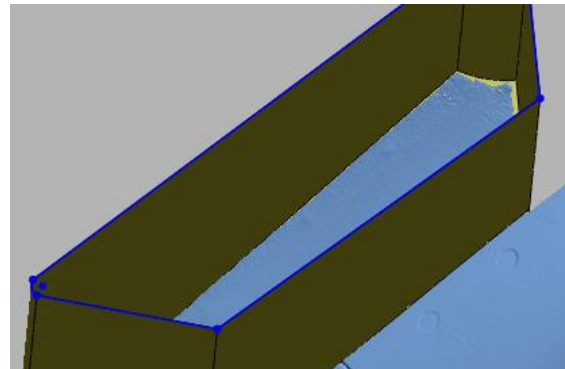
Для начала надо посредством простых манипуляций надо конвертировать облако точек в полигональную сетку (Чем больше треугольников, тем точнее будет модель и больше занимать пространство на жестком диске) После конвертации можно приступить к созданию CAD модели. Выбираем нужную поверхность и посредством встроенных в Geomagic CAD инструментов создаём нам нужную модель.

Т.к. плужный корпус состоит из двух частей, то создание CAD модели будем воспроизводить каждую часть отдельно, а затем всё соединим в единую модель.

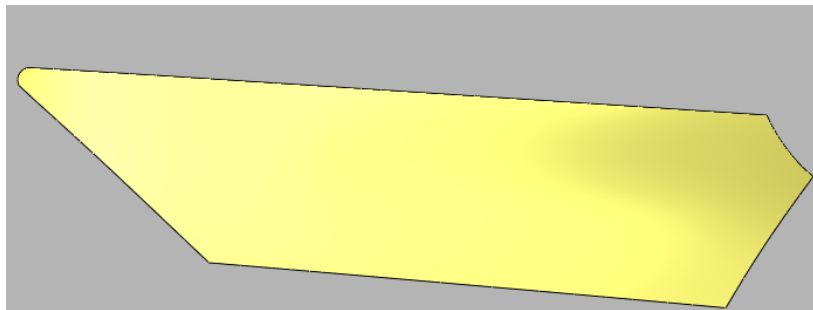
Сначала задали поверхность (Рис.4) на которой будем работать и создали по данной геометрии некую поверхность. Затем на данной поверхности нужно начертить эскиз нужной модели. Затем благодаря данному эскизу вытягиваем модель (Рис.5). После данных манипуляций используем команду «Усечь поверхность» и получается готовая модель(Рис.6).



*Поверхность*

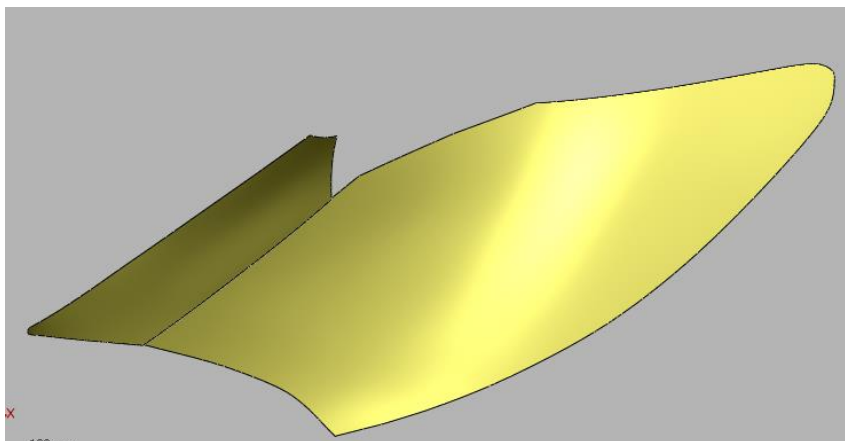


*Рис. 5 Вытянутая модель*



*Рис. 6 Готовая модель*

Дальше нужно создать вторую модель плужного корпуса, всё делается точно так же, как и с первой. Повторяем действия и получается полноценная CAD модель(Рис.7), которую в дальнейшем можно печатать на 3D-принтере и т.п.



*Рис. 7 Финальная модель корпуса*

В дальнейшем экспортируем в нужный формат, ведь программа поддерживает экспорт во множество форматов, включая IGES, X\_T, SAT, PRC, STEP, VDA, NEU, 3ds, dxf, iv, ply, stl, wrl, obj.

Инструменты Geomagis позволяют создать всё без лишних усилий, надо всего лишь немного знать английский и пару часов изучения данной программы.

Вывод: Можно сказать, что с помощью 3D-сканера можно выполнять сканирование различных физических предметов, получая их трехмерные цифровые модели с высокой точностью (но это зависит от сканера и

дальнейшей обработки). Полученные модели в виде облака точек в какой-либо форме конкретного предмета могут быть задействованы в медицине, архитектуре, игровой индустрии, киноиндустрии и так далее. На то, что ранее требовалось часы или возможно даже дни, в настоящий момент благодаря 3D-сканеру необходимы буквально секунды

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

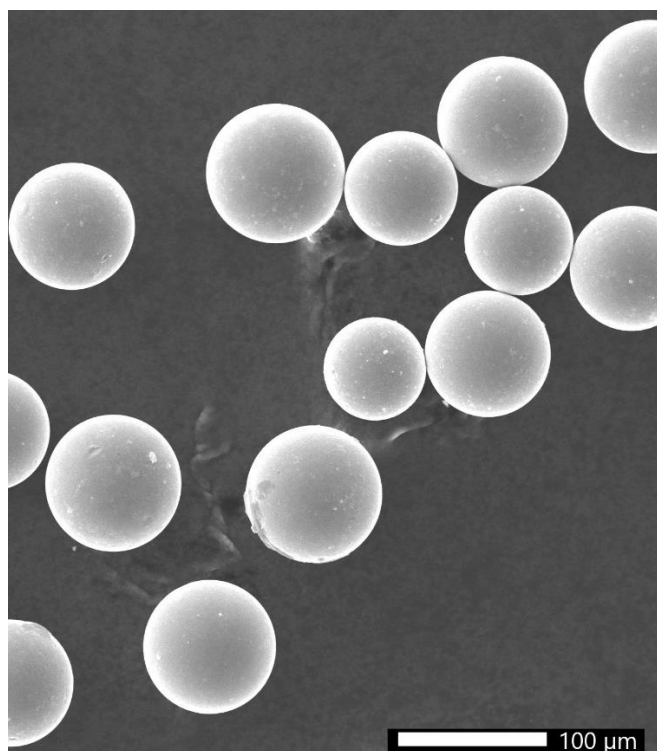
1. В.О. Тишкин, Методика сборки и обработки данных, полученных в процессе 3D-сканирования //Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механика оптики, 2011. №1 (71), стр. 87
2. А.А. Грибовский, Геометрическое моделирование в аддитивном производстве //Учебное пособие – СПб: Университет ИТМО, 2015. – 49 с.
3. Алексей Готовцев, Geomagic Studio знает, что делать с облаком точек //Журнал САПр и графика 9, 2012. – 112 с.
4. Fengbo Zhu, Shunyi Zheng, Xiaonan Wang, Yuan He, Li Gui and Liangxiong Gong, Real-Time Efficient Relocation Algorithm Based on Depth Map for Small-Range Textureless 3D Scanning //School of Remote Sensing and Information Engineering, China, 2019

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРОШКА СПЛАВА Ti20Nb5Ta THE STUDY OF THE STRUCTURE OF Ti20Nb5Ta POWDER

Кирсанкин А.А., Калайда Т.А., Каплан М.А., Конушкин С.В., Иванников А.Ю., Севостьянов М.А.  
Kirsankin A.A., Kalayda T.A., Kaplan M.A., Konushkin S.V., Ivannikov A.Yu., Sevostyanov M.A.  
*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук*

Использование биосовместимых сплавов в медицине для создания эндопротезов позволяет избежать попадания в организм токсичных элементов, например, таких как ванадий или алюминий в случае использования в качестве материала для имплантантов сплава ВТ6. Одним из перспективных биосовместимых сплавов является титановый сплав состава TiNbTa, который обладает низким модулем Юнга, сопоставимым с модулем Юнга костной ткани человека, и высокой коррозионной стойкостью [1]. Близость значений модуля Юнга имплантата и кости человека необходимо, в том числе для избежания расшатывания протеза [2]. Имплантант – это сложное техническое изделие, которое должно учитывать все физиологические особенности пациента. Создание индивидуальных эндопротезов возможно с помощью аддитивных технологий. Методом селективного лазерного плавления можно изготовить протез, удовлетворяющий всем физиологическим потребностям пациента. В качестве сырья используется сферический металлический порошок определенной фракции.

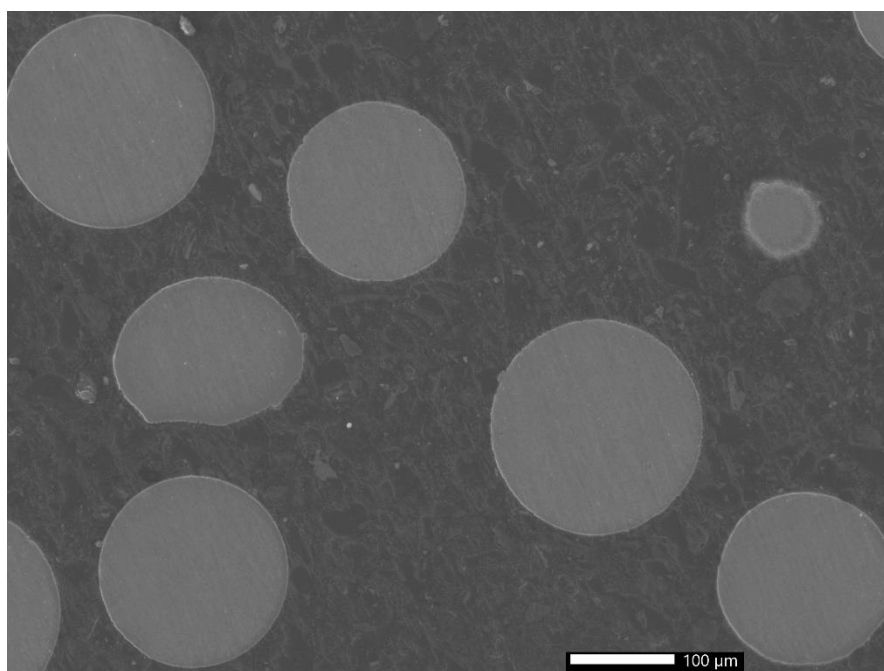
Получение сферического порошка из биосовместимого сплава TiNbTa пригодного для использования в селективном лазерном плавлении является целью данной работы. Сплав состава Ti20Nb5Ta прошел испытания на биосовместимость *in vitro*, а также продемонстрировал низкий модуль Юнга при испытании на машине INSTRON 3382 при растяжении прямоугольных пластин. Сферический порошок был получен путем плазменного распыления проволоки сплава Ti20Nb5Ta диаметром 1,0 мм в инертной среде аргона [3]. На рисунке 1 представлено изображение частиц порошка сплава Ti20Nb5Ta, полученное методом сканирующей электронной микроскопии.



*Рис. 1 СЭМ-изображение частиц порошка Ti<sub>20</sub>Nb<sub>5</sub>Ta, полученного методом плазменного распыления проволоки*

Полученный в результате плазменного диспергирования проволоки порошок состоит из частиц сферической формы. Большинство частиц порошка имеют размер в диапазоне от 20 до 80 мкм. Дефекты на поверхности практически всех частиц отсутствуют.

Для исследования внутренней структуры частиц порошка были изготовлены металлографические шлифы. Запрессовки производились на автоматическом прессе IPA 40 evo, шлифовально-полировальные работы на станке Buehler Phoenix 4000. На рисунке 2 представлено изображение металлографического шлифа с образцами порошка сплава Ti<sub>20</sub>Nb<sub>5</sub>Ta, из которого видно, что частицы порошка не имеют внутренних пор.



*Рис. 2 СЭМ-изображение шлифа, содержащего порошок Ti<sub>20</sub>Nb<sub>5</sub>Ta*



Проведенные исследования демонстрируют, что метод плазменного распыления проволоки позволяет получать порошок с высокой степенью сферичности и без дефектов. Характерный размер получаемого порошка удовлетворяет требованиям большинства аддитивных методов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (идентификатор Соглашения RFMEFI60419X0242).

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Hussein A. H. et al. Biocompatibility of new Ti-Nb-Ta base alloys //Materials Science and Engineering: C. – 2016 – Т. 61 – С. 574-578.
2. Welter J. F., Goldberg V. M. Bone grafts and bone substituents // OKU : Hip and Knee Reconstruction 3 Rosemont : AAOS, 2006 P. 243-248.
3. A Yu Ivannikov et al 2020 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 848 012111

#### ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ ГАЗОТУРБИНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ THE PROSPECT OF THE APPLICATION OF ADDITIV TECHNOLOGY IN THE CONSTRUCTION OF GAS TURBINE ENGINES

Котов В.С.<sup>1</sup>, Воронин К.П.<sup>1</sup>, Резникова Р.К.<sup>2</sup>, Ильин Н.А.<sup>1</sup>  
Kotov V.S., Voronin K.P., Reznikova R.K.

<sup>1</sup> Россия, Военный институт (военно-морской политехнический) Военного учебно-научного центра Военно-Морского Флота «Военно-морская академия имени Адмирала Флота Советского Союза Н.Г. Кузнецова»,  
*legkieshagi@yandex.ru*

<sup>2</sup> Россия, Военный учебно-научный центр Военно-Морского Флота «Военно-морская академия имени Адмирала Флота Советского Союза Н.Г. Кузнецова», *legkieshagi@ya.ru*

Полномасштабная кампания по импортозамещению в строительстве вооружения и военной техники России нашла свое воплощение в активизации технических и промышленных проектов для армии и флота.

За последние десятилетия основные усилия в военно-морском строительстве были направлены на модернизацию и восстановление отечественной судостроительной промышленности, а также на разработку перспективных систем вооружения. Однако, отражение экономических санкций как одного из распространенных инструментов мировой политики, позволило стимулировать многие пилотные производственные проекты военно-морского строительства.

Одним из наиболее перспективных направлений развития промышленного производства считается применение аддитивных технологий. Преимущества, прежде всего, в скорости изготовления сложных деталей, особенно при прототипировании, в экономичности и сокращении временных, материальных затрат при исследованиях, широких возможностях применения при выполнении ремонтных работ, например заполнение материалом поврежденных частей конструкций, а не создание новых деталей. Но прогресс техники неразрывно связан не только с поиском и внедрением новых методов изготовления деталей, удешевляющих и ускоряющих производство, но и методов, позволяющих создавать изделия с новыми, недостижимыми ранее качествами.

Дальнейшее оптимизация и улучшение газотурбостроения в рамках традиционных подходов и способов связано с всё возрастающими трудностями. Применение аддитивных технологий позволит достичь необходимого объема, уровня и темпа выполнения программы военно-морского строительства.

Изготовление деталей газотурбинных двигателей из пластика методом 3D печати позволяет существенно уменьшить массу силовой установки, повысить ее надежность и ресурс. Например, для газотурбинных двигателей возможно создание рабочего колеса компрессора из полимерного композиционного материала. Однако применение пластика в газотурбостроении сталкивается с рядом трудностей: сравнительно низким пределом теплостойкости (до 300 – 350°C), низкой теплопроводностью, малой твердостью, большим коэффициентом термического расширения, ползучестью, возрастающей с повышением температуры, старением.

Для каждой технологии 3D-печати существует определенный перечень используемых материалов.

Из известных полимерных материалов в настоящее время могут использоваться поликарбонат, полистирол, АБС, полиамиды, полиметилметакрилат, полилактид, фотополимеры. В таблице 1 представлены основные технологии и основные производители 3D-принтеров.

Каждый из полимерных материалов требует особого подхода к выбору технологии с учетом особенностей этого полимера. Для АБС-пластиков используют FDM технологию, для полиамидов – SLS технологию.

FDM технология (Fused Deposition Modeling) или моделирование посредством наплавления используется не только для АБС-пластиков, но и для полилактида и некоторых других термопластов.

Таблица 1. Основные технологии и основные производители 3D-принтеров

Название технологии 3D-печати	Компания
Selective Laser Sintering (SLS) (селективное лазерное спекание)	3D Systems ExOne Company, EOS GmbH
Stereo Lithography Apparatus (SLA) (стереолитография)	3D Systems, Институт проблем лазерных технологий РАН
Ink Jet Modelling (IJM) (Технология струйного моделирования)	3D Systems, Solidscape Inc, Object Geometries LTD
Binding Powder by Adhesives (Технология склеивания порошков)	Z Corporation
Laminated Object Manufacturing (LOM) (производство объекта ламинированием)	Helisys Inc
Fused deposition modeling (FDM) (моделирование посредством наплавления)	Stratasys

SLS технология (Selective Laser Sintering) или селективное лазерное спекание используется для полиамидов, а также для спекания керамических и металлических порошков.

В разнообразных литературных источниках опубликовано множество описаний аддитивных технологий, приведены сведения о применении 3D-печати в разных отраслях промышленности. Но практически отсутствует информация об изменении свойств полимерных материалов при их переработке с использованием данных методов.

Способ переработки полимерных материалов в изделие может оказывать влияние на его свойства, поэтому для того, чтобы доказать возможность использования АБС-пластика и полиамида для изготовления деталей проточной части турбомшины были определены физико-механические свойства деталей, изготовленных из этих полимеров и проведена проверка их работоспособности в условиях эксплуатации.

Для проведения исследований были использованы АБС-пластик REC и полиамид марки ПА-12. Изготовление образцов проводили методом 3D-печати. Образцы из АБС-пластика с использованием FDM

технологии получали, используя режимы, находящиеся в середине рекомендуемого диапазона (температура расплава 228°C, скорость нанесения расплава 0,05 м/с).

В таблице 2 представлены данные физико-механических свойств АБС-пластика, получаемого методом литья и методом 3D-печати.

Если сопоставить физико-механические свойства АБС-пластика, представленные в таблице, можно отметить, что свойства образцов, изготовленных методом 3D-печати, по большинству показателей попадают в тот диапазон значений, которые приводятся в литературных источниках. Также близка и плотность получаемых изделий. Поскольку при использовании 3D-печати формирование изделия идет без давления, можно было ожидать снижения кажущейся плотности полимера в изделии и снижения прочностных показателей. Но этого не произошло, видимо, из-за того, в выбранном диапазоне температур используемый АБС-пластик имеет невысокую вязкость, что позволяет в результате 3D-печати получать непористые изделия без внутренних напряжений.

Таблица 2. Свойства АБС-пластика

Наименование параметра	Метод получения	
	3D-печать	Литье под давлением
Разрушающие напряжения при растяжении ( $\sigma_p$ ), МПа	44	36-60
Относительное удлинение при разрыве ( $\Delta l$ ), %	3	1,0-3,0
Разрушающее напряжение при сжатии ( $\sigma_{сж}$ ), МПа	71	50-87
Разрушающие напряжения при изгибе ( $\sigma_{изг}$ ) МПа	73	46-80
Ударная вязкость (А), кДж/м <sup>2</sup> (кгс*см)	337	80-100
Твердость по Бринеллю (НВ), МПа	46	100
Плотность материала, кг/м <sup>3</sup>	997-1020	1040

Однако экспериментальные показатели ударной вязкости и твердости существенно отличаются, что можно объяснить разным составом пластиков. Известно, что в АБС-пластиках состав может варьироваться. Видимо, более высокое содержание бутадиена в сополимере, используемом для 3D-печати, привело к росту показателей ударной вязкости и снижению твердости. В таблице показано влияние температуры и скорости нанесения расплава на свойства изделий из АБС-пластика, получаемых методом 3D-печати.

Из полученных данных можно сделать вывод, что оптимальными режимами для изготовления изделий методом 3D-печати из АБС-пластика, являются:

- для получения жёстких материалов с высокой твёрдостью, работающих при динамических нагрузках - 228°C и 245°C со скоростью нанесения расплава 40-50 мм/с;
- для работы в статических условиях - 210°C и скоростью нанесения расплава 50 мм/с.

Образцы из полиамида получали с использованием SLS технологии при режимах, рекомендуемых производителем оборудования. В таблице 3 представлены результаты испытаний образцов из полиамида марки ПА-12, изготовленных по технологии селективного лазерного спекания (SLS). Для сравнения приведены показатели, характеризующие значения физико-механических свойств литьевого полиамида марки ПА-12Л.

Из таблицы видно, что большинство показателей, полученных при испытании образцов из полиамида, изготовленных методом 3D-печати, имеют более низкие значения, чем приводимые в литературе, в то время как образцы из АБС-пластика, полученные методом 3D-печати имеют свойства, близкие к свойствам образцов, полученных методом литья под давлением.

Таблица 3. Свойства изделий из полиамида

Наименование параметра	Метод получения	
	3D-печать	Литье под давлением
Разрушающее напряжение при растяжении ( $\sigma_p$ ), МПа	37	50
Относительное удлинение при разрыве ( $\Delta l$ ), %	-	200-280
Разрушающее напряжение при сжатии ( $\sigma_{сж}$ ), МПа	68	60
Разрушающее напряжение при изгибе ( $\sigma_{изг}$ ), МПа	53	60
Ударная вязкость (A), кДж/м <sup>2</sup> (кгс*см)	72,9	80-90
Твердость по Бринеллю (НВ), МПа	36,1	75
Плотность материала, кг/м <sup>3</sup>	945	1020

Причина этого кроется в том, что для получения изделий из АБС-пластиков используется FDM технология, при которой полимер наносится на подложку в виде расплава, процесс оформления изделия подобен сварке полимерных материалов и в результате получают изделия, имеющие плотную структуру. При получении изделий из полиамида используется SLS технология, при которой происходит спекание частиц полимера с получением изделий, имеющих поры. Подобные изменения свойств изделий из полимерных материалов, получаемых разными методами, встречаются, например, другими авторами ранее было показано, что свойства изделий из полимерных материалов, получаемых методом ротационного формования, имеющих также пористую структуру, отличаются от свойств материалов, заявляемых производителем. Помимо снижения некоторых прочностных показателей и кажущейся плотности, изделия из полиамида, получаемые по SLS технологии, имеют шероховатую поверхность.

Проведено исследование возможности применения деталей из АБС-пластиков и полиамидов в экспериментальной турбоустановке, для этого был выполнен прочностной расчет с использованием экспериментально определенных физико-механических свойств ПА-12 и АБС-пластика. Поскольку в качестве объекта была выбрана вращающаяся деталь, расчет был выполнен при максимальной скорости вращения 20 000 об/мин.

На рисунке 1 показано напряженное состояние полного диска рабочего колеса. На рисунке 2 представлены результаты расчета сегмента в эквивалентных напряжениях и деформациях по фон-Мезису, выполненного методом конечных элементов в программе ANSYS.

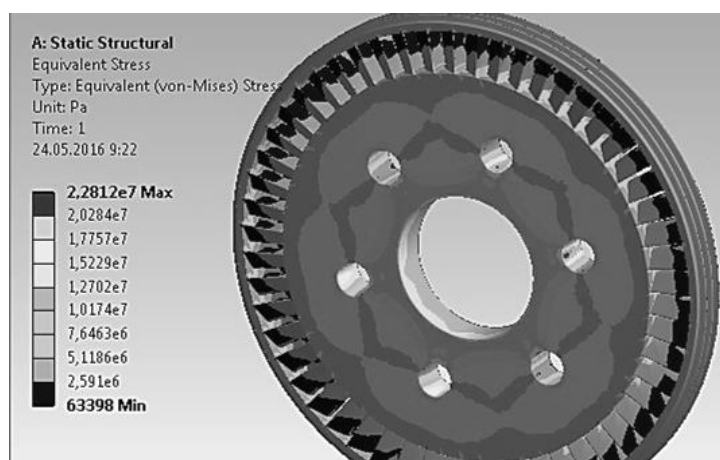


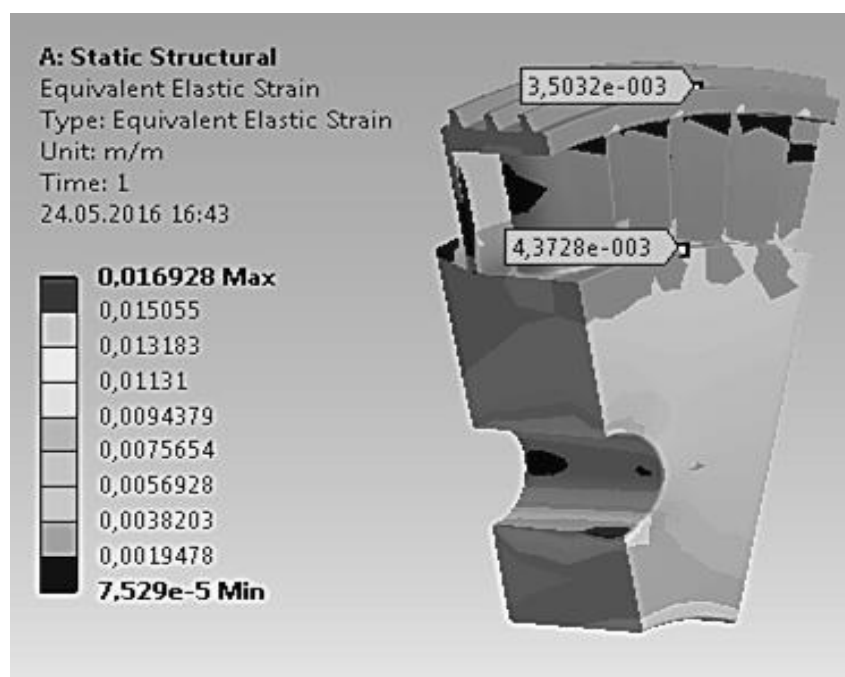
Рис.1 Напряжения в рабочем колесе.

По результатам расчета пластмассовый диск из ПА-12 и АБС-пластика выдерживает скорость вращения 20 000 об/мин с запасом 1.8 по максимальным напряжениям. Максимальные напряжения в диске РК не превышают 14 МПа.

Результат проведенных испытаний показал возможность применения полиамида марки ПА-12 по технологии SLS и АБС-пластика по технологии FDM для изготовления деталей турбодетандерной установки.

Изготовленные детали были установлены в экспериментальную установку и проведены натурные испытания. Детали выдержали нагрузки при номинальном режиме работы установки.

В результате проведенной научно-исследовательской работы были разработаны основы и принципы проведения технологических процессов переработки полимеров методом объемной печати при проектировании и создании проточных частей турбомашин малой мощности, а так же выполнены обзор и анализ существующих технологий и материалов, применяемых в 3D-печати.



*Рис.2 Напряжения в сегменте рабочего колеса.*

Проведение исследования позволило определить ассортимент полимерных материалов и технологии изготовления отдельных деталей проточной части турбомашин и выбрать материалы для изготовления деталей проточной части турбомашин – АБС-пластик и полиамид ПА-12, осуществить серию натурных испытаний.

Во время выполнения серии проведенных физико-механических испытаний были установлены свойства изделий из полиамида (ПА-12), изготовленных технологией селективного лазерного спекания SLS и из АБС-пластика, изготовленных по технологии FDM при различных режимах нанесения слоев.

Анализ результатов исследования включал составление рекомендаций по возможности применения разработанных технологических решений для изготовления проточных частей турбомашин из полимерных материалов методом объемной печати.

Рассмотрение преимуществ применения аддитивных технологий при строительстве газотурбинных двигателей на примере изготовления деталей турбодетандерной установки показало существенное улучшение технико-экономических характеристик производства элементов силовой установки.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: Учеб. пособие / 4-е изд., испр. и доп. Под общей редакцией А.А. Берлина. СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. 592 с.
2. Пластмассы со специальными свойствами. Сборник научных трудов / Под общей редакцией Н.А. Лаврова. СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. 344 с.
3. Igumenov M.S., Lavrov N.A. Adhesion of Linear Low-Density Polyethylene and Oligomers // Polymer Science. Ser. D. - 2017. - Vol. 10, № 1. - P. 55-58.
4. Lavrov N.A., Igumenov M.S. A Technique for Production of High-Pressure Vessels from Polymer-Composite Materials // Polymer Science. Ser. D. - 2018. - Vol. 11, № 1. - P. 113-116.
5. Kryzhanovskii V.K., Lavrov N.A., Kiemov Sh.N. The Effect of Disperse Fillers on the Thermomechanical Characteristics of Epoxy Polymers // Polymer Science. Ser. D. - 2018. - Vol. 11, № 2. - P. 230-232.
6. Киемов Ш.Н., Крыжановский В.К., Лавров Н.А. Деформация дисперсно-наполненных эпоксидных полимеров // Композиционные материалы. Узбекский научно-технический и производственный журнал. - 2017. - № 4. - С. 13-14.
7. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Производство изделий из полимерных материалов. - СПб.: Профессия, 2004. - 460 с.
8. Николаев О.О., Бритов В.П., Лебедева Т.М. Влияние способов окрашивания на энергоэффективность производства полимерных изделий методом литья под давлением // Известия СПбГТИ (ТУ). - 2017. - № 41 (67). - С. 63-66.
9. Иванов Б.Г., Применение вибропоглощающих покрытий для повышения виброустойчивости элементов корабельного оборудования при импульсном воздействии // Образование. Наука. Производство. Материалы X Международного молодежного форума с международным участием. - Белгород: Изд-во Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2018. - С. 554-557.
10. Антонова В.С., Осовская И.И. Аддитивные технологии: учебное пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2017. - 30 с.
11. Рудской А.И. и др. Аддитивные технологии. А.И. Рудской, А.А. Попович, А.В. Григорьев, Д.Е. Каледина. Учебное пособие. - СПб.: Изд-во Политехнического ун-та, 2016. - 299 с.
12. Бобцова С.В. Исследование и разработка методов использования технологий быстрого прототипирования в приборостроении: диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.11.14. - СПб, 2005. - 124 с.
13. Зленко М.А. Аддитивные технологии в машиностроении / М.В. Нагайцев, В.М. Довбыш // пособие для инженеров. - М. ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ» 2015. 220 с.
14. Шишковский И.В. Основы аддитивных технологий высокого разрешения. - СПб. Изд-во Питер, 2015. 348 с.
15. Смуров И.Ю., Тарасова Т.В., Назаров А.П., Котобан Д.В. Оборудование и технология селективного лазерного плавления. Монография. - Под ред. Гусарова А.В. - М.: МГТУ «СТАНКИН», 2015. - 142 с.
16. Интегрированные технологии ускоренного прототипирования и изготовления. Монография. - 2-е изд., перераб. и доп. / Товажнянский Л.Л., Грабченко А.И., Чернышов С.И., Вerezуб Н.В., Витязев Ю.Б., Доброскок В.Л., Кнут Х., Лиерат Ф. / Под. ред. Товажнянского Л.Л., Грабченко А.И. - Харьков: ОАО "Модель Вселенной", 2005. - 224 с.
17. Баева Л.С., Маринин А.А. Современные технологии аддитивного изготовления объектов // Вестник МГТУ. - 2014. - Т. 17, №1. - С. 7-12.
18. Михайлова А.Е., Дошина А.Д. 3D принтер - технология будущего. Молодой ученый. - 2015. - №20. - С. 40-44. <https://moluch.ru/archive/100/22467> (дата обращения: 02.02.2020 г.)
19. Электронный ресурс: <https://habr.com/post/222991/>
20. Ерин С.В. Перспективы 3D-печати детекторов частиц: Препринт ИФВЭ 2014-11. - Протвино, 2014. - 13 с

21. 3-D Printing Manufacturing Process is Here; Independent global forum for the Unmanned Aircraft Systems community, UAS Vision [Электронный ресурс]. - URL: <http://www.uasvision.com>.
22. Milewski J.O. Additive Manufacturing of Metals: From Fundamental Technology to Rocket Nozzles, Medical Implants, and Custom Jewelry Springer International Publishing AG, 2017. - 351 p.
23. Слесарев А.Д. Технологии 3D печати // Современная техника и технологии. 2015. № 6 [Электронный ресурс]. URL: <http://technology.snauka.ru/2015/06/6596> (дата обращения: 01.10.2020).
24. Сухочев Г.А. Технология машиностроения. Аддитивные технологии в подготовке производства наукоемких изделий / Г.А. Сухочев, С.Н. Коденцев, Е.Г. Смольяникова - Воронеж: Воронежский гос. технический ун-т, 2013. - 222 с.
25. Дьяченко В.А. Материалы и процессы аддитивных технологий (быстрое прототипирование) / В.А. Дьяченко, И.Б. Челпанов, С.О. Никифоров, Д.Д. Хозонхонова. - Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. - 198 с.
26. Добринский Е.С. Быстрое прототипирование: идеи, технологии, изделия // Полимерные материалы. - 2011. - № 9. - С. 36-37.
27. Каменев С.В., Романенко К.С. Технологии аддитивного производства. Оренбург: Оренбургский государственный университет, 2017. - 145 с.
28. Камаев С.В., Марков М.А., Никитин А.Н., Новиков М.М., Панченко В.Я. Лазерная стереолитография: состояние и перспективы // Аддитивные технологии: настоящее и будущее: сборник докладов международной научной конференции. ФГУП ВИАМ. М., 2015. С. 20.
29. Кокцинская Е.М. Технология 3D-печати: обзор последних новостей. // Видеонаука: сетевой журн. // URL: <http://videonauka.ru/stati/33-informatsionnye-soobshcheniya/44-3d-pechat-obzor-poslednikh-novostej> (дата обращения 1.07.2020). 2016. № 2 (2).
30. Вальтер А.В. Технологии аддитивного формообразования. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. - 171 с.
31. Gu D. Laser Additive Manufacturing of High-Performance Materials Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2015. - XVII, 311 p.
32. Беседина К.С., Лавров Н.А., Барсков В.В. Применение аддитивных технологий полимеров в машиностроении // Инновационные материалы и технологии в дизайне. Тезисы докладов IV Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых. 22, 23 марта 2018 г. - СПб.: СПбГИКиТ, 2018. - С. 26-27.
33. Беседина К.С., Лавров Н.А., Барсков В.В., Рассохин В.А. К вопросу о создании конкурентоспособных энергоисточников малой мощности аддитивным способом // Сб. тезисов VII научно-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Неделя науки - 2017» (5-7 апреля 2017 г.). - СПб.: СПбГИ (ТУ), 2017. - С. 298.

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ГИДРОКСИАПАТИТА ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ**  
**COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYLACTIDE AND HYDROXYAPATITE FOR 3D PRINT**Мусская О.Н.<sup>1</sup>, Крутько В.К.<sup>1</sup>, Кулак А.И.<sup>1</sup>, Добыш В.А.<sup>2</sup>, Тарасевич В.А.<sup>2</sup>, Евсейчик Е.А.<sup>3</sup>, Насань О.А.<sup>3</sup>, Хвесеня С.С.<sup>3</sup>, Шиманский В.И.<sup>3</sup>

Musskaya O.N., Krut'ko V.K., Kulak A.I., Dobysh V.A., Tarasevich V.A., Evseychik E.A., Nasan A.A., Hvesenya S.S., Shymanski V.I.

<sup>1</sup> Беларусь, Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,  
*musskaja@igic.bas-net.by*<sup>2</sup> Беларусь, Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси<sup>3</sup> Беларусь, Белорусский государственный университет

Полилактид является одним из наиболее перспективных биоразлагаемых термопластичных полимеров, широко используемым в различных сферах, в том числе при создании биоматериалов методом 3D-печати [1–3]. Введение различного рода наполнителей (углеродные нанотрубки, фосфаты кальция, целлюлозные нитевидные нанокристаллы и др.) в полимерную матрицу позволяет регулировать физико-химические свойства таких материалов. В качестве биосовместимых компонентов остеопластических материалов наиболее известен основной фосфат кальция – гидроксиапатит (ГА) – аналог минеральной составляющей твердых тканей [4]. Однако в зависимости от способа получения исходного фосфата кальция его физико-химические свойства могут существенно различаться, что приводит к получению композиционных материалов на его основе с различными характеристиками. В частности, ГА проявляет биоактивные свойства только в гидратированной форме [5–8]. В связи с этим особый интерес представляют материалы, в которых исходные компоненты содержат кристаллогидратную воду. Целью данной работы было изучение структуры и физико-химических свойств композиционных нитей на основе полилактида и ГА в гидратированной форме, а также получение полилактидных биоматериалов, содержащих основной фосфат кальция, методом экструзионной 3D-печати.

Композиционные материалы в виде полимерных нитей, содержащих 1–10% порошка ГА, получали путем вытягивания на портативном экструдере Noztek Pro (Великобритания) при 200°C. В качестве полимера использовали поли-L-лактид (Ingeo 4043). Гидроксиапатит в гидратированной форме получали путем взаимодействия хлорида кальция с гидрофосфатом аммония в водной среде по методике [9] в виде геля, которые затем высушивали до ксерогеля при 60°C и измельчали до порошка с размером частиц менее 70 мкм.

Печать трехмерных моделей с использованием полимерных нитей проводили методом послойного наплавления на 3D принтере Flashforge Dreamer. Модели представляли собой пористые цилиндры диаметром 1,0 см, высотой от 0,3 до 1,1 см, с геометрической структурой согласно [10]. Дополнительно композиционные материалы на основе полилактида и ГА обрабатывали 4% гелем ГА либо водной суспензией, содержащей 4% водорастворимого биосовместимого полимера (поливинилового спирта – ПВС с  $M_w$  72000 либо поливинилпирролидона с  $M_w$  24000) и 4% ГА, при постоянном перемешивании в течение 10–30 мин. Образцы извлекали из суспензии, излишки которой удаляли на фильтровальной бумаге, затем высушивали при 60°C в течение 10–60 мин. Суспензию полимер/ГА готовили путем смешивания 5–10% водного раствора ПВС (либо ПВП) и 20% пасты ГА. Обработку гелем ГА либо суспензией полимер/ГА проводили в несколько циклов после высыхания каждого слоя. Максимальное число циклов модифицирования составило 5.

Рентгенофазовый анализ полилактида и композиционных материалов на его основе проводили на дифрактометре ADVANCE D8 (Bruker, Германия) при  $\lambda_{CuK\alpha}=1,5405 \text{ \AA}$ . Дифференциальный термический анализ (ДТА) и термогравиметрию (ТГ) образцов проводили в воздушной среде на совмещенном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC LUXX (Германия); скорость нагрева составляла 5,0°C/мин, масса навески – 21–80 мг. Морфологию поверхности сколов образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1420 (Carl Zeiss, Германия). Пористость трехмерных полимерных моделей, полученных методом



последующего наплавления, определяли по методу вытеснения жидкости [11]. Механические характеристики исследуемых образцов определяли на универсальной испытательной машине Testometric M350-10СТ, на которой записывались деформационные кривые сжатия. Испытания проходили при скорости сжатия 1 мм/мин. Тестирование образцов на биологическую активность оценивали при их выдерживании в искусственной среде SBF (Simulated Body Fluid), имитирующей плазму крови человека, при 37°C в течение 1 месяца. Раствор SBF готовили по методике [12].

Композиционные нити, вытянутые на основе полилактида и ГА, обладают различной степенью неоднородности в зависимости от количества фосфата кальция в полимерной матрице. Нити, содержащие 1–5% ГА, в отличие от образцов с 10% ГА характеризуются высокой однородностью и достаточно равномерным распределением по диаметру, что является важным в процессе печати образцов. Кроме того, при высоком содержании ГА заметно повышается хрупкость нити, что затрудняет ее использование.

По данным РФА на рентгенограмме исходного полилактида имеется аморфное гало в области  $2\theta$  10–25° (рис. 1). При введении ГА в полилактидную нить появляются рефлексы, характерные для аморфизированного фосфата кальция при  $2\theta$  31,8°. Следует отметить, что с повышением содержания ГА в образцах его рефлексы становятся более выраженными, а интенсивность аморфного гало полимера снижается.

Анализ морфологии поверхности сколов образцов показал, что при вытягивании нитей в присутствии ГА возникают дефекты, приводящие к нарушению регулярности химического строения полимерной цепи и образованию полостей неправильной формы. Характерно, что фосфат кальция распределяется, как непосредственно в полимерной матрице, так и на границах образующихся пор (рис. 2).

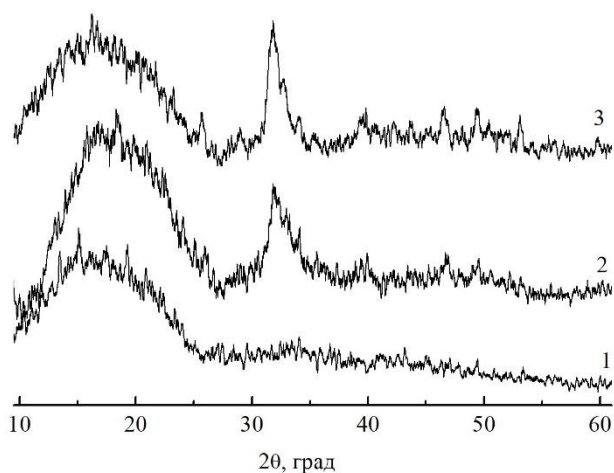


Рис.1 Рентгенограммы: 1 – исходный полилактид;  
2 и 3 – полилактидная нить с 5 и 10% ГА.

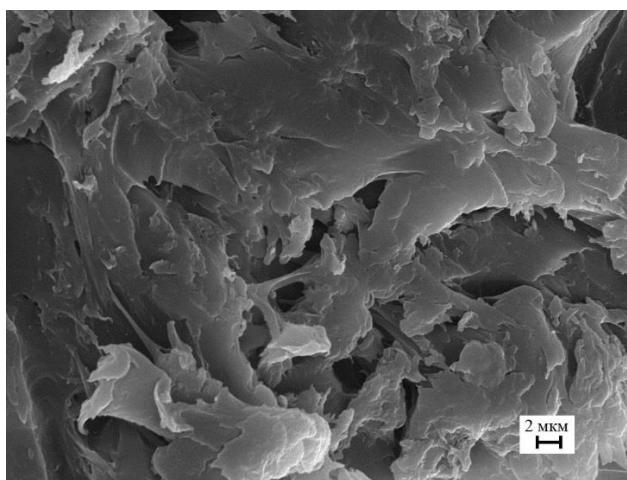


Рис.2 Электронно-микроскопические изображения скола поверхности полилактидных нитей с 10% ГА.

Данные термического анализа исходной полилактидной нити свидетельствуют о том, что температурные превращения до 300°C не сопровождаются потерей массы (рис. 3 а). В этом температурном интервале на кривой ДТА видны эндоэффекты в области 60–90°C (происходит стеклование), а также при 160–200°C (соответствует плавлению), что согласуется с результатами РФА об аморфно-кристаллическом состоянии полимера. Деструкция полилактида сопровождается экзоэффектами при 337 и 351°C. Выявлено, что присутствие ГА в составе полимерной матрицы незначительно сдвигает температурные эффекты, соответствующие переходу полимера в вязко-эластичное состояние с последующим плавлением, в низкотемпературную область (рис. 3 б). Отмечается, что ГА тормозит деструкцию полимера, о чем свидетельствуют более высокие значения температуры экзоэффектов (338 и 357°C). Таким образом, фосфат кальция образует с полимером достаточно прочные

структуры, которые затрудняют деструкцию полилактида, однако заметно не влияют на процесс плавления полимера в процессе 3D-печати.

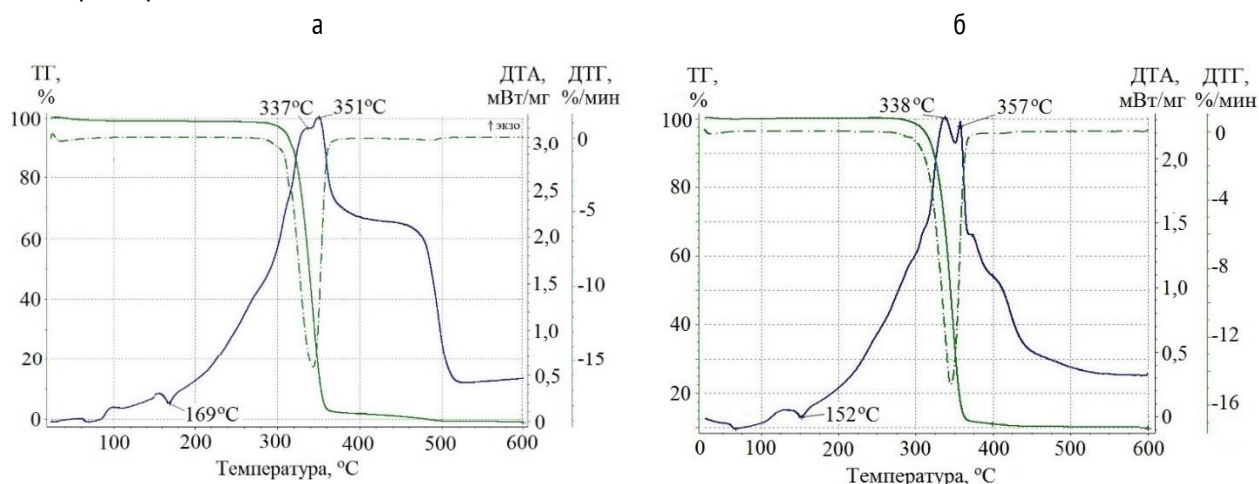


Рис.3 Кривые термического анализа исходного полилактида (а) и композиционной нити на его основе с 10% ГА (б).

Затруднения, возникающие при послойном наплавлении полилактида с большим содержанием ГА (10%), связаны преимущественно с засорением сопла из-за агломерирования фосфатов кальция. Следует отметить, что напечатанные модели по своей структуре соответствуют графическим компьютерным аналогам (рис. 4) и характеризуются пористостью 30–35%.

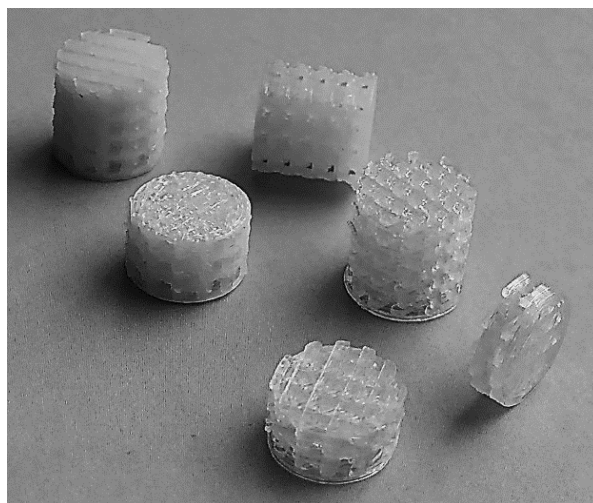


Рис. 4 Модели на основе полилактида и ГА.

Установлено, что под действием внешней нагрузки пористые полилактидные модели подвергаются пластической деформации. Характерно, что полное разрушение образцов не происходит, а изменение деформации от упругой к пластической наблюдается при относительной деформации 25% и соответствует пределу текучести 4–6 МПа.

Обработка полилактидных материалов гелем ГА позволяет модифицировать их поверхность биоактивным фосфатом кальция в гидратированной форме (рис. 5 а). Установлено, что с повышением числа циклов обработки от 1 до 5 содержание удерживаемого фосфата кальция возрастает прямо пропорционально до 7 масс.% (максимальный прирост массы наблюдается в случае полилактидных материалов, содержащих ГА).

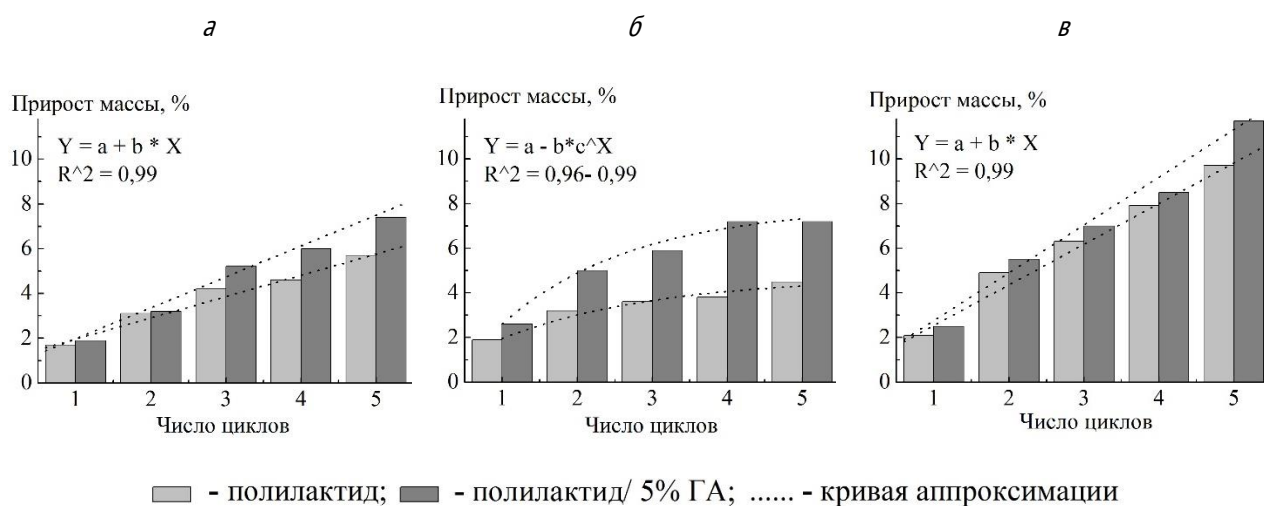


Рис.5 Диаграммы зависимости прироста массы композиционных материалов на основе полилактида и ГА от числа циклов обработки гелем ГА (а), суспензией ПВС/ГА (б) и суспензией ПВП/ГА (в).

Модифицирование полимерных матриц суспензией ПВС/ГА характеризуется асимптотическим поведением кривых прироста массы (достоверность аппроксимации  $R^2$  0,96–0,99, рис. 5 б). Вероятно, наличие полимерного связующего в суспензии способствует заполнению полостей, имеющих в композиционных материалах, поэтому при повышении числа циклов обработки наблюдается незначительный прирост массы.

В случае обработки полилактидных матриц суспензией ПВП/ГА заметный прирост массы наблюдается уже после 2 цикла обработки и затем изменяется по линейной зависимости ( $R^2$  0,99, рис. 5 в), достигая 10–12 масс.%. Это может быть связано с тем, что в результате обработки на поверхности полилактидных композиционных материалов дополнительно появляются активные центры за счет лактамного цикла поливинилпирролидона.

Оценка биологической активности композиционных материалов на основе полилактида и ГА показала, что при выдерживании образцов в растворе SBF в течение 1 месяца на их поверхности формируется аморфизированный апатитный слой. Выявлено, что наиболее активное образование фосфата кальция на поверхности образцов наблюдается в случае материалов, содержащих ГА в покрытии.

Таким образом, композиционные полилактидные материалы, содержащие 1–10% ГА, перспективны для 3D-печати методом послойного наплавления. Полученные трехмерные модели характеризуются пределом текучести 4–6 МПа при относительной деформации 25% и пористости 30–35%. Модифицирование поверхности таких материалов суспензиями, содержащими ГА в гидратированной форме, способствует образованию апатитового слоя в модельном растворе, имитирующем плазму крови.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы ГПНИ "Химические технологии и материалы" (задание 1.04).*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Senatov F.S., Niaza K.V., Zadorozhnyy M.Yu., Maksimkin A.V., Kaloshkin S.D., Estrin Y.Z., Mechanical properties and shape memory effect of 3D-printed PLA-based porous scaffolds // J. Mechan. Behavior. Biomed. Mater., 2016, V. 57, P. 139–148.
2. Schneider M., Günter C., Taubert A., Co-deposition of a hydrogel/calcium phosphate hybrid layer on 3D printed poly(lactic acid) scaffolds via dip coating: towards automated biomaterials fabrication // Polymers, 2018, V. 10, 275 (19 pp.).
3. Мусская О.Н., Крутько В.К., Кулак А.И., Насань О.А., Хвесеня С.С., Добыш В.А., Тарасевич В.А., Будейко Н.Л., Сычева О.А., Трехмерные модели на основе полилактида и гидроксиапатита // Физико-химические

- аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общ. ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019, Вып. 11, С. 326–335.
4. Баринов С.М., Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии, 2010, Т. 79. № 1, С. 15–32.
  5. Мусская О.Н., Кулак А.И., Крутько В.К., Лесникович Л.А., Коваленко А.Ю., Биоактивный ксерогель гидроксиапатита // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н., 2011, № 1, С. 5–11.
  6. Мусская О.Н., Крутько В.К., Кулак А.И., Физико-химические свойства цементов на основе суспензий фосфатов кальция // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общ. ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017, Вып. 9, С. 317–322.
  7. Мусская О.Н., Кулак А.И., Крутько В.К., Лесникович Ю.А., Казбанов В.В., Житкова Н.С., Получение биоактивных мезопористых кальцийфосфатных гранул // Неорганические материалы, 2018, Т. 54. № 2, С. 130–137.
  8. Krut'ko V.K., Kulak A.I., Lesnikovich L.A., Trofimova I.V., Musskaya O.N., Zhavnerko G.K., Paribok I.V., Influence of the dehydration procedure on the physicochemical properties of nanocrystalline hydroxylapatite xerogel // Russ. J. Gen. Chem., 2007, V. 77, 3, P. 336–342.
  9. Мусская О.Н., Кулак А.И., Крутько В.К., Глазов И.Е., Адсорбционные свойства ксерогелей фосфатов кальция, полученных жидкофазным синтезом // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общ. ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018, Вып. 10, С.468–476.
  10. Cox S.C., Thornby J.A., Gibbons G.J., Williams M.A., Mallick K.K., 3D printing of porous hydroxyapatite scaffolds intended for use in bone tissue engineering applications // Mater. Sci. Eng. C, 2015, V. 47, P. 237–247.
  11. Pramanik N., Mohapatra S., Bhargava P., Pramanik P., Chemical synthesis and characterization of гидроксиапатита (HAp)-poly (ethylene co vinyl alcohol) (EVA) nanocomposite using a phosphonic acid coupling agent for orthopedic applications // Mater. Sci. Eng. C, 2009, V. 29, I. 1, P. 228–236.
  12. Kokubo T., Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? // Biomaterials, 2006, V. 27, P. 2907–2915.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ПОРОШКА МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО РАСПЫЛЕНИЯ MODELING THE PROCESS OF POWDER PRODUCTION BY PLASMA SPRAYING

Окулов Р.А.<sup>1,2</sup>, Ильиных С.А.<sup>1</sup>, Захаров М.Н.<sup>1</sup>, Ахметшин С.М.<sup>1</sup>  
Okulov R.A., Ilinykh S.A., Zakharov M.N., Akhmetshin S.M.

<sup>1</sup> Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения РАН, okulov.roman@gmail.com

<sup>2</sup> Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», okulov.roman@gmail.com

Развитие аддитивных технологий привело к повышению спроса на металлические порошки. В качестве сырья для 3D-принтеров применяют порошки с размером фракции в диапазоне 20 до 100 мкм из сплавов на основе титана, меди, а также нержавеющей сталей [1, 2]. В связи с этим требуется разработка технологии позволяющей производить в производственных масштабах порошки с заданными свойствами: химически

однородные, беспористые частицы шарообразной формы. Одним из возможных методов производства сырья для аддитивных технологий является распыление металлического электрода в плазменной дуге [3, 4]. В качестве электрода используется проволока или прутки.

В лаборатории ИМЕТ УрО РАН разработана установка, позволяющая производить металлические порошки методом плазменного распыления. В состав установки входят: плазматрон, источник питания, устройство подачи порошка, газовый шкаф, компрессор, газовые баллоны, система автономного водяного охлаждения (чиллер), циклон, реактор (камера приема порошка). В процессе эксплуатации установки был выявлен недостаток [5] – в результате плавления проволоки в плазменной струе, часть частиц, находясь в жидкой фазе, увлеченные потоком плазменного газа налипают на поверхности внутренних стенок реактора, из-за того, что обладают высокими скоростью и температурой. Для решения данной проблемы необходимо определить рациональные размеры реактора, позволяющие свести к минимуму долю налипающих частиц. Размеры реактора должны позволять частицам находиться в полете достаточное количество времени необходимого для того чтобы их температура опустилась ниже температуры плавления. С другой стороны, чем больше размеры реактора, тем больше габаритные размеры и внутренний объем, что приводит к росту потребления инертного газа, необходимого для создания инертной среды. Лабораторная установка включает в состав реактор длиной 3 м. Его длины оказалось недостаточной для предотвращения налипания частиц производимого порошка. Поскольку реактор состоит из составных частей (секций) длиной 1 м, то увеличить длину путем добавления секции позволит решить проблему налипания. Среди преимуществ плазменного метода производства металлических порошков следует отметить возможность быстрого перепрофилирования технологической линии на производство порошков из различных материалов путем смены секций реактора.

Использование пакетов прикладных программ позволяющих реализовывать метод конечных элементов и применение его в качестве моделирования реальных процессов позволяет прогнозировать результаты и совершенствовать процесс. Создание математической модели, адекватно описывающей процесс, позволяет разработчикам и потребителям технологического оборудования управлять процессом и прогнозировать результат [6]. Требуемую конструктивную доработку реактора возможно выполнить используя проведение компьютерного эксперимента на математической модели установки по определению оптимальной формы реактора.

Цель научной работы заключается в создании математической модели позволяющей объективно описывать процесс производства порошка для того чтобы определить температуру частицы в зависимости от ее размера, траектории и времени пребывания в состоянии полета, в результате формообразования в потоке плазменной струи.

В данной научной статье описывается разработанная компьютерная модель технологического оборудования применяемого для производства металлического порошка в инертной среде. В качестве материала выбрана мартенситная хромоникелевая нержавеющая сталь X5CrNiCu17-4 в соответствии с EN 10088, (международное наименование (UNS) S17400, коммерческое наименование 17-4PH). Компьютерная модель соответствует лабораторной установке, размещенной на базе ИМЕТ УрО РАН, используемой с целью получения порошковых материалов методом плазменного распыления, и позволяет описывать технологические параметры процесса. Для обеспечения точности результатов компьютерного моделирования применили два пакета: *ANSYS* и *SolidWorks*. Результаты расчетов показали удовлетворительную сходимость. Выполнена оценка влияния размера элементов разбиения сетки конечных элементов на точность выполняемых расчетов и принят обоснованный выбор его размера в зависимости от результатов предварительного анализа влияния на точность компьютерного эксперимента. Описание метода выбора и рекомендации подробно описаны в работе [7].

Математическая модель плазменной установки для получения порошка включает в себя: реактор, плазматрон, систему охлаждения, проволоку. Результат и процесс производства порошка зависит от ряда

воздействующих факторов, поэтому разработанная математическая модель копировала внутренний канал плазмотрона, форму и размер реактора и учитывала значения технологических параметров соответствующих реальному объекту.

Плазмотрон состоит: катод, анод (сопло с конфузуром с переходным участком от 11 до 8 мм, длиной 58 мм), межэлектродная вставка (внутренний канал диаметром 8 мм), нижний и верхний завихрители, предназначены для создания зазора между анодом, межэлектродной вставкой и катодом, а также для ввода плазмообразующего газа и придания ему завихрений. Сечение вдоль оси плазмотрона, с целью демонстрации профиля деталей, образующих форму внутреннего канала, представлено на рисунке 1а. Сечение реактора с указанием размеров и положения узла ввода проволочного материала и плазменной головки представлены на рисунке 1б. Более подробно об описании математической модели описано в работе [8]

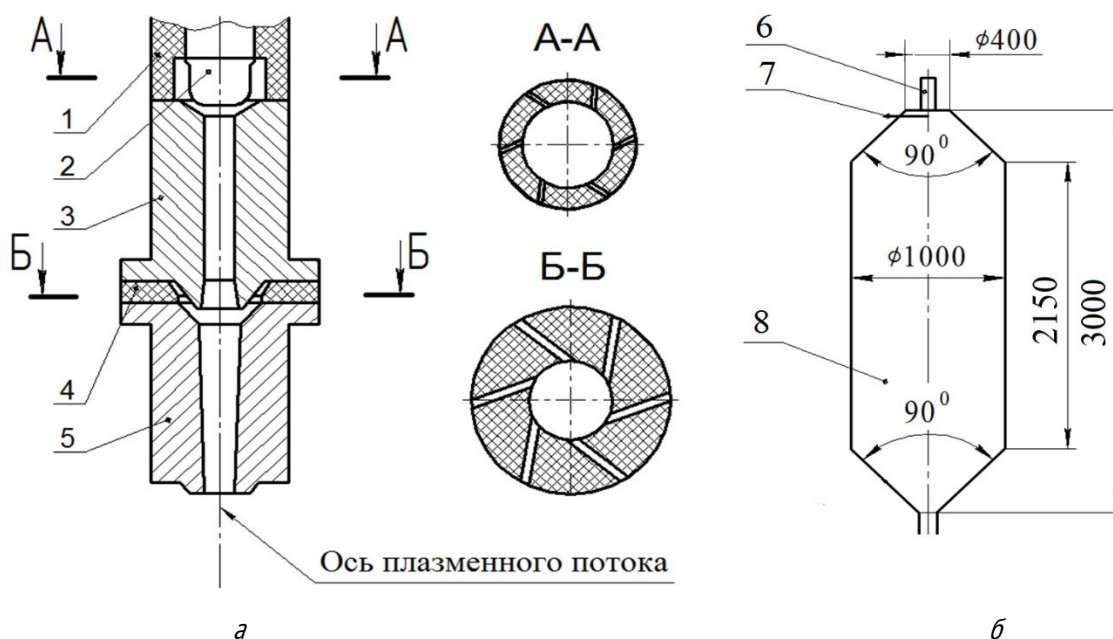


Рис. 1 Схемы сечений плазмотрона (а) и реактора (б) вдоль оси плазменного потока.

1, 4 – газовый завихритель; 2 – катод; 3 – межэлектродная вставка; 5 – анод; 6 – плазмотрон; 7 – узел подачи проволоки; 8 – реактор.

Форма поверхности конца проволоки, подверженного распылению в плазменной струе, оказывает воздействие на формирование турбулентностей плазменного потока и на траекторию частиц порошка. Для учета воздействия этого фактора на результат и процесс компьютерного эксперимента была смоделирована форма копирующая поверхность конца проволочного образца после обработки плазмой. Изображение проволоки (образец электрода) до и после обработки представлен на рисунке 2.

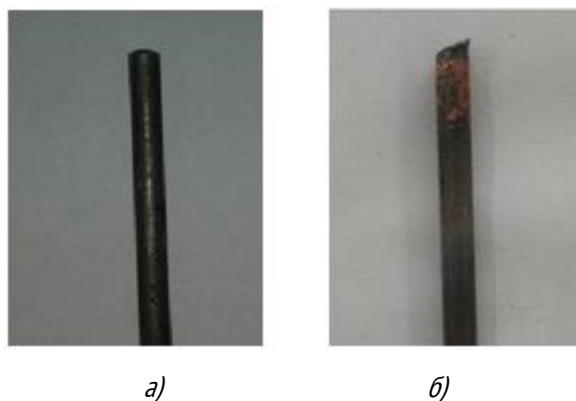


Рис. 2 Образец электрода до (а) и после (б) обработки.

В таблице 1 представлены исходные данные и значения параметров использованные при создании математической модели.

Таблица 1. Исходные данные и технологические параметры

Наименование параметра	Значение
Материал распыляемой проволоки	Сталь X5CrNiCu17-4 EN 10088
Диаметр распыляемой проволоки, мм.	3
Массовый расход проволоочного материала, г/с.	10
Удаленность оси проволоки от плазмотрона, мм.	15
Тип газовой среды	Аргон
Расход плазмообразующего газа, л/мин.	50
Максимальная температура ядра плазменной струи, К.	7000
Хладопроизводительность chillera, кВт.	135
Давление плазмообразующего газа, атм.	1,5
Материал реактора	Сталь 12X18Н10Т ГОСТ 5949
Толщина стенки реактора, мм	4
Размер элемента разбиения, мм	0,24

Цель проведения теоретического эксперимента заключается в определении температуры частиц различной фракции, образовавшихся на поверхности конца проволоки и увлеченных плазменной струей в зависимости от траектории полета, скорости плазменного потока, времени пребывания в нем и прочих воздействующих факторов. Смоделированы частицы двух фракции 20 и 100 мкм. В качестве траектории полета частиц исследовали ось реактора. Смоделировано 100 вариаций полета частиц каждой из рассматриваемых фракций. На основе анализа траекторий каждого случая замеряли расстояние удаления частицы порошка от торцевой части сопла плазмотрона и температуру частиц.

В результате анализа построен график изменения температуры при движении вдоль оси реактора. Выбраны наиболее нагретые частицы каждой из фракций, пролетевшие наибольшие расстояния. График представлен на рисунке 3.

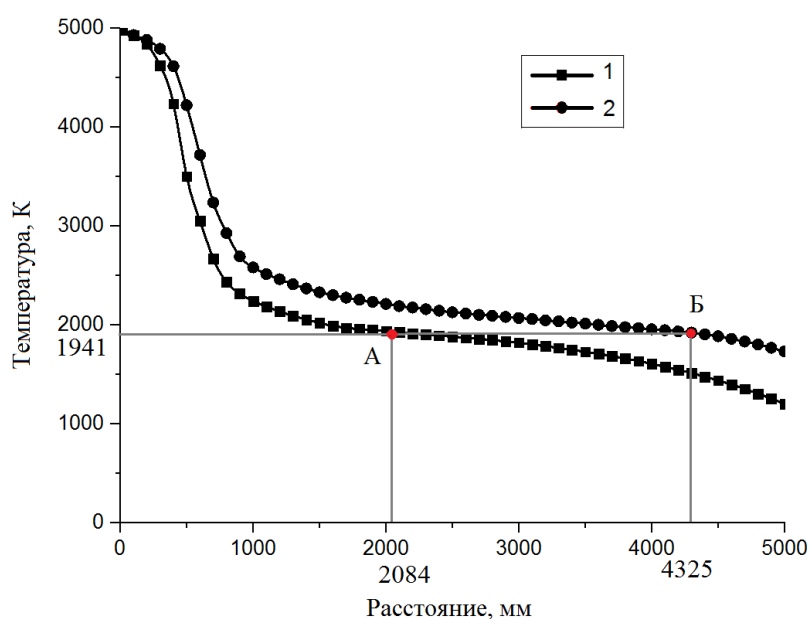


Рис. 3. График зависимости температуры частиц при удалении от плазмотрона вдоль оси реактора для фракций: 100 мкм (1) и 20 мкм (2). По результатам расчётного эксперимента температура плавления: Точка А - частиц порошка фракции 100 мкм, Точка Б - частиц порошка фракции 20 мкм.

Как видно на рисунке 3 зависимость обратная. По мере удаленности частиц порошка от плазмотрона градиент температуры изменяется. Частицы порошка фракцией 100 мкм достигают значения температуры плавления при удалении в 2084 мм от среза сопла плазмотрона (точка А), а у частицы размером 20 мкм на расстоянии равном 4325 мм (точка Б). Это обусловлено габаритно массовыми характеристиками частиц, параметрами потока плазменной струи, влиянием гравитации и прочими факторами.

Практическое применение результатов численного эксперимента сводится к определению минимальной длины реактора достаточной для предотвращения прилипания частиц порошка на внутренние поверхности стенок реактора. Как видно из рисунка 3 эффект прилипания частиц порошка размерами от 20 до 100 мкм возможно исключить при длине реактора превышающей 4325 мм. Основываясь на результатах теоретического эксперимента, приходим к выводу о том, что длина реактора требует конструктивной доработке – увеличении длины.

С целью проверки адекватности компьютерной модели проведен натурный эксперимент. Цель натурального эксперимента состояла в сравнении температуры плазменной струи вдоль ее оси с данными теоретического эксперимента. Элементы, входящие в состав установки и технологические параметры натурального и компьютерного экспериментов соответствовали друг другу. Чтобы выполнить сравнительный анализ использовали три стержня проволоки диаметрами 3 мм, из материалов с различной температурой плавления: медь М1 (ГОСТ 859), Сталь 10 (ГОСТ 1050) и вольфрам лантанированный (ТУ 48-19-27). Проволочные стержни поочередно размещали в манипуляторе перпендикулярно оси потока плазменной струи таким образом, чтобы один конец проволоки находился на оси, а второй был зажат в манипуляторе. Манипулятор располагали на расстоянии 0,5 м от плазмотрона. Далее манипулятор, с вмонтированной в него проволокой, постепенно перемещали с постоянной скоростью 50 мм/мин параллельно оси плазменного потока по направлению к плазмотрону. Расстояние от оси стержня проволоки до торцевой плоскости анода (выход плазмотрона) регистрировали. Использовали пирометр оптический (тип ЭОП-66 №240 ГОСТ 5.278), которым фиксировали температуру поверхности свободного конца стержня проволоки. В момент, когда на поверхности проволоки начиналось плавление – снимали данные со шкалы пирометра и фиксировали расстояние от оси стержня проволоки до плазмотрона. Более подробно о натурном эксперименте описано в работе [9]

Для повышения точности экспериментальной части научной работы провели три параллельных натуральных эксперимента, результаты усреднены и сравнены с результатами численного эксперимента. Данные представлены в таблице 2 и на рисунке 4 б. Сравнительный анализ результатов натурального и теоретического экспериментов показал удовлетворительную сходимость.

*Таблица 2. Значения расстояний от оси стержня проволоки до среза сопла плазмотрона при достижении температуры плавления на его поверхности по результатам теоретического и натурального экспериментов*

Материал проволоки	Теоретический эксперимент (мм)	Натурный эксперимент (мм)	Относительная погрешность (%)
Медь М1	141	135	4,44
Сталь 10	82	85	3,53
Вольфрам	19	20	5,00

В итоге проделанной работы создана математическая модель установки для получения металлических порошков, объективно описывающая реальную. Адекватность компьютерной модели подтверждена производственной практикой, подобными исследованиями, описанными ранее в литературе, а также натурным экспериментом. Результат сравнительного анализа итогов натурального и теоретического экспериментов показали удовлетворительную сходимость. Результаты исследования имеют практическую пользу для разработчиков и потребителей технологического оборудования, поскольку ими можно руководствоваться при выборе параметров формы реактора при проектировании и совершенствовании действующего оборудования.



*Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Струков Н.Н. Разработка технологии плазменного распыления прутковых материалов в камере с противотоком: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.10 / Пермский национальный исследовательский политехнический университет. – Пермь, 2012. – 126 с.
2. 2Neikov O. Non-ferrous powder production: Manufacturing methods and properties of copper, aluminium, titanium and nickel powders/ Powder Metallurgy Review, Summer 2014, p. 65-87.
3. Leyens C., Peters M. Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications//WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2003. P. 513.
4. 4Захаров, М.Н. Возможности применения порошкового материала, полученного из отходов механической обработки слитков титанового сплава вт-22 / М.Н. Захаров, О.Ф. Рыбалко, О.В. Романова, Б.Р. Гельчинский // Цветные металлы. – 2018. – № 3. С. 75-79.
5. Ноздрин И.В. Разработка научных основ и технологий плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбида хрома: дис. ... док. техн. наук: 05.16.06 / Сибирский государственный университет. – Новокузнецк, 2015. – 323 с.
6. Матушкин А.В. Совершенствование системы газовихревой стабилизации электродуговых плазмотронов для резки металлов: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.10 / Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. – Екатеринбург, 2017. – 132 с.
7. Окулов Р.А. Влияние формы внутреннего канала плазмотрона на процесс получения порошка для аддитивных технологий / Р.А. Окулов, К.И. Сарсадских, С.А. Ильиных, М.Н. Захаров // сборник тезисов конференции: Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "новые материалы и перспективные технологии. - 2018. – т.3 – С. 641-644.
8. Окулов Р.А. Компьютерное моделирование влияния формы внутреннего канала плазмотрона на скорость и температуру плазменной струи с целью совершенствования конструкции установки для получения металлических порошков / Р.А. Окулов, М.Н. Захаров // сборник: Актуальные проблемы порошкового материаловедения материалы международной научно-технической конференции, посвященной 85-летию со дня рождения академика В.Н. Анциферова. – 2018. С. 161-165.
9. Okulov R.A., Sarsadskikh K.I., Ilinykh S.A., Zakharov M.N. Effect of the plasma-forming gas consumption on processes of plasma spray coating and metal powder production //Journal of Physics: Conference Series. 2019. P. 012058. DOI: 10.1088/1742-6596/1281/1/012058.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ БЕСКИСЛОРОДНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

### NON-OXIDE CERAMICS FABRICATION VIA ADDITIVE MANUFACTURING

Путляев В.И.<sup>1</sup>, Евдокимов П.В.<sup>1,2</sup>, Орлов Н.К.<sup>1</sup>, Леонтьев Н.В.<sup>1</sup>

Putlayev V.I.<sup>1</sup>, Evdokimov P.V.<sup>1,2</sup>, Orlov N.K.<sup>1</sup>, Leontiev N.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Россия, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, [valery.putlayev@gmail.com](mailto:valery.putlayev@gmail.com)

<sup>2</sup> Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

За счет комплекса свойств техническая керамика (в частности, бескислородная) считается одним из уникальных материалов современности. Использование современных керамических материалов обуславливается их рекордными характеристиками прочности, износоустойчивости, жаростойкости, устойчивости к коррозии, а также биологической совместимости. Благодаря своим уникальным свойствам такие изделия на основе современных керамических материалов находят применение практически во всех областях: (автомобилестроение, машиностроение, электронная промышленность, медицинские технологии, энергетика, авиации, а также в космической промышленности) [1,2]. Зачастую применение керамики в данных отраслях сдерживается отсутствием эффективных методов, позволяющих производить изделия заданной, сложной формы. Особенности керамики из нитрида и карбида кремния – высокая прочность и трещиностойкость, теплопроводность (особенно, в случае карбида кремния) и радиопрозрачность (в случае нитрида кремния), высокая коррозионная стойкость, в том числе, в среде организма (биоинертность), биосовместимость продуктов коррозии, а также малая плотность (3,17 и 3,21 г/см<sup>3</sup> для Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и SiC, соответственно), что оказывает положительный эффект в случае использования в качестве биоимплантатов, например, в операциях по сращиванию позвонков (спондилодез). Однако ковалентный тип химической связи существенно усложняет спекание фасонной керамики. Одним из самых зарекомендовавших методов получения таких материалов является реакционное спекание, которое практически не дает усадки в процессе получения керамического изделия. Для этого используют, например, процесс азотирования чистого кремния [3]. Использование чистого кремния для наполнения высококонцентрированных светочувствительных суспензий для стереолитографии не представляется возможным из-за наличия у кремния широкой полосы поглощения света.

Получение керамики из полимерных прекурсоров для керамики очень активная область с экспоненциальным нарастанием библиографии [4]. Подавляющая часть работ относится к кремнийорганическим прекурсорам (олигомерам и полимерам) вида, где X – главным образом, кислород, углерод или азот, а также карбодиимидная группа –N=C=N-, реже – бор (соответственно соединения называются поли-: силоксаны, карбосиланы, силазаны, силикарбодиимиды и боросиланы; возможны сополимеры указанных индивидуальных мономеров).

Основная идея работы – соединение подхода гомогенного полимерного прекурсора и технологии создания сложной формы при помощи стереолитографии для широкого класса оксидной и иных типов керамики. В данной работе предложен подход использования дизайна элементоорганических соединений, основанный на их кислотно-основных свойствах. В рамках данного проекта для создания фотополимеризуемых алюмосодержащих. В работе представлены подходы создания аддитивной технологии производства керамических изделий с высокой точностью воспроизведения формы компьютерной модели за счет объединения идеи фотополимеризуемого гомогенного элементоорганического прекурсора и стереолитографического метода 3D-печати.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №19-38-60063, 19-03-00940. Результаты, представленные в работе, получены на оборудовании, приобретенном за счет средств Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова.*

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Heimann R.B. Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications. – Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. - 553 P.
2. Belyi, V.I., Vasilyeva, L.L., Ginovker, A.S., Gritsenko, V.A., Repinsky, S.M., Sinita, S.P., Smirnova, T.P., and Edelman, F.L. Silicon Nitride in Electronics (Materials Science Monographs). – Amsterdam, Elsevier, vol. 34. – 263 P.
3. Y. Hayafuji and K. Kajiwara, Nitridation of Silicon and Oxidized-Silicon // J. Electrochem. Soc. – 1982. – Vol. 129. – No. 9. – P. 2102-2108.
4. P.Colombo, G.Mera, R.Riedel, G.D. Soraru. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics // J. Am. Ceram. Soc., – 2010. – Vol.93. – No.7. – P. 1805–1837

### АДДИТИВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ КЕРАМИКИ

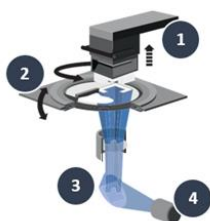
Сгонов Н.М.

*ООО «ЭНЕРГОАВАНГАРД», 127287, г. Москва, ул. 2-я Хуторская, д. 38, стр.15, sgonov@eav.su*

Темпы внедрения аддитивных технологий на отечественные предприятия увеличиваются с каждым годом, а сами технологии становятся все более изученными и понятными. В основном это относится к изготовлению изделий из металла и пластика. Однако про аддитивное производство изделий из керамики мало кому известно в России, несмотря на то, что это направление активно развивается за рубежом и пользуется большим спросом.

Основной целью доклада является ознакомление с технологией LCM (Lithography-based Ceramic Manufacturing) - производством изделий из керамики методом послойного синтеза, а также возможными сферами ее применения.

Процесс изготовления заключается в следующем: CAD-модель изделия в специальном программном обеспечении разрезается на 2D-слои и отправляется в систему послойного синтеза. С помощью системы подачи материала керамическая суспензия (смесь керамического порошка и связующего на основе фотополимера) поступает в ванну, где равномерно распределяется по поверхности с помощью рекоутера. Далее платформа построения опускается в ванну до полного соприкосновения. Снизу находится проектор ультрафиолетового излучения, который выборочно засвечивает сечение CAD-модели до момента фотополимеризации суспензии. Затем платформа поднимается, суспензия заново разравнивается с помощью рекоутера, платформа построения опускается и процесс повторяется до полного выращивания изделия.



*Рис.1 (слева) Принципиальная схема LCM-технологии компании Lithoz: 1) платформа построения; 2) ванна с суспензией; 3) оптическая система; 4) LED-проектор.*

Полученная «green-модель» в дальнейшем проходит традиционные этапы постобработки: сушка, дебайнинг (удаление связующего) и спекание для уплотнения керамических частиц и получения требуемых характеристик конечно изделия.

Основными преимуществами данной технологии является получение изделий со сложной геометрией, которые нельзя получить традиционными методами. Речь идет о сетчатых структурах, внутренних каналах и отверстиях до 0.50 мм, тонких стенках до 0.10 мм, элементов сложной конфигурации, а также достижение точности изготовления до 20-40 мкм. При этом нет необходимости изготавливать дорогостоящую оснастку, что значительно снижает себестоимость продукции. В итоге время на проведение НИР и НИОКР сокращается в разы, что позволяет выводить на рынок инновационную конкурентоспособную продукцию в кратчайшие сроки.

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПЛАНАРНОГО ТИПА С ПОМОЩЬЮ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

### FORMATION FEATURES OF MODERN FUNCTIONAL PLANAR-TYPE NANOMATERIALS USING ADDITIVE TECHNOLOGIES

Симоненко Н.П.<sup>1</sup>, Симоненко Т.Л.<sup>1</sup>, Горобцов Ф.Ю.<sup>1</sup>, Мокрушин А.С.<sup>1</sup>, Фисенко Н.А.<sup>1,2</sup>, Нагорнов И.А.<sup>1,2</sup>, Власов И.С.<sup>3</sup>, Волков И.А.<sup>3</sup>, Симоненко Е.П.<sup>1</sup>, Глумов О.В.<sup>4</sup>, Мельникова Н.А.<sup>4</sup>, Мурин И.В.<sup>4</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>  
Simonenko N.P.<sup>1</sup>, Simonenko T.L.<sup>1</sup>, Gorobtsov Ph. Yu.<sup>1</sup>, Mokrushin A.S.<sup>1</sup>, Fisenko N.A.<sup>1,2</sup>, Nagornov I.A.<sup>1,2</sup>, Vlasov I.S.<sup>3</sup>, Volkov I.A.<sup>3</sup>, Simonenko E.P.<sup>1</sup>, Glumov O.V.<sup>4</sup>, Melnikova N.A.<sup>4</sup>, Murin I.V.<sup>4</sup>, Sevastyanov V.G.<sup>1</sup>, Kuznetsov N.T.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Россия, Институт общей и неорганической химии РАН, *n\_simonenko@mail.ru*,

<sup>2</sup> Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

<sup>3</sup> Россия, Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный университет

Как известно, сегодня в науке и технике существует большая потребность в современных полупроводниковых функциональных покрытиях. В частности, они востребованы в контексте поддержания динамики развития электроники, оптики, газовой сенсорики, энергетики и медицины. Эксплуатационные характеристики соответствующих планарных структур зависят от широкого спектра факторов – химический состав, микроструктура, толщина покрытия, дисперсность и форма частиц, метод нанесения и т.п. Метод и условия нанесения покрытий в значительной степени определяют указанные параметры [1]. Так, жидкофазные методы синтеза являются наиболее универсальными и эффективными при получении как оксидных покрытий [1], так и нанопорошков необходимого химического состава [2-4]. При этом классические методы получения покрытий (погружение или вращение подложки) не позволяют адресно наносить планарные структуры нужной геометрии на поверхность подложек, в то время как активно развивающиеся сегодня аддитивные технологии [5] дают возможность формировать их с высоким разрешением, обеспечивая высокую воспроизводимость функциональных характеристик, что особенно важно при внедрении разрабатываемых подходов в производство. Таким образом, в докладе будет рассказано о применении современных методов жидкофазного синтеза (золь-гель технология, программируемое совместное осаждение, гликоль-цитратный, сольвоотермальный и гидротермальный синтез) в комплексе с печатными технологиями высокого разрешения для создания новых полупроводниковых функциональных наноматериалов планарного типа для энергетики, газовой сенсорики и оптики.

Так, применение широкого спектра отмеченных жидкофазных методов синтеза позволяет получать функциональные чернила, представляющие собой истинные растворы (на основе гидролитически активных гетеролигандных комплексов металлов), коллоидные растворы и пасты (на основе оксидных наночастиц различной формы и химического состава). Указанные типы чернил существенно различаются по своим реологическим характеристикам и, соответственно, могут быть эффективно использованы как при получении тонких плёнок, так и толстоплёночных структур с применением различных печатных технологий (струйная,

трафаретная, перьевая плоттерная, микроплоттерная и аэрозольная печать). В ходе работы с применением комплекса современных физико-химических методов были изучены микроструктурные и функциональные характеристики напечатанных полупроводниковых наноструктур, а также показана их перспективность для применения в указанных областях применения.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ №18-33-20248 (в части формирования планарных наноструктур NiO, CeO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и BaCe<sub>0.8-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-d</sub>) и №18-03-00992 (в части синтеза наноструктур в системе TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>).*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Simonenko T. L., Bocharova V. A., Gorobtsov F. Yu. et al., Formation of Hierarchical NiO Coatings on the Surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrates under Hydrothermal Conditions // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2020, Vol. 65, No. 9, pp. 1292–1297.
2. Simonenko T. L., Simonenko N. P., Simonenko E.P. et al., Synthesis of One-Dimensional Nanostructures of CeO<sub>2</sub>-10%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oxide by Programmed Coprecipitation in the Presence of Polyvinyl Alcohol // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2019, Vol. 64, No. 12, pp. 1475–1481.
3. Simonenko T. L., Ivanova V. M., Simonenko N. P. et al., Obtaining of NiO Nanosheets by a Combination of Sol-Gel Technology and Hydrothermal Treatment Using Nickel Acetylacetonate as a Precursor // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2019, Vol. 64, No. 14, pp. 1753–1757.
4. Simonenko T. L., Bocharova V. A., Simonenko N. P. et al., Formation of One-Dimensional Hierarchical MoO<sub>3</sub> Nanostructures under Hydrothermal Conditions // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2020, Vol. 65, No. 4, pp. 459–465.
5. Simonenko T. L., Simonenko N. P., Gorobtsov Ph. Yu., et al., Pen plotter printing of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films: features of the microstructure, optical, electrophysical and gas-sensing properties // Journal of Alloys and Compounds, 2020, Vol. 832, 154957.

#### ФОРМИРОВАНИЕ ПРОТОННЫХ ТВЁРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СОСТАВА BaCe<sub>0.8-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-d</sub> (X = 0,1; 0,3) ПЛАНАРНОЙ ГЕОМЕТРИИ С ПОМОЩЬЮ МИКРОПЛОТТЕРНОЙ ПЕЧАТИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ FORMATION OF PLANAR BaCe<sub>0.8-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-d</sub> (X = 0.1; 0.3) PROTON SOLID ELECTROLYTES USING A HIGH RESOLUTION MICROPLOTTER PRINTING

Симоненко Т.Л.<sup>1</sup>, Симоненко Н.П.<sup>1</sup>, Горобцов Ф.Ю.<sup>1</sup>, Мокрушин А.С.<sup>1</sup>, Бочарова В.А.<sup>1,2</sup>, Шичалин О.О.<sup>3</sup>, Папынов Е.К.<sup>3</sup>, Глумов О.В.<sup>4</sup>, Мельникова Н.А.<sup>4</sup>, Мурин И.В.<sup>4</sup>, Симоненко Е.П.<sup>1</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>  
Simonenko T.L.<sup>1</sup>, Simonenko N.P.<sup>1</sup>, Gorobtsov Ph. Yu.<sup>1</sup>, Mokrushin A.S.<sup>1</sup>, Bocharova V.A.<sup>1,2</sup>, Shichalin O.O.<sup>3</sup>, Papunov E.K.<sup>3</sup>, Glumov O.V.<sup>4</sup>, Melnikova N.A.<sup>4</sup>, Murin I.V.<sup>4</sup>, Simonenko E.P.<sup>1</sup>, Sevastyanov V.G.<sup>1</sup>, Kuznetsov N.T.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Россия, Институт общей и неорганической химии РАН, [egorova.offver@gmail.com](mailto:egorova.offver@gmail.com)

<sup>2</sup> Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

<sup>3</sup> Россия, Институт химии ДВО РАН,

<sup>4</sup> Россия, Санкт-Петербургский государственный университет

На сегодняшний день истощение ископаемых энергетических ресурсов и ухудшение экологической обстановки в целом обуславливает возрастающую необходимость разработки и внедрения новых эффективных и экологически безопасных (чистых) технологий получения электроэнергии. В связи с этим развитие водородной энергетики и топливных элементов является одним из ключевых направлений исследований в рамках общемировых стратегий перехода к экономике с низким уровнем выбросов углерода. Одной из ключевых задач

при создании эффективных современных твёрдооксидных топливных элементов является снижение их рабочих температур, что позволит существенно расширить круг используемых конструкционных материалов, увеличить срок службы топливных ячеек, а также повысить эксплуатационную надежность и снизить стоимость готовых устройств. В связи с этим особенно актуальной является задача поиска среднетемпературных электролитных материалов с различным типом проводимости [1-2], не уступающих по своим электрофизическим характеристикам высокотемпературным материалам, а также разработка методов и подходов к планаризации ТОТЭ, что даёт возможность повышения плотности мощности (за счет снижения внутреннего сопротивления топливной ячейки) устройства в целом. В настоящее время наряду с материалами, характеризующимися кислород-ионной проводимостью [3], все большее внимание в качестве электролитов для среднетемпературных ТОТЭ привлекает класс протонных проводников со структурой перовскита, в частности твёрдые растворы с общей формулой  $BaCe_{1-x-y}Zr_xM_yO_{3-\delta}$  ( $M = Y^{3+}, Dy^{3+}, Sm^{3+}, Nd^{3+}$  и т.д.), сочетающие в себе высокую протонную проводимость и каталитическую активность, а также термическую и химическую стабильность. При этом отмечается, что введение редкоземельных элементов иттриевой группы (Y, Yb, Er, Ho), характеризующихся небольшим ионным радиусом ( $D+3 \sim 0,9 \text{ \AA}$ ) позволяет получать более высокопроводящие твёрдые электролиты [4]. Сегодня всё более активно развиваются методы и подходы формирования компонентов планарных твердооксидных топливных элементов и других устройств альтернативной энергетики с помощью аддитивных технологий. Привлечение печатных технологий позволяет повысить разрешение в латеральной плоскости, а также улучшить воспроизводимость при автоматизированном получении 2D-наноструктур необходимой, в том числе сложной геометрии.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование процесса гликоль-цитратного синтеза нанопорошков состава  $BaCe_{0,8-x}Zr_xY_{0,2}O_{3-\delta}$  ( $x = 0,1$  и  $0,3$ ), а также формирование планарных протонных электролитов на их основе с помощью микроплоттерной печати высокого разрешения.

С целью получения нанопорошков указанного состава в качестве исходных реагентов использовались нитраты бария, церия, циркония и иттрия, навески которых были растворены в минимальном количестве дистиллированной воды. Далее к полученной реакционной смеси добавляли моногидрат лимонной кислоты, нитрат аммония и этиленгликоль в необходимом мольном соотношении. Полученную смесь упаривали при  $250^\circ\text{C}$  до образования вязкой системы, которая при дальнейшем нагреве самовоспламенялась с образованием целевых вспененных оксидных нанопорошков. Термическое поведение порошков было изучено с помощью синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа в токе воздуха (250 мл/мин) в интервале температур  $20-1200^\circ\text{C}$  (скорость нагрева  $10^\circ/\text{мин}$ ), по результатам которого были определены условия дальнейшей термообработки полученных порошков с целью формирования целевой кристаллической структуры ( $1200^\circ\text{C}$ , 1ч). По данным растровой электронной микроскопии, в случае нанопорошков состава  $BaCe_{0,7}Zr_{0,1}Y_{0,2}O_{3-\delta}$  и  $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,2}O_{3-\delta}$  происходит формирование частиц, стремящихся по своей геометрии к кубической форме, средний размер которых увеличивается с 60 до 85 нм с ростом содержания церия в составе. Элементный состав всех полученных нанопорошков контролировался с помощью рентгеноспектрального элементного анализа, результаты которого подтвердили формирование оксидов целевого состава. Полученные оксидные порошки далее применялись для получения стабильных дисперсных систем, подходящих по своим реологическим характеристикам для применения в качестве функциональных чернил при формировании планарных наноструктур соответствующего состава на Pt/ $Al_2O_3$ /Pt-подложках с помощью микроплоттерной печати. После завершения процесса печати подложки с нанесёнными покрытиями подвергались термообработке при  $300^\circ\text{C}$  в течение 1 часа на воздухе с целью удаления растворителя и связующего. По результатам растровой электронной микроскопии, все полученные планарные структуры представляют собой равномерные покрытия толщиной около 15 мкм, повторяющие рельеф подложки. С использованием импедансной спектроскопии были изучены электрофизические характеристики полученных планарных структур в интервале температур  $20-600^\circ\text{C}$ , а также при различной относительной влажности воздуха (12-97%). Проведено сравнение измеренных значений электропроводности с полученными ранее данными для объёмной керамики подобного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-73-00354).

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Simonenko T. L., Bocharova V. A., Gorobtsov F. Yu. et al., Formation of Hierarchical NiO Coatings on the Surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrates under Hydrothermal Conditions // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2020, Vol. 65, No. 9, pp. 1292–1297.
2. Simonenko T. L., Bocharova V. A., Gorobtsov Ph. Yu. et al., Features of Hydrothermal Growth of Hierarchical Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Coatings on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrates // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2020, Vol. 65, No. 9, pp. 1304–1311.
3. Simonenko T. L., Simonenko N. P., Simonenko E.P. et al., Synthesis of One-Dimensional Nanostructures of CeO<sub>2</sub>–10%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oxide by Programmed Coprecipitation in the Presence of Polyvinyl Alcohol // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2019, Vol. 64, No. 12, pp. 1475–1481.
4. Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simoenko N.P. et al., Synthesis of BaCe<sub>0.9-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-d</sub> nanopowders and the study of proton conductors fabricated on their basis by low-temperature spark plasma sintering // International Journal of Hydrogen Energy, 2019, Vol. 44, pp. 20345-20354.
5. Simonenko T. L., Simonenko N. P., Gorobtsov Ph. Yu., et al., Pen plotter printing of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films: features of the microstructure, optical, electrophysical and gas-sensing properties // Journal of Alloys and Compounds, 2020, Vol. 832, 154957.

#### РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА И ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ СВЕТОТВЕРЖДАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОСРЕДСТВОМ DLP 3D ПЕЧАТИ.

#### DEVELOPMENT OF CERAMIC TECHNOLOGY BASED ON TRICALCIUM PHOSPHATE AND ZIRCONIUM DIOXIDE USING LIGHT-CURED POLYMERS BY DLP 3D PRINTING.

Смирнов С.В.<sup>1</sup>, Малютин К.В.<sup>2</sup>, Проценко П.В.<sup>3</sup>, Оболкина Т.О.<sup>1</sup>, Антонова О.С.<sup>1</sup>, Гольдберг М.А.<sup>1</sup>, Кочанов Г.П.<sup>1</sup>, Хайрутдинова Д.Р.<sup>1</sup>.

Smirnov S.V., Malyutin K.V., Protsenko P.V., Obolkina T.O., Antonova O.S., Goldberg M.A., Kochanov G.P., Khairutdinova D.R.

<sup>1</sup> Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук, [serega\\_smirnov92@mail.ru](mailto:serega_smirnov92@mail.ru)

<sup>2</sup> Россия, Филиал Акционерной корпорации «Эл Джи Электроникс Инк.», Технологический Центр, [akitolov@bk.ru](mailto:akitolov@bk.ru)

<sup>3</sup> Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», [protsenko@colloid.chem.msu.ru](mailto:protsenko@colloid.chem.msu.ru)

Благодаря технологии формования керамических порошков посредством 3D печати становится возможным создавать объекты из керамики со сложной структурой самого разного назначения. При создании костных имплантатов возможно регулировать размер пор и их архитектуру, что является важным для поддержания биологических потоков, васкуляризации и жизнедеятельности остеобразующих клеток, обеспечивающих однородное формирование костной ткани. К используемым керамическим материалам, как правило, относятся фосфаты кальция, в первую очередь трикальцийфосфат (ТКФ). Другой тип материалов для создания костных имплантатов – нерезорбируемая пористая высокопрочная керамика, играющая роль каркаса, в пределах порового пространства которой происходит образование костной ткани *de novo*. В случае необходимости получения конструкционных материалов сложной формы, способных выдерживать высокие

нагрузки при эксплуатации, либо сверхточных конструкций используемых, например, в микросхемах, также подходит прочная керамика из частично стабилизированного диоксида циркония.

К настоящему моменту разработано несколько методов 3D печати керамических структур. Целью данной работы была разработка технологии печати суспензией мономера, содержащего высокоактивные к спеканию порошковые материалы с использованием цифровой обработки света - Digital Light Processing. Печать идет путем полимеризации композиции полимер-керамика под действием света проектора принтера с длиной волны 405 нм. При отработке технологических операций получения готового продукта необходимо решить ряд технологических и научных проблем. В первую очередь это разработка пригодной для 3d печати суспензии керамического порошка в полимеризующейся жидкости (фотополимере). Полимеризующийся состав представляет собой жидкость состоящую из мономеров и олигомеров, вступающих в реакцию под действием облучения, фотоинициаторов и разбавителей. В процессе работы исследовались коммерческие и оригинальные фотополимеры. В качестве наполнителя была разработана высокоактивная к спеканию низкотемпературная керамика способная сохранять структуру в процессе дебайдинга (низкотемпературная прокатка для выжигания органического наполнителя). Для решения проблемы седиментационной устойчивости суспензии и достаточной текучести в процессе печати подбирались оптимальные показатели вязкости путем подбора концентрации растворителей и объемной доли добавляемого наноразмерного порошка. Необходимо отметить, что составы фотополимеров, как правило, не раскрываются производителями, поэтому разработка оригинальных смесей для получения 3D керамических моделей является сложной научной и технологической задачей. [1-3]

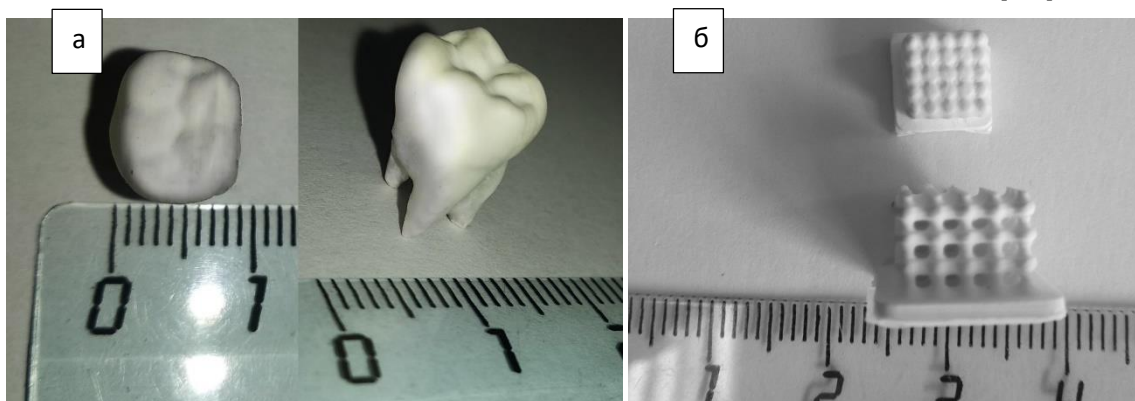


Рис.1 Образцы после печати и после спекания, где а – полимер-керамика, б – спеченная керамика ТКФ.

С применением разработанных полимерных композиций (до 50 масс. %) была произведена печать композиционных образцов различной формы и структуры (рис.1).

Полученные образцы обжигали до получения плотно спеченной керамики. Линейная усадка образцов составляла до 35-50% в зависимости от состава. Спекание проводили на образцах с наибольшим содержанием керамических частиц.

Прикладная значимость проведенных работ заключается в возможности получения новых прочных и трещиностойких материалов сложной формы с заданной внутренней архитектурой с высокой точностью до 10 – 35 мкм в зависимости от технологической базы. Альтернативных технологий получения сложных форм с сопоставимой точностью и детализацией отдельных элементов конструкции на данный момент не существует.

*Синтез и исследование композиционных материалов полимер-керамики выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-29-11053 мк. Исследование нанодисперсных порошков  $ZrO_2$  было выполнено при финансовой поддержке программы президиума РАН 34П.*



## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Zheng X., Lee H. Weisgraber T.H., Shusteff M., DeOtte J., Duoss E.B., Kuntz J.D., Biener M.M., Ge Q., Jackson J.A., Ultralight, ultrastiff mechanical metamaterials //Science. – 2014. – Т. 344. – №. 6190. – С. 1373-1377.
2. Eckel Z.C., Zhou C., Martin J.H., Jacobsen A.J., Carter W.B., Schaedler T. A. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics //Science. – 2016. – Т. 351. – №. 6268. – С. 58-62.
3. Zhou M., Liu W., Wu H., Song X., Chen Y., Cheng L., Wu S. Preparation of a defect-free alumina cutting tool via additive manufacturing based on stereolithography–Optimization of the drying and debinding processes //Ceramics International. – 2016. – Т. 42. – №. 10. – С. 11598-11602

**СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ  $Al_2O_3$ -ZNO И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПРОЗРАЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ AZO С ПОМОЩЬЮ ПЕЧАТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**  
**SYNTHESIS OF HIGH-DISPERSION OXIDES IN THE  $Al_2O_3$ -ZNO SYSTEM AND THEIR APPLICATION IN PRODUCING AZO TRANSPARENT ELECTRODES USING PRINTING TECHNOLOGIES**

Фисенко Н.А.<sup>1,2</sup>, Симоненко Т.Л.<sup>1</sup>, Горобцов Ф.Ю.<sup>1</sup>, Симоненко Н.П.<sup>1</sup>, Симоненко Е.П.<sup>1</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>,  
Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>

Fisenko N.A.<sup>1,2</sup>, Simonenko T.L.<sup>1</sup>, Gorobtsov Ph.Yu.<sup>1</sup>, Simonenko N.P.<sup>1</sup>, Simonenko E.P.<sup>1</sup>, Sevastyanov V.G.<sup>1</sup>,  
Kuznetsov N.T.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

<sup>2</sup> Россия, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, [fisenkonk@yandex.ru](mailto:fisenkonk@yandex.ru)

Как известно, прозрачные электроды являются важной составляющей широкого спектра электроники. С использованием прозрачных проводящих материалов стали доступны жидкокристаллические экраны (LCD), светодиоды (LED), солнечные батареи, сенсорные экраны и прочие устройства, в которых излучающий элемент не может работать без подведения тока с помощью прозрачных электродов. Среди различных типов прозрачных электродов выделяются 5 наиболее перспективных направлений - это оксидные материалы (TCO - Transparent Conductive Oxides), углеродные нанотрубки (CNT), графен, органические электроды (среди которых особое внимание уделяется PEDOT:PSS), а также металлические нанопроволоки. Прозрачные проводящие оксиды оказались наиболее пригодными материалами за счет своей относительной дешевизны, большого разнообразия химических составов и низкого удельного сопротивления. Оксиды в системе  $Al_2O_3$ -ZnO (AZO) обладают всеми необходимыми характеристиками, чтобы стать альтернативой наиболее популярному составу прозрачных электродов -  $In_2O_3$ -SnO<sub>2</sub> (ITO). При этом компоненты AZO являются на порядок более доступными с коммерческой точки зрения. Жидкофазные методы синтеза являются наиболее универсальными и эффективными при получении как оксидных нанопорошков [1] и тонких плёнок [2], так и функциональных керамических материалов [3-5]. Для повышения воспроизводимости микроструктурных и функциональных характеристик оксидных планарных наноструктур различной площади, в том числе сложной геометрии, сегодня всё чаще применяются элементы аддитивных технологий (струйная, аэрозольная, микроплоттерная печать и т.п.). Таким образом, целью данной работы было изучение процесса синтеза наноразмерных оксидов в системе ZnO- $Al_2O_3$  методом программируемого соосаждения и их использование при получении функциональных чернил для формирования плёнок AZO с помощью печатных технологий.

На первом этапе исследования к водным растворам нитратов цинка и алюминия в различных соотношениях в программируемом режиме с определённой скоростью добавлялся раствор гидрата аммиака до достижения необходимого значения pH. Выделившиеся частицы твёрдой фазы отделялись от маточных растворов

и промывались дистиллированной водой путём циклического центрифугирования, после чего они подвергались сушке при 100°C. Термическое поведение полученных порошков изучалось с помощью синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа, результаты которого позволили определить оптимальные условия термообработки для полного разложения гидроксидов и формирования оксидов в системе ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Фазовый и элементный состав продуктов определялся с применением рентгенофазового и энергодисперсионного элементного анализа, соответственно. Наноразмерное состояние полученных порошков было подтверждено с помощью растровой электронной микроскопии. Далее порошки AZO применялись для получения функциональных чернил, представляющих собой стабильные дисперсии оксидных наночастиц в органо-неорганических дисперсионных средах в присутствии стабилизаторов. На следующем этапе данные функциональные чернила использовались при формировании планарных наноструктур AZO на поверхности стеклянных подложек методом струйной печати. Для удаления остаточного растворителя и стабилизации микроструктуры покрытий образцы подвергались термообработке при температурах в диапазоне 300-500°C.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ №18-33-20248 (в части синтеза соединений цинка).*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Egorova T.L. Study of the effect of methods for liquid-phase synthesis of nanopowders on the structure and physicochemical properties of ceramics in the CeO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. P.1275.
2. Simonenko T.L. Microstructural, electrophysical and gas-sensing properties of CeO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films obtained by the sol-gel process // Ceramics International. 2020. V. 46. № 1. P. 121.
3. Simonenko T.L. Spark plasma sintering of nanopowders in the CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system as a promising approach to the creation of nanocrystalline intermediate-temperature solid electrolytes // Ceramics International. 2018. V. 44. № 16. P. 19879.
4. Simonenko T.L. Synthesis of BaCe<sub>0.9-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> nanopowders and the study of proton conductors fabricated on their basis by low-temperature spark plasma sintering // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 20345.
5. Kalinina M.V. Synthesis and investigation of nanoceramics based on cobalt metaniobate // Glass Physics and Chemistry. 2014. V. 40. № 5. P.578.

#### ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДОСТАЛЕЙ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКОЙ И МЕТОДОМ ГИП ИЗ СТРУЖКОВЫХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛОРЕЖУЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА RECEIVE KARBIDOLLA HOT ROLLING AND METHOD OF GIP FROM STRUGOVYJ WASTE METAL-CUTTING PRODUCTION

Хлыбов А.А., Беляев Е.С., Беляева С.С., Гетмановский Ю.А.  
Khlybov A.A., Belyaev E.S., Belyaeva S.S., Getmanovsky Yu. A.  
*Россия, НГТУ имени П.Алексеева, hlybov\_52@mail.ru*

Инструмент для резания является ключевым элементом качества получаемой поверхности и экономических показателей процесса резания. В настоящее время используются различные классы инструментальных материалов, однако наибольшее распространение получили быстрорежущие стали и твердые сплавы, исследования свойств которых актуальны в настоящее время.

Существует и промежуточный класс материалов по содержанию карбидов между быстрорежущими сталями и твердыми сплавами – карбидостали. Такие инструментальные материалы содержат больше карбидов (30...70 %) чем быстрорежущая сталь, но меньше, чем твердые сплавы.

В настоящей статье представлены результаты исследований процесса изготовления карбидосталей. Для шихты использован порошок, полученный из стружковых отходов стали Р6М5, порошок карбида титана фракции 5/3 мкм и технический углерод.

К порошку стали Р6М5 дополнительно вводились технический углерод и порошок карбида титана ТУ 1798-111-75420116-2006 фракции 5/3 мкм. Технический углерод вводился с целью интенсификации восстановления окислов в толще образцов во время спекания из расчета 0,075% технического углерода на 0,1% кислорода в исходной стружке. Порошок карбида титана вводился с целью формирования эксплуатационных свойств конечного изделия.

Для улучшения свойств шихты (формуемости и прессуемости) вводили раствор каучука в бензине БР-2 ТУ 38.401-67-108-92 из расчёта 1,5% каучука по массе. Химический

Для исследуемых порошковых шихт определяли показатели прессуемости в интервале давлений 200...700 МПа. Показано, что увеличение доли карбидов в шихте снижает прессуемость. Для формования брикетов, рассматриваемых порошковых смесей, рекомендовано использовать большие давления, что обеспечит большую относительную плотность после спекания.

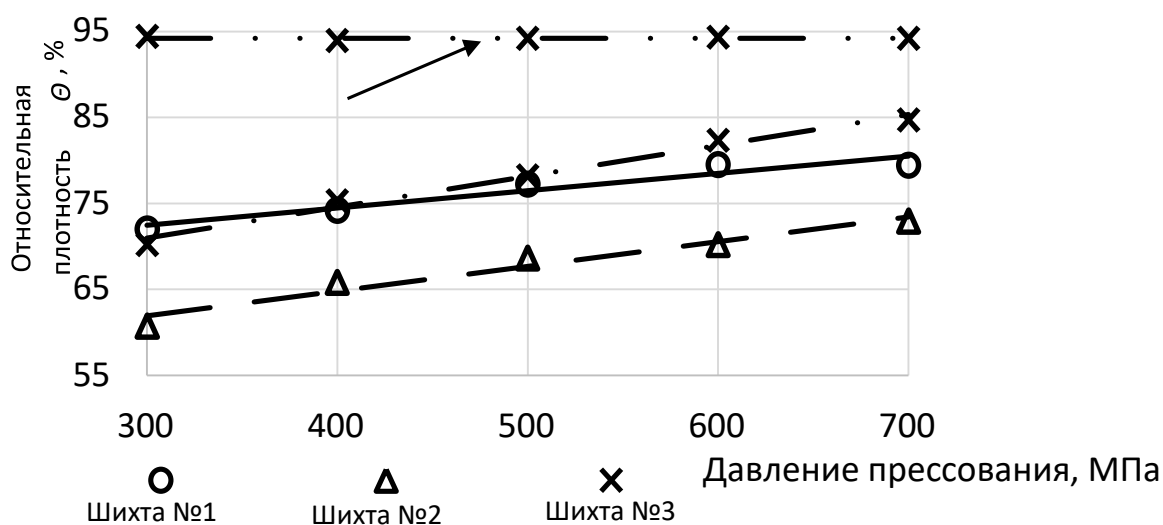


Рисунок 1 - Зависимость относительной плотности карбидосталей от усилия прессования.

Figure 1 - Dependence of the relative density of carbide steels on the pressing force

После спекания и изотермического отжига микроструктура прессовок состоит из равномерно распределённых карбидов в матрице из сорбита и пор.

Спекание при температуре 1150°C позволяет получить достаточно плотные прессовки, причем чем выше исходная относительная плотность прессовок после формования, тем выше плотность прессовки после спекания, т.е. спекание интенсифицируется при увеличении давления прессования.

Горячая обработка спеченных брикетов и листов выполнена методами прокатки иковки (осадка цилиндрических заготовок). Установлено, что минимальная суммарная степень обжатия для листовых заготовок составляет не менее 80...90%, при осадке спеченных заготовок не менее 8-ми раз по толщине при исходной относительной плотности заготовок 65...75%. Такие степени обжатия гарантируют получение плотных заготовок, способствуют дроблению карбидной фазы, формируют благоприятную микроструктуру. Карбидная неоднородность в полученных материалах не хуже 1 балла (шкала 2) по ГОСТ 19265-73. Объемная усадка образцов после спекания существенно зависит от размера частиц (рисунок 2).

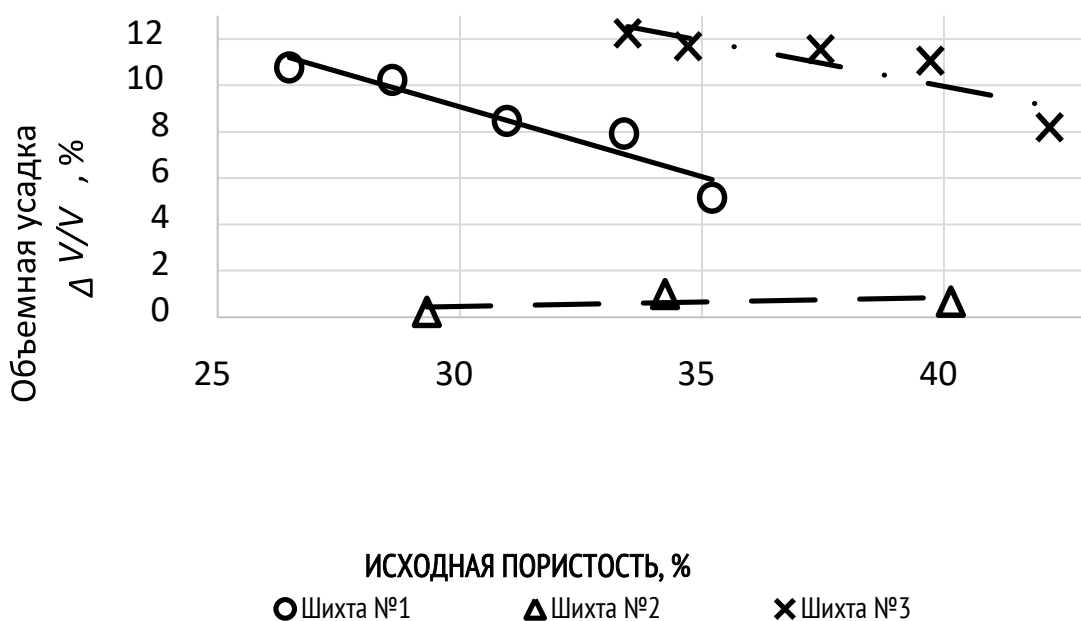


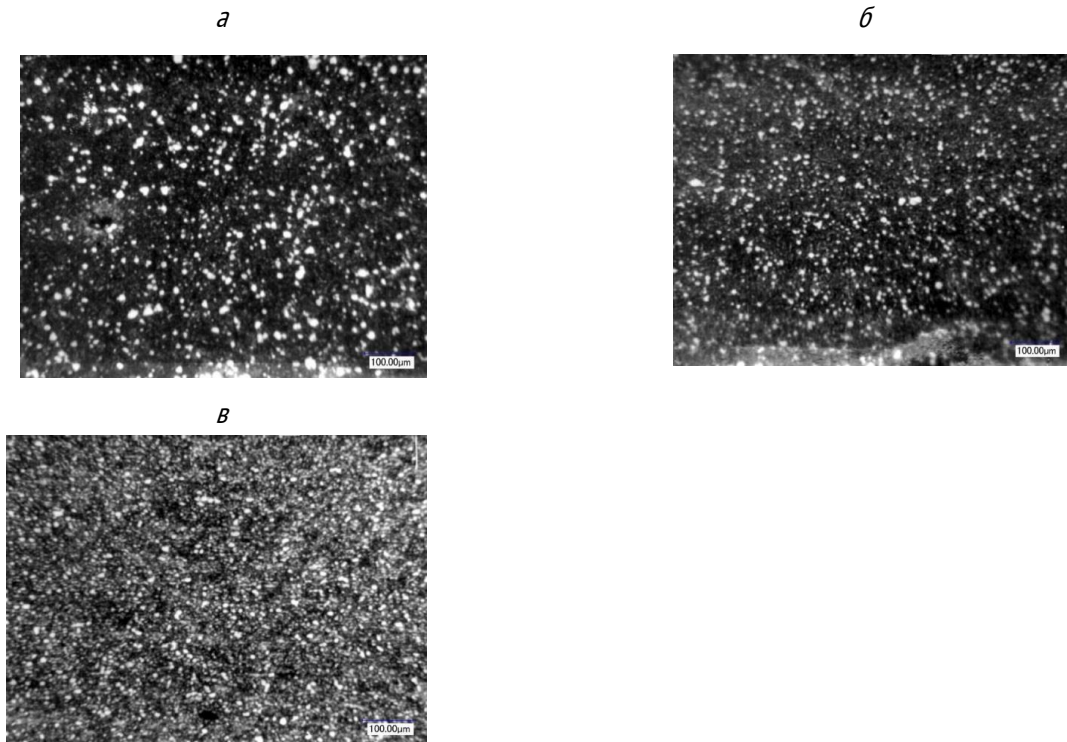
Рисунок 2 – Объемная усадка карбидосталей после спекания при температуре 1150°C и изотермического отжига.

Figure 2 - Volumetric shrinkage of carbide steels after sintering at a temperature of 1150 °C and isothermal annealing.

Из полученных материалов были изготовлены инструменты (фрезы и отрезные резцы), которые прошли стандартную термическую обработку для стали Р6М5 и показали более высокую стойкость по сравнению с инструментами, изготовленными из аналогичной стали по обычной металлургической технологии.

После термической обработки, стандартной для стали Р6М5, была достигнута твердость изделий 63...64 HRC.

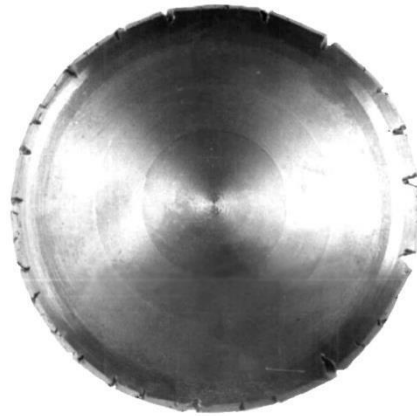
Опытные изделия показали лучшую износостойкость, по сравнению со сталью Р6М5, изготовленной по обычной технологии.



*а – обжатие 2,5; б – обжатие 5; в – обжатие 8 a compression of 2.5; b - compression 5; c - compression 8*

*Рисунок 9 - Микроструктура карбидосталей после различного обжатия, 400°*

*Figure 9 - Microstructure of carbide steels after various compression, 400°*



*Рисунок 3 - Внешний вид освобожденной от защитной оболочки заготовки, степень обжатия 8.*

*Figure 3 - Appearance of the workpiece freed from the protective shell, compression ratio 8.*

В результате выполненной работы установлены оптимальные режимы изготовления порошковых заготовок для получения карбидосталей инструментального назначения (давление прессования шихты, температура спекания, температура горячей обработки и степени обжатия).

Принята следующая схема получения компактов: холодное прессование порошка – спекание – изотермический отжиг – горячая деформация. Горячая деформация выполнена двумя способами: прокаткой и ковкой.

*Работа выполнялась при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проекта «Создание высокотехнологичного производства материалов, изделий и оборудования с использованием аддитивных*

технологий и технологий газостатирования на базе ПАО «РУСПОЛИМЕТ» по Соглашению № 075-11-2019-084 от 18.12.2019 (постановление Правительства Российской Федерации от 09 апреля 2010 года №218).

**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ТИТАНАТА БАРИЯ ДЛЯ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА БЕССВИНЦОВОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ**  
**FEATURES OF BARIUM TITANATE SYNTHESIS FOR LEAD-FREE PIEZOELECTRIC CERAMICS ADDITIVE MANUFACTURING**

Холодкова А.А., Смирнов А.В., Васин А.А., Чугунов С.С., Шишковский И.В.  
Kholodkova A.A., Smirnov A.V., Vasin A.A., Chugunov S.S., Shishkovsky I.V.

*Россия, Сколковский институт науки и технологий, anastasia.kholodkova@gmail.com*

В силу токсичности свинецсодержащих материалов и необходимости создания новых видов керамики, обладающей стабильными пьезосвойствами при высоких температурах, в последние десятилетия ведется активный поиск бессвинцовых оксидных составов, способных конкурировать с цирконатом-титанатом свинца  $Pb(Zr,Ti)O_3$  (PZT). Керамика на основе  $BaTiO_3$  (BT) со структурой перовскита в чистом виде не обладает достаточно выраженными пьезоэлектрическими свойствами (средняя величина пьезомодуля  $d_{33}$ : ~190 пКл/Н [1], температура Кюри ~ 120-130°C [2,3]) чтобы выступать полноценной заменой PZT керамике [4,5]. Однако BT используется в качестве основы некоторых твердых растворов (например, с  $CaTiO_3$ ,  $BaSnO_3$ ,  $BaHfO_3$ ,  $BaZrO_3$  [6–11]), обладающих низким энергетическим барьером поляризации и чрезвычайно высоким пьезомодулем  $d_{33}$ , близким к таковому у материалов семейства PZT и даже превосходящим его. В связи с этим керамические материалы на основе BT представляют большой интерес для изготовления современных функциональных устройств, таких как усилители звука, биосовместимые наногенераторы, автономные датчики скорости жидкости, внутрисосудистые ультразвуковые преобразователи и т.д. [12].

Изготовлению пьезокерамических материалов на основе BT предшествует синтез исходного порошка. Для достижения требуемых свойств готовой керамики, независимо от способа ее изготовления (традиционный: горячее прессование, горячее изостатическое прессование, искровое плазменное спекание – или аддитивный), необходимо использовать порошки с точным соблюдением стехиометрии, а также с контролируемыми размерами частиц и кристаллической структурой [13]. Кроме того, желательно, чтобы методы синтеза пьезокерамических порошков основывались на использовании мягких условий, не требовали высоких производственных затрат и были масштабируемы для промышленного применения [14].

Одной из перспективных технологий для широкого промышленного использования является синтез BT с использованием водяного пара и сверхкритического водного флюида (СКВФ) [15]. В отличие от традиционной гидротермальной технологии, основанной на механизме растворения реагентов (преимущественно солей бария и гидратированного диоксида титана) в жидкой воде с последующим осаждением BT из раствора [16,17], при данном способе синтеза реакция образования BT протекает по твердофазному механизму [15]. Благодаря более высокой подвижности молекул воды в газообразной фазе и СКВФ по сравнению с жидкой фазой, наблюдается более полное их удаление из структуры продукта. Содержание адсорбированной воды и гидроксильных групп в BT, синтезированном в водяном паре и в СКВФ, составляет порядка 0,88 и 0,24 масс. %, соответственно, тогда как при гидротермальном синтезе в растворе – от 1,74 до 5 масс. % [15]. В среде водяного пара, при температуре 200-350°C и равновесном давлении, и в СКВФ, при 400-420°C и давлении 22-26 МПа, образуется однофазный BT в сегнетоэлектрической тетрагональной модификации. Полученные кристаллы BT имеют преимущественно округлую форму и размеры от 50 до 300 нм (рис. 1), при этом образуют агломераты размером от 0,5 до 2 мкм.

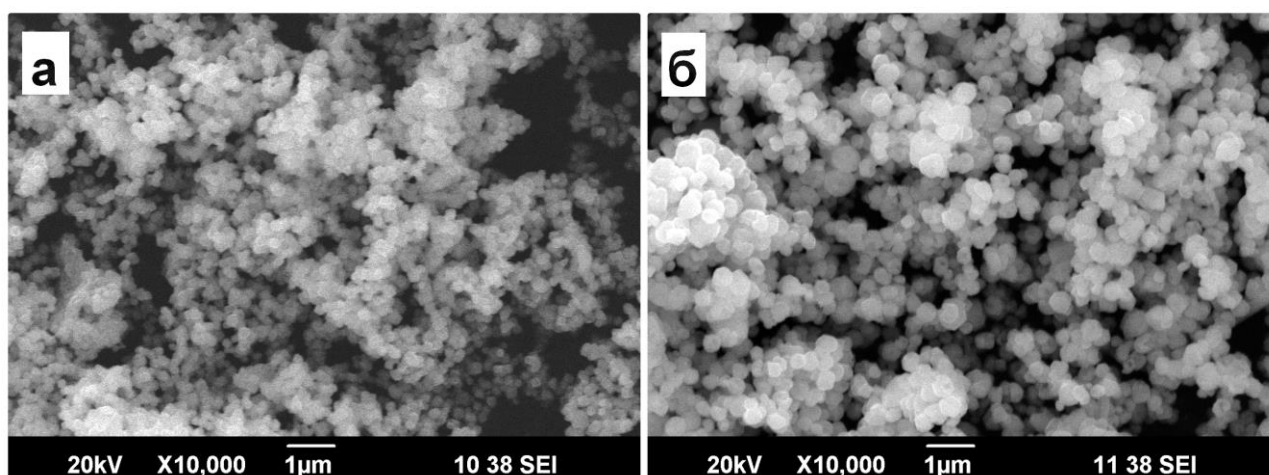


Рис. 1. Морфология порошков  $BaTiO_3$ , синтезированных: а – в среде водяного пара при  $200^\circ C$ , 1,55 МПа в течение 20 ч, б – в среде СКВФ при  $400^\circ C$ , 26,00 МПа в течение 20 ч.

В отличие от традиционной гидротермальной технологии, синтез ВТ в среде водяного пара и в СКВФ использует более доступные реагенты, обеспечивает более высокое качество продукта (однородный фазовый состав, низкое содержание летучих примесей) и экологическую безопасность процесса. В частности, этот способ не предполагает использования агрессивных вспомогательных веществ, таких как минерализаторы NaOH или KOH. Побочным продуктом синтеза является только вода. Следует ожидать масштабируемость данного способа синтеза ВТ от лабораторного производства к промышленному, подобно тому, как это было ранее показано для  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  [18].

Порошки ВТ, синтезированные в среде водяного пара и в СКВФ, были использованы для изготовления плотной сегнетоэлектрической керамики (плотностью до 99% от теоретической) по традиционной технологии, включающей полусухое прессование и высокотемпературный обжиг [19], а также методом искрового плазменного спекания (SPS) [20]. В обоих случаях керамика имела однородную микроструктуру и высокие диэлектрические характеристики (диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  до 2800 и тангенс угла потерь  $tg\delta$  не более 0,025 на частоте 1 МГц при комнатной температуре). Существенным ограничением традиционных подходов к производству керамики является невозможность изготовления изделий сложной формы. Применение методов аддитивного производства представляет перспективу для снятия подобных ограничений, а также для снижения затрат на оснастку и инструмент, используемые для формования керамических заготовок и размерной постобработки спеченной керамики. Поскольку данная тема является достаточно новой, в литературе опыт изготовления керамики на основе ВТ с помощью аддитивных технологий представлен достаточно узко [21–26]. Закономерности влияния характеристик исходного порошка ВТ (такие как морфология и размерное распределение частиц, метод синтеза порошка, легирование керамического материала и пр.) на параметры процессов послойного выращивания заготовок керамики и их взаимосвязи со структурой и свойствами получаемого сегнетоэлектрического материала представляются недостаточно исследованными вопросами. Данные обстоятельства обуславливают актуальность изучения особенностей применения для аддитивного производства функциональной сегнетоэлектрической керамики порошков ВТ, синтезированных различными методами.

На основании анализа имеющихся публикаций по данной теме [21–26] можно заключить, что синтезированный в среде пара воды и СКВФ порошок ВТ по своему гранулометрическому составу первичных кристаллов и их агломератов, а также по химической чистоте и фазовому составу соответствует параметрам коммерческих порошков, использованных для аддитивного производства заготовок керамики: размеры частиц порошка (размеры агломератов) в диапазоне 0,5 ... 2 мкм, тетрагональная фаза ВТ, округлая форма частиц, отсутствие примесей. Данное предположение будет экспериментально проверено в дальнейших исследованиях.

Кроме того, оптические свойства порошков ВТ, синтезированных в среде пара воды и СКВФ, нуждаются в отдельных исследованиях, так как коэффициенты поглощения и рассеивания света имеют важное значение для применения материалов в методах аддитивного производства, основанных на фотополимеризации.

В настоящей работе заготовки керамики были получены из порошка ВТ, синтезированного в среде СКВФ, методом лазерной стереолитографии (SLA) – путем послойного выращивания из пасты, содержащей порошок и фотоотверждаемое полимерное связующее. Обжиг заготовок проводился при температуре 1100-1300°C. Однородность микроструктуры и пьезоэлектрические свойства полученных изделий оказались сопоставимы с изделиями, полученными традиционным производственным методом и методом SPS.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00780). This study is supported by the Russian Science Foundation under grant 20-19-00780.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Takahashi H. et al. Piezoelectric properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics with high performance fabricated by microwave sintering // Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap. 2006. V. 45, № 9 B. P. 7405–7408.
2. Sakayori K. et al. Curie temperature of BaTiO<sub>3</sub> // Jpn. J. Appl. Phys. 1995. V. 34, № 9B. P. 5443–5445.
3. Kholodkova A.A. et al. Solid state synthesis of barium titanate in air and in supercritical water: Properties of powder and ceramics // Ceram. Int. 2019. V. 45, № 17. P. 23050–23060.
4. Vijatović M.M., Bobić J.D., Stojanović B.D. History and challenges of barium titanate: Part II // Sci. Sinter. 2008. V. 40, № 3. P. 235–244.
5. Arlt G., Hennings D., De With G. Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics // J. Appl. Phys. 1985. V. 58, № 4. P. 1619–1625.
6. Liu W., Ren X. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103, № 25. P. 257602.
7. Ehmke M.C. et al. Phase coexistence and ferroelastic texture in high strain (1-x)Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>-x(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> piezoceramics // J. Appl. Phys. 2012. V. 111, № 12. P. 124110.
8. Hao J. et al. Correlation between the microstructure and electrical properties in high-performance (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>)O<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95, № 6. P. 1998–2006.
9. Brandt D.R.J. et al. Mechanical constitutive behavior and exceptional blocking force of lead-free BZT-xBCT piezoceramics // J. Appl. Phys. 2014. V. 115, № 20. P. 204107.
10. Xue D. et al. Large piezoelectric effect in Pb-free Ba(Ti,Sn)O<sub>3</sub>-x(Ba,Ca)TiO<sub>3</sub> ceramics // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99, № 12. P. 2011–2014.
11. Zhou C. et al. Triple-point-type morphotropic phase boundary based large piezoelectric Pb-free material-Ba(Ti<sub>0.8</sub>Hf<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub>-(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100, № 22. P. 3–8.
12. Acosta M. et al. BaTiO<sub>3</sub>-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives // Appl. Phys. Rev. 2017. V. 4. P. 041305.
13. Haertling G.H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82, № 4. P. 797–818.
14. Villafuerte-Castrejón M.E. et al. Towards lead-free piezoceramics: Facing a Synthesis Challenge // Materials (Basel). 2016. V. 9, № 1. P. 1–27.
15. Kholodkova A.A. et al. Crystalline barium titanate synthesized in sub- and supercritical water // J. Supercrit. Fluids. 2016. V. 117. P. 194–202.
16. Eckert Jr J. et al. Kinetics and mechanisms of hydrothermal synthesis of barium titanate // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79, № 11. P. 2929–2939.



17. Xu H., Gao L. New evidence of a dissolution – precipitation mechanism in hydrothermal synthesis of barium titanate powders // Mater. Lett. 2002. V. 57. P. 490–494.
18. Danchevskaya M.N. et al. Scientific basis of technology of fine-crystalline quartz and corundum // High Press. Res. 2001. V. 20, № 1–6. P. 229–239.
19. Kholodkova A.A. et al. Properties of barium titanate ceramics based on powder synthesized in supercritical water // Ceram. Int. 2018. V. 44, № 11. P. 13129–13138.
20. Kholodkova A.A. et al. Synthesis of fine-crystalline tetragonal barium titanate in low-density water fluid // J. Supercrit. Fluids. 2015. V. 105. P. 201–208.
21. Polley C. et al. 3D Printing of Piezoelectric Barium Titanate-Hydroxyapatite Scaffolds with Interconnected Porosity for Bone Tissue Engineering // Materials (Basel). 2020. V. 13, № 7. P. 1773.
22. Gaytan S.M. et al. Fabrication of barium titanate by binder jetting additive manufacturing technology // Ceram. Int. 2015. V. 41, № 5. P. 6610–6619.
23. Kim H. et al. Fabrication of bulk piezoelectric and dielectric BaTiO<sub>3</sub> ceramics using paste extrusion 3D printing technique // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102, № 6. P. 3685–3694.
24. Jang J.H. et al. Preparation and Characterization of Barium Titanate Suspensions for Stereolithography // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83, № 7. P. 1804–1806.
25. Chen Z. et al. 3D printing of piezoelectric element for energy focusing and ultrasonic sensing // Nano Energy. 2016. V. 27. P. 78–86.
26. Song X. et al. Piezoelectric component fabrication using projection-based stereolithography of barium titanate ceramic suspensions // Rapid Prototyp. J. 2017. V. 23, № 1. P. 44–53.

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИСТОВЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ТРИЖДЫ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ С МИНИМАЛЬНОЙ ЭНЕРГИЕЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ TI-6AL-4V ПРИ РАЗНЫХ РЕЖИМАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ПЛАВЛЕНИЯ**

**MECHANICAL PROPERTIES OF THE SHEET-BASED TRIPLY PERIODIC MINIMAL SURFACES STRUCTURES MANUFACTURED FROM TI-6AL-4V IN DIFFERENT THEMES BY ELECTRONBEAM MELTING**

Храпов Д.<sup>1</sup>, Грубова И.Ю.<sup>1</sup>, Сурменева М. А.<sup>1</sup>, Коптюг А. В.<sup>2</sup>, Сурменев Р. А.<sup>1</sup>

Khrapov D., Surmeneva M. A., Koptuyug A., Surmenev R. A.

<sup>1</sup> Россия, Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет, [surmenevamarina@mail.ru](mailto:surmenevamarina@mail.ru), [rsurmenev@mail.ru](mailto:rsurmenev@mail.ru)

<sup>2</sup> Швеция, Университет Средней Швеции, [andrey.koptuyug@miun.se](mailto:andrey.koptuyug@miun.se)

Пористые титановые импланты, получаемые методами аддитивных технологий для лечения крупных дефектов костей, широко изучаются в настоящее время. Получение таких пористых структур для биомедицинского применения направлено на увеличение усталостной долговечности конечного имплантата, улучшение массо-обменных свойств для регенерации тканей, снижение вероятности возникновения инфекций, и снижение риска резорбции костей, вызванной разницей в механических свойствах кости и материала имплантата [1]. Расчетная пористость в пористых структурах с регулярной геометрией в первую очередь зависит от типа ячейки. Пористые структуры на основе стержневых элементов интенсивно изучены [2] и чаще всего используются для проектирования пористых имплантатов. Пористые конструкции, состоящие из прямых стержней, могут испытывать серьезные концентрации напряжений под нагрузкой, особенно в местах соединения стержней под острыми углами [3].

Трижды периодические поверхности с минимальной энергией (ТППМЭ) являются основой для создания листовых элементов и в последнее время вызывают интерес в качестве нового подхода к проектированию пористых имплантатов для тканевой инженерии. ТППМЭ обладают нулевой кривизной в каждой точке, что, является большим преимуществом, поскольку это способствует врастанию костной ткани [4]. Они представляют собой единую поверхность из твердого материала, разделяющую две несвязанные пустоты. Предполагается, что непрерывность листовой структуры ТППМЭ обеспечивает более высокую прочность и устойчивость к повреждениям за счет эффективного препятствования распространению трещин [5]. Распространение трещин в сплошных пористых листовых структурах требует больше энергии по сравнению с обычными структурами на основе стержней.

Хорошо известными ТППМЭ являются Гироидная (G), Прimitивная (P) и Алмазная (D) структуры [4]. Гироидная структура была выбрана для исследования, так как она обладает более высоким модулем Юнга и ударной вязкостью по сравнению с другими ТППМЭ-структурами [6]. В пакете Wolfram Mathematica (версия 12) была получена 3D-модель гироида с помощью следующего уравнения:

$$\sin(kx)\cos(ky) + \sin(ky)\cos(kz) + \sin(kz)\cos(kx) = 0 \quad (1)$$

Листовые ТППМЭ структуры впервые были методом электронно-лучевого плавления (ЭЛП). Хорошо известно, что изделия, полученные этим методом, имеют низкую результирующую пористость [20] и меньшее остаточное напряжение по сравнению с аналогичными изделиями, изготовленными другими методами аддитивных технологий, из-за предварительного нагрева, действующего как термообработка для снятия напряжения [21].

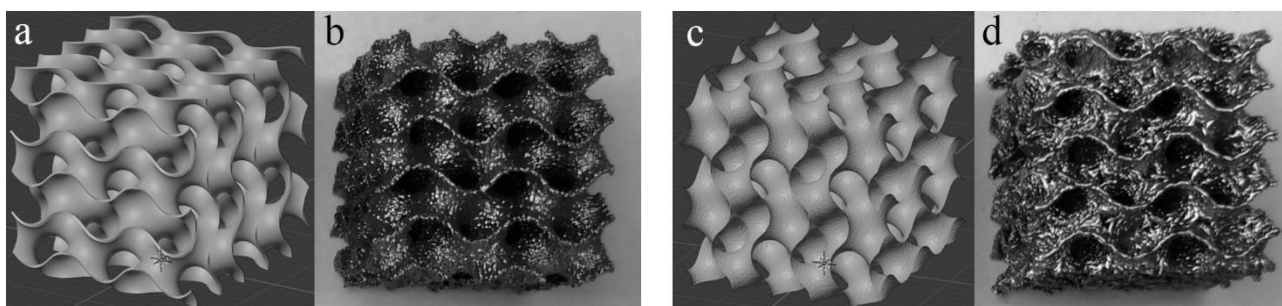


Рисунок 1. Внешний вид ТППМЭ структуры типа гироид:

*a – 3D-модель для темы «Melt», b – образец, полученный теме «Melt»,  
c – 3D-модель для темы «Wafer», d – образец, полученный теме «Wafer».*

При методе ЭЛП образцы могут быть изготовлены с использованием различных стратегий приложения энергии пучка, влияющих, в частности, на размеры ванны расплава, скорость затвердевания и конечную микроструктуру материала. В установке для электронно-лучевого плавления ARCAM A2 EBM такие стратегии описываются, так называемыми, темами. Нами использовались две стандартные темы, а именно «Melt» и «Wafer». Тема «Melt» оптимизирована для изготовления прочных конструктивных элементов. Тема «Wafer» предназначена для изготовления опорных тонких конструкций [7]. В теме «Melt» для каждого слоя существует два контура плавления и область плавления, ограниченная этими двумя контурами. Плавление по контуру для обеих тем может происходить путем непрерывного движения пятна луча по всей длине периферии или в так называемом режиме «Multibeam», когда луч движется только вдоль короткого сектора контура и «перепрыгивает» по другим секторам, повторяя операцию много раз, чтобы охватить весь необходимый контур.

При использовании любого режима для изготовления легких и пористых структур необходим тщательный подбор параметров, чтобы гарантировать, что результирующие сечения элементов будут максимально приближены к проектным в САПР.

Основной целью нашей работы было установление влияния параметров печати на механические свойства гироидных структур с относительно одинаковой пористостью, а также подбор параметров темы «Wafer» таких как скорость движения пучка и силы тока при включенном или выключенном режиме «Multibeam» для получения ТППМЭ структур, не уступающих по механическим свойствам образцам, изготовленным в теме «Melt». Принимая во внимание сложность структур ТППМЭ, тема «Wafer», может стать новым ключом к получению тонкостенных элементов и управлению пористостью образца. Это в свою очередь поможет уменьшить расстояние между элементами, создавать градиентные структуры и упростить процесс чистки пористых образцов от порошка

Новизна исследования заключается в сочетании методов проектирования ТППМЭ структур и широкой вариативности изготовления этих структур методом ЭЛП.

Спроектированная структура состоит из трех элементарных ячеек вдоль каждой оси (X, Y, Z), в результате чего общий размер составляет 15 мм × 15 мм × 15 мм. 3D-модели для печати в теме «Melt» создавались с поверхностями толщиной 200 мкм. Толщина 3D-моделей для печати в теме «Wafer» второго равна нулю. Всего было изготовлено по 3 образца каждого типа. Образцы, полученные в режиме «Melt» использовались в качестве контрольной группы, 5 групп образцов было изготовлено в теме «Wafer» при различных параметрах. Параметры производства образцов представлены в Таблице 1.

Полученные 3D-модели были использованы для изготовления структур из порошка Ti-6Al-4V в установке для электронно-лучевого плавления ARCAM A2 EBM компанией ARCAM, EBM (Mölnadal, Швеция), Все образцы были изготовлены с использованием слоя толщиной 50 мкм и температуры рабочего стола 720 ° C. Готовые образцы были извлечены из основания и подвергнуты очистке, чтобы убедиться, что все загрязнения (включая сыпучий порошок) были удалены.

Таблица 1. Параметры производства образцов

	Multibeam	I, mA	V, mm/c
Melt	Вкл.	8	1400
Wafer 1	Вкл.	5	1400
Wafer 2	Выкл.	5	1400
Wafer 3	Вкл.	8	1400
Wafer 4	Выкл.	8	1400
Wafer 5	Вкл.	5	1000

Одноосные испытания на сжатие были выполнены на универсальной испытательной установке INSTRON 3369, Illinois Tool Works Inc. с датчиком нагрузки 50 кН. Испытания проводились при 20 ° C в соответствии с ISO 13314: 2011 [8] и с использованием скорости перемещения 0,5 мм/мин. Сжатие образца проводилось до 50% от высоты образца. Результаты для модуля Юнга, предела прочности, предела текучести, поглощённой энергии при 50% деформации и удельного поглощения энергии были рассчитаны в соответствии с ISO 1331 стандарт [28] и приведены в таблице 2.

Таблица 2. Механические свойства образцов

	Melt	Wafer 1	Wafer 2	Wafer 3	Wafer 4	Wafer 5
Пористость, %	75,9	84,6	84,4	79,0	78,0	84,5
Модуль Юнга E, ГПа	1,5	1,2	1,3	1,3	1,8	1,5
Предел текучести $\sigma_y$ , МПа	65,2	29,5+3,6	36,1+2,4	45,6+2,2	59,3+2,0	29,8+3,2
Предел прочности $\sigma_b$ , МПа	87,8	37,8+1,2	44,7+2,2	57,1+3,1	75,9+3,6	39,5+4,5
Поглощённая энергия W, МДж/м <sup>3</sup>	28,1	10,6	13,4	14,8	22,9	10,8
Удельная поглощённая энергия $\psi$ , Дж/г	15,7	31,5	41,3	30,6	52,1	9,6

Из результатов, представленных в таблице 2, следует, что пористость образцов, полученных в теме «Wafer» лежит в пределах от 78 до 85%, в то время как пористость образцов, полученных в теме «Melt» – 76%. Наблюдается обратная связь пористости и модуля Юнга: у образцов с большей пористостью модуль Юнга меньше. Однако, модуль Юнга и пористость образцов, изготовленных при наборе параметров «Wafer 4», превосходят модуль Юнга и пористость контрольных образцов «Melt». Модули Юнга тем «Melt» и «Wafer 5» равны, несмотря на разницу в пористости почти в 10%. Все значения модуля Юнга удовлетворяют значению модуля Юнга кортикальной кости.

Предел текучести, предела прочности и поглощённая энергия ни одного из образцов, полученных в режиме «Wafer», не превосходит этих значений для темы «Melt». Удельная поглощённая энергия для образцов тем «Wafer 1», «Wafer 2», «Wafer 3», «Wafer 4» значительно превосходит этот показатель для темы «Melt». Образцы, изготовленных при наборе параметров «Wafer 4», имеют максимальные механические показатели среди других образцов, полученных при разных параметрах в теме «Wafer». Стоит отметить что в наборе параметров «Wafer 4» так же как и в теме «Melt» используется высокая скорость движения пучка и сила тока, но не используется режим «Multibeam» и контурная схема печати.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, использование темы «Wafer» при определённом выборе параметров позволяет получать тонкостенные листовые структуры с меньшей пористостью, чем у образцов, изготовленных в традиционной теме «Melt», но с превосходящим модулем Юнга и удельной поглощённой энергией.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ для поддержки молодых ученых кандидатов наук МК-330.2020.8. Исследование в томском политехническом университете выполнено в рамках программы повышения конкурентоспособности.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. M. Niinomi and M. Nakai, "Titanium-Based Biomaterials for Preventing Stress Shielding between Implant Devices and Bone," *Int. J. Biomater.*, vol. 2011, p. 10, 2011.
2. [S. M. Ahmadi *et al.*, "Additively Manufactured Open-Cell Porous Biomaterials Made from Six Different Space-Filling Unit Cells: The Mechanical and Morphological Properties," *Materials (Basel)*, vol. 8, no. C, pp. 1871–1896, 2015.
3. F. Liu, D. Z. Zhang, P. Zhang, M. Zhao, and S. Jafar, "Mechanical Properties of Optimized Diamond Lattice Structure for Bone Scaffolds Fabricated via Selective," *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 374, p. 17, 2018.
4. A. A. Zadpoor, "Bone tissue regeneration: The role of scaffold geometry," *Biomater. Sci.*, vol. 3, no. 2, pp. 231–245, 2014.
5. A. S. Dalaq, D. W. Abueidda, R. K. A. Al-rub, and I. M. Jasiuk, "Finite element prediction of effective elastic properties of interpenetrating phase composites with architected 3D sheet reinforcements," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 83, pp. 169–182, 2016.
6. O. Al-ketan, R. Rowshan, and R. K. A. Al-rub, "Topology-mechanical property relationship of 3D printed strut, skeletal, and sheet based periodic metallic cellular materials," *Addit. Manuf.*, vol. 19, pp. 167–183, 2018.
7. M. Suard, "Characterization and Optimization of Lattice Structures made by Electron Beam Melting," 2015.
8. International organization for Standardization, "Mechanical testing of metals ☒ Ductility testing ☒ Compression test for porous and cellular metals," 2011.
9. M. Fischer, D. Joguet, G. Robin, L. Peltier, and P. Laheurte, "In situ elaboration of a binary Ti – 26Nb alloy by selective laser melting of elemental titanium and niobium mixed powders," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 62, pp. 852–859, 2016.

## ОСОБЕННОСТИ АЗОТИРОВАНИЯ СТАЛЕЙ АУСТЕНИТНОГО И МАРТЕНСИТНОГО КЛАССОВ ПОСЛЕ 3D-ПЕЧАТИ FEATURES OF NITRATION OF AUSTENITIC AND MARTENSITIC STEELS CLASSES AFTER 3D PRINTING

Цветкова Е.В., Базалеева К.О.

Tsvetkova E.V., Bazaleeva K.O.

Россия, РУДН, [flowersova@mail.ru](mailto:flowersova@mail.ru)

В настоящее время аддитивное производство находит все более широкое применение в промышленности. Методы селективного лазерного плавления (СЛП) и прямого лазерного выращивания (ПЛВ) наиболее распространены и позволяют синтезировать изделия различных составов, форм и назначений. Детали, получаемые методами 3d-печати могут эксплуатироваться в том числе в условиях одновременных ударных нагрузок и абразивного изнашивания. Для успешной эксплуатации деталей в таких условиях необходимо формирование высокотвердого поверхностного слоя при сохранении вязкой сердцевины. Традиционным способом упрочнения поверхностного слоя материала является химико-термическая обработка (ХТО). С этой точки зрения, значительный интерес представляет разработка комплексных технологий, включающих получение деталей методами аддитивного производства с последующим диффузионным насыщением поверхностного слоя. В данной работе исследованы объекты из стали мартенситного класса 25X13H2, полученные методом прямого лазерного выращивания, и из стали аустенитного класса 316L (аналог 03X17H14M3), полученные методом селективного лазерного плавления, подвергнутые азотированию в тлеющем разряде.

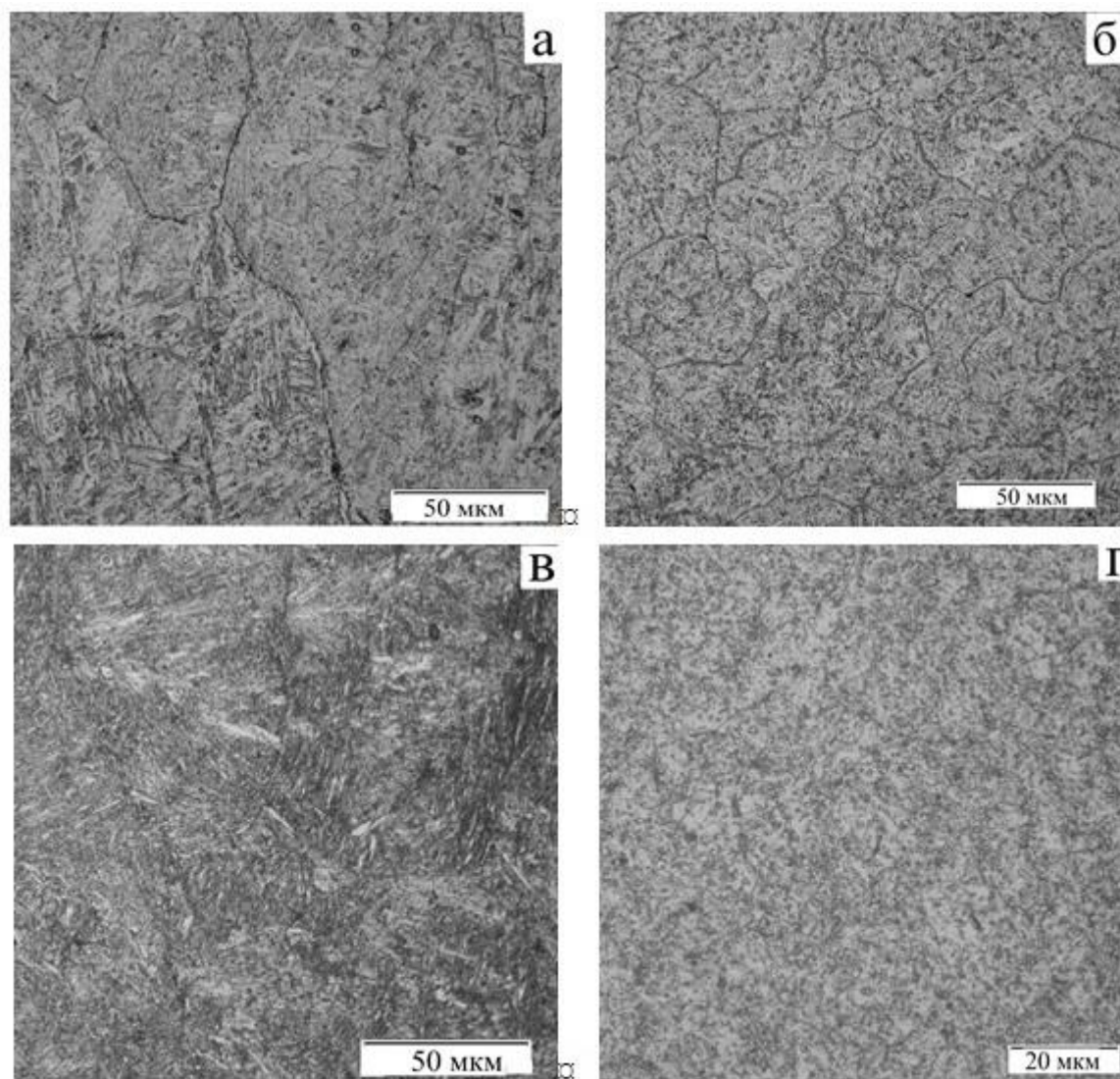
В процессе прямого лазерного выращивания на поверхности металлической подложки под действием лазерного излучения формируется ванна расплава, в которую коаксиально с лазерным лучом струей защитного газа подают порошковый материал. Перемещение лазерного луча по поверхности осуществляют в соответствии с формой наплавляемого сечения детали, формирование которой происходит послойно [1]. Данный метод привлекателен тем, что позволяет создавать функциональные покрытия, является способом реновации изношенных поверхностей, при использовании порошков разного состава дает возможность синтезировать композиционные материалы и конструкции градиентного состава. Отличием метода селективного лазерного плавления является то, что лазерный луч расплавляет ровный слой порошка на подложке в соответствии с требуемой формой детали, после чего на поверхность добавляют новый слой и производят его плавление. Эти этапы повторяются до тех пор, пока деталь не будет синтезирована целиком [2].

В процессе лазерной перекристаллизации порошкового материала скорость охлаждения из жидкого состояния достигает  $\sim 10^5$ - $10^6$  К/с. Для таких режимов охлаждения характерно формирование неравновесных структур с повышенной концентрацией дефектов кристаллического строения и возникновение остаточных напряжений [3].

Структурное состояние сплава может оказывать влияние на процессы диффузионного насыщения при химико-термической обработке. В ряде работ было показано, что ХТО сплавов со структурой с избытком дефектов кристаллического строения приводит к увеличению толщины диффузионного слоя. Холодная пластическая деформация, плазменная и дуговая наплавки, а также лазерная закалка приводят к формированию неравновесной структуры и повышению толщины диффузионного слоя при ХТО [4, 5]. Таким образом, комплексная обработка, состоящая из прямого лазерного выращивания или селективного лазерного плавления и последующего азотирования, также может быть рассмотрена как способ повышения эффективности ХТО.

В данной работе был проведен сравнительный анализ параметров азотированного слоя сталей 25X13H2 и 316L, находящейся в различных структурных состояниях. Сталь 25X13H2 после прямого лазерного выращивания, прямого лазерного выращивания и высокого отпуска и после улучшения. Сталь 316L после селективного лазерного плавления, селективного лазерного плавления и закалки и после стандартной для данной стали обработки - закалки.

На рисунке 1 представлена микроструктура образцов стали 25X13H2 в исходном состоянии. После прямого лазерного выращивания у стали игольчатое строение мартенсита и микротвердость 520 HV<sub>0,1</sub>. В структуре вытравливаются границы крупных (более 100 мкм) кристаллов, по-видимому, исходного аустенита. Их размер в продольном сечении примерно в 2-3 раза больше, чем в поперечном (рис.1а, б). Микроструктура стали после прямого лазерного выращивания и высокого отпуска представляет собой сорбит отпуска с микротвердостью 300 HV<sub>0,1</sub> (рис.1в). Микроструктура стали 25X13H2 после улучшения также представляет собой сорбит отпуска (рис.1г) с микротвердостью 300 HV<sub>0,1</sub>.



*Рис.1 Микроструктура стали 25X13H2 в различных структурных состояниях: после прямого лазерного выращивания в продольном (а) и поперечном сечениях (б); после прямого лазерного выращивания и высокого отпуска (в); после улучшения (г).*

В стали 316L после СЛП наблюдается структурная иерархия, характерная для металлических объектов, синтезированных этим методом [6]: в структуре можно выделить ванны расплава, разбитые на фрагменты шириной ~20 мкм и длиной более 100 мкм. Фрагменты имеют неоднородное строение: они разбиты на ячейки кристаллизации размером до 1 мкм, которые представляют собой поперечное сечение столбчатых дендритов (рис.2, а). Микротвердость стали после СЛП составила 250 HV<sub>0,1</sub>. В термообработанном состоянии ячейки кристаллизации не выявляются, но границы фрагментов по-прежнему вытравливаются (рис.2, б). Структурные изменения привели к снижению микротвердости до 220 HV<sub>0,1</sub>. В стали 316L, полученной стандартной закалкой, микротвердость составляет 180 HV<sub>0,1</sub>.

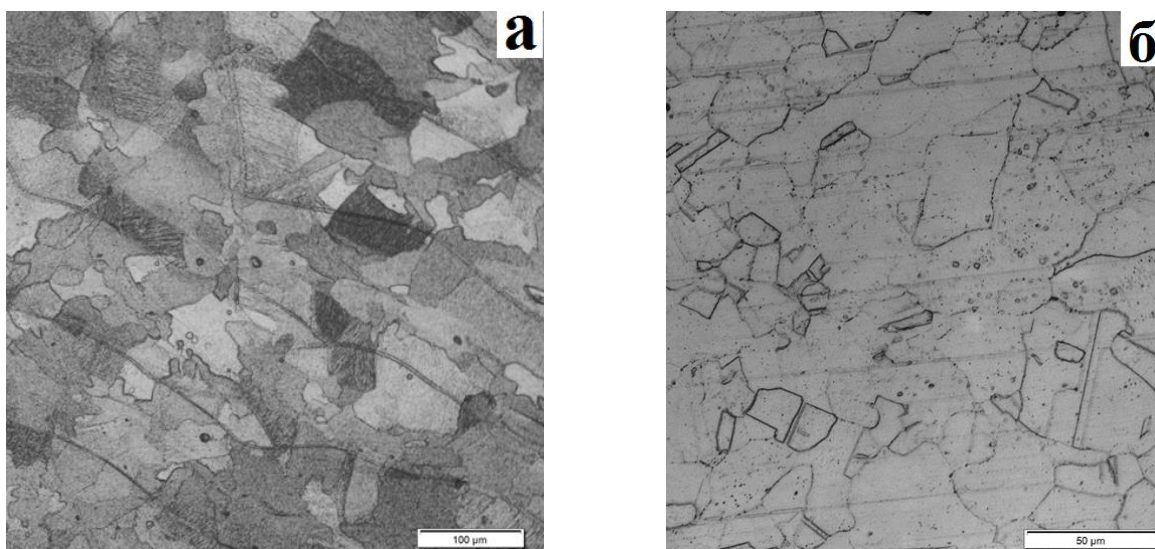


Рис.2 Микроструктура стали 316L в исходном состоянии: после ЛПВ (а), после ЛПВ и закалки (б)

На рисунке 3 представлена микроструктура азотированного слоя сталей в различных структурных состояниях. Металлографический анализ показал, что в образце стали 25X13H2, полученном ЛПВ, толщина диффузионного слоя максимальная, и она составляет  $\sim 160$  мкм. В улучшенной стали толщина азотированного слоя практически в два раза меньше ( $\sim 80$  мкм), чем после прямого лазерного выращивания. Толщина азотированного слоя у стали после ЛПВ и высокого отпуска составляет  $\sim 140$  мкм, что лишь немного меньше слоя, формирующегося в стали после ЛПВ. Увеличение толщины диффузионного слоя в сталях после энергетического воздействия, по-видимому, связано с избытком дефектов кристаллического строения, которые ускоряют диффузионные процессы. В процессе лазерной перекристаллизация порошкового материала, в результате сверхскоростного охлаждения из жидкого состояния в сплаве может возникнуть избыточная концентрация вакансий и повышенная плотность дислокаций.

Толщина азотированного слоя стали 316L во всех структурных состояниях одинаковая и составляет 140 мкм.

Независимо от исходного состояния стали 25X13H2, методом рентгеновского фазового анализа в азотированном слое были зафиксированы  $\alpha$ -твердый раствор, а также нитриды CrN и  $\gamma'$ -фаза ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) с ГЦК кристаллическими решетками, а также незначительное количество гексагональной  $\epsilon$ -фазы на базе соединения  $\text{Fe}_3\text{N}$ . На дифрактограммах азотированного слоя стали 316L во всех структурных состояниях практически отсутствуют дифракционные отражения от матричного  $\gamma$ -твердого раствора, на поверхности формируется сплошной нитридный слой, состоящий из  $\gamma'$ -фазы и нитрида CrN.

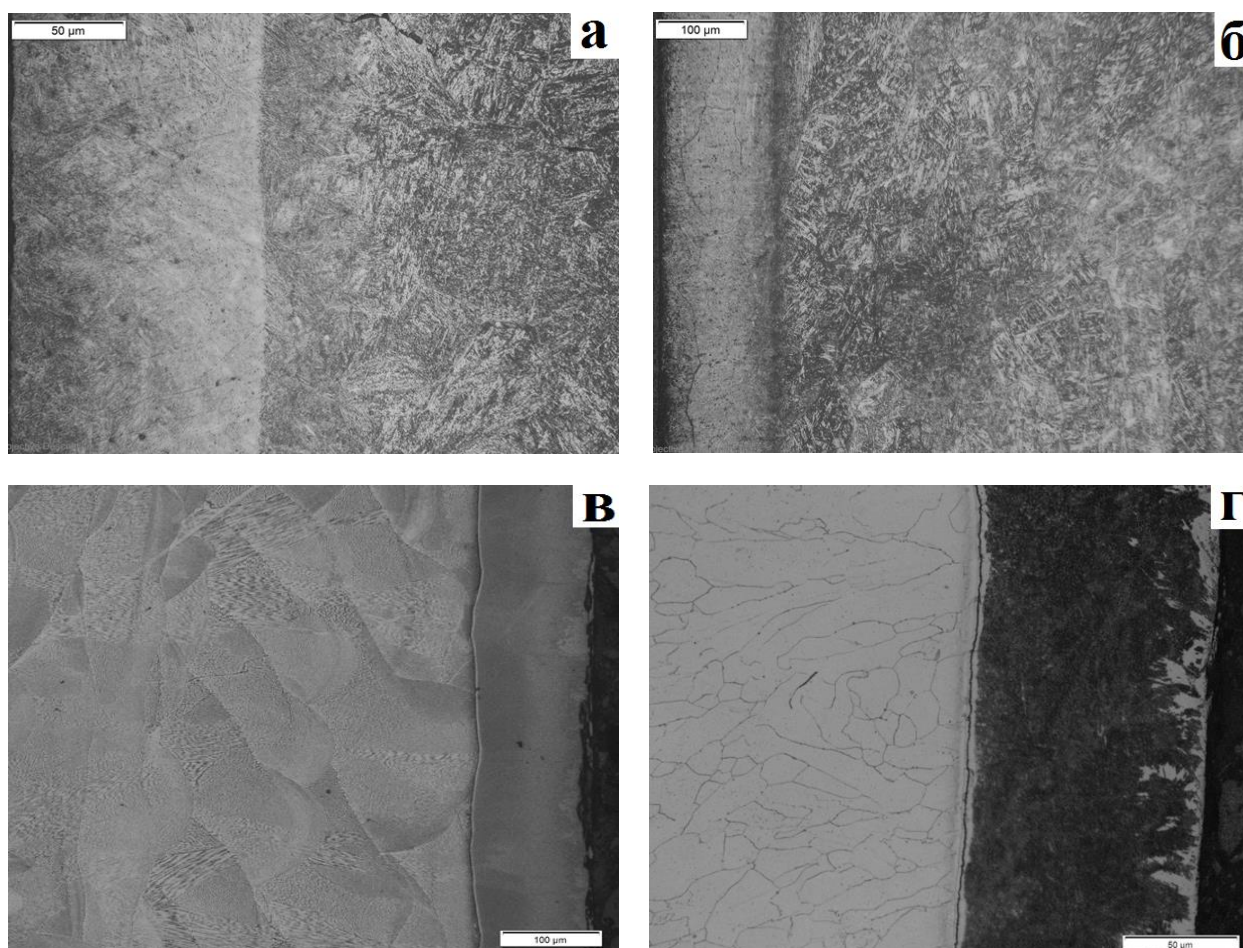


Рис.3 Азотированные слои сталей: 25X13H2 после ЛЛВ (а), улучшения (б), 316L после ЛЛП (в), ЛЛП и закалки (г).

Проведен сравнительный анализ параметров диффузионных слоев, полученных при азотировании сталей различного состава, синтезированных методами лазерных аддитивных технологий. Показано, что при азотировании хромистых сталей мартенситного и аустенитного классов на поверхности присутствует слой толщиной 140-160 мкм максимальной твердости: для стали 25X13H2 800 HV, а для стали 316L 1050 HV. После поверхностного слоя твердость плавно падает до ее значения в основном металле.

Методом рентгеновского фазового анализа определен фазовый состав азотированного слоя. В стали 25X13H2 –  $\alpha$ -твердый раствор,  $\gamma'$ - и CrN нитриды; в стали 316L на поверхности формируется сплошной нитридный слой из  $\gamma'$ - и CrN фаз.

Также установлено, что последующая за лазерной перекристаллизацией термическая обработка и пористость перекристаллизованного объекта не оказывают влияние на параметры формируемого диффузионного слоя.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Turichin G.A., Klimova O.G., Zemlyakov E.V. Technological aspects of high speed direct laser deposition based on heterophase powder metallurgy//Physics Procedia/ 2015, №78, pp. 397-406.
2. Vilaro T. Microstructural and mechanical approaches of the selective laser melting process applied to a nickel-base superalloy//Materials Science and Engineering A/ 2012, №534. pp. 446-451.
3. Tsvetkova E, Bazaleeva K., Smirnov A., Chekin I. Nitriding of martensitic steel after laser melting deposition. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1109 (2018) 012054.



4. Малушин Н.Н., Валуев Д.В. Плазменная наплавка и азотирование наплавленных деталей горно-металлургического комплекса, Горный информационно-аналитический бюллетень, 2012, №12, С. 105-108.
5. Силина, О.В., Балахнин, А.Н., Симонов, М.Ю. Комплексная деформационно-химико-термическая обработка системно-легированной низкоуглеродистой стали 10Х3ГЗМФ, МиТОМ, 2016, №2 (728), С. 54-58.
6. Базалеева, К. О., Цветкова, Е. В., Балакирев, Э. В. Термическая стабильность ячеистой структуры аустенитного сплава, формируемой при селективном лазерном плавлении, Металлы, 2016, № 3, С. 31-39.

СЕКЦИЯ X

ЗДОРОВЬЕСБЕРЕЖЕНИЕ НАСЕЛЕНИЯ: УПРАВЛЕНЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

**ПРИЧИНЫ НЕСВОЕВРЕМЕННОЙ ДИАГНОСТИКИ ГИПЕРПЛАСТИЧЕСКИХ И ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ  
ОРГАНОВ РЕПРОДУКТИВНОЙ СИСТЕМЫ У ЖЕНЩИН  
REASONS OF UNTIME DIAGNOSTICS OF HYPERPLASTIC AND ONCOLOGICAL DISEASES OF THE ORGANS OF THE  
FEMALE REPRODUCTIVE SYSTEM**

Аминодова И.П., Перминова Е.В., Речистова И.В., Сони́на Н.П., Крупина А.В., Локоть С.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Россия, АНО «Медицинский Центр «Белая Роза»; [aminodovsi@mail.ru](mailto:aminodovsi@mail.ru)

Актуальность проблемы онкологического скрининга и ранней диагностики опухолевых заболеваний репродуктивных органов (ОЗРО) обусловлена высокими показателями заболеваемости, тенденцией к «омоложению», неудовлетворительными результатами терапии [1,3,9]. Обширные научные исследования последних десятилетий установили основные тенденции онкологической заболеваемости, установили значимые факторы риска возникновения опухолевых заболеваний [2,5,7,8] однако практически не улучшили ситуацию со своевременным выявлением и лечением предраковых и раковых заболеваний. В настоящее время показатели активного выявления ОЗРО, диагностики в преинвазивной и ранней стадиях остаются недопустимо низкими, результатом чего являются сохраняющиеся высокие показатели летальности [2,4,10].

С целью оценки эффективности скрининга и ранней диагностики опухолевых заболеваний репродуктивных органов проведено анкетирование 1373 пациенток, прошедших комплексное диагностическое обследование в АНО «Медицинский центр «Белая роза» Иваново в 2019 году, и осуществлен анализ структуры заболеваний органов репродуктивной системы, выявленных в ходе комплексного обследования за 2019 год - 11 200 женщин.

Все пациентки обратились в Центр на обследование по собственному желанию. Возраст респонденток колебался от 18 до 77 лет, в среднем составив  $48,2 \pm 9,6$  лет. В структуре обращений преобладали возрастные группы 40-49 лет и 50-59 лет, составившие соответственно 27,7% и 31,7% обследованных. Женщины 30-39 лет и 60-69 лет обращались на обследование достоверно реже, их доля составила по 17,1% ( $p \leq 0,001$ ). Наиболее редко к услугам Центра прибегали женщины старше 70 лет и моложе 30 лет: соответственно 3,0% и 8,1%. Пациентки до 40 обращались на обследование достоверно реже по сравнению с женщинами более старшего возраста (28,9%,  $p \leq 0,0001$ ).

Жительницы областного центра составили 68,5% обследованных, районных городов - 16,9%, сельские - 11,8%, приехали на обследование из других регионов РФ - 2,8% респонденток.

Имели роды в анамнезе 82,2% опрошенных, большинство из них рожали дважды (65,5%), 1 раз - 29,3%, три раза и более - 5,2%, первые роды в возрасте старше 30 лет отметили 6,3% женщин. Нерожавшие женщины составили 17,8% респонденток, в том числе по причине бесплодия 3,3%. Вспомогательные репродуктивные технологии использовались у 1,5%. Использование контрацепции отметили 74,7% респонденток, из них 26,4% применяли барьерные методики, принимали КОК 3,5%, использовали ВМС - 1,4%. Применяли низкоэффективные методики (прерванный половой акт) 43,9%, не использовали контрацепцию (25,3%). Полученные результаты подтверждают низкую приверженность жительниц России плановой контрацепции, что закономерно приводит к сохраняющейся высокой частоте аборт и снижению показателей репродуктивного здоровья. Прерывание беременности в анамнезе производилось у 58,3% обследованных, в том числе более 3-х раз у 4,5%. Менопаузальную гормональную терапию, рассматриваемую отечественными и зарубежными исследователями в качестве протективной методики для возраст-ассоциированных заболеваний, применяли лишь 0,6% респонденток в менопаузе.

Проходили лечение по поводу гинекологических заболеваний до обращения на комплексное обследование 53,2%. В их структуре преобладали вульвовагинальные заболевания (вагинит, вагиноз) - 50,3% и болезни шейки матки - 29,7%. Миома матки выявлена в анамнезе у 24,9%, назначалась гормональная терапия по поводу эндометриоза у 11,7%, гиперпластических процессов эндометрия - у 3,4% опрошенных. Нарушение

менструальной функции в анамнезе отметили 19,0% опрошенных. Наблюдались у врача по поводу заболеваний молочных желез 16,7% респонденток.

Наличие вредных привычек при анкетировании указали 14,9% респонденток, в том числе переизбыток 11,9%, и низкую физическую активность 7,3%, употребление алкоголя 5,7%, курение - 2,0%. Сочетанная экстрагенитальная патология (ЭГП) имела место у 23,2% обследованных, в том числе избыточная масса тела у 20,8%, заболевания печени отмечены у 4,5%, болезни щитовидной железы - у 3,8%, сахарный диабет - у 2,8% женщин.

Скрининговое обследование подразумевает обследование пациенток, не имеющих жалоб. Общеизвестно, что для эффективного скрининга охват населения должен составлять не менее 70% [3,6,10]. Убедительным примером положительных результатов цитологического скрининга на выявление рака шейки матки можно считать опыт скандинавских стран, добившихся значительного снижения показателей смертности с середины двадцатого столетия [5,11], скрининга на рак молочной железы - опыт США, по праву считающихся основоположниками маммографического скрининга [2,3,9]. В России показатели скринингового охвата не превышают 40%, в отдельных регионах не достигая даже 20% (Каприн А.Д., Старинский В.В., 2018). Таким образом, наша страна до сих пор находится на стадии оппортунистического скрининга «по обращаемости».

Отсутствие жалоб на момент обращения в анкету отметили 68,6% респонденток, имели клиническую симптоматику со стороны органов репродуктивной системы 31,4% опрошенных. Однако, следует отметить, что во время сбора анамнеза оказалось, что 81,8% женщин с диагностированными в ходе обследования узловыми заболеваниями молочных желез и 38,6% с предраковыми заболеваниями шейки матки активно жалоб не предъявляли, а наличие клинических симптомов было выявлено при целенаправленном сборе анамнеза. Данный факт свидетельствует о недостаточной информированности населения о симптомах заболеваний органов репродуктивной системы, относящихся к группе риска возникновения злокачественных новообразований.

Проходили профилактический осмотр ежегодно 52,0% опрошенных, не посещали врача более 1,5 лет 15,1% респонденток, обращались к гинекологу в течение предшествующих 6 месяцев 32,9%. На момент образования в Центр у 16,9% женщин на руках были заключения с рекомендациями по дальнейшему обследованию по поводу подозрения на ОЗРО, в том числе по поводу гиперплазии эндометрия и образований яичников в менопаузе, высокоатипичных цитологических заключений, изменений на маммографии давностью от 3 до 5 месяцев. Во всех случаях подозрения на ОЗРО были подтверждены данными проведенного комплексного обследования. При дальнейшем обследовании у 2 пациенток был верифицирован рак молочной железы, у одной рак эндометрия, у одной - плоскоклеточный инвазивный рак шейки матки, у 2-х тяжелая дисплазия цервикального эпителия.

Среди симптомных пациенток обратились на обследование спустя более 3-х месяцев после появления симптомов 31,8%, перед консультацией врача использовали лекарственные препараты, БАДы и «народные средства» 43,1% из них.

Среди женщин, имевших ранее диагностированные гиперпластические заболевания органов репродуктивной системы в анамнезе (ГПЭ, эндометриоз, диффузную доброкачественную дисплазию молочных желез) более половины отметили нерегулярное выполнение назначений врача, несоблюдение сроков диспансерного обследования, 12,0% опрошенных не выполняли рекомендаций по лечению и дообследованию.

Проведенный анализ частоты и структуры факторов риска на развитие злокачественных новообразований показал, что факторы риска на развитие рака молочной железы, эндометрия и яичников имели 24,9% респонденток. В их структуре избыточная масса тела составила 20,8%, нарушения менструальной функции 19,0%, эндометриоз 11,7%, раннее менархе 6,7%, поздняя менопауза 7,3%. Значительно реже отмечены заболевания щитовидной железы 3,8%, употребление алкоголя 2,0%, травмы молочных желез 1,7%, отягощенная наследственность 1,3%.

Факторы риска на развитие цервикального рака отмечены у 36,1% опрошенных. В их структуре лидировал хронический цервицит, частота которого составила 26,1%. Бактериальный вагиноз и рецидивирующий вагинит выявлены у 14,7%, наличие большого количества половых партнеров отмечено у 11,7%, деструкции на шейке матки имели место у 10,6%. Частота курения (3,2%), лечения по поводу ВПЧ-ассоциированных состояний и дисплазия шейки матки в анамнезе (соответственно 2,7% и 0,5% опрошенных) были достоверно ниже. Среди пациенток с диагностированными гиперпластическими процессами эндометрия и CIN II+ доля женщин, имевших факторы риска возникновения злокачественных новообразований, была выше по сравнению с группой обследованных без данной патологии. Так среди пациенток с CIN II+ имели более 5-ти половых партнеров 76,8%, курили более 10 лет - 45,3%, в анамнезе перенесли деструктивные воздействия на шейку матки 61,3%, проходили лечение по поводу рецидивирующего бактериального вагиноза и хронического цервицита 48,0 и 45,3% соответственно. В группе пациенток с гиперплазией эндометрия доля 78,8% имели избыточную массу тела, проходили лечение в анамнезе по поводу НМФ 61,9%, имели сочетанную миому матки 34,0%, эндометриоз - 41,0%.

Следует отметить, что среди пациенток с хроническим цервицитом только треть подтвердили проведение ВПЧ тестирования. После лечения дисплазии шейки матки половина пациенток не проходила последующего диспансерного наблюдения. Среди пациенток с высокоатипичными цитограмами и верифицированными в ходе комплексного обследования дисплазиями шейки матки (CIN II+) 18% женщин в течение 4-6 месяцев, предшествовавших обращению в Центр, сдавали мазки на атипические клетки при прохождении периодических осмотров в частных клиниках. Часть из них не имели данных о результатах обследования (34,3%), у остальных патологии не было выявлено.

Причиной недостаточной диагностической эффективности опухолевых заболеваний органов репродуктивной системы может являться разобщенность обследования различных органов репродуктивной системы, ориентированность на результаты клинических методик обследования и недооценка важности инструментальной и лабораторной диагностики, а также недостаточная информированность медицинских сотрудников об эффективности различных диагностических методик. Среди респонденток старше 40 лет 20,2% ранее ни разу не проходили маммографию. Среди причин большинство из них указали рекомендации врачей об отсутствии необходимости рентгеновского исследования в случае проведения ультразвукового исследования. 26,4% респонденток отметили, что проходили маммографию в течение предшествующего года, однако не получили ее результатов. У половины пациенток, которым проводилось в анамнезе обследование по поводу гиперпластических процессов эндометрия (ГПЭ) и у 43,6% женщин, наблюдавшихся у гинеколога по поводу миомы матки, эндометриоза и хронического цервицита не выполнялся осмотр на молочных железах на приеме, у 21,8% более 2-х лет не проводилось инструментальное обследование молочных желез.

Полученные результаты подтверждают низкую активность населения и медицинского персонала в вопросах профилактики и своевременной диагностики ОЗРО [], свидетельствуют о недостаточной информированности женщин о симптомах опухолевых заболеваний органов репродуктивной системы, дают основание говорить о необходимости коррекции организационных мероприятий, направленных на своевременную диагностику и эффективную профилактику гиперпластических и онкологических заболеваний репродуктивных органов у женщин.

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Каприн А.Д., Старинский В.В., Петрова Г.М. Злокачественные новообразования в России в 2018 году (заболеваемость и смертность). МНИОИ им. П.А. Герцена, 2019. 236с.
2. Рожкова Н.И., Каприн А.Д., ред. Профилактика – приоритет клинической маммологии. М.: СИМК; 2016.188с.
3. Гажонова В.Е., Виноградова Н.Н., Зубарев А.В. Скрининг рака молочной железы: состояние, проблемы и пути решения. Кремлевская медицина. Клинический вестник. 2017; 3: 6-11.
4. Семикопенко В.А. Стратегия и контра-версии скрининга доброкачественных заболеваний и рака молочной железы. Исследования и практика в медицине. 2017; S2: 83.
5. Байрамова Г.Р., Файзуллин Л.З., Королькова А.И., Полозников А.А., Киселев В. И. Скрининг рака шейки матки: что нового в мировой практике. Акушерство и гинекология. 2016; 7: 17–21
6. Короленкова Л.И. Цервикальные интраэпителиальные неоплазии и ранние формы рака шейки матки: клинко-морфологическая концепция цервикального канцерогенеза. М., 2017: 300.
7. Chou H. H., Huang H. J., Cheng H. H., Chang C. J., Yang L. Y., Huang C. C. Cheng-Tao Lin, Jian-Tai Qiu. Self-sampling HPV test in women not undergoing Pap smear for more than 5 years and factors associated with under- screening in Taiwan. J. Formos. Med. Assoc. 2016; 115(12): 1089–96.
8. Gultekin M., Kucukyildiz I., Karaca M.Z., Sencan I. Initial results of population based cervical cancer screening program using HPV testing in one million Turkish women. International Journal of Cancer 2017; 142(9).
9. Семиглазов В.Ф., Мерабишвили В.М., Семиглазов В.В., Комяхов А.В., Демин Е.В., Атрощенко А.В., Харитонов М.В. Эпидемиология и скрининг рака молочной железы. Вопросы онкологии. 2017; 3(63): 375-384.
10. Барчук А.А., Беляев А.М., Филочкина А.В., Арсеньев А.И., Ансси Аувинен. Скрининг рака и смертность. Практическая онкология. 2016;4(17):229-246
11. Марочко К.В. Чувствительность методов исследования в выявлении цервикальной интраэпителиальной неоплазии и рака шейки матки. Российский медицинский журнал. 2016; 2: 51-55

**ПЕРСПЕКТИВЫ ВНЕДРЕНИЯ НЕПРЕРЫВНОГО МЕДИЦИНСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ КАК ИНСТРУМЕНТА  
ЗДОРОВЬЕСБЕРЕЖЕНИЯ ПРИ ПОДГОТОВКЕ КАДРОВ СРЕДНЕГО ЗВЕНА  
PROSPECTS FOR THE INTRODUCTION OF CONTINUING MEDICAL EDUCATION AS A HEALTH SAVING TOOL IN  
NURSING STAFF TRAINING**

Ивлева С.А., Касимовская Н.А.  
Ivleva S.A., Kasimovskaya N.A.

*Россия, ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет),  
ivleva\_s\_a@staff.sechenov.ru*

Современный этап развития общества в целом и науки в частности характеризуется стремительным накоплением информации, причем скорость ее накопления увеличивается с каждым годом [1]. Развитие новых отраслей медицины, совершенствование медицинской помощи, внедрение высокотехнологичных методов диагностики, лечения и ухода привели к необходимости для специалиста сферы здравоохранения апеллировать большим объемом разнообразной, разнородной и часто меняющейся информации, в связи с чем в обществе и государстве возникла острая потребность в специалистах нового формата, не только владеющих современными

методами осуществления профессиональной деятельности, но и готовых к овладению новыми в течение всей профессиональной жизни [2-6].

В Российской Федерации на протяжении последних десятилетий реализуются масштабные мероприятия по модернизации отечественной системы здравоохранения, затронувшие и систему медицинского образования. В настоящее время в стране происходит глобальная трансформация традиционной модели повышения квалификации медицинских работников с периодичностью один раз в пять лет в формате очных занятий в модель постоянного повышения профессионального уровня и расширения квалификации, достигаемых за счет развития системы непрерывного медицинского образования (НМО).

НМО получило широкое применение в ряде европейских стран, начиная с 90-х годов XX века [7]. В Российской Федерации в рамках развития профессионального образования и профессиональной карьеры НМО начинает внедряться с 2013 года в соответствии с Приказом Минздрава России от 11.11.2013 N 837 «Об утверждении Положения о модели отработки основных принципов непрерывного медицинского образования специалистов с высшим медицинским образованием в организациях, осуществляющих образовательную деятельность, находящихся в ведении Министерства здравоохранения Российской Федерации, с участием медицинских профессиональных некоммерческих организаций». Пилотный проект, как эксперимент, заключался в вовлечении специалистов медицинских организаций, оказывающих первичную медико-санитарную помощь на добровольной основе в систему непрерывного медицинского образования: врачи-терапевты участковые, врачи-педиатры участковые, врачи общей практики (семейные врачи).

Целью пилотного проекта стала апробация новой модели повышения квалификации медицинских работников, стремление сделать ее современной, гибкой и удобной, отвечающей актуальным запросам практического здравоохранения. Полученные результаты позволили проанализировать готовность медицинского сообщества к вхождению в систему непрерывного медицинского образования и наметить основные пути ее оптимизации [8]. Правовой основой внедрения НМО в стране стал вступивший в силу с 1 сентября 2013 года Федеральный закон от 29.12.2012 N 273-ФЗ «Об образовании в Российской Федерации», который ввел понятие «непрерывное образование» - образование в течение всей жизни (ст.10), а для медицинского и фармацевтического образования - непрерывное совершенствование профессиональных знаний и навыков в течение всей жизни, а также постоянное повышение профессионального уровня и расширение квалификации (ст.82).

Приказом Минздрава России от 09.06.2015 N 328 «О внесении изменений в приказ Министерства здравоохранения Российской Федерации от 11 ноября 2013г. № 837 «Об утверждении Положения о модели отработки основных принципов непрерывного медицинского образования для врачей-терапевтов участковых, врачей-педиатров участковых, врачей общей практики (семейных врачей) с участием общественных профессиональных организаций» срок реализации модели НМО был продлен до 31 декабря 2020 года. На этом этапе в систему непрерывного медицинского образования были вовлечены специалисты с высшим медицинским образованием всех специальностей, получившие сертификат специалиста, а также прошедшие процедуру первичной и первичной специализированной аккредитации после 1 января 2016 года.

В 2017 году Минздрав России приказом от 21 ноября 2017 г. N 926 утвердил Концепцию развития непрерывного медицинского и фармацевтического образования в Российской Федерации на период до 2021 года - документ, в котором сформулирована система взглядов на содержание, принципы и основные приоритеты государственной политики, направленной на обеспечение совершенствования медицинскими и фармацевтическими работниками профессиональных знаний и навыков в течение всей жизни, а также постоянного повышения ими своего профессионального уровня и расширения квалификации. С 1 октября 2018 года в стране стартовал национальный проект «Здравоохранение», включающий в себя восемь федеральных проектов, один из которых - «Обеспечение медицинских организаций здравоохранения квалифицированными

кадрами». В рамках указанного проекта Министерство здравоохранения Российской Федерации планирует к 31 декабря 2024 года вовлечь в систему непрерывного медицинского образования нарастающим итогом не менее 1880000 человек, в том числе, начиная с 1 января 2019 года, средний медицинский и фармацевтический персонал [9]. В настоящее время в системе НМО зарегистрированы и обучаются 1459007 специалистов с высшим и средним профессиональным образованием [10].

Одним из приоритетных направлений государственной политики на протяжении многих лет остается реализация стратегии здорового образа жизни и сохранение здоровья населения трудоспособного возраста [11]. Особую актуальность в этой сфере приобретают вопросы здоровьесбережения медицинских кадров - социально значимых для населения страны специалистов, от которых зависит здоровье, а часто и жизнь человека.

В современной системе здравоохранения сестринское дело остается важнейшей составной частью, располагающей значительными кадровыми ресурсами и реальными потенциальными возможностями для удовлетворения ожидаемых потребностей общества в услугах системы здравоохранения. В этой ситуации средний медицинский персонал занимает особое место: с одной стороны, такие специалисты являются работниками отрасли, призванной решить поставленные задачи, а с другой – определенным контингентом трудоспособного населения, охрана здоровья которого является основой социальной политики государства [12-14]. При этом медицинский труд сестринского персонала во все времена характеризовался высоким эмоциональным напряжением и интенсивностью деятельности, частыми перегрузками. Повседневная деятельность медицинского специалиста сопровождается негативным воздействием многих вредных факторов, которые могут снижать общий уровень здоровья, а также способствовать формированию профессиональных заболеваний [14-18].

Проблема здоровьесбережения медицинских кадров приобрела особенно острую актуальность в период распространения новой коронавирусной инфекции Covid-19. Инновационным, несомненно своевременным и актуальным в период пандемии нововведением, стало применение дистанционных образовательных технологий (ДОТ) в процессе непрерывного медицинского образования, прошедших к марту 2020 года серьезную апробацию. Так, в первой половине 2020 года с целью реализации мер по профилактике и снижению рисков распространения новой коронавирусной инфекции Covid-19 образовательными организациями, реализующими программы дополнительного профессионального образования, в сжатые сроки в дистанционном формате было организовано повышение квалификации широкого круга специалистов сферы здравоохранения по вопросам организации медицинской помощи в новых условиях.

Таким образом, становится актуальным изучение здоровьесбережения в традиционной модели повышения квалификации медицинских работников, в частности среднего медицинского персонала, уже в новых условиях перехода в систему непрерывного медицинского образования с применением ДОТ, как возможно перспективного инструмента здоровьесбережения. В связи с чем проведено исследование, и на первом этапе проанализированы медико-социальные характеристики среднего медицинского персонала.

Результаты проведенного исследования позволили сформировать типичный для специалистов со средним медицинским образованием, повышающим квалификацию в системе дополнительного профессионального образования, медико-социальный портрет: по гендерному признаку в основном это женщина (89,3%) 40-49 лет (31,7%), которая состоит в официальном браке (52,4%), не имеет несовершеннолетних детей (57,1%), оценивает уровень благосостояния своей семьи как средний (77,9%) при уровне дохода в месяц на каждого члена семьи от 30 000 до 39 999 рублей (30,0%), имеет среднее профессиональное образование (94,8%), работает в больнице (32,1%) или поликлинике (25,5%) чаще всего на должности медицинская сестра (27,4%), имеет стаж работы в системе здравоохранения от 20 до 29 лет (26,4%), проживает в отдельной квартире (84,3%) с мужем (44,8%) и оценивает свои жилищные условия, как хорошие (48,6%), состояние своего здоровья оценивает как удовлетворительное (55,7%) по причине редких простудных заболеваний (54,3%), имеет хроническое



заболевание (55,0%) чаще всего системы кровообращения (31,7%), но наблюдается в 1 из 4 случаев (24,7%) чаще всего по поводу гипертонической болезни (28,1%), отмечает у себя болезненное состояние 1-2 раза в год (44,8%) и реже (48,8%), при этом отсутствует на рабочем месте по причине нетрудоспособности реже одного раза в год (74,5%), предпочитая выполнять функциональные обязанности в состоянии болезни.

К технологиям здоровьесбережения при реализации традиционной модели повышения квалификации можно отнести образ и условия жизни средних медицинских работников, что и стало целью изучения на втором этапе исследования.

Анализ пищевого поведения, как ключевого элемента образа жизни показал, что большинство специалистов со средним медицинским образованием в обычных условиях трудовой деятельности питаются нерегулярно (77,1%±2,0%) с периодичностью 3 раза в день (50,7%±2,4%). Лишь каждый пятый из опрошенных питается в определенные часы (22,9%±2,0%), принимая пищу более 3 раз в день (20,2%±2,0%). При этом выявлено, что в период повышения квалификации изменяется привычный режим питания. Так, 3,4% опрошенных, ответивших, что обычно принимают пищу в определенное время вынуждены питаться в часы, не занятые обучением, практически каждый десятый из опрошенных, принимавший пищу 3 раза в день и чаще вынужден питаться 1-2 раза в день (8,6%).

Изменяется в период повышения квалификации в традиционной модели и характер питания. Если в обычных условиях средний медицинский персонал чаще всего принимает пищу, принесенную из дома (81,2%±1,9%) и употребляет в обеденный перерыв одно блюдо (46,2%±2,4%) или комплексный обед (34,3%±2,3%), то во время обучения по дополнительным профессиональным программам рацион питания более чем у половины респондентов обеспечивается продуктами, купленными в кафе, столовой, буфете (34,0%±2,3%) и в магазине (22,6%±2,0%). В 7,4 раза возрастает количество лиц, отказывающихся от питания на протяжении более 8 часов, увеличивается количество респондентов, чей обеденный рацион составляют фрукты и овощи (22,9%±2,0%), бутерброды и выпечка (19,8%±1,9%), творог, йогурты (14,3%±1,7%), продукты быстрого приготовления (11,9%±1,6%).

В ходе исследования специалистам со средним медицинским образованием было предложено оценить качество своего питания в обычных условиях и в период обучения по программам повышения квалификации. Как показало исследование, практически каждый второй из опрошенных оценивает свое питание как не регулярное и не сбалансированное в обычных условиях жизни (54,5%±2,4%), при этом два из трех человек отмечают, что качество питания в условиях повышения квалификации становится хуже (60,2%±2,4%).

Таким образом, в условиях повышения квалификации среднего медицинского персонала в традиционной модели выявлено снижение регулярности и сбалансированности питания (60,2%±2,4%), снижение количества приемов пищи (8,6%±1,4%), отсутствие возможности приема пищи в определенное время (80,5%±1,9%), обучающимся приходится чаще покупать фрукты и овощи (22,9%±2,0%), бутерброды и выпечку (19,8±1,9%) в кафе, столовых, буфетах (34,0±2,3%) или магазинах (22,6%±2,0%), что вызывает дополнительные финансовые затраты.

При анализе качества ночного отдыха выявлено, что проблемы со сном имеют более половины из опрошенных (52,6%±2,4%), каждый третий из специалистов со средним медицинским образованием отмечает хроническое недосыпание (31,4%±2,3%), каждый пятый просыпается не отдохнувшим, раздражительным (21,2%±2,0%), каждый второй не может заснуть из-за неприятностей на работе или дома (47,1%±2,4%), каждый третий часто просыпается (33,9%±2,3%). Однако в период повышения квалификации более половины из опрошенных отмечают отсутствие проблем с качеством сна (56,0%±2,4), на 8,3% увеличивается количество респондентов, отмечающих, что спят достаточно, на 4,7% снижается количество лиц с хроническим недосыпанием, на 2,6% снижается количество лиц, просыпающихся не отдохнувшими и раздражительными, при

этом отмечается незначительное снижение количества лиц, просыпающихся отдохнувшими, с хорошим настроением (на 1,0%).

Можно предположить, что на улучшение качества и продолжительности ночного сна в период повышения квалификации влияют факторы более позднего времени прибытия в образовательную организацию по сравнению с началом рабочей смены при обычных условиях работы. Значимую роль могут играть психологические факторы, так как при традиционной модели средние медицинские работники проходят повышение квалификации в основном с отрывом от производства, то у них формируется состояние отвлеченности от решения проблем, связанных с исполнением должностных обязанностей.

Анализ такого фактора риска образа жизни средних медицинских работников как распространенность курения показал, что в период повышения квалификации в среде среднего медицинского персонала отмечается некоторое снижение количества выкуриваемых сигарет до 1-4 в день. При этом 3,3%±0,9% опрошенных указали, что в период обучения начинают курить больше. Обращает на себя внимание сокращение вредной привычки рядом респондентов. Так, отрицая факт курения, респонденты указывают количество выкуриваемых сигарет в день. В этой части исследование подтвердило распространенность мнения ряда ученых о разноречивом характере информации, получаемой об употреблении табака в среде среднего медицинского персонала [19].

Анализ частоты употребления алкогольных напитков показал, что в период повышения квалификации в традиционной модели отмечается практически двукратное снижение распространенности приема алкоголя среди среднего медицинского персонала, что, по нашему мнению, также может быть связано с сокращением информации об изучаемом факторе риска.

На следующем этапе исследования мы изучили медицинскую активность среднего медицинского персонала в период повышения квалификации. Как показало исследование только один из пяти опрошенных предпочитает оформить лист нетрудоспособности в случае заболевания в период обучения (20,7%±2,0%), большинство из опрошенных отметили, что иногда посещали занятия в болезненном состоянии (60,7%±2,4%).

Из причин отказа от оформления листка нетрудоспособности в случае заболевания респонденты называли следующие: нежелание пропускать занятия (8,3%±1,3%), отсутствие смысла в оформлении листка нетрудоспособности (7,6%±1,3%), возникновение трудностей на работе и снижение заработной платы в случае нетрудоспособности (2,0%±0,7%), самолечение (1,4%±0,6%), очередь в поликлинике (1,4%±0,6%).

Исследованием установлено, что в случае заболевания в период обучения по программе повышения квалификации только один из десяти специалистов со средним медицинским образованием обратится к врачу и оформит листок нетрудоспособности (13,1%±1,6%), практически каждый второй придет на занятия, несмотря на заболевание (40,0%±2,4%).

Таким образом, результаты исследования демонстрируют, что привычное обучение в системе традиционного повышения квалификации в настоящее время нельзя отнести к здоровьесберегающей модели.

При этом применение дистанционных образовательных технологий при повышении квалификации кадров здравоохранения в системе непрерывного медицинского образования в создавшихся условиях пандемии предлагаем рассматривать как инструмент здоровьесбережения по следующим позициям:

1. Дистанционный формат проведения занятий позволил социально дистанцировать коллективы обучающихся и педагогов, что в условиях сложной эпидемиологической обстановки приобрело важное значение для сохранения здоровья медицинских работников.

2. Широкая доступность образовательных ресурсов для медицинских специалистов любого субъекта Российской Федерации позволила сохранить медицинские кадры на рабочих местах и исключить их передвижение в условиях введения изоляционных и ограничительных мер.

3. Применение ДОТ позволило обеспечить повышение квалификации для маломобильных групп с временной нетрудоспособностью или изолированным по контакту с больным Covid-19.

Таким образом, изучение вопросов сохранения здоровья при обучении в системе дополнительного профессионального образования на современном этапе представляется актуальным направлением, однако, к настоящему времени подобных исследований в Российской Федерации не проводилось. Система непрерывного медицинского образования в современных условиях может рассматриваться как перспективный инструмент здоровьесбережения при подготовке кадров среднего звена.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Матошина И.В., Краля О.В. Некоторые особенности моделирования основных мероприятий профилактики пограничных психических расстройств в условиях реализации образовательного процесса в дистанционном формате // Acta medica Eurasica. 2020. № 2. С. 23-35.
2. Двойников С.И. Совершенствование профессиональной деятельности специалистов со средним медицинским образованием // Главная медицинская сестра. 2013. № 12. С. 25-33.
3. Воробьев С.В., Платонов М.М., Тимченко С.Г. Перспективы развития среднего медицинского образования // Среднее профессиональное образование. 2016. № 5. С. 10-12.
4. Чернышова Т.С. Мотивация к непрерывному профессиональному образованию и развитию залог эффективности деятельности специалистов медицинского профиля // Научные исследования и образование. 2015. № 19. С.433-436.
5. Крючкова Н.Ю., Евсеева Т.В., Филиппова Е.А. Инновационные подходы в обучении специалистов // Медицинская сестра. 2013. № 1. С. 41-44.
6. Гусева Н. Проблемы качества профессиональной подготовки медсестер // Сестринское дело. 2013. № 4. С.27-28.
7. Balmer JT. The transformation of continuing medical education (CME) in the United States. Adv Med Educ Pract. 2013 Sep 19;4:171-82. doi: 10.2147/AMEP.S35087. PMID: 24101887; PMCID: PMC3791543.
8. Свистунов А.А., Улумбекова Г.Э., Балкизов З.З. Непрерывное медицинское образование для улучшения качества медицинской помощи // Медицинское образование и профессиональное развитие. 2014. № 1 (15). С. 21-31.
9. Национальный проект «Здравоохранение»: выступление С.А. Краевого, зам. Министра здравоохранения Российской Федерации от 23.07.2018. [Интернет]. URL: <http://www.roszdravnadzor.ru/documents/53487> (Дата обращения: 10 ноября 2020).
10. Портал непрерывного медицинского и фармацевтического образования Минздрава России [Интернет]. URL: <https://edu.rosminzdrav.ru/> (Дата обращения: 15 ноября 2020).
11. Андреева И.Л., Гуров А.Н., Катунцева Н.А. Оценка показателей здоровья и условий труда медицинских работников // Менеджер здравоохранения. 2013. № 8. С. 51-55.
12. Гурьянов М.С. Некоторые особенности образа и условий жизни медицинских работников и их влияние на здоровье // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия: Социальные науки. 2010. № 4(20). С. 138-142.
13. Гатиятуллина Л.Л. Факторы, влияющие на здоровье медицинских работников // Казанский медицинский журнал. 2016. № 97 (3). С. 426-431.
14. Погосян С.Г. Здоровье среднего медицинского персонала и влияющие на него факторы // Проблемы социальной гигиены, здравоохранения и истории медицины. 2015. № 23 (6). С. 24-27.
15. Алламьярова Н.В., Алексеева В.М. О состоянии здоровья и образе жизни средних медицинских работников, работающих в детских амбулаторно-поликлинических учреждениях Московской области // Проблемы стандартизации в здравоохранении. 2015. № 1-2. С. 53-57.

16. Алексеева Е.Е. Социальный портрет специалиста со средним медицинским образованием в современном здравоохранении // Саратовский научно-медицинский журнал. 2015. № 11 (3). С. 237-242.
17. Имельгузина Г.Ф., Назифуллин В.Л. Социально-гигиеническая характеристика и мотивация трудовой деятельности сестринского персонала гериатрического стационара // Медицинский вестник Башкортостана. 2013. № 8 (5). С.12-15.
18. Новиков О.М., Хороших В.Г. Медико-социальное состояние средних медицинских работников и членов их семей в Республике Бурятия // Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. 2011. № 1 (77). С. 218-224.
19. Светличная Т.Г., Смирнова Е.А. Здоровье и образ жизни медицинских работников психиатрических учреждений // Социальная и клиническая психиатрия. 2015. Т.25. № 2. С. 106-111.

**СИСТЕМА КРИТЕРИЕВ И ПОКАЗАТЕЛЕЙ В УПРАВЛЕНИИ КАЧЕСТВОМ ОКАЗАНИЯ ПАЛЛИАТИВНОЙ  
МЕДИЦИНСКОЙ ПОМОЩИ  
SYSTEM OF CRITERIA AND INDICATORS IN QUALITY MANAGEMENT OF PALLIATIVE MEDICAL CARE**

Коломийченко М.Е.  
Kolomiychenko M.E.

*Российская Федерация, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Национальный научно-исследовательский институт общественного здоровья имени Н.А. Семашко», niiskni@mail.ru*

Повышение доступности и качества медицинской помощи выделено в качестве одной из основных стратегических задач развития здравоохранения в Российской Федерации, а развитие системы управления качеством медицинской помощи и развитие паллиативной медицинской помощи (далее - ПМП) – в качестве приоритетных направлений развития [1].

Согласно национальному стандарту Российской Федерации [2], управление качеством представляет собой часть скоординированной деятельности по руководству и управлению применительно к качеству, направленной на выполнение требований (потребности или ожидания).

Одним из ключевых моментов разработки системы управления качеством, по данным научных источников [3, 4, 5], является создание системы критериев с последующим выбором наиболее значимых показателей (индикаторов).

Кроме того, необходимо учитывать специфичность ПМП как отдельного вида медицинской помощи, оказываемой пациентам с неизлечимыми заболеваниями и включающей не только оказание медицинской помощи, но и психосоциальный компонент (психологическую помощь и уход).

До момента реализации настоящего научного проекта описание системы управления качеством оказания ПМП в Российской Федерации в диссертационных работах, в публикациях, размещенных в РИНЦ, не встречалось.

Разработка системы критериев и соответствующих им показателей для оценки качества медицинской деятельности при оказании ПМП (далее – разработка системы критериев) осуществлялась в рамках темы прикладных научных исследований «Организационно-экономические основы разработки системы управления качеством и эффективностью медицинской деятельности» с использованием комплекса методов, включающего: изучение и обобщение опыта, методы монографического описания и моделирования, группу аналитических методов (контент-анализ, сравнительный анализ).

В основу разработки системы критериев были положены следующие принципы:

1. Обязательный учет уровня управления (федеральный, региональный, медицинская организация и ее подразделение, специалист).
2. Критерии качества медицинской деятельности рассматриваются:
  - как совокупность критериев качества медицинской помощи и критериев качества ее организации [6],
  - как комплекс критериев структуры, критериев процесса и критериев результата.

При этом критерии процесса (т.е. непосредственного оказания медицинской помощи пациенту) всегда соответствуют критериям качества медицинской помощи, критерии структуры – критериям качества ее организации; критерии результата являются интегрирующими (качество результата может определяться качеством оказания медицинской помощи и качеством ее организации) [7].

3. При разработке системы критериев первоначально определяются критерии с последующим выбором наиболее значимых показателей для каждого критерия.
4. Для принятия ряда управленческих решений целесообразно рассматривать варианты показателей в зависимости от категории населения (городское, сельское; взрослое, детское), условий оказания ПМП (амбулаторные, дневной стационар, стационарные).

В ходе настоящего исследования были выделены следующие группы показателей:

- определяемые с использованием имеющихся статистических данных,
- определяемые при анализе мнений пациентов, которым оказана ПМП, членов их семей и ухаживающих лиц,
- являющиеся результатом экспертной оценки.

С целью корректной оценки различных аспектов медицинской деятельности при оказании ПМП в настоящем исследовании были определены критерии и предложены наиболее специфичные показатели (некоторые показатели, описанные в литературе и/или закрепленные в нормативном правовом поле [5,8,9], видоизменены применительно к ПМП, кроме того предложен ряд новых показателей) (таблица 1).

*Таблица 1. Система критериев и показателей для оценки качества медицинской деятельности при оказании паллиативной медицинской помощи*

Критерий	Группа показателей (индикаторов)/ Показатель (индикатор)	Критерий	Группа показателей (индикаторов)/ Показатель (индикатор)	Критерий	Группа показателей (индикаторов)/ Показатель (индикатор)
<b>I. Оценка качества структуры (качества организации ПМП)</b>		<b>II. Оценка качества процесса (качества паллиативной медицинской помощи)</b>		<b>III. Оценка качества результата (качества ПМП и качества ее организации)</b>	
Ресурсное обеспечение и эффективность его использования		Безопасность	Частота внутрибольничных инфекций при оказании ПМП	Результативность	Доля респондентов, удовлетворенных организацией ПМП
Критерий 1: Кадровое обеспечение	Обеспеченность населения персоналом для оказания ПМП (врачами по ПМП, врачами-		Частота падения пациентов при оказании ПМП в стационарных условиях		Частота обоснованных жалоб по вопросам качества и доступности ПМП

Секция X: Здоровьесбережение населения: управленческие технологии

	психотерапевтами, клиническими психологами, средним и младшим медицинским персоналом)				
	Занятость штатных должностей медицинского персонала, оказывающего ПМП		Частота выявленных в ходе проверок нарушений (правил техники безопасности, требований санитарно-эпидемиологического режима, мероприятий по организации безопасного применения лекарственных препаратов)		Доля пациентов, которым оказывается ПМП и была установлена инвалидность или были внесены изменения в индивидуальную программу реабилитации или абилитации решением государственного учреждения медико-социальной экспертизы, в общем количестве пациентов, которым оказывается ПМП и были оформлены направления на медико-социальную экспертизу
	Укомплектованность штатных должностей медицинского персонала, оказывающего ПМП, физическими лицами	Своевременность	Частота нарушений своевременной коррекции плана обследования и лечения		Доля пациентов с ухудшением стадии пролежней после эпизода оказания ПМП в общем числе пациентов с пролежнями, получивших ПМП
	Коэффициент совместительства медицинского персонала, оказывающего ПМП	Соблюдение технологии лечебного процесса	Частота нарушений при формировании плана обследования и лечения, назначении лекарственных препаратов, методов обследования, проведения		

			консилиума врачей
Критерий 2: Нагрузка на 1 занятую должность	Количество пролеченных больных на 1 врача ПМП в год	Адекват-ность выбора методов	Частота нарушений при назначении противобо- левой терапии
	Количество амбулаторных посещений на 1 врача в год		Частота нарушений при проведении нутритив-ной поддержки
Критерий 3: Обеспечение койками	Обеспечен-ность населения паллиатив-ными койками	Научно- технический уровень	Частота использования современ-ных технологий нутритив-ной поддержки
	Обеспечен-ность населения койками сестринского ухода	Качество документообо- рота	Частота нарушений выдачи выписки из стационарной карты
Критерий 4: Обеспечение лекарствен- ными препаратами и медицински-ми изделиями	Доля пациентов, получающих обезболивание, в общем количестве пациентов, нуждающихся в обезболивании		
	Доля пациентов, обеспеченных медицинскими изделиями и техническими средствами реабилитации, в общем количестве пациентов, нуждающихся в медицинских изделиях и технических средствах реабилитации		
Критерий 5: Оснащен-ность медицин-ских организа-ций,	Доля коек паллиативных и сестринского ухода, оснащенных		

Секция X: Здоровьесбережение населения: управленческие технологии

оказываю-щих ПМП в стационар-ных условиях	возможностью вызова медицинских работников		
Доступность	Информиро-ванность населения о ПМП		
	Доля респондентов, удовлетворен-ных временной доступностью ПМП		
	Доля респондентов, удовлетворен-ных транспортной доступностью ПМП		
	Доля пациентов, которым оказана ПМП в пределах субъекта Российской Федерации, на территории которого указанные пациенты зарегистриро-ваны по месту жительства, в общем количестве пациентов, получивших паллиативную медицинскую помощь в данном субъекте Российской Федерации		
Своевремен-ность	Средние сроки ожидания госпитализа-ции при оказании паллиативной специализиро-ванной медицинской помощи в стационарных условиях		
	Средние сроки оформления направления на медико-социальную		



	экспертизу в медицинской организации		
	Средние сроки проведения медико-социальной экспертизы федеральным государственным учреждением медико-социальной экспертизы		
Преемственность и непрерывность	Доля пациентов, направленных специалистами амбулаторного звена в медицинские организации, оказывающие паллиативную специализированную медицинскую помощь в стационарных условиях, в общем количестве пациентов, поступивших в медицинские организации, оказывающие паллиативную специализированную медицинскую помощь в стационарных условиях		
	Доля нарушений преемственности при оказании ПМП		
Качество документооборота	Доля выписанных пациентов с кодом основного диагноза Z51.5 по МКБ-10 в общем количестве выписанных пациентов		

	Частота случаев дефектов оформления и ведения медицинской документации		
	Частота случаев дефектов оформления и ведения медицинской документации при проведении противоболевой терапии		

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Указ Президента РФ от 06.06.2019 N 254 "О Стратегии развития здравоохранения в Российской Федерации на период до 2025 года" // Собрание законодательства Российской Федерации. – 10.06.2019. – № 23. – Ст. 2927.
2. Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 28.09.2015 №1390-ст "Об утверждении национального стандарта".
3. Щепин О.П., ред. Оценка качества и эффективности медицинской помощи / О.П. Щепин, А.Л. Линденбратен, Т.М. Шаровар, В.С. Васюкова. – М.: РАМН, НИИ социальной гигиены, экономики и управления здравоохранением имени Н.А. Семашко, 1992. – 91 с.
4. Щепин О.П. Методологические основы и механизмы обеспечения качества медицинской помощи / О.П. Щепин, В.И. Стародубов, А.Л. Линденбратен, Г.И. Галанова. – М.: «Медицина», 2002. – 176 с.
5. Линденбратен А.Л. Методические подходы к оценке качества организации медицинской помощи/ А.Л. Линденбратен // Здравоохранение. – М., 2015. – №1. – С. 74–78.
6. Линденбратен А.Л. Федеральный закон «Об основах охраны здоровья граждан в Российской Федерации» и проблемы управления качеством медицинской помощи/ А.Л. Линденбратен // Проблемы социальной гигиены, здравоохранения и истории медицины. – М., 2012. – №4. – С. 3–5.
7. Линденбратен А.Л. Качество организации медицинской помощи и критерии для его оценки / А.Л. Линденбратен // Бюллетень Национального НИИ общественного здоровья РАМН. – М., 2013. – №2. – С. 20–23.
8. Приказ Министерства здравоохранения РФ от 10.05.2017 N 203н "Об утверждении критериев оценки качества медицинской помощи" // Официальный интернет-портал правовой информации <http://www.pravo.gov.ru>. – 17.05.2017.
9. Постановление Правительства Российской Федерации от 07.12.2019 N 1610 "О Программе государственных гарантий бесплатного оказания гражданам медицинской помощи на 2020 год и на плановый период 2021 и 2022 годов" // Собрание законодательства Российской Федерации. – 23.12.2019. – № 51 (часть I). – Ст. 7606.

**МЕТОДОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СКРИНИНГА НА СПИНАЛЬНУЮ МЫШЕЧНУЮ АТРОФИЮ У НОВОРОЖДЁННЫХ**  
**METHODOLOGICAL SUBSTANTIATION OF SCREENING TECHNOLOGY FOR SPINAL MUSCULAR ATROPHY IN NEWBORNS**

Малахова А.Р.<sup>1</sup>, Коновалов К.В.<sup>1</sup>, Крысанов И.С.<sup>1</sup>, Васильева Т.П.<sup>1</sup>, Красильникова Е.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Россия, Федеральное Государственное Бюджетное Научное Учреждение «Национальный научный исследовательский институт им. Н.А. Семашко» (ФГБНУ «Национальный НИИ общественного здоровья имени Н.А.Семашко»), [malakhovaar@nriph.ru](mailto:malakhovaar@nriph.ru)

Спинальная мышечная атрофия (СМА) – это серьёзная группа заболеваний, характеризующихся преимущественным поражением двигательных нейронов передних рогов спинного мозга. Исследования показали, что данное заболевание является наследственным и причины его – мутации в гене SMN1. Клиническая картина при СМА может отличаться, но разновидности заболевания объединяет череда общих проявлений: тремор пальцев, языка, нарастающая мышечная слабость и постепенная атрофия, искривление позвоночника. При определённых видах СМА наблюдается деградация уже имеющихся физических достижений: способности ходить, бегать. Статистика показывает, что чаще спинальные мышечные атрофии обнаруживаются у мальчиков. Впоследствии, прогрессирование заболевания приводит к инвалидности и преждевременной смертности, а также является ведущей моногенной причиной детской смертности [1]. На сегодняшний день специфическое лечение находится лишь в стадии клинических исследований, однако пациенты нуждаются в постоянном симптоматическом купировании проявлений и в патогенетическом лечении, предотвращающем прогрессирование болезни. В данном исследовании приведено обоснование для введения нового неонатального скрининга по СМА.

В России существуют профилактические программы, направленные на раннее выявление заболевания, однако на сегодняшний день они учитывают всего пять нозологических форм неонатального скрининга и 24 редких заболевания [2]. Среди организационных мероприятий, принимаемых как в России, так и за рубежом на федеральном уровне и закреплённых законодательными гарантиями по проблеме орфанной патологии, акцент в работе делается преимущественно на лекарственное обеспечение [3-8]. Однако такое одностороннее внимание отдаляет на второй план существующие возможности профилактики патологии, раннего массового обследования новорожденных на целый ряд видов таких заболеваний. [9, 10]

Спинальные мышечные атрофии (СМА) – группа нервно-мышечных заболеваний, клинические проявления которых и степень тяжести зависят от конкретного типа заболевания. Распространённость составляет 1 случай на 6 – 10 тыс. населения, что предполагает классифицировать заболевание как орфанное (редкое) [11]. На сегодняшний день известно четыре типа СМА:

- Тип 1 (болезнь Вердинга-Гоффмана):

Этот тип характеризуется крайне тяжелым течением. Обычно она обнаруживается у детей до 6-ти месяцев и сопровождается: слабостью мышц; периодическими спазмами, что трудно заметить из-за конституции детей первого года жизни; дрожанием языка; снижением рвотного, сосательного, глотательного рефлексов, что необратимо приводит к возникновению серьёзных трудностей при вскармливании. Возможно нарушение слюноотделения, кашель. Из-за недоразвитости мышц груди, грудная клетка неправильной формы (плоская). Кроме того, дети с такой патологией лежат и спят в позе «лягушонка»: с отведёнными в стороны плечами и бедрами при согнутых в коленях и локтях конечностях. Они способны к полугоду научиться держать голову (она часто имеет меньшие размеры, чем у здоровых детей), но возникают значительные трудности при попытках самостоятельно сидеть или принимать вертикальное положение тела. Эта форма спинально-мышечной атрофии может сопровождаться олигофренией и врожденными пороками сердца. Высокий риск развития тяжелых

нарушений дыхания, развитие воспаления легких. Таким образом, более половины детей не доживает до 2 лет. Причинами летальности становятся пневмония, остановка сердца или дыхательная недостаточность.

- Тип 2 (болезнь Дубовица):

Обнаруживается у детей в возрасте от 6 месяцев до 1,5–2 лет. Сопровождается: слабостью и дрожью в мышцах; тремор пальцев, языка; скованность движений, обусловленная ограничением подвижности конечностей; задержка развития; недобор веса. Дети с этим типом СМА способны самостоятельно сидеть, играть, есть, но не могут стоять и передвигаться. Прогрессирование заболевания приводит к постепенному ослаблению мышц груди и шеи, невозможность удерживать голову. Затем пропадают сухожильные рефлексы, слабеет голос и отмечаются нарушения акта глотания. Длительность жизни при таком типе 10–12 лет. Но 30-35% погибает в возрасте до 4-х лет.

- Тип 3 (болезнь Кугельберга-Веландера)

Данный тип имеет скрытый характер: болезнь возможно обнаружить у детей после 2 лет, но клинические проявления наступают в возрасте 10-12 лет. Ребенок начинает спотыкаться чаще обычного, падает и не может выполнять физическую работу или заниматься спортом, возможны частые переломы. Постепенно бег, а затем и ходьба даются все сложнее из-за нарастающего ограничения подвижности суставов. Впоследствии подросток теряет способность передвигаться без инвалидного кресла. Прогрессирование патологии приводит к возникновению тяжелых форм сколиоза, что влечет за собой изменение формы грудной клетки и трудности при дыхании, что и является угрозой для жизни.

- Тип 4:

К этому типу заболевания относят несколько разных амиотрофий, приводящих к инвалидизации:

10. бульбоспинальную Кеннеди;
11. дистальную Дюшена-Арана;
12. перонеальную Вюльпиана.

Первые клинические признаки проявляются в период от 16 до 60 лет, чаще в 35–40 лет. Сопровождается угасанием сухожильных рефлексов и спазмами мышц. При атрофии Дюшена-Арана сильнее всего страдают кисти, а для болезни Вюльпиана характерно изменение формы лопаток на крыловидную.

Исследования показали, что развитие спинальных мышечных атрофий связано с геном SMN (SMN1 и SMN2 копии гена), мутацией в гене SMN1 в 95%. Существует зависимость тяжести клинического течения от количества копий генов SMN1 и SMN2.

СМА является заболеванием с прогрессирующим течением, приводящим к инвалидизации пациентов и детской смертности. На сегодняшний день специфическое лечение находится в стадии клинических исследований, однако пациенты нуждаются в постоянном симптоматическом купировании проявлений и в патогенетическом лечении, предотвращающем скорое прогрессирование болезни. Для обоснования выбора данного заболевания по критерию «Наличие моногенного наследственного заболевания» на территории РФ проведена его распространенность по субъектам РФ. По данным Федерального регистра по состоянию на 1 января 2020 г. в РФ зарегистрировано 1001 чел. по данным Реестра пациентов фонда «Семьи СМА» на конец июля 2020 г. из них: 781 детей и 220 взрослых.

Схема 1 – Распределение пациентов с моногенным наследственным заболеванием «Спинальная мышечная атрофия» в субъектах РФ.

Регион РФ	Кол-во больных СМА (абс.)
Алтайский край	22
Башкортостан респ.	27
Белгородская обл.	12
Брянская обл.	16
Волгоградская обл.	11
Воронежская обл.	21
Дагестан респ.	12
Иркутская обл.	13
Кемеровская обл.	12
Кировская обл.	13
Краснодарский край	52
Красноярский край	13
Респ. Крым	18
Москва	144
Московская обл.	59
Нижегородская обл.	18
Новосибирская обл.	14
Оренбургская обл.	10
Пермский край	15
Ростовская обл.	23
С.-Петербург	49
Самарская обл.	12
Саратовская обл.	13
Свердловская обл.	38
Ставропольский край	26
Татарстан респ.	29
Тверская обл.	10
Тюменская обл.	22
Удмуртская респ.	12
Ульяновская обл.	10
Челябинская обл.	22
Чувашская респ.	14
Ярославская обл.	10
Приморский край	8

Как видно из данных этой таблицы, моногенное наследственное заболевание «Спинальная мышечная атрофия» выявлено в 79 из 85 регионов РФ, что свидетельствует о практически повсеместном его распространении.

В отношении ещё одного критерия выбора заболевания, а именно: «принадлежность заболевания высокорейтинговым к жизнеугрожающим заболеваниям» получено, что моногенное наследственное заболевание «Спинальная мышечная атрофия» вошло в первую десятку жизнеугрожающих моногенных заболеваний у детей.

При этом сопоставление нозологических форм моногенных наследственных заболеваний у взрослых и детей показало раннее возникновение этой патологии, а анализ исходов этого заболеваний показал раннюю инвалидизацию. Эти данные согласуются с мнением других зарубежных и отечественных ученых.

Таким образом, данные Федерального регистра подтверждают повсеместное наличие в РФ моногенного наследственного заболевания «Спинальная мышечная атрофия». Эти данные и включение данного заболевания в жизнеугрожающие, а также наличие патогенетической терапии определили необходимость включения моногенного наследственного заболевания «Спинальная мышечная атрофия» в разработку нового неонатального скрининга.

Полученные нами прямые и не прямые затраты на ведение пациентов со Спинальной мышечной атрофией, включая первичную диагностику, реабилитацию, медикаментозное лечение, оплату пособий по временной нетрудоспособности по причине болезни родственника одному из родителей, выплаты пенсии для инвалида детства свидетельствуют о необходимости введении инструмента профилактики развития симптомов заболевания и ранней диагностики. Выявление подтвержденного молекулярно-генетическими методами заболевания СМА позволит семье планировать в дальнейшем здоровое потомства и воспользоваться возможностью пренатальной диагностики. Потенциальная выгода введения нового неонатального скрининга на Спинальные мышечные атрофии доказана в данном исследовании на примере г.Москвы, что может являться обоснованием для его реального воплощения в ближайшем будущем.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Treatment of Patients with Infantile-Onset and Later-Onset Spinal Muscular Atrophy in Sweden. *PharmacoEconomics* 37, 845–865 (2019). DOI:10.1007/s40273-019-00769-6
2. Соколов А.А., Александрова О.Ю. Нормативно-правовое регулирование медицинской помощи пациентам с редкими заболеваниями. Стандарты медицинской помощи и клинические рекомендации. Проблемы стандартизации в здравоохранении. – 2019; 7-8:3-16.
3. Иванова И.Д., Сабари Х.И. Редкие заболевания. Изменения в обеспечении лекарственными препаратами больных орфанными заболеваниями. *Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe*. 2018; 31(3-2): 51-52. 2.
4. Косякова Н.В., Ниворожкина Л.И., Полякова И.А. Анализ обеспеченности лекарственными препаратами и специализированными продуктами питания больных орфанными заболеваниями: возможности и ограничения. Учет и статистика. 2019; 55(3): 108-121.
5. Косякова Н.В., Ягудина Р.И. Лекарственное обеспечение пациентов с орфанными заболеваниями. Этапы маршрутизации. Современная организация лекарственного обеспечения. 2018; 2: 44-48. DOI: 10.30809/solo.2.2018.
6. Михайленко Е.В., Кузьмин С.Б. Анализ правового регулирования лекарственного обеспечения граждан Российской Федерации, страдающих орфанными заболеваниями. *Медицинское право: теория и практика*. 2018; 4 (1): 226-230.
7. Taruscio D., Vittozzi L., Stefanov R. National plans and strategies on rare diseases in Europe // *Adv. Exp. Med. Biol.* 2010. Vol. 686. P.475-491. doi: 10.1007/978-90-481-9485-8\_26.
8. Miller K.L., Lanthier M. Investigating the landscape of US orphan product approvals // *Orphanet J. Rare Dis.* 2018. Vol. 13. №1. P.183. doi: 10.1186/s13023-018-0930-3.
9. Ахмедов А.А., Холбеков Ш.Т., Джулай Т.Е. Орфанные заболевания как медико-социальная проблема. *Тверской медицинский журнал*. 2020; 2: 59-64.
10. Чичерин Л.П., Прокофьева Я.А. Современные проблемы орфанных заболеваний. Бюллетень Национального научно-исследовательского института общественного здоровья имени Н.А. Семашко. 2019; 1: 118-124. DOI: 10.25742/NRIPH.2019.01.015

11. Смирнова Н.С. и др. Практический справочник пациента по правовым основам оказания медицинской помощи и лекарственного обеспечения больных спинальной мышечной атрофией. – М.: Издательство «Проспект», 2020. – 168 с.

**МЕЖДУНАРОДНЫЕ СТАНДАРТЫ АУДИТА КАК ВАЖНЕЙШИЙ ИНСТРУМЕНТ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА  
ФИНАНСОВО-ХОЗЯЙСТВЕННОГО КОНТРОЛЯ В РОССИИ**  
**INTERNATIONAL AUDITING STANDARDS AS AN IMPORTANT TOOL FOR IMPROVING THE QUALITY OF FINANCIAL  
AND ECONOMIC CONTROL IN RUSSIA**

Морунов В.В.<sup>2</sup>, Алибеков Ш.И.<sup>1</sup>, Нурмухаметов И.Ф.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Россия, Северо-Кавказский институт (филиал) Всероссийского государственного университета юстиции (РПА Минюста России), *shahizin@mail.ru*

<sup>2</sup> Россия, Бугульминский филиал Казанского национального исследовательского технологического университета (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), *v\_morunov@mail.ru*

<sup>3</sup> Россия, Казанский государственный институт культуры (ФГБОУ ВО «КазГИК»), *ilnur\_nurmuhametov@mail.ru*

Прежде чем затронуть тематику влияния международных стандартов аудита на повышение качества финансово-хозяйственного контроля, определим ряд важных категорий, которые, считаем, должны внести ясность в суть раскрываемой проблемы.

Нам представляется, что термин «качество», исходя из основ «теории потребительского выбора» (или «теории потребления»), играет немаловажную роль в вопросе потребительского выбора, то есть «качество» - это один из важнейших критериев оценки потребителем блага, которое он собирается приобрести. Вместе с этим, характеризуя «благо», которое возможно потребить, обратимся к нормам статьи 38 части 1 Налогового кодекса РФ (далее – НК РФ), в соответствии с которой, на наш взгляд, наиболее ярко и четко классифицировано благо как «товар», «работа», «услуга» и «имущественное право» [3].

При этом, изучение теории потребительского выбора позволяет сделать логичный для читателя вывод: выбор потребителем определенного к приобретению блага связан с целым набором факторов, влияющих на его решение. Т.е. покупатель блага (например, аудиторской услуги) принимает решение о его покупке после проведения анализа и оценки возможных экономических выгод (например, уменьшение штрафов и других обязательств), минусов (например, стоимость услуги), и рисков, полученных и минимизированных после приобретения блага. Схематично формулу принятия такого решения возможно представить в виде: решение о приобретении блага = F (A, B, C, D,..... N), где F – это функция, зависящая от факторов A, B, C, D... N. В числе этих факторов, как нам представляется, весьма существенное значение играет фактор «качество». При этом, обращаем внимание, покупатель блага оценивает свои собственные выгоды, которые зачастую невозможно оценить экономически: говоря простым языком, продавец блага, чтобы получить максимальные прибыли (сейчас и на перспективу) должен понимать, что необходимо покупателю, в какой момент времени и при каких обстоятельствах. В случае приобретения этого понимания, продавец блага будет в полной мере управлять процессом предоставления блага покупателям на максимально выгодных для продавца условиях. По нашему мнению, что в процессе приобретения этого понимания, продавец придет к выводу, что одним из главных критериев получения максимальных выгод служит обеспечение продавцом наилучшего качества реализуемого блага за аналогично уплаченную покупателем сумму. Таким образом, качество – это основополагающий критерий, влияющий на выбор покупателя по приобретению определенного блага у определенного продавца. Например, в нашем случае - при оказании аудиторских услуг – качество оказывает влияние на ряд последствий, позволяющих экономическому субъекту – заказчику аудиторской услуги обладать необходимой для него

степенью уверенности в принятым им ранее решениях, т.е. считать себя экономически эффективным или успешным в его финансово-хозяйственной деятельности, а также позиционировать данную уверенность перед пользователями отчетности: инвесторами, клиентами, конкурентами и т.д.

Качество финансово-хозяйственного контроля – достаточно новый и в достаточной степени субъективный термин, который следует трактовать намного шире, чем «качество аудиторской деятельности». Но перед тем, как определить термин «качество финансово-хозяйственного контроля», раскроем понятие «финансово-хозяйственный контроль» (или «контроль финансово-хозяйственной деятельности»).

Итак, в соответствии с основными постулатами менеджмента многими авторами, начиная с Анри Файоля, продолжая Майклом Менсоном, и до наших времен, принято выделять пять основных функций менеджмента (управления) при процессном подходе к управлению: планирование, организация, контроль, мотивация, координирование. Эта теория в последнее время подвергается значительной критике среди ученых-управленцев. В частности, предлагается дополнить данный список многими функциями, значение которых ничуть не ниже обозначенных в списке. Это – анализ, учет, регулирование и ряд специфических функций: обеспечение безопасности, маркетинговые функции и функции, относящиеся к специфике деятельности организаций.

Таким образом, контроль – это, прежде всего, управленческая функция, обеспечивающая мониторинг исполнения целевых показателей в рамках управленческого процесса. При этом отдельного исследования заслуживает тематика организации этого контроля на уровне экономического субъекта, т.е. какими способами и инструментами следует организовать контроль, будет ли это самостоятельная служба в структуре экономического субъекта или же контрольная функция будет носить прикладной характер. В этой связи, считаем, что финансово-хозяйственный контроль (или контроль финансово-хозяйственной деятельности) – это целостная управленческая функция, обеспечивающая мониторинг исполнения целевых показателей экономического субъекта в рамках его финансово-хозяйственной деятельности.

Теперь, возвращаясь к теме исследования, считаем, что обеспечение финансово-хозяйственного контроля возможно:

- 1) в обязательном порядке (т.е. на основании норм и требований законодательства),
- 2) в инициативном порядке (так называемый «внутренний контроль»).

Характеризуя первый вариант, считаем, что на сегодняшний день наиболее приближенным термином к термину «качество финансово-хозяйственного контроля» в РФ возможно понятие «качество аудита» (или «качество аудиторской деятельности», «качество аудиторских услуг»), которое сегодня довольно активно обсуждается многими отечественными авторами. Но при этом само понятие «качество аудита» не раскрыто в законодательстве Российской Федерации, регулирующем в том числе и аудиторскую деятельность.

Второй вариант приводит нас к определениям «качество внутреннего контроля», «качество внутреннего аудита». В данном случае, раскрытие термина «качество внутреннего контроля» полностью регламентируется внутренними (локальными) нормативными актами экономического субъекта (за некоторыми редкими исключениями, например, ст. 19 «Внутренний контроль» ФЗ № 402-ФЗ «О бухгалтерском учете»).

При этом отдельного внимания заслуживает ст. 7 «Стандарты аудиторской деятельности и кодекс профессиональной этики аудиторов» ФЗ № 307-ФЗ [4], в соответствии с п. 1 которой аудиторская деятельность осуществляется в соответствии с международными стандартами аудита (далее – МСА), которые являются обязательными для аудиторских организаций, аудиторов, саморегулируемых организаций аудиторов и их работников, а также со стандартами аудиторской деятельности саморегулируемых организаций аудиторов. Таким образом, законодатель определил, что аудит в РФ организуется в соответствии с МСА. Получается, что единственным нормативно-правовым источником, содержащим правила оценки качества аудита являются МСА.



Определим, что понимается под «качеством аудита» по первому варианту. Так, в соответствии с пунктом 2 статьи 1 Федерального закона от 30.12.2008 № 307-ФЗ «Об аудиторской деятельности» (далее – ФЗ № 307-ФЗ) «аудиторская деятельность (аудиторские услуги) - деятельность по проведению аудита и оказанию сопутствующих аудиту услуг, осуществляемая аудиторскими организациями, индивидуальными аудиторами» [4]. Таким образом, в соответствии с действующим законодательством РФ, регулирующим аудиторскую деятельность (статья 2 ФЗ № 307-ФЗ), аудиторская деятельность – это, услуга, а, вернее, оказание услуг, и, следовательно, кроме ФЗ № 307-ФЗ аудиторская деятельность регулируется также нормами главы 39 Гражданского кодекса РФ (далее – ГК РФ) «Возмездное оказание услуг», о чем прямо указано в статье 779 ГК РФ: «правила настоящей главы применяются к договорам оказания услуг связи, медицинских, ветеринарных, аудиторских, консультационных, информационных услуг, услуг по обучению, туристическому обслуживанию и иных...» [2].

При этом, обращаем внимание, гражданское законодательство РФ не дает четкого определения, что такое «услуга». Но такое определение дано в налоговом законодательстве РФ. В соответствии с пунктом 5 статьи 38 части 1 НК РФ, «услугой для целей налогообложения признается деятельность, результаты которой не имеют материального выражения, реализуются и потребляются в процессе осуществления этой деятельности» [3]. А в статье 6 части 1 ГК РФ «Применение гражданского законодательства по аналогии» указано, что в случаях, когда отношения прямо не урегулированы законодательством или соглашением сторон и отсутствует применимый к ним обычай, к таким отношениям, если это не противоречит их существу, применяется гражданское законодательство, регулирующее сходные отношения (аналогия закона) [1]. Учитывая нормы статьи 5 части 1 ГК РФ «Обычаи», считаем разумным, допустимым и достаточным в рамках гражданских правоотношений применять определение понятия «Услуга», аналогично используемое в налоговых правоотношениях: услуга (или оказание услуг) – это предпринимательская деятельность, результаты которой не имеют материального выражения, реализуются и потребляются в процессе осуществления этой деятельности (т.е. в момент оказания услуг).

Таким образом, представляется возможным выделить два основных уровня регламентации подходов к определению качества аудиторской деятельности:

- 1) общий подход, в соответствии с которым определяется качество оказания услуг в целом,
  - 2) специальный подход, в соответствии с которым определяется качество оказания аудиторских услуг.
1. Общий подход к определению качества аудиторской деятельности.

Представляется, что общий подход к определению качества аудита раскрывается через нормативно-правовые акты, регулирующие услуги в целом, в том числе аудиторские. Так, качество оказываемых услуг определяется свойствами и характеристиками услуг, которые необходимы для удовлетворения потребностей Заказчика в соответствии с условиями договора. Так в соответствии с п.1 ст. 779 ГК РФ по договору возмездного оказания услуг Исполнитель обязуется по заданию Заказчика оказать услуги (совершить определенные действия или осуществить определенную деятельность), а Заказчик обязуется оплатить эти услуги. В соответствии со ст. 783 ГК РФ «Общие положения о подряде» (статьи 702 – 729 ГК РФ) и положения о бытовом подряде (статьи 730 – 739 ГК РФ) применяются к договору возмездного оказания услуг, если это не противоречит статьям 779 - 782 ГК РФ, а также особенностям предмета договора возмездного оказания услуг. В соответствии со ст. 721 ГК РФ (главы 37 «Подряд») качество выполненной подрядчиком (исполнителем) работы должно соответствовать условиям договора подряда, а при отсутствии или неполноте условий договора требованиям, обычно предъявляемым к работам соответствующего рода. Здесь считаем необходимым обратить внимание на нормы ст. 5 части 1 ГК РФ «Обычаи», поскольку в ст. 721 ГК РФ прямо указано: «обычно предъявляемым». Итак, из ст. 5 ГК РФ вытекает, что обычаем признается сложившееся и широко применяемое в какой-либо области предпринимательской или иной деятельности, не предусмотренное законодательством правило поведения, независимо от того, зафиксировано ли оно в каком-либо документе (п. 1 ст. 721 ГК РФ). При этом обычай,

противоречащие обязательным для участников соответствующего отношения положениям законодательства или договору, не применяются.

Исходя из вышеописанного, можно сделать ряд значительных выводов о понимании качества услуг в рамках раскрытия Общего подхода к определению качества аудиторской деятельности:

- 1) качество услуги – показатель степени (уровня) удовлетворения потребности Заказчика услуг;
- 2) качество услуги определяется в результате исполнения условий договора возмездного оказания услуг Исполнителем;
- 3) качество услуг – измеримый в соответствии с условиями договора показатель (уровень, критерий);
- 4) при определении в договоре необходимого уровня качества оказываемых услуг стороны договора (т.е. Заказчик и Исполнитель) ориентируются на обычаи делового оборота, т.е. «обычный» уровень удовлетворения потребности Заказчика.

Исходя из вышеизложенного, возможно сделать логичное умозаключение о качестве оказываемой услуги как измеримом показателе степени удовлетворения потребности Заказчика услуг в результате исполнения условий договора Исполнителем в соответствии с условиями заключенного между Заказчиком и Исполнителем договора возмездного оказания услуг.

В соответствии с п. 4 ст. 421, п. 1 ст. 422 ГК РФ условие о качестве, содержащееся в договоре, не должно противоречить обязательным требованиям, которые установлены в законах и иных правовых актах. В противном случае это условие может быть признано недействительным и, следовательно, не будет применяться (ст. 168, п. 1 ст. 167 ГК РФ).

Отсюда следует логичный вывод, что качество оказываемой услуги может и не удовлетворять ожидаемым требованиям Заказчика, то есть может влиять на факт признания исполнения обязательства по договору Исполнителем.

Следовательно, качество услуги – это существенное условие договора. Напомним, что в соответствии с нормами п. 1 ст. 432 ГК РФ «Основные положения о заключении договора»: «договор считается заключенным, если между сторонами, в требуемой в подлежащих случаях форме, достигнуто соглашение по всем существенным условиям договора. Существенными являются условия о предмете договора, условия, которые названы в законе или иных правовых актах как существенные или необходимые для договоров данного вида, а также все те условия, относительно которых по заявлению одной из сторон должно быть достигнуто соглашение» [1].

При этом логичным будет предположить, что для согласования условия о качестве в договоре сторонам (т.е. Заказчику и Исполнителю) необходимо: а) определить собственные требования к качеству услуг (критерии качества, уровень качества); б) учесть обязательные требования к качеству услуг (при их наличии).

Кроме ГК РФ, вопрос о терминологии качества услуг регламентируются другими документами.

Так в соответствии с ГОСТ 15467-79 [8] под качеством понимается совокупность свойств продукции, обуславливающих её пригодность удовлетворять определённые потребности в соответствии с её назначением.

В стандарте ИСО 8402-94: «Качество – совокупность характеристик объекта, относящихся к его способности удовлетворить установленные и предполагаемые потребности» [9]. При этом, под объектом понимается то, что может быть индивидуально описано и рассмотрено (примечание: объектом может быть, например: деятельность или процесс, продукция, организация, система или отдельное лицо, или любая комбинация из них) [9].

В стандарте ГОСТ Р ИСО 9000-2015 [10]: «Качество – степень соответствия совокупности присущих характеристик объекта требованиям».

В соответствии с п. 1 ст. 4 «Качество товара (работы, услуги)» Закона РФ от 07.02.1992 N 2300-1 (ред. от 18.03.2019) «О защите прав потребителей» (далее – Закон РФ № 2300-1) - продавец (исполнитель) обязан передать потребителю товар (выполнить работу, оказать услугу), качество которого соответствует договору [6].

Таким образом, сформулируем итоговое определение качества услуги: качество оказываемой услуги - это измеримый показатель (уровень, критерий) степени удовлетворения потребности Заказчика услуг,

а) являющийся существенным условием договора возмездного оказания услуг, заключаемого между его сторонами (Заказчиком и Исполнителем),

б) сформулированный и понимаемый сторонами (Заказчиком и Исполнителем) в достаточной (для включения в договор) степени,

в) соответствующий обязательным требованиям в соответствии с действующими нормативно-правовыми актами .

2. Специальный подход, в соответствии с которым определяется качество оказания аудиторских услуг, связан с применением специальных норм и правил, непосредственно регламентирующих ведение аудиторской деятельности в РФ.

Согласно ст. ст. 2, 7, 8, ч. 1, 3 ст. 10 ФЗ № 307-ФЗ качество аудиторских услуг, включая сопутствующие аудиту услуги, должно соответствовать требованиям [4], предусмотренным в том числе:

- ФЗ № 307-ФЗ;

- международными стандартами аудита (далее - МСА), принятыми Международной федерацией бухгалтеров и признанными в порядке, установленном Правительством РФ (ч. 1 ст. 7 ФЗ № 307-ФЗ). К ним, в частности, относятся: а) Международный стандарт контроля качества 1 «Контроль качества в аудиторских организациях, проводящих аудит и обзорные проверки финансовой отчетности, а также выполняющих прочие задания, обеспечивающие уверенность, и задания по оказанию сопутствующих услуг» [7], б) МСА 220 «Контроль качества при проведении аудита финансовой отчетности» [7];

- стандартами аудиторской деятельности саморегулируемых организаций аудиторов (далее – СРО аудиторов), которые не могут противоречить МСА и являются обязательными для аудиторских организаций и аудиторов, являющихся членами СРО аудиторов, утвердивших стандарты (ч. 1, п. п. 2, 4 ч. 2 ст. 7 ФЗ № 307-ФЗ) [4];

- Кодексом профессиональной этики аудиторов (ч. 3 ст. 7 ФЗ № 307-ФЗ) [4];

- правилами внутреннего контроля качества, которые установлены самой аудиторской организацией (аудитором) (ч. 1 ст. 10 ФЗ № 307-ФЗ) [4];

- Правилами независимости аудиторов и аудиторских организаций, а также дополнительными требованиями к ним, если они приняты СРО аудиторов (ч. 3 ст. 10, ч. 2.1 ст. 8 ФЗ № 307-ФЗ) [4].

С учетом вышеизложенного, предлагаем следующее определение: качество аудиторской услуги - это измеримый показатель степени удовлетворения потребности Заказчика аудиторских услуг,

а) являющийся существенным условием договора возмездного оказания аудиторских услуг, заключаемого между Заказчиком и Аудиторской организацией (или Индивидуальным аудитором) (далее - Исполнителем),

б) сформулированный и понимаемый сторонами (Заказчиком и Исполнителем) в достаточной степени, и включенный в условия договора между сторонами,

в) соответствующий обязательным требованиям в соответствии с действующими нормативно-правовыми актами (в том числе Федеральным законом от 30.12.2008 № 307-ФЗ (ред. от 23.04.2018) «Об аудиторской

деятельности», международными стандартами аудита, стандартами аудиторской деятельности саморегулируемых организаций аудиторов, Кодексом профессиональной этики аудиторов, правилами внутреннего контроля качества, которые установлены самой аудиторской организацией (аудитором), Правилами независимости аудиторов и аудиторских организаций, а также дополнительными требованиями к ним, принятыми саморегулируемой организацией аудиторов).

При этом, считаем, ведущую роль в регламентации качества финансово-хозяйственного контроля занимают МСА как единственный на сегодня нормативный источник, содержащий в себе конкретные принципы, инструменты и методы, позволяющие организовать финансово-хозяйственный контроль экономического субъекта на должно уровне.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Гражданский кодекс Российской Федерации (часть первая) от 30.11.1994 № 51-ФЗ // СПС «Консультант плюс», 2020.
2. Гражданский кодекс Российской Федерации (часть вторая)" от 26.01.1996 № 14-ФЗ // СПС «Консультант плюс», 2020.
3. Налоговый кодекс Российской Федерации (часть первая)" от 31.07.1998 № 146-ФЗ // СПС «Консультант плюс», 2020.
4. Федеральный закон от 30.12.2008 № 307-ФЗ «Об аудиторской деятельности» // СПС «Консультант плюс», 2020.
5. Федеральный закон от 06.12.2011 № 402-ФЗ «О бухгалтерском учете» // СПС «Консультант плюс», 2020.
6. Закон РФ от 07.02.1992 № 2300-1 «О защите прав потребителей» // СПС «Консультант плюс», 2020.
7. Приказ Минфина России от 09.01.2019 № 2н «О введении в действие международных стандартов аудита на территории Российской Федерации и о признании утратившими силу некоторых приказов Министерства финансов Российской Федерации» (Зарегистрировано в Минюсте России 31.01.2019 № 53639) // СПС «Консультант плюс», 2020.
8. ГОСТ 15467-79 (СТ СЭВ 3519-81). Управление качеством продукции. Основные понятия. Термины и определения (введен в действие Постановлением Госстандарта СССР от 26.01.1979 N 244) // СПС «Консультант плюс», 2020.
9. ИСО 8402-94 Управление качеством и обеспечение качества – Словарь // СПС «Консультант плюс», 2020.
10. ГОСТ Р ИСО 9000-2015. Национальный стандарт Российской Федерации. Системы менеджмента качества. Основные положения и словарь (утв. Приказом Росстандарта от 28.09.2015 N 1390-ст) // СПС «Консультант плюс», 2019.
11. Алибеков Ш.И. Аудит затрат на производство / Ш.И. Алибеков. - СПб.: Изд-во Питер, 2004.-128 с.
12. Морунов В.В. Качество аудиторской деятельности в соответствии с международными стандартами // Kant. 2017. № 3 (24). С. 169-172.
13. Морунов В.В. Основные факторы, влияющие на качество аудита //Kant. 2017. № 4 (25). С. 224-226.
14. Морунов В.В. Оценка качества аудиторских услуг // Kant. 2017. № 3 (24). С. 172-174.

## ТЕХНОЛОГИИ ЗДОРОВЬЕСБЕРЕЖЕНИЯ И ДЛИТЕЛЬНОГО УХОДА ЗА ЛИЦАМИ ПОЖИЛОГО И СТАРЧЕСКОГО ВОЗРАСТА

### HEALTH-SAVING AND LONG-TERM CARE TECHNOLOGIES FOR ELDERLY AND OLD AGE

Пак В.И.<sup>1,3</sup>, Коновалов О.Е.<sup>1,3</sup>, Волков Д.А.<sup>2</sup>, Якушин М.А.<sup>1</sup>, Линниченко Ю.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Россия, Национальный научно-исследовательский институт общественного здоровья имени Н.А. Семашко, [konovalov\\_oe@mail.ru](mailto:konovalov_oe@mail.ru)

<sup>2</sup>Россия, Министерство труда и социальной защиты населения Рязанской области, [mintrudsoc.ryazangov.ru](mailto:mintrudsoc.ryazangov.ru)

<sup>3</sup>Россия, Российский университет дружбы народов, [pakvan@bk.ru](mailto:pakvan@bk.ru)

В письме Министерства труда и социального развития Российской Федерации от 5 января 2003 г. № 30-ГК «О номенклатуре учреждений (отделений) социального обслуживания граждан пожилого возраста и инвалидов» были определены учреждения, которые должны оказывать медико-социальную помощь лицам пожилого возраста. Среди них есть геронтологические центры, дома-интернаты, реабилитационные центры и социально оздоровительные центры.

К формам медико-социального обслуживания лиц пожилого и старческого возраста, регламентированным рамками современного законодательства, относятся стационарное и полустационарное социальное обслуживание, социально-медицинское обслуживание на дому, срочное социальное обслуживание, социально-консультативная помощь. Перечисленные виды помощи в первую очередь направлены на улучшение качества жизни лиц пожилого и старческого возраста, а также их адаптацию в обществе [1].

В социальной работе с пожилыми людьми используются различные формы и методы. К примеру, социальное обслуживание на дому, срочная социальная помощь, адресная социальная защита и т.д. В данной системе функционируют различные государственные, муниципальные и общественные учреждения, а именно: центры социального обслуживания, отделения дневного пребывания, стационарные учреждения и специальные жилые дома для пожилых людей [2].

Социальная защита пожилых людей в современных социально-экономических условиях осуществляется по двум основным направлениям - социальное обеспечение и социальная помощь. В центр социального обслуживания для граждан пожилого возраста и инвалидов, как правило, входит несколько отделений. В отделении дневного пребывания организуется питание, медицинское обслуживание, культурное, бытовое и досуговое обслуживание. Предусмотрено участие в трудовой деятельности в специальных мастерских или подсобных хозяйствах. Среди разнообразных технологий социальной работы с пожилыми людьми важное место отводится технологиям здоровьесбережения медико-социальной реабилитации [3, 4].

Служба срочной социальной помощи центра социального обслуживания предусматривает широкий перечень услуг, включая разовое обеспечение нуждающихся бесплатным горячим питанием, продуктовыми наборами, обеспечение одеждой, обувью и предметами первой необходимости. Практикуется также разовое обеспечение материальной помощью и помощь в получении временного жилья. Важным направлением является оказание экстренной психологической помощи, в том числе по «телефону доверия», а также оказание юридической помощи.

В последние годы надомные услуги, гарантированные государством, тоже становятся все более разнообразными. Это, прежде всего, организация питания и доставка продуктов на дом; помощь в приобретении медикаментов, товаров первой необходимости; помощь в оформлении документов, в том числе для установления опеки и попечительства, обмене жилья, помещении в стационарные учреждения органов социальной защиты населения. Развивая и совершенствуя деятельность учреждений и служб социальной помощи престарелым и инвалидам, органы социальной защиты, проявляют постоянную заботу о создании более комфортных условий

для жизнедеятельности пожилых людей в домах-интернатах. В последнее время получают все большее развитие отделения медико-социальной помощи взрослому населению и отделения по уход [5, 6].

Социальная работа в России активно развивается и совершенствуется. Внедряются новые разнообразные формы работы в центрах социального обеспечения. Большинство центров для пожилых людей имеют как стационарные отделения, так и отделения временного проживания. Делается все для того, чтобы облегчить пожилому человеку его быт, снизить тревогу за здоровье и материальное положение, способствовать разрешению его семейных и духовных проблем. Это одно из направлений повышения эффективности социальной работы с пожилыми людьми. Все социальные изменения призваны создавать ему условия жизни, приближенные к санаторным, в которых он может продолжать трудиться, пока ему хватит сил и желания.

Положительный опыт внедрения инновационных технологий здоровьесбережения и длительного ухода за лицами пожилого и старческого возраста накоплен в Рязанской области, которая вошла в число шести пилотных регионов Российской Федерации, которые участвуют в реализации федерального проекта по внедрению системы долговременного ухода за пожилыми людьми в 2018–2020 гг. В области активно создается система долговременного ухода за людьми старшего возраста и инвалидами, которая направлена на повышение качества социального и медицинского обслуживания таких граждан, продление их активного долголетия. Областные министерства ведут работу в тесном сотрудничестве с профильными федеральными государственными ведомствами, а также Агентством стратегических инициатив и благотворительным фондом «Старость в радость».

В рамках инициативы проводится модернизация системы ухода за пожилыми людьми. Работа будет проводиться по таким направлениям, как обеспечение современным оснащением социальных объектов, подготовка квалифицированных специалистов. Кроме того, особое внимание будет уделено поддержке семейного ухода, совершенствованию работы волонтеров с пожилыми людьми и инвалидами. Проводится профилактика социального сиротства.

В Рязанской области есть 4 стационарных учреждения и 2 комплексных центра по уходу за стариками. Стационарные учреждения обеспечены функциональными кроватями, специальными унитазами, поручнями. Составлен реестр поставщиков оборудования для этих учреждений. На конкурсной основе к поставкам привлекаются и некоммерческие частные организации. Эти организации проводят специальное обучение своих сотрудников.

В центрах есть отделение дневного пребывания, куда привозят пациентов на специальном транспорте на день. Закуплены наборы психолога для этого отделения. Все пациентов делят на несколько групп, в том числе выделяют лиц с когнитивными расстройствами, маломобильных и т.д. С ними проводится оздоровительные и досуговые мероприятия. На закупленных машинах могут отвозить в учреждения культуры также.

Введены в штаты сиделки-помощники по уходу. Выделили дополнительные ставки. Утвержден перечень услуг, которые оказываются, в том числе дополнительных услуг. Одна сиделка обслуживает 8 человек. В каждом конкретном случае разрабатывается индивидуальный план ухода.

При оказании помощи на дому работает служба выдачи средств реабилитации. В результате сокращается срок предоставления услуг, т.к. не надо заказывать эти средства. Одновременно учат и членов семьи как обращаться со средствами реабилитации. На дому оказываются также услуги сиделки: гигиенические процедуры, влажная уборка, стирка и т.д.

Проводится работа с родственниками, которые ухаживают за старыми родственниками. В Рязанском медицинском университете разработаны и проводятся 7 образовательных программ, в том числе для работников стационарных учреждений, по уходу на дому, по уходу и особенностям взаимодействия с гражданами, имеющими психические расстройства. Есть специальная программа подготовки для директоров стационарных учреждений.

Медицинский университет выдает методические материалы, снабжает роликами. Тем, кто прошел обучение выдается документ об образовании и они сами могут устроиться на работу по уходу за стариками.

Ведется обучение в рамках «Школы родственного ухода», «Санатория на дому», «Школы безопасности». Уделяется внимание своевременному обеспечению таких жителей района лекарственными препаратами, в том числе по доставке на дом, повышению уровня их финансовой и компьютерной грамотности.

Оценка эффективности проводимой работы осуществляется, исходя из расходования средств, не должно также простаивать оборудование, которое закупили. Стоит задача оказать помощь максимальному числу людей. При этом должен быть оказан оптимальный объем услуг.

Утвержден порядок взаимодействия с Министерством здравоохранения, Министерством образования, культуры и спорта, а также с бюро медико-социальной экспертизы Рязанской области. Совместно с Министерством здравоохранения Рязанской области разработана и действует система информационного взаимодействия.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Акимова О.В. Особенности нормативно-правового регулирования медико-социальной помощи пожилым людям в Российской Федерации // Бюллетень медицинских интернет-конференций. 2018. Т. 8, № 3. С. 122-123.
2. Богатищева И.Ю., Лунина Я.Л. Современные технологии социальной помощи пожилым гражданам в российском обществе // Социальная работа и социальная педагогика в России в исследованиях: сборник научных работ. 2018. С. 95-99.
3. Меметов С.С., Шаркунов Н.П. Совершенствование медико-социальной помощи лицам пожилого возраста // Авиценна. 2018. № 15. С. 25-28.
4. Пралич О.П. Межведомственное взаимодействие организаций здравоохранения и социальных служб по оказанию медико-социальной помощи гражданам пожилого возраста // Повышение качества профессиональной подготовки специалистов социальной и образовательной сфер: сборник научных статей. Витебск. 2018. С. 196- 200.
5. Прошакова М.А., Тарасова В.В., Корженко С.В., Сидорова Н.В. Основные медикосоциальные проблемы пациентов старших возрастных групп // Евразийское Научное Объединение. - 2019. - Т.52, № 6-3. - С. 201-204.
6. Сквирская Г.П., Сон И.М., Сененко А.Ш. и др. Отделение медико-социальной помощи взрослому населению и отделение по уходу: концепция и принципы организации // Менеджер здравоохранения. 2018. № 1. С. 27-34.

**ЭТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВНЕДРЕНИЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ И ЦИФРОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ КОНТРОЛЯ В РАБОТЕ СЕСТРИНСКОГО ПЕРСОНАЛА ПРИ УХОДЕ ЗА ТЯЖЕЛЫМИ ПАЦИЕНТАМИ**  
**ETHICAL FEATURES OF THE INTRODUCTION OF INFORMATION AND DIGITAL CONTROL TECHNOLOGIES IN THE WORK OF NURSING STAFF IN THE CARE OF SERIOUS PATIENTS**

Полещук И.А., Касимовская Н.А., Фомина Е.В.  
Poleshchuk I.A., Kasimovskaya N.A., Fomina E.V.

*Россия, ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Министерства здравоохранения Российской Федерации (Сеченовский Университет), bik-la@mail.ru*

Этические проблемы применения цифровых технологий в контроле за профессиональной деятельностью медицинских сестер при уходе за тяжелобольными и маломобильными пациентами практически не изучен, несмотря на активный процесс информатизации и цифровизации здравоохранения. Этические проблемы при введении видеоконтроля за профессиональной деятельностью медицинских сестер в отделениях медицинских организаций, в особенности в профессиональную деятельность медицинских сестер могут возникнуть на различных этапах оказания медицинской помощи, что требует подготовки медицинского сообщества к данному процессу и оценки готовности медицинского персонала к видеоконтролю и пациентов, симбиозу этического восприятия данного процесса. В связи с чем целью данного исследования стало выявление этических проблем при введении видеоконтроля за профессиональной деятельностью медицинских сестер в отделениях медицинских организаций.

Медико-демографические тенденции позволяют обоснованно предположить значимость внедрения новых подходов к сохранению здоровья популяции, актуальность внедрения для этого научно-технических достижений медицины, применение цифровых технологий в здравоохранении. В России за последние годы наблюдается повышение активности в этой сфере, так как в целом уже создана инфраструктура для информатизации медицинских организаций, что открывает новые перспективы в развитии информационных технологий в системе здравоохранения. Современные демографические и медицинские тенденции усиливают роль внедрения мобильных технологий в функционирование системы здравоохранения. И одним из перспективных направлений современного развития здравоохранения является процесс информатизации и внедрение мобильных технологий. Развитие и внедрение информационных технологий в здравоохранение на благо здоровья населения становится в ряд приоритетных задач государства [1]. При этом внедрение информационных и цифровых технологий предполагает значительное расширение возможностей медицины для преодоления имеющихся проблем и трудностей в сфере здравоохранения [2,3,4]. Метаанализ введения видеонаблюдения в международной практике выявил этические проблемы для введения видеонаблюдения за работой медицинских сестер, но также имеются мнения о необходимости интеграции современных цифровых технологий в систему контроля за работой медицинских сестер на благо пациента, повышения качества ухода. Сегодня системы здравоохранения многих стран мира сталкиваются с такими проблемами, как дефицит квалифицированных кадров и одновременно с растущим спросом на квалифицированную медицинскую помощь старшему поколению, вследствие демографических изменений, росту хронической заболеваемости, потребности в уходе [5]. Разработка и применение цифровых технологий подразумевает внедрение интеллектуальных систем поддержки принятия решений, в том числе в здравоохранении [6,7]. При развитии в системе здравоохранения инновационных технологий возрастают требования к среднему медицинскому персоналу, меняя его роль в здравоохранении. Внедрение инноваций диктует необходимость осваивать все более сложные медицинские и технические знания и овладевать новыми навыками, а также совершенствовать уже приобретенные в уходе за пациентами [8]. Во всем мире инновационная деятельность в сестринском деле рассматривается как основа ежедневной практики, направленная на повышение качества ухода за пациентами и снижение стоимости услуг системы здравоохранения [9]. В связи с чем требуется поиск новых технологий, позволяющих снизить риски дефицита медицинских сестер и повысить качество ухода за пациентами в отделениях медицинских организаций,



и особенно тяжелобольным пациентам и маломобильным, в данном направлении применение цифровых технологий может стать перспективным направлением развития сестринского дела и качества сестринского ухода. Такие исследования в области сестринского ухода практически не проводились, не выявлено исследований в мировой литературе, но при этом очень актуальны для России, так как опыт внедрения такой системы может быть значимым для здравоохранения и сестринского дела, в том числе и в разных странах мира.

В 2020 г нами проведено исследование этических проблем при внедрении видео мониторинга в профессиональную деятельность медицинских сестер, применен социологический метод. Анкеты разработаны на основе Этического кодекса медицинских сестер России. Методом случайной выборки было опрошено 579 медицинских сестер (N=935). Анализ результатов исследования проводился на основе методов описательной статистики, с применением программы Microsoft Excel 2016. Исходно установленный уровень статистической значимости  $p < 0,05$ .

В ходе исследования определено, что большинство опрошенных медицинских работников среднего звена были женщинами (97,4%). Из числа опрошенных (47,9%) лица молодого возраста в интервале от 18 до 35 лет. По стажу работы по специальности респонденты распределились следующим образом: наибольшее количество медицинских сестер (39,5%) имеют стаж работы от 11 до 20 лет, от 5-10 лет (21,8%) опрошенных, менее 5 лет (21%) медицинских сестер, и более 20 лет стаж имеют (17,6 %) опрошенных. Следует отметить, что профессиональная деятельность подавляющего большинства опрошенных медицинских сестер  $97,4\% \pm 0,66\%$  (ДИ 96,08 - 98,72) связана с уходом за тяжелобольными пациентами. Все участники исследования (100%) уверены, что эффективность лечения и реабилитации маломобильных пациентов зависит от качества сестринского ухода. В ходе исследования медицинские сестры  $66,7\% \pm 1,96\%$  (ДИ 62,78 - 70,62) сообщили, что им всегда удается выполнять уход за маломобильными (тяжелобольными) пациентами на высоком уровне качества;  $20,5\% \pm 1,68\%$  (ДИ 17,14 - 23,86) считают, что это удается им иногда;  $12,8\% \pm 1,39\%$  (ДИ 10,02 - 15,58) считают, что выполняют работу не на высоком уровне качества.

Первичный анализ данных показал, что 100% медсестер считают качество сестринского ухода важным фактором для выздоровления пациента. При этом каждая пятая опрошенная медсестра считает, что качество сестринского ухода не всегда на высоком уровне. Не все медицинские сестры считают этичным введение в отделение и палатах системы видеонаблюдения, указывают факторы, которые определяют не этичность такого нововведения, но также признают перспективу данной формы контроля профессиональной деятельности медицинских сестер. Медицинские сестры отметили следующие основные этические проблемы, возникающие при введении видеоконтроля: «нарушен принцип автономии» отметили  $99,1\% \pm 0,9\%$  (ДИ 98,2 - 100), при этом психологический дискомфорт ощущает  $87,5\% \pm 3,0\%$  (ДИ 84,5-87,5), считают, что может нарушать права пациента  $81\% \pm 3,4\%$  (ДИ 77,6-84,4) опрошенных респондента, а так же вызывает опасение, что видео будет размещено в Интернете  $74,1\% \pm 4,0\%$  (ДИ 70,1-78,1) опрошенных медицинских сестер и  $60,0\% \pm 4,4\%$  (ДИ 55,6-64,4) вызвало религиозное неприятие.

Первый обзор показывает, что имеются этические проблемы при возможности введения системы видеоконтроля за профессиональной деятельностью медицинских сестер, требуется изучение этичности введения системы видеоконтроля с применением цифровых технологий при сестринском уходе на международном уровне. Знания, полученные в этом исследовании, будут использованы для разработки учебной программы по этике в сестринском деле в российском университете.

Таким образом, к основным факторам, которые влияют на качество ухода за тяжелобольными (маломобильными) пациентами, относится перегруженность отделений (большое количество пациентов) и высокая нагрузка на медицинских сестер (много обязанностей помимо ухода), а также недостаток вспомогательного персонала, дефицит медицинских сестер. Медицинские сестры в  $37\% \pm 2,01\%$  случаев (ДИ 32,99 - 41,01) могут испытывать серьезные этические проблемы с внедрением видеомониторинга в их

профессиональную деятельность. При этом медицинские сестры готовы к применению цифровых технологий в их профессиональной деятельности, если внедрение круглосуточной системы видеоконтроля поможет при наблюдении за маломобильными (тяжелобольными) пациентами.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Федеральная служба государственной статистики. Здравоохранение в России - 2019, официальное издание, полная версия
2. Деньга А.В., Шлыков В.В. Медицинская информационная система для автоматизации рабочего места врача. *Молодой ученый*. 2016; (13):108-110 (InRussian).
3. Калининская А.А., Морозова Я.В., Терентьева Д.С. Социальные аспекты внедрения информационно-телекоммуникационных технологий в стоматологии. *Исследования и практика в медицине*. 2017; 4(4):149-155 (InRussian).
4. Смаль Т.С., Завадовская В.Д., Деев И.А. Применение телемедицинской технологии в лучевой диагностике для организации медицинского обслуживания территории с низкой плотностью населения. *Социальные аспекты здоровья населения*. [сетевое издание] 2017; 53(1):6 (InRussian).
5. Isfort M, Rottländer R, Weidner F, Tucman D, Gehlen D, Hylla J. Eine bundesweite Befragung von Leitungskräften zur Situation der Pflege und Patientenversorgung in der ambulanten Pflege. Köln: Deutsches Institut für angewandte Pflegeforschung. V. (dip); 2016. Pflege-Thermometer 2016. [Google Scholar] (In German)
6. Лебедев Г.С., Фартушный Э.Н., Шадеркин И.А., Клименко Г.С., Рябков И.В., Кожин П.Б., и др. Создание информационной системы поддержки принятия врачебных решений на основе методов доказательной медицины. *Журнал телемедицины и электронного здравоохранения*. 2019; 5(1):8-16 (InRussian)
7. Грибова В.В. Петряева М.В. Окунь Д.Б. Шалфеева Е.А. Онтология медицинской диагностики для интеллектуальных систем поддержки принятия решений. *Онтология проектирования* 2018; 8(1(27)):58-73 (InRussian).
8. Иванова О.В. Перспективы совершенствования и развития сестринского дела в Пермском крае. *Главная медсестра*. 2010; (3):16-24 (InRussian).
9. Kai Huter, Dominik Domhoff, Annika Schmidt, Heinz Rothgang, and Karin Wolf-Ostermann. Digital technology and nursing care: a scoping review on acceptance, effectiveness and efficiency studies of informal and formal care technologies. *BMC Health Services Research* 2019; 19(1):1-15 (In English).

#### МЕРОПРИЯТИЯ ПО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ МЕДИКО-ОРГАНИЗАЦИОННЫХ АСПЕКТОВ ПРОФИЛАКТИКИ РИСКА РАЗВИТИЯ САХАРНОГО ДИАБЕТА 2-ГО ТИПА У ЛИЦ РЕПРОДУКТИВНОГО ВОЗРАСТА

Стасевич Н.Ю., Чих И.Д., Васильев М.Д.

ФГБНУ «Национальный Научно-исследовательский институт общественного здоровья имени Н.А. Семашко»,  
105064, Москва, ул. Воронцово поле, д.12.

Актуальность. В настоящее время сахарный диабет рассматривается как важнейшая социально-экономическая проблема. Это первое неинфекционное заболевание по которому принята специальная Резолюция ООН, призвавшая все государства «принять экстренные меры для борьбы с диабетом и разработать национальные стратегии профилактики и лечения данного заболевания». Данные исследований, свидетельствуют о том, что на сегодняшний день имеется недостаточно эффективное использование существующих технологий медицинской профилактики рисков развития сахарного диабета, высокая частота дефектов профилактической

работы врачей, а так же снижение основных параметров качественных характеристик врачей и их пациентов и различия в случаях высокой и низкой результативности профилактики рисков сахарного диабета.

Цель исследования: разработать мероприятия по совершенствованию медико-организационных аспектов профилактики риска развития сахарного диабета 2-го типа у лиц репродуктивного возраста.

Результаты. На основании статистического анализа заболеваемости сахарным диабетом 2-го типа населения репродуктивного возраста (на примере Ивановской области) была составлена теоретическая база разработанного и апробированного комплекса предложений по совершенствованию медико-организационных аспектов профилактики риска развития сахарного диабета, состоящая из 4 направлений:

- совершенствование методики количественной оценки качества и результативности профилактической работы врачей по оценке и коррекции рисков развития сахарного диабета у населения репродуктивного возраста;

- совершенствование оценки и коррекции подготовленности пациентов к профилактике риска развития сахарного диабета у населения репродуктивного возраста;

- совершенствование оценки и коррекции профилактической подготовленности врачей, оказывающих профилактические медицинские услуги по снижению риска СД;

-совершенствование организации ранней диагностики и коррекции рисков развития сахарного диабета.

Первое направление – совершенствование методики количественной оценки качества и результативности профилактической работы врачей по оценке и коррекции рисков развития сахарного диабета у населения репродуктивного возраста.

Оценка уровня качества профилактики риска развития сахарного диабета предусматривает внедрение карты «Модели экспертной оценки профилактики риска развития сахарного диабета

Для оценки результативности профилактики риска развития сахарного диабета у населения репродуктивного возраста предлагается использовать предложенную «Модель конечных результатов профилактики риска развития сахарного диабета у населения репродуктивного возраста».

Рассчитывался коэффициент результативности профилактики риска развития сахарного диабета у населения репродуктивного возраста по предложенной нами формуле:

$$R_p = \frac{\sum \text{ПР (в баллах)} - \sum \text{ПД (в баллах)}}{\sum \text{НУ (в баллах)}} \quad (1)$$

где:  $\sum \text{ПР}$  – сумма показателей результативности в баллах;  $\sum \text{ПД}$  – сумма показателей дефектов в баллах;  $\sum \text{НУ}$  – сумма нормативных значений показателей в баллах.

За оптимальный уровень показателя принято значение 1,0.

Второе направление – совершенствование оценки и коррекции подготовленности пациентов к профилактике риска развития сахарного диабета у населения репродуктивного возраста. Оно включает:

Мероприятия по обеспечению профилактической подготовленности пациентов получающих профилактические услуги, включающие: комплексную оценку качественных характеристик пациентов с использованием «Шкалы комплексной оценки профилактической подготовленности пациента» и тест-карте; проведение мероприятий целенаправленной коррекции управляемых отклонений подготовленности пациента от оптимального уровня, включающие: целевое информирование пациентов по вопросам профилактики сахарного диабета с использованием типовой памятки, индивидуальная коррекция образа жизни и медицинской активности пациентов.

Объектом управленческого воздействия на этом этапе являются качественные характеристики пациентов.

Для определения отклонений индивидуальных характеристик пациентов от идеальной модели рекомендуется использовать «Шкалу комплексной оценки профилактической подготовленности пациента». При количестве баллов 26-30 пациент должен относиться к группе низкой подготовленности готовности к осуществлению мероприятий по профилактике риска СД; 27-50 баллов – к группе средней подготовленности; выше 50 баллов – высокой.

Алгоритм использования данной шкалы включает: 1. Опрос пациента по анкете, приведенной в приложении к диссертации; 2. Заполнение графы «шкалы», отражающей фактический уровень характеристик пациента. 3. Определение процента отклонений фактического уровня качественных характеристик пациента от идеального уровня; 4. Определение характеристик по которым имеется наиболее высокий уровень отклонений.

Для оценки уровня информированности пациентов по вопросам профилактики СД следует использовать тест-карту «Уровень информированности пациентов по вопросам профилактики СД».

Определение уровня качественных характеристик пациента, его медицинской информированности и определение отклонений от идеального уровня параметров этих характеристик позволяет реализовать мероприятия по их целевой коррекции включающих: целевое информирование пациентов по вопросам сохранения здоровья и профилактике СД, индивидуальная коррекция образа жизни и медицинской активности пациентов.

Для проведения целевого информирования пациентов следует использовать специально разработанную типовую памятку, содержание которой может дополняться лечащим врачом, исходя из индивидуальных особенностей пациента.

Третье направление – совершенствование оценки и коррекции профилактической подготовленности врачей, оказывающих профилактические медицинские услуги по снижению риска СД.

Четвертое направление включает совершенствование организации ранней диагностики и коррекции рисков развития сахарного диабета.

Предложены новые организационные формы работы - центр комплаентной профилактики сахарного диабета (Центр КПСД), технология «Комплаентная профилактика СД» для мужчин и женщин репродуктивного возраста, Программа очно-заочного обучения (школа первого уровня (пациент-лечащий врач) в медицинском учреждении и школа второго уровня (население репродуктивного возраста-высокоавторитетный специалист) на информационном специализированном медицинском портале - «Сахарный диабет и репродукция», мобильный лечебно-профилактический модуль.

Центр комплаентной профилактики сахарного диабета (Центр КПСД) – организуется на базе регионального эндокринологического центра и имеет своей целью: координацию мероприятий по мониторингу и коррекции факторов риска сахарного диабета. В штатную структуру центра входят: врач-эндокринолог (руководитель центра), врач-акушер-гинеколог, врач-терапевт, врач-методист, 4 медицинские сестры, оператор ЭВМ (положение о Центре КПСД представлено в приложении). В условиях данного центра реализуется технология «Комплаентная профилактика СД» для мужчин и женщин репродуктивного возраста.

Выводы. Представленный комплекс предложений в ходе реализации в условиях эксперимента обеспечил достижение медико-социальной эффективности, выразившейся в снижении числа реализовавшихся рисков СД на 14%, снижения процента преждевременных родов на 5,6%, повышение уровня медицинской активности женщин на 17%, их медицинской информированности на 46%. Результаты опроса показали, что после проведенных мер учебно-методической и психологической коррекции личностных качеств, информированности врачей и пациентов, показатель комплексной оценки профилактической подготовленности врачей повысился на

Секция X: Здоровьесбережение населения: управленческие технологии

25% пациентов – на 18%, что в совокупности с другими медико-организационными мероприятиями обеспечило повышение результативности профилактики риска СД в целом на 14%.

СЕКЦИЯ XI  
НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ. ГАЗ,  
НЕФТЬ, ЭНЕРГЕТИКА

## РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕ ДОПУСКАЕМЫХ ДЕФЕКТОВ НЕФТЕПРОВОДА СИРИИ (DEVELOPMENT OF A PROCESS FOR DETERMINING UNACCEPTABLE DEFECTS IN THE SYRIAN OIL PIPELINE)

Ани Яссер  
Aaney Yasser

Россия, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, [yasseraaney@alfuratuniv.edu.sy](mailto:yasseraaney@alfuratuniv.edu.sy)

Целью данной работе является разработка процесса определения допустимых и не допустимых дефектов нефтепровода Сирии основанных на надежности критериев ремонта стареющих трубопроводов путем построения диаграммы, показывающей взаимосвязь между максимальным давлением  $P_{max}$ , которое выдерживает дефекта, рабочим давлением  $P_w$  и глубиной дефекта  $h$ .

Формула, определяющая максимальное давление, которое выдерживает дефекта  $P_{max}$ , была получена путем анализа кольцевых и продольных напряжений, воздействующих на дефект, чтобы его наибольшее значение не превышало допустимое предельное напряжение [1,2]:

$$P_{max} = \frac{1,44 \cdot (\delta_H - h) \cdot SMYS}{D_H - 2 \cdot (\delta_H - h)}$$

где  $h$  – Максимальная глубина дефекта;  $\delta_H$  – Толщина стенки труб;  $SMYS$ – Минимальный предел текучести;  $D_H$  – Наружный диаметр труб.

На рисунке 1 показана техническая оценка состояния дефектов вдоль нефтепровода Сирии при расходе  $Q=1458$  м<sup>3</sup>/ч, наружный диаметр  $D_H=558,8$  мм, толщина стенки  $\delta_H=6,35$  мм, марка стали труб API5L X52, предел текучести  $SMYS= 358$  МПа.

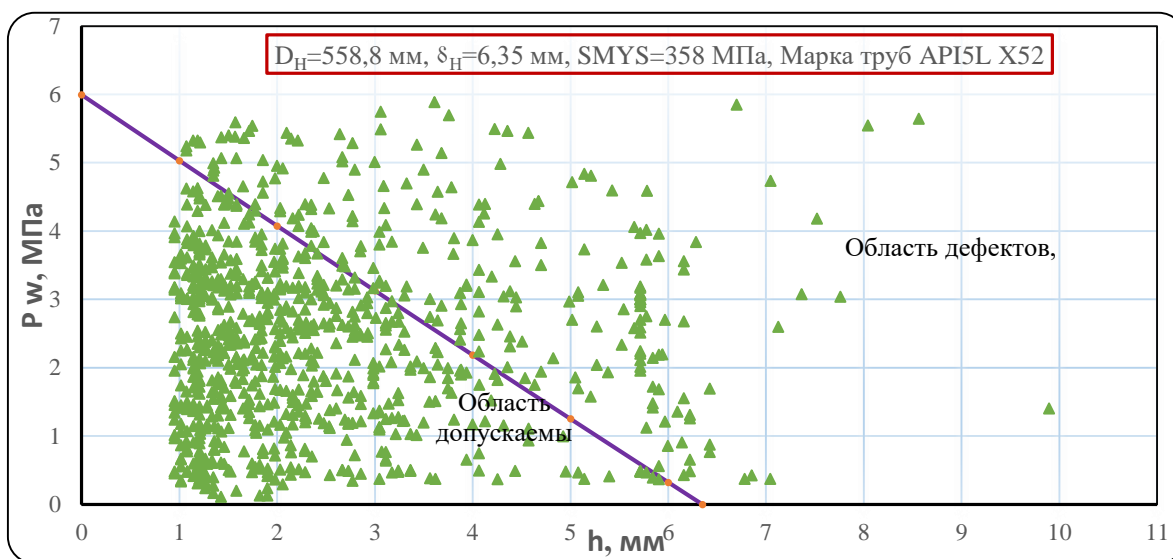


Рис.1- Определение технической оценки состояния дефектов при толщине стенки труб нефтепровода Сирии  $\delta_H=6,35$  мм (сталь API5L X52 -  $D_H=558,8$  мм - предел текучести  $SMYS= 358$  МПа)

Из рисунка 1 дефекты, которые находятся выше прямой линии, являются не допустимыми дефектами, которые должны быть отремонтированы и дефекты, которые находятся ниже прямой линии являются допустимыми дефектами.

Из вышеизложенного заключаем следующее:

- Получена формула расчета максимального давления, которое выдерживает дефекта, необходимая для технической оценки прочности и надежности стареющих участков трубопроводов с дефектами.

- была получена техническая оценка для всех дефектов нефтепровода Сирии при расходе  $Q=1458$  м<sup>3</sup>/ч, наружный диаметр  $D_H=558,8$  мм и толщина стенки  $\delta_H=6,35$  мм, и определены не допускаемые дефекты, которые должны быть отремонтированы при заданном рабочем давлении.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Menon, E. Shashi. Liquid pipeline hydraulics. CRC press, 2004.
2. ASME B31.4. "Liquid Transportation Systems for Hydrocarbons. Liquid Petroleum Gas. Anhydrous Ammonia and Alcohol's", American Society of Mechanical Engineers, 1993.

### ДИМАТ КАК НОВАЯ ВЫСОКООКТАНОВАЯ ДОБАВКА К АВТОМОБИЛЬНОМУ БЕНЗИНУ.

#### DIMATE AS A NOVEL HIGH-OCTANE MOTOR GASOLINE ADDITIVE.

Абделлатиф Т. М.<sup>1</sup>, Ершов М. А.<sup>1</sup>, Гудков М. В.<sup>1</sup>, Капустин В. М.<sup>1</sup>

Abdellatif T. M., Ershov M. A., Gudkov M. V., Kapustin V.M.

*1 Россия, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, tamerabdellatif@mu.edu.eg*

Увеличение выпуска высокооктанового экологического бензина является одной из важнейших задач на российских НПЗ. В данной работе исследуется применение димеризации пропилена для получения высокооктановой и низкокипящей бензиновой фракции, называемой димат, на 90% состоящей из изогексена. Процесс Dimersol-G используется для димеризации легких олефинов из потоков СЗ с целью получения высокооктанового бензина. В данном исследовании изучены физико-химические свойства образца димата в качестве компонента бензина. Димат обеспечивает потенциальную выгоду для НПЗ благодаря минимизации эксплуатационных расходов и улучшения качества продукции. Одним из решений этой проблемы является добавление оксигенатов, например МТБЭ и МТАЭ, к бензинам. Разработка и производство других высокооктановых компонентов, альтернативных МТБЭ и МТАЭ, является перспективным направлением развития НПЗ. Использование димата является идеальным решением для преодоления этой проблемы.

Присадки и высокооктановые компоненты имеют ключевое значение при производстве бензина, поскольку даже в небольших концентрациях они могут значительно улучшать его эксплуатационные и физико-химические характеристики. Основным топливом, альтернативным нефти, является биотопливо. Оно биоразлагаемо и производит меньше загрязнения воздуха, чем традиционное нефтяное топливо [1] [2] [3]. Производство высокооктановых бензинов на российских НПЗ ограничено. Таким образом, димеризация пропилена с получением димата является одним из решений для увеличения выпуска высокооктановых бензинов. Димеризация – процесс образования нового вещества путем соединения двух мономеров в комплекс (димер), стабилизированный слабыми и / или ковалентными связями [4]. Целью данного исследования является изучение возможности применения димата в качестве нового высокооктанового компонента бензина в соответствии с требованиями к физико-химическим и эксплуатационным показателям автомобильного бензина, таких как октановое число по исследовательскому методу (ОЧИ), октановое число по моторному методу (ОЧМ), плотность при 15 оС, содержание серы, кислорода, бензола, ароматических и олефиновых соединений, давление насыщенных паров (далее – ДНП), коррозия медной пластины и содержание смол.

В таблице 1 приведены физико-химические характеристики димата в сравнении с нормами российских стандартов. Наиболее важными параметрами качества бензинов, предназначенных для двигателей внутреннего сгорания с искровым зажиганием, являются их детонационная стойкость, выраженные значениями октановых чисел, определяемых по исследовательскому (ОЧИ) и моторному (ОЧМ) методам. Димат имеет высокое октановое число по исследовательскому (97,2) и по моторному методу (82,5). Кроме того, одной из важнейших



характеристик бензина является ДНП, характеризующий испаряемость бензина. Следует отметить, что представленный образец Димата имеет низкое значение ДНП (37,3 кПа) по сравнению с нормой, установленной для автомобильного бензина в соответствии с EN228: 2012. Димат, как олефиновый углеводород, характеризуется повышенной склонностью к окислению. Наиболее распространенным параметром, характеризующим устойчивость бензина к окислению, является индукционный период. Значение индукционного периода образца димата (53 мин) является низким, однако добавление 0,1% антиокислительной присадки Агидол-1 позволяет привести данный показатель в соответствие с требованиями (>1200 мин при норме не менее 360 мин).

Результаты исследования основных физико-химических и антидетонационных характеристик образца димата позволяют сделать вывод о принципиальной возможности его применения в качестве высокооктанового компонента автомобильного бензина благодаря высоким значениям ОЧИ и ОЧМ, а также низкой летучести при необходимости снижения ДНП базового бензина.

Таблица 1. Физико-химические и эксплуатационные показатели образца димата

№	Наименование показателя	Результаты испытаний	Нормы по ГОСТ 32513	Метод испытания
1	Октановое число: по исследовательскому методу по моторному методу	97,2	не менее 95,0/98,0	ГОСТ Р 52947 ГОСТ Р 52946
		82,5	85,0/88,0	
2	Плотность при температуре 15°C, кг/м <sup>3</sup>	689,3	720-775	ГОСТ Р 51069
3	Концентрация серы, мг/кг	5	не более 10	ГОСТ Р 52660
4	Индукционный период, мин	53/ >1200*	не менее 360	ГОСТ ISO 7536
5	Концентрация смол, промытых растворителем, мг на 100 см <sup>3</sup> бензина	отсутствие	не более 5	ГОСТ 1567
6	коррозия медной пластины (3 часа при 50 ° C),	Класс 1	Класс 1	ASTM D7577
7	Концентрация смол, не промытых растворителем, мг на 100 см <sup>3</sup> бензина	отсутствие	не более 5	ГОСТ ISO 7536
8	Внешний вид	Прозрачный и чистый	Прозрачный и чистый	Визуальная проверка
9	Объемная доля углеводородов, % - олефиновых - ароматических	99,7	не более 18	ГОСТ Р 52714 (метод Б)
		0.01	35	
10	Объемная доля бензола, %	0.006	не более 1,0	ГОСТ Р 52714 (метод Б)
11	Массовая доля кислорода, %	-	не более 2,7	ГОСТ Р EN 13132
12	Давление насыщенных паров (ДНП), кПа	37,3	45-100	ГОСТ EN 13016-1
13	Фракционный состав: объемная доля испарившегося бензина, %, при температуре: 70°C (И70) 100°C (И100) 150°C (И150) конец кипения, °C остаток в колбе, % (по объему)			ГОСТ 2177 (метод А)
		96	20-50	
		97,5	46-71	
		97,5	не менее 75	
		71	не более 210	
	0,9	не более 2		

\* Значение индукционного периода изогексена при добавлении 0,1% Агидола-1 на 100 г изогексена.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. EL-Bassiouny AA, Aboul-Fotouh TM, Abdellatief TMM. Maximize the production of environmental, clean and high-octane number gasoline-ethanol blends by using refinery products. *International Journal of Scientific & Engineering Research* 2015; 6: 1792-1803.
2. Ershov M, Potanin D, Guseva A, Abdellatief TMM, Kapustin VM. Novel strategy to develop the technology of high-octane alternative fuel based on low-octane gasoline Fischer-Tropsch process. *Fuel* 2020; 261: 116330.
3. EL-Bassiouny AA, Aboul-Fotouh TM, Abdellatief TMM. Upgrading the commercial gasoline A80 by using ethanol and refinery products. *International Journal of Scientific & Engineering Research* 2015;6: 405-417.
4. Ershov MA, Potanin DA, Tarazanov S, Abdellatief TMM, Kapustin VM. Blending Characteristics of Isooctene, MTBE and TAME as Gasoline Components. *Energy Fuels* 2020; 34(3); 2816-2823.
5. Abdellatief TMM, Ershov MA, Kapustin VM. Using isooctene as a novel gasoline additive in comparison with MTBE and TAME. 4th International Conference on Alternative Fuels, Energy and Environment (ICAFEE): Future and Challenges Feng Chia University, Taichung, Taiwan, 2019, p. 122.
6. Abdellatief, T. M. M., Ershov, M. A., Kapustin, V. M. Investigation the Physico-Chemical Characteristics of Isooctene in Comparison with MTBE and TAME. 11th International Youth Scientific and Practical Congress Oil And Gas Horizons, Moscow, 2019.
7. Abdellatief, T. M. M. Enhancing the Properties of Egyptian Gasoline through Modified Operations. Master's thesis, Minia University, October 2015.
8. Ершов М.А., Емельянов В.Е. Применение метил-трет-амилового эфира на НПЗ РФ // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2014., № 8. С. 11-15.
9. Ershov, M. A.; Potanin, D. A.; Grigorieva, E. V.; Abdellatief, T. M. M.; Kapustin, V. M. Discovery a High-Octane Environmental Gasoline Based on Gasoline Fischer-Tropsch Process. *Energy & Fuels* 2020, 34 (4), 4221-4229.
10. Abdellatief, T. M. M.; El-Bassiouny, A. A.; Aboul-Fotouh, T. M. An Environmental Gasoline. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015; 11, 1-121.
11. Abdellatief, T. M. M.; Ershov, M. A.; Kapustin, V. M. Maximizing the Quality and Quantity of Gasoline Produced from Natural Gas Condensate. 4th International Conferenc on Alternative Fuels, Energy and Environment (ICAFEE): Future and Challenges Feng Chia University, Taichung, Taiwan, 2019, p. 406.

### ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ КАК ТЕПЛОПРОВОДЯЩИЙ КОМПОНЕНТ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

#### EXFOLIATED GRAPHITE AS A HEAT-CONDUCTIVE FRAME FOR FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS CATALYST

Асалиева Е.Ю.<sup>1</sup>, Синева Л.В.<sup>1</sup>, Мордкович В.З.<sup>1</sup>

Asalieva E.Yu., Sineva L.V., Mordkovich V.Z.

<sup>1</sup> Россия, ФГБНУ ТИСЧУМ, e.asalieva@tisnum.ru

Низкотемпературный синтез Фишера-Тропша – хорошо известный каталитический процесс получения смеси углеводородов из CO и H<sub>2</sub> в присутствии кобальтсодержащих катализаторов, сопровождающийся выделением большого количества тепла (146–176 кДж на 1 моль CO) [1]. Кобальтовые катализаторы эксплуатируются в достаточно узком диапазоне температур и давлений, следовательно, большое значение в проведении процесса играет точный контроль температуры синтеза: неравномерное распределение температуры в слое катализатора и локальные перегревы приводят к смещению реакции в сторону образования

метана, снижая селективность образования целевого продукта и увеличивая скорость деактивации катализатора вплоть до полной его дегградации [2, 3]. Контроль температуры синтеза не представляется возможным без организации эффективного отвода образующегося тепла реакции, что является ключевым моментом в разработке высокопроизводительной системы реактор-катализатор. В современных работах все больше внимания уделяют вопросу теплопроводности носителя для обеспечения эффективного отвода тепла реакции [3–6]. Однако стоит заметить, что отвод выделяющегося тепла осуществляется не только по теплопроводящему скелету носителя, но также за счет уноса продуктами реакции при формировании благоприятных условий для массопереноса, важную роль в котором играет пористая система (особенно мезо- и макропоры) [5, 6]. Материалы, обладающие пространственно организованной иерархической пористостью (размер пор от нанометров до микрометров) очень привлекательны для катализа, поскольку микропоры обеспечивают развитую удельную поверхность, которая не всегда доступна для реагентов, мезопоры – стабилизацию активного компонента, а макропоры – эффективный массоперенос [7]. Как правило, развитая пористость сопровождается низкой теплопроводностью оксидного материала носителя, что плохо влияет на каталитические свойства.

Основные причины использования углеродных материалов в качестве носителя катализатора СФТ – это слабое взаимодействие между металлической фазой и углеродным носителем, что позволяет достичь высокой степени восстановления активного металла и повысить каталитическую активность, а также высокая собственная теплопроводность. Однако использование углеродных материалов зачастую негативно влияет на селективность образования целевого продукта, поскольку они могут участвовать в реакциях газификации, что приводит к увеличению выхода метана и  $\text{CO}_2$  [8]. Кроме того, катализаторы, содержащие углеродные материалы, на данный момент сложны в приготовлении, часто предполагают капсулирование наночастиц кобальта и пока не способны дать стабильный и воспроизводимый результат. Таким образом, обеспечить теплопроводность грануле катализатора СФТ и сохранить химическую инертность в условиях синтеза может только хорошо кристаллизованный графит, который обычно не обладает значимой пористостью, что затрудняет его применение.

В отличие от других углеродных материалов, терморасширенный графит (ТРГ) обеспечивает одновременно развитую поверхность, высокую теплопроводность и химическую стойкость в условиях синтеза. Слоистая природа ТРГ способствует созданию сквозной пористой системы, образованной преимущественно порами щелевого типа, что является оптимальным для транспорта продуктов синтеза (Рис. 1). Цель работы – исследование гранулированного катализатора СФТ, содержащего ТРГ в качестве теплопроводящей добавки и его сравнение с катализатором, содержащим металлический алюминий и катализатором, не содержащим теплопроводящий компонент.

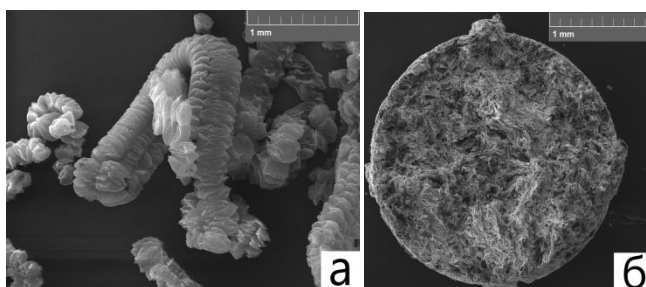


Рис. 1 Электронные микрофотографии ТРГ (а) и скола торца гранулы носителя на его основе (б)

Катализаторы, исследованные в настоящей работе, были приготовлены в соответствии с техническими приемами, описанными в патентах [9–11]. Носители представляют собой гранулы пористого структурированного композитного материала, состоящего из цеолита НВ, теплопроводящей добавки (металлический алюминий или ТРГ) и связующего – бемита, а также жидкой фазы. Катализатор сравнения не содержал теплопроводящей добавки. Состав носителей, рассчитанный на сухие исходные вещества, а также структурные характеристики их пористой системы приведены в Табл. 1. В качестве активного компонента синтеза Фишера–Тропша использовали кобальт. Все катализаторы готовили методом двухстадийной пропитки соответствующего носителя водным раствором нитрата кобальта. Содержание кобальта во всех катализаторах составляет 20 мас. %.

Таблица 1. Состав носителей и структурные характеристики пористой системы

Образец	Содержание, мас. %*				Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г
	теплопров. добавка		цеолит	связующее		
	алюминий	ТРГ				
CoAl	50	–	30	20	210	0,67
CoG	–	20	30	50	364	0,55
Ref	–	–	80	20	591	0,65

*В расчете на сухие исходные вещества*

Теплопроводность катализатора сравнения составила 0,25 Вт/м·К, тогда как введение металлического алюминия в состав композита привело к увеличению показателя до 3,89 Вт/м·К, а введение ТРГ – до 8,62 Вт/м·К. Эти данные свидетельствуют о том, что введение как алюминия, так и ТРГ, позволяет создать эффективную теплопроводящую сеть.

Каталитические испытания проводили в проточном стальном реакторе с внутренним диаметром 10 мм, согласно методикам, подробно описанным в работе [6]. Все испытанные катализаторы были активны в синтезе углеводородов C<sub>5+</sub> из СО и Н<sub>2</sub>. Основные показатели СФТ и состав получаемых углеводородов C<sub>5+</sub> приведены в Табл. 2. Введение теплопроводящего компонента позволило повысить температурный предел стабильной работы гранул катализатора, при этом увеличилась производительность за счет повышения селективности образования целевого продукта и конверсии. Наибольшая производительность была достигнута в присутствии композита, содержащего терморасширенный графит. Введение теплопроводящей добавки в состав катализатора привело к повышению содержания олефинов и n-парафинов и снижению содержания изопарафинов в составе образующихся продуктов.

Таблица 2. Основные показатели синтеза Фишера–Тропша и состав углеводородов C<sub>5+</sub> при 3000 1/ч

Образец	Конверсия СО, %	Селективность C <sub>5+</sub> , %	Производительность C <sub>5+</sub> , г/кг·ч	Состав углеводородов C <sub>5+</sub> , мас. %		
				Олефины	n-парафины	Изопарафины
CoAl	71	66	375	38	40	22
CoG	81	69	455	30	48	22
Ref	47	56	190	29	32	39

Исследование катализаторов показало, что введение теплопроводящего компонента, особенно, ТРГ, положительно влияет на его физико-химические и каталитические свойства. Образец CoG обладает рыхлой крупнопористой структурой, пронизывающей гранулу во всех направлениях. Томографические данные показали, что поры образца являются преимущественно щелевыми, что оптимально для транспорта продуктов синтеза и образующейся в ходе реакции воды. Электронные микрофотографии катализатора CoG и данные его теплопроводности подтверждают формирование эффективного теплопроводящего скелета. Было установлено, что при пропитке носителя CoG нитратом кобальта, закрепление кобальтсодержащей фазы реализуется в основном поверх кислород- и алюминий-содержащих фаз и плотность распределения атомов кобальта на поверхности углерода очень низка.

Исследование композитов методом просвечивающей микроскопии позволило установить, что размер частиц кобальтсодержащей фазы составляет в среднем 10–15 нм независимо от типа теплопроводящей добавки в составе катализатора. Проведение термического анализа позволило выявить преимущество композита, содержащего ТРГ. Так, данный катализатор практически не имеет ограничений по диапазону температур проведения синтеза, в то время как для образца CoAl при достижении температуры 450°C наблюдаются эффекты, связанные с началом окисления частиц алюминия. Дальнейшее повышение температуры приводит к его плавлению, которое сопровождается полным и необратимым разрушением катализатора. В присутствии композита, содержащего ТРГ, эффекты окисления наблюдаются при температурах свыше 600°C.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Steynberg A.P., Dry M.E. Fischer–Tropsch Technology // Elsevier Science & Technology. 2004. 722 p.
2. Fratalocchi L., Visconti C.G., Groppi G. et al. Intensifying heat transfer in Fischer-Tropsch tubular reactors through the adoption of conductive packed foams // Chem. Eng. J. Vol. 349, 2018. P. 829–837.
3. Visconti C.G., Tronconi E., Groppi G. et al. Monolithic catalysts with high thermal conductivity for the Fischer–Tropsch synthesis in tubular reactors // Chem. Eng. J. Vol. 171, 2011. P. 1294–1307.
4. Sheng M., Yang H., Cahela D.R. et al. High conductivity catalyst structures for applications in exothermic reactions // Appl. Catal., A. Vol. 445–446, 2012. P. 143–152.
5. Lacroix M., Dreibine L., de Tymowski B et al. Silicon Carbide Foam Composite Containing Cobalt as a Highly Selective and Reusable Fischer–Tropsch Synthesis Catalyst // Appl. Catal., A. Vol. 397, 2011. P. 62–72.
6. Asalievа E., Gryaznov K., Kulchakovskaya E. et al. Fischer–Tropsch Synthesis on Cobalt-Based Catalysts with Different Thermally Conductive Additives// Appl. Catal., A. Vol. 505, 2015. P. 260–266.
7. Kim J., Nese V., Joos J. et al. Directional freeze-cast hybrid-backbone meso-macroporous bodies as micromonolith catalysts for gas-to-liquid processes // J. Mater. Chem. A. Vol. 6, 2018. P. 21978–21989.
8. Mordkovich V.Z., Karaeva A.R., Sineva L.V. et al. Patent RU2414296, 2009.
9. Mordkovich V.Z., Sineva L.V., Solomonik I.G et al. Patent WO2011016759, 2011.
10. Solomonik I.G., Mordkovich V.Z., Ermolaev V.S et al. Patent RU2422202, 2011.
11. Mordkovich V.Z., Sineva L.V., Kulchakovskaya E.V. et al. Patent WO2018217136A1, 2018.

### АДСОРБЦИЯ КАК ИНСТРУМЕНТ ТОНКОГО КОНТРОЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, НА ПРИМЕРЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ADSORPTION AS A TOOL FOR SOFT CONTROLL OF THE CATALYTIC PROPERTIES OF TRANSITION METALS, USING HYDROGENATION CATALYSTS AS AN EXAMPLE

Афинеевский А.В., Смирнов Д.В., Прозоров Д.А., Вдовин Ю.А.

Afineevsky A.V., Smirnov D.V., Prozorov D.A., Vdovin Yu.A.

*Россия, Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет, afineevskiy@mail.ru*

Ключевой задачей науки о катализе является предвидение каталитического действия. Наиболее целесообразным направлением исследований можно считать использование достижений теории адсорбции для синтеза катализатора с заданными параметрами активности и селективности. Согласно известным теоретическим положениям можно утверждать, что реагирующие вещества адсорбируются на переходных металлов и катализаторов на их основе в различных адсорбционных состояниях, отличающихся типом и энергией связи с активным центром поверхности, а также реакционной способностью. Избирательно выводя из зоны реакции активные центры поверхности с определенной энергией можно регулировать адсорбционные и каталитические свойства металла.

В работе предложено использовать каталитические яды для регулирования концентрации отдельных активных центров на поверхности катализатора. Частичную дезактивацию предложено проводить в режиме титрования, вводя не большие количества дезактивирующего агента в зону реакции. В качестве каталитических ядов предлагается использовать катионные яды (ртуть и свинец), в виде водных растворов солей.

Экспериментально получены кинетические параметры процесса восстановления кратных углеродных связей на частично дезактивированном скелетном никеле в жидких средах. В качестве модельного соединения был выбран малеат натрия, реакцию проводили в водных растворах гидроксида натрия. Показана необратимость

дезактивации катализатора. Частичная дезактивация скелетного никеля не изменяла характер кинетических кривых и порядка реакции, лишь снижая активность катализатора. Можно обоснованно предполагать, что активность катализатора будет зависеть от величин адсорбции индивидуальных форм водорода, подобная корреляция уже показана ранее при дезактивации катализатора анионными ядами. Величины адсорбции реакционно-способного водорода измерены в ходе выполнения адсорбционно-калориметрического эксперимента, а также комплексом синхронного термического анализа и масс-спектрометрии.

Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что предложенный подход к исследованию катализаторов может быть применен к каталитическим системам с участием водородсодержащих газов таких процессов, как метанирование, синтез аммиака, гидроочистки светлых нефтепродуктов и других.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0010. Экспериментальная часть поддержана грантом Президента для молодых ученых - кандидатов наук (проект МК-771.2020.3). Теоретическая часть согласована с планом работ Научного совета РАН по физической химии на 2020 (№ 20-03-460-28).*

## СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ МАКРОМОЛЕКУЛ ПАВ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ СВОЙСТВ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ STRUCTURAL ANALYSIS OF SURFACTANT MACROMOLECULES WHEN MODELING THE PROPERTIES OF DRILLING FLUIDS

Беленко Е.В.<sup>1</sup>, Сахаров П.А.<sup>2</sup>, Хватов А.В.<sup>2</sup>  
Belenko E.V., Saharov P.A., Hvatov A.V.

<sup>1</sup> Россия, МИРЭА – Российский Технологический Университет, [belkub@yandex.ru](mailto:belkub@yandex.ru)

<sup>2</sup> Россия, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, [andrei-sakharov@mail.ru](mailto:andrei-sakharov@mail.ru)

Различают два типа оксиэтилированных неионных ПАВ (НПАВ), применяемых в бурении. К первым относятся оксиэтилированные алкилфенолы, в которых гидрофобной группой является арильный радикал. Второй тип НПАВ представлен блок-сополимерами окиси этилена (ОЭ) и окиси пропилена (ОП) с симметричным расположением блоков различной природы. В таких соединениях гидрофобной частью являются оксипропиленовые структурные блоки. В последнее время в ряде работ была показана перспективность применения нового класса НПАВ, представляющих собой статистические разветвленные сополимеры ОЭ и ОП полиалкиленоксиды (ПАО). Эти продукты проявляют свойства весьма эффективных ПАВ, обладающих высокой адсорбционной активностью на границе с нефтяной фазой, а также значительно улучшающих смазочные и ингибирующие свойства буровых растворов [1]. Однако область применения статистических ПАО существенно зависит от структурных особенностей их макромолекул: молекулярной массы (Mг), мольной доли ОЭ (w), степени разветвления полиэфирного скелета (k). До настоящего времени выбор НПАВ для решения практических задач бурения осуществлялся путем лимитирования отдельных характеристик молекулярной структуры и фактической корреляции физико-химических свойств ПАО с различными технологическими показателями буровых растворов. Так, в работе [2] методом ЯМ-релаксации было показано, что увеличение времени спин-спиновой релаксации протонов воды с ростом концентрации ПАО в глинистом растворе является следствием усиления гидрофобности адслоев ПАО и приводит к повышению структурно-механических характеристик раствора. В работе [3] было установлено, что с повышением энергии гидрофобных взаимодействий в адслоях, в результате снижения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ПАО, происходит улучшение смазочных, ингибирующих и антифильтрационных свойств буровых растворов. Однако перечисленные методы оценки технологических свойств ПАО весьма трудоемки, не обладают всеобщей объективностью и требуют проведения специальных исследований характера взаимодействия ПАО с буровыми агентами.

Задачей настоящей работы является разработка универсальной методики качественной и количественной оценки поверхностно-активных и адсорбционных свойств разветвленных ПАО на основе структурного анализа полиэфирных макромолекул.

Для определения строения статистических сополимеров ОЭ и ОП был использован метод компьютерного синтеза и анализа молекулярных структур. В результате проведенных расчетов было установлено, что все статистические сополимеры ОЭ и ОП имеют общие структурные закономерности, которые заключаются в наличии гидрофильного полиоксиэтиленового макроблока, непосредственно связанного с полиспиртовой основой. Замыкают полиокисную цепочку гидрофобные оксипропиленовые блоки одинакового строения, разделенные оксиэтиленовым звеном, общей формулы  $OP_7OЭ$ . Число блоков  $OP_7OЭ$  в гидрофобной цепи ( $n$ ) зависит от молекулярной массы сополимера, а также от мольной доли ОЭ в макромолекуле.

Объединение статистических сополимеров ОЭ и ОП в мицеллы происходит за счет гидрофобных взаимодействий концевых блоков  $(OP_7OЭ)_n$  различных макромолекул. Образующиеся макромолекулярные агрегаты имеют гидрофобное ядро, экранированное полиоксиэтиленовыми цепочками. Термодинамически обусловленная ассоциация макромолекулы в мицеллу в водном растворе должна сопровождаться повышением ее ГЛБ. Минимальное число агрегации  $m_{min}$  в надмолекулярных агрегатах количественно характеризует способность полиэфирных цепочек данного статистического сополимера ОЭ и ОП к ассоциации с образованием внутри- или межмолекулярных комплексов.

Были исследованы гомологические ряды ПАО, отличающиеся молекулярной структурой и поверхностно-активными свойствами, с молекулярными массами от 5000 до 20000 и содержанием ОЭ от 15 до 90 %(мол.). Для каждого из этих ПАГ были рассчитаны число микроблоков  $OP_7OЭ$  ( $n$ ) в отдельной полиэфирной цепочке, минимальная степень агрегации полиэфирных цепочек ( $m_{min}$ ), а также величина приращения ДГЛБ, которая характеризует термодинамическую вероятность образования внутри- или межмолекулярных ассоциатов полиэфирных цепочек. Поэтому ДГЛБ является мерой поверхностной активности ПАО на границе с неполярной фазой.

Результаты расчетов позволили сделать следующие выводы. Во-первых, число микроблоков  $OP_7OЭ$  в полиэфирных цепочках увеличивается с ростом молекулярной массы, а также с уменьшением мольной доли ОЭ в молекуле ПАО. Во-вторых, существование в растворах ПАО при домицеллярных концентрациях внутримолекулярных агрегатов возможно лишь в том случае, если  $m_{min}$  отдельных полиэфирных цепочек меньше, либо равна степени разветвления ПАГ ( $m_{min} < k$ ). Явление внутримолекулярной ассоциации сополимеров ОЭ и ОП приводит к образованию мономолекулярных мицелл, способных к солюбилизации неполярных молекул, например, иода [4]. В-третьих, поверхностно-активные свойства ПАО последовательно повышаются с уменьшением мольной доли ОЭ от 80 до 15 %, а также в результате снижения Мг полиэфирных цепочек. Надо отметить, что ПАО обладают минимальной поверхностной активностью (ДГЛБ принимает наименьшие значения) при содержании ОЭ, равном 80 %. При увеличении мольной доли ОЭ свыше 80 % поверхностно-активные и адсорбционные свойства ПАО несколько повышаются – ДГЛБ увеличивается.

Приведенные модельные данные позволяют сделать ряд практических выводов, определяющих технологическую политику в разработке полиэфирных систем буровых растворов на основе ПАО. В реальных системах концентрация ПАО в фильтрах в 2-3 раза ниже соответствующих значений ККМ, что обуславливает весьма важную роль параметра  $m_{min}$  для характеристики адсорбционных слоев ПАО на гидрофильной поверхности. В работе [2] было показано, что переход к мицеллярной структуре адсорбционных слоев сопровождается увеличением их гидрофобности и соответствующим повышением структурно-механических свойств буровых растворов. Таким образом, ПАО, для которых справедливо  $k > m_{min}$ , образуют более гидрофобные адслои по сравнению с ПАО, характеризующимися условием  $k < m_{min}$ . Кроме того, для ПАО с одинаковыми Мг и  $k$

величина  $m_{\min}$  и, соответственно, гидрофильность домицеллярных адслоев будет повышаться с увеличением мольной доли ОП.

Однако, чаще всего на практике используют ПАО с  $m_{\min}=2$ , чьи поверхностно-активные свойства однозначно характеризуются параметром ДГЛБ. Корреляцию между поверхностным натяжением фильтратов полиэфирных буровых растворов и параметром ДГЛБ соответствующего ПАО можно провести, опираясь на изученные изотермы поверхностного натяжения фильтратов глинистых растворов, содержащих от 0,25 до 3 % ПАО. Повышение ДГЛБ ПАО происходит при одновременном снижении поверхностного натяжения фильтратов соответствующих растворов. Это подтверждает высказанную ранее концепцию прямо пропорциональной зависимости между параметром ДГЛБ и адсорбционной активностью ПАО на гидрофобной поверхности.

Величина параметра ДГЛБ ПАО имеет также решающее значение для исследования реологических свойств полиэфирных буровых растворов. Были исследованы структурно-механические свойства буровых растворов, содержащих 1,5 % различных ПАО, описанных в работе [4]. При снижении молекулярной массы ПАО происходит постепенное загущение бурового раствора, сопровождающееся повышением величины ДГЛБ соответствующего ПАО. Согласно результатам работы [4] рост структурно-механических свойств полиэфирных глинистых растворов обусловлен усилением гидрофобности адслоев на поверхности дисперсных частиц. Действительно, повышение параметра ДГЛБ при снижении  $M_g$  ПАО говорит об увеличении гидрофобности внутримолекулярных ассоциатов, сопровождающемся результирующей лиофобизацией адслоев ПАО. С другой стороны, ПАО с  $M_g=25000$ , характеризующийся наименьшим значением ДГЛБ, формирует относительно гидрофильные адслои, обуславливающие разжижение бурового раствора.

Влияние параметра ДГЛБ на смазочные и ингибирующие свойства глинистых растворов можно проследить, используя результаты работы [4], в которой рассматривалась роль энергии гидрофобных взаимодействий в адслоях ПАО при создании систем буровых растворов с заданными технологическими свойствами. Увеличение энергии гидрофобных взаимодействий в адслоях при повышении мольной доли ОП в макромолекулах ПАО происходит при одновременном возрастании параметра ДГЛБ, что обуславливает улучшение технологических свойств буровых растворов.

Таким образом, структурный анализ полиэфирных макромолекул позволяет ввести новые физико-химические параметры – ДГЛБ и  $m_{\min}$ , весьма эффективно характеризующие поверхностно-активные и адсорбционные свойства статистических ПАО. Полученные результаты применения модельных расчетов макромолекулярной структуры статистических ПАО хорошо согласуются с приведенными ранее представлениями о строении мицеллярных агрегатов и адслоев ПАО и могут быть использованы при разработке рецептур полиэфирных буровых растворов для первичного вскрытия продуктивных пластов.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Беленко Е.В., Вахрушев Л.П. Физико-химические свойства сополимеров окисей этилена и пропилена.// Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе.-2007 г.-№8.-С.28-32.
2. Пеньков А.И., Вахрушев Л.П., Беленко Е.В., Острягин А.И., Кошелев В.Н. Интерполимерные комплексы на основе сополимеров окисей этилена и пропилена.-Известия ВУЗов.//Северо-Кавказский регион.- Естественные науки.-№2, 2001 г.-С.45-49.
3. Кошелев В.Н., Вахрушев Л.П., Беленко Е.В., Полищученко В.П., Острягин А.И. Исследование физико-химических свойств разветвленных статистических сополимеров окисей этилена и пропилена.//Известия ВУЗов.-Северо-Кавказский регион.- Естественные науки.-№1, 2001 г.-С.56-60.
4. Кошелев В.Н., Вахрушев Л.П., Пеньков А.И., Беленко Е.В., Острягин А.И. Основные тенденции развития полигликолевой технологии совершенствования буровых растворов.//Нефтяное хозяйство.-№6.-2001 г.



**ДОБАВЛЕНИЕ ДИОКТИЛТЕРЕФТАЛАТА В ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ МАСЛА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ  
ПОЛИМЕРНЫХ ПРИСАДОК К МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ**  
**THE ADDITION OF DIOCTYLTEREPHTHALATE TO ENERGY-SAVING ENGINE OILS TO INCREASE THE RESISTANCE OF  
POLYMER ADDITIVES TO MECHANICAL DESTRUCTION**

Дауди Д.И.<sup>1</sup>, Багдасаров Л.Н.<sup>1</sup>

Daudi D.I., Bagdasarov L.N.

<sup>1,2</sup> Россия, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, daud.99@mail.ru

Обеспечение требований, предъявляемых в настоящее время к моторным маслам, невозможно без применения полимерных присадок, которые существенно улучшают вязкостно-температурные характеристики масел. При введении полимерных присадок в небольших концентрациях в маловязкие основы получают масла с хорошей прокачиваемостью при низких температурах и относительно высокой вязкостью при максимально разогретом двигателе.

В ряду полимерных присадок особое место занимают полиметакрилаты и полиизобутилены. По низкотемпературным свойствам они превосходят другие полимерные присадки, такие, как сополимеры этилена с пропиленом или винилацетатом, а также гидрированные гомо- и сополимеры.

Целью настоящей работы являлся анализ влияния диоктилтерефталатного эфира (ДОТФ) на устойчивость к механической деструкции полимерных присадок в парафин-нафтеновом масле VHVI-4. В работе использовались загущающие присадки типа ПИБ (полиизобутилен) торговой марки П-118 и П-155 - 1% и типа ПМА (полиметакрилат) торговой марки ПАРАТОН 8900 - 1%, растворенные в базовом масле VHVI-4. Вязкость измерялась при 40 и 100 градусах, на основании чего был рассчитан индекс вязкости и изучена способность присадок к механической деструкции на приборе УЗДН-2Т. Результаты занесены в таблице 1 и в таблице 2.

*Таблица 1. Результаты испытаний ПИБ на механическую деструкцию*

ПИБ 118 (1%) + VHVI-4 (99%)			
До УЗДН		После УЗДН	
40°	100°	40°	100°
40,75	8,5	28,46	6,01
Индекс вязкости = 193		Индекс вязкости = 165	
ПИБ 155 (1%) + VHVI-4 (99%)			
До УЗДН		После УЗДН	
40°	100°	40°	100°
41,83	8,68	30,7	6,35
Индекс вязкости = 193		Индекс вязкости = 165	

*Таблица 2. Результаты испытаний ПМА на механическую деструкцию*

ПМА (1%) + VHVI-4 (99%)			
До УЗДН		После УЗДН	
40°	100°	40°	100°
39,81892	8,427731	37,0159	7,91216
Индекс вязкости = 196		Индекс вязкости = 193	

На основании анализа полученных результатов сделан вывод о том, что полиметакрилаты подвергаются механической деструкции несколько меньше, чем высокомолекулярные полиизобутилены.

Для повышения стойкости полимерной присадки к деструкции предложено добавить сложный эфир разветвленного строения с концентрациями 3, 5 и 10 процентов.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Асгам Реда Использование новейших смазочных материалов позволяет оптимизировать рабочие процессы на морских нефтегазовых месторождениях/ Reda Asgam// Сфера Нефтегаз. – 2012. - № 1. – С. 38-40
2. Дауди Д.И. Влияние молекулярной массы полиизобутиленов на их загущающую способность в парафиново-нафтеновом масле / Дауди Д.И., Л.Н. Багдасаров, Тонконогов Б.П. Киреев С.В. // Технологии нефти и газа. 2019. № 6. С. 22 -28.
3. Дж.Х. Саундерс, К.К. Фриш Химия полиуретанов.: пер. с англ./ под ред. д.х.н. С.Г. Энтелиса.- М.:Химия, 1968. – 472 с.
4. Данилов А.М. Пластичные смазки на полимочевинах / А.М. Данилов // Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность. – 1995. – № 6. – 65 с.

#### ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ НЕФТЯНЫХ ПАРАФИНОВ OPTICAL METHOD FOR DETERMINING THE PHASE TRANSITION TEMPERATURES OF PETROLEUM PARAFFINS

Кособреева А.А.<sup>2</sup>, Курьяков В.Н.<sup>1</sup>, Иванова Д.Д.<sup>2</sup>

Kosobreeva A.A., Kuryakov V.N., Ivanova D.D.

<sup>1</sup>Россия, Институт проблем нефти и газа РАН, [vladimir.kuryakov@gmail.com](mailto:vladimir.kuryakov@gmail.com)

<sup>2</sup> Россия, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, [akosobreeva@yandex.ru](mailto:akosobreeva@yandex.ru)

Кристаллизация парафинов в нефти может приводить к существенному росту вязкости нефти. Высокая вязкость нефти усложняет ее добычу и транспортировку. Изучение физико-химических свойств нефтяных парафинов с целью предотвращения и прогнозирования их выпадения – один из методов борьбы с асфальто-смолисто-парафиновыми отложениями (АСПО). В работе представлены результаты исследования фазового поведения нефтяных парафинов. Исследование проведено при помощи предложенного авторами ранее экспериментального оптического метода. Данный метод был предварительно опробован на серии индивидуальных *n*-алканов и показал хорошее совпадение получаемых результатов с результатами, опубликованными для этих *n*-алканов другими авторами. В основе данного метода лежит измерение температурной зависимости интенсивности рассеянного света на образце эмульсии исследуемого *n*-алкана или парафина в воде. Устойчивые эмульсии для исследований с размером капель порядка 100 нм синтезируются при помощи ультразвукового диспергирования смеси *n*-алкан – вода. Определенные оптическим методом температуры фазовых переходов исследуемых нефтяных парафинов хорошо совпадают с температурами фазовых переходов, определенными методом калориметрии (ДСК).

## О НОВЫХ МЕТОДАХ СИНТЕЗА СПЕЦИАЛЬНОГО ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИИ В «ИНДУСТРИИ 4.0»

Крючков А.В.

*РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина*

Новые технологии требуют развития новых идей. Применение каждой из них в современном мире связано прежде всего с использованием информационных технологий (ИТ). Особенно заметным применение таких технологий становится в нефтегазовой отрасли и на объектах топливно-энергетического комплекса (ТЭК).

Применение на объектах ТЭК новых ИТ связано с построением цифровых двойников как для отдельных предприятий, так и для их групп или отдельных технологических процессов. В сопровождающей данный процесс описательной литературе его принято называть также и термином «Индустрия 4.0». Положительными сторонами данного процесса безусловно являются сокращение издержек объектов ТЭК, которые являются в большинстве своём коммерческими предприятиями, а также ускорение проведения разведки и подготовки месторождений, последующих добычи, хранения и транспортировки добытого сырья. «Интеллектуальные месторождения и заводы, роботы и беспилотники – все это уже реальность современного нефтегаза» ([1]).

Вместе с тем, применение таких технологий имеет ряд особенностей. Прежде всего это – масштабные инвестиции в средства обеспечения. Их внедрение в уже существующие автоматизированные системы управления производством (АСУП) или автоматизированные системы управления технологическими процессами (АСУТП) ведёт к изменениям сразу на трёх уровнях информирования о принятии решений и полной перестройки всех систем оперативного управления производственными процессами ([2 – 3]). Существующее нормативное обеспечение технологических процессов в автоматизированных системах (АС), включая процессы обеспечения безопасности, жёстко регулируют процессы. Например, выполнение требований [4] (п.4.4) при внедрении систем «Индустрии 4.0» потребует полной замены всего парка датчиков первого уровня, модернизации мощностей на втором уровне и замены всего разработанного ранее программного обеспечения (ПО) на новое в соответствии с [5 – 6].

Последнее обстоятельство хочется отметить особо. Дело в том, что на большинстве объектов ТЭК продолжительное время существовали собственные системы автоматизации, которые разрабатывались и поддерживались существующими на них коллективами программистов или сторонними организациями-разработчиками ПО. Создаваемое ими ПО в нормативной документации принято называть специальным (СПО). Переход объектов ТЭК к единому цифровому циклу производственных цепочек требует либо вписать данное СПО в новые системы (что часто невозможно в принципе), либо переписать его заново на новых средствах разработки, что в разы увеличивает затраты. Отказ от предыдущих поколений систем СПО на объектах ТЭК может привести к нарушению стабильной работы многократно тестируемых программных систем обеспечения комплексной безопасности (информационной, технической, пожарной и т.п.), а также в некоторых случаях отдельных или всех систем жизнеобеспечения и оповещения персонала.

Помимо этого, следует отметить, что многолетний опыт применения предыдущих поколений средств разработки СПО для объектов нефтегазового комплекса и объектов ТЭК показывает, что быстрое внедрение новых систем СПО всегда влечёт за собой долгий период их тестирования и «подгонки» под условия конкретного объекта ТЭК и даже отдельных технологических процессов, выполняемых на его базе. Наиболее близким по времени к внедрению цифровых двойников является платформа ERP-систем ([7]).

Опыт их применения показывает ([8]), что за конкретные участки отвечают так называемые ERP-модули, выполняющие роль СПО в традиционном смысле. Они призваны выполнять основные функции конкретных исполнителей на рабочих местах в автоматизированном (или автоматическом для систем обеспечения безопасности) режиме. При этом само внедрение представляет собой сложный многоэтапный и многоступенчатый процесс. В нём принято определять восемь основных этапов: подготовка к внедрению

(указание целей и задач для внедрения новых ИТ), анализ бизнеса (определение текущих задач и перспектив развития бизнеса и структур используемых при этом данных), выбор ERP-системы (анализ существующих предложений систем в данном сегменте рынка в соответствии с целями и задачами, полученными на предыдущих этапах), выбор поставщика, управление проектом (собственно доработка модулей под потребности объекта ТЭК с назначением ответственных и координацией усилий различных специалистов), тестирование (пробная эксплуатация в течение какого-то, иногда продолжительного, времени), обучение персонала работе с новой системой (сроки обучения на разных участках различны), ввод в эксплуатацию (как правило, постепенный). Временной анализ этих пунктов внедрения показывает, что для исключения риска снижения текущего уровня комплексной безопасности этот процесс для новой системы СПО на объектах ТЭК должен занимать не менее, чем 3-5 лет. Следовательно внедрение цифровых двойников должно проводиться с такими же временными интервалами.

Вместе с тем, в РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, разработан новый набор методов синтеза СПО, который не будучи определён как технология, может существенно упростить внедрение новых элементов системы СПО цифровых двойников на объектах ТЭК ([9 – 11]). Данный набор методов позволяет хранить данные о целях и задачах для внедрения новых ИТ, текущих задачах бизнеса и структурах используемых данных в одинаковых структурах независимо от направления их использования, а также использовать фиксированные требования к доработкам модулей (в терминах ERP-систем) СПО. Помимо этого, данный набор методов позволяет на содержательном (семантическом) уровне описывать интерфейс пользователя, что может существенно упростить обучение персонала при переходе на новое СПО. Использование фиксированных требований к доработкам модулей может существенно упростить тестирование при доработке модулей ([11]). Это позволит не только сократить временные и финансовые издержки, но и снизить риск возникновения опасных событий, которые могут привести к реализации угроз комплексной безопасности объектов нефтегазового комплекса.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Цифровые технологии в нефтяной отрасли, 10.12.2019, [Электронный ресурс], режим доступа – <https://zen.yandex.ru/media/sibneft/cifrovye-tehnologii-v-neftianoj-otrasli-5def8fcbd7859b00af01311f>.
2. Типовая структура промышленной системы автоматизации, [Электронный ресурс], режим доступа – <https://en.ppt-online.org/107892>
3. Белов М.П., Технические средства автоматизации и управления. Учебное пособие, СПб.: СЗТУ, 2006 – 184 с.
4. СТО 70238424.27.100.010-2011 Автоматизированные системы управления технологическими процессами (АСУТП) ТЭС. Условия создания. Нормы и требования, [Электронный ресурс], режим доступа – <http://docs.cntd.ru/document/1200093673>.
5. ГОСТ Р 54136-2010 Системы промышленной автоматизации и интеграция. Руководство по применению стандартов, структура и словарь, [Электронный ресурс], режим доступа – <http://docs.cntd.ru/document/1200089278>.
6. Системы автоматизации. Схемы автоматизации. Указания по выполнению. Пособие к ГОСТ 21.408-93, [Электронный ресурс], режим доступа – <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/9b8/4293836573.pdf>.
7. ERP, [Электронный ресурс], режим доступа – <https://ru.wikipedia.org/wiki/ERP>.
8. Дуванский В., Применение ERP-системы на предприятии, [Электронный ресурс], режим доступа – <https://dicis.ru/blog/programma-erp-cto-eto-takoe>
9. Крючков А.В., Методология универсализации синтеза специального программного обеспечения крупной автоматизированной системы управления предприятием, Технологии техносферной безопасности. 2015. № 3 (61). С. 264-268.

10. Крючков А.В., Иерархические требования к специальному программному обеспечению автоматизированной системы управления предприятием, Технологии техносферной безопасности. 2015. № 1 (59). С. 135-144.
11. Бутузов С.Ю., Крючков А.В., Сервис удалённой разработки специального программного обеспечения в интересах МЧС России, Технологии техносферной безопасности. 2013. № 6 (52). С. 18.

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НА ЗАБОЕ ГАЗОВЫХ ИЛИ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ СКВАЖИН ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ЖИДКОСТИ**  
**DEVELOPMENT AND STUDY OF NEW FOAMERS FOR GAS WELL DELIQUIFICATION**

Кутушева Г.Р., Силин М.А., Магадова Л.А., Шидгинов З.А., Черыгова М.А.

Kutusheva G.R., Silin M.A., Magadova L.A., Shidginov Z.A., Cherigova M.A.

*Российская Федерация, ФГАОУ ВО РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, НОЦ «Промысловая химия»,  
minigulova.guldar@gmail.com*

В настоящее время на газовых и газоконденсатных месторождениях остро стоит проблема накопления жидкости на забое скважин. Поскольку месторождения природного газа в большинстве своем разрабатываются на поздней стадии, пластовая вода и газоконденсат остаются на забое скважины, что приводит к быстрому падению добычи газа. Использование ПАВ является наименее затратным и трудоемким и наиболее предпочтительным вариантом для решения данной ситуации.

Все виды ПАВ, применяемые в настоящее время для удаления жидкости из газовых и газоконденсатных скважин, имеют один общий недостаток: они полностью или почти полностью теряют пенообразующую способность при высокой температуре и минерализации пластовой жидкости и содержании в смеси большого количества газового конденсата.

На практике типы и концентрации используемых пенообразователей и условия газовой скважины могут напрямую влиять на эффективность выноса жидкости с забоя скважин. В связи с этим были проведены лабораторные испытания с различными видами ПАВ (анионные, катионные, неионогенные, амфотерные) при различных температурах, минерализации и содержании газоконденсата и концентрации самого пенообразователя.

Большинство исследованных пенообразователей при ухудшении моделируемых пластовых условий образовывали недостаточную кратность пены.

В связи с этим был разработан и запатентован ПАВ РГУ НГ МГС (на основе водо- и маслорастворимых алкилсульфатов и сульфозтоксилатов натрия), который работает в сложных пластовых условиях, а также ПАВ РГУ НГ МГС в твердой форме для использования в суровых климатических условиях. Он показал хорошие пенообразующие свойства в различных средах и условиях, таких как высокая минерализация и температура модельной воды, наличие газового конденсата до 80 % об.

Данные пенообразователи прошли через строгий процесс разработки от фундаментальных лабораторных испытаний до оценки производительности в полевых испытаниях. Результаты промысловых испытаний подтверждают выводы, сделанные в лаборатории.

Промысловые испытания проводились на Уренгойском месторождении в сотрудничестве со специалистами ООО «Газпром Добыча Уренгой».

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Амиян, В.А. Применение пенных систем в нефтегазодобыче / В.А. Амиян, А.В. Амиян, Л.В. Казакевич, Е.Н. Бекиш. – М.: Недра, 1987. – 330 с.
2. Дикамов Д.В. Техника и технологии для эксплуатации месторождений на заключительной стадии разработки.// Газовая промышленность. – 2014, № 9. – с. 82-84.
3. Пат. на изобретение 2642743 Российская Федерация, Состав и способ приготовления пенообразователя для удаления жидкости с забоя газовых и газоконденсатных скважин [Текст] / Силин М.А., Магадова Л.А., Малютин С.А., Малкин Н.Р., Кириченко С.Э., Черыгова М.А., Кутушева Г.Р., Шидгинов З.А. ; заявитель и патентообладатель ЗАО "Химеко-ГАНГ". – заявл. 19.10.2016 ; опубл. 25.01.2018, Бюл. №3. – 10 с. : ил.
4. Пат. на изобретение 262475 Российская Федерация, Состав и способ приготовления пенообразователя для удаления жидкости с забоя газовых и газоконденсатных скважин [Текст] / Силин М.А., Магадова Л.А., Малютин С.А., Малкин Н.Р., Кириченко С.Э., Черыгова М.А., Кутушева Г.Р., Шидгинов З.А. ; заявитель и патентообладатель ЗАО "Химеко-ГАНГ". – заявл. 19.10.2016 ; опубл. 28.07.2017, Бюл. №22. – 11 с. : ил.

### СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ

### COMPARATIVE ANALYSIS OF STRUCTURE AND GROUP COMPOSITION OF PRODUCTS OF PETROLEUM ASPHALTENES OXIDATION

Миникаева С.Н., Харлампыди Х.Э.

Minikaeva S.N, Kharlampidi Kh.E.

*РФ, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», [svetamin@list.ru](mailto:svetamin@list.ru)*

Тяжелое нефтяное сырье с повышенным содержанием асфальтенов имеет определенные технологические ограничения для традиционной нефтепереработки в основном за счет повышенного содержания гетероатомных сера-, азот-, кислородсодержащих соединений, а также металлокомплексов ванадила и никеля. Извлечение асфальтенов в процессе деасфальтизации позволяет существенно улучшить качество нефтяного сырья для процессов нефтепереработки [1]. Однако возникает проблема рационального использования выделенных асфальтеновых концентратов, доля которых может составлять 15-35% в зависимости от состава исходного сырья и селективности процесса деасфальтизации. Разработка методов получения ценных химических продуктов на основе нефтяных асфальтенов позволит создать основу для полноценного и комплексного освоения тяжелых нефтей [2]. Перспективы рациональной переработки асфальтеновых концентратов могут быть основаны на их химической модификации в процессах окисления. По имеющимся литературным данным, различные авторы использовали реакцию окисления как метод изучения структуры асфальтенов [3] и для получения практически важных продуктов [4]. Асфальтены окисляли азотной кислотой, пероксидом натрия, дихроматом калия, гипохлоритом натрия [3, 5], перманганатом калия [6], озоном [7], кислородно-воздушной смесью [5], воздухом [3, 8, 9]. Смолисто-асфальтеновые вещества могут подвергаться окислению с получением различных продуктов в зависимости от условий процесса и от природы окислителя. Так, окисление пероксидом натрия, пероксидом водорода, кислым и щелочным раствором дихромата калия происходит медленно с небольшим выходом продуктов окисления [4]. Окисление идет по двум направлениям: 1) окисление нафтеновых фрагментов молекул до ароматических и окисление активных метиленовых групп до кетонов; 2) частичное расщепление нафтеновых и ароматических колец с образованием карбоксильных групп. Температурное сканирование процесса окисления

показало, что существует 4 температурных интервала, в которых происходят различные виды низкотемпературного окисления. Первый температурный интервал включает диапазон от 100 до 150°C и третий диапазон от 200 до 250°C оба имеют общие эндотермические реакции. Однако во второй зоне с диапазоном от 150 до 200°C и четвертой от 250 до 350°C, экзотермические реакции доминируют [10].

Накоплен значительный фактический материал об их свойствах, элементном составе и строении [11-14]. Однако до настоящего времени отсутствуют данные о выходе и составе образующихся продуктов окисления из асфальтенов тяжелой нефти при использовании различных окислителей.

Исследования в работе проведены с использованием образца тяжелой нефти Ашальчинского месторождения (Республика Татарстан). Асфальтены из нефти выделялись разбавлением 40-кратным по объему количеством н-гексана с последующим доотмывом от соосадившихся масел и смол в аппарате Сокслета до полного обесцвечивания вытекающего растворителя. Далее асфальтены вымывались бензолом и после отгонки растворителя высушивались при 80°C до постоянной массы.

Для окисления асфальтенов были использованы доступные лабораторные окислители, часто применяющиеся в органическом синтезе: надуксусная (перуксусная) кислота, гипохлорит натрия, дихромат калия, пероксид водорода.

Окисление асфальтенов надуксусной кислотой. Навеску асфальтенов массой 5 г растворяли в 60 мл  $CCl_4$ . Делили полученный раствор на две части. Первый смешивали с 6,18 г  $CH_3COOH$  и 8,75 мл 40% раствора  $H_2O_2$ . Далее в эту смесь добавляли 100 мл 10% сульфата натрия и нагревали в течение пяти минут при температуре 55-60°C. Вторую часть асфальтенов в  $CCl_4$  окисляли избыточным количеством  $CH_3COOH$  и  $H_2O_2$  в течение 7 часов. Полученные растворы разделяли на воронке Бюхнера, отделив водные слои от органических. Из органических слоев отгоняли  $CCl_4$  и остатки воды. Выход окисленных асфальтенов в обоих случаях составлял 44% от массы исходных асфальтенов.

Окисление асфальтенов гипохлоритом натрия. К асфальтенам массой 1 г добавляли 12 г гипохлорита натрия. К смеси добавляли 20 мл 10%  $NaOH$  и нагревали при температуре 55-60 градусов в течение 7 часов. Полученный раствор фильтровали на воронке Бюхнера, отмывали органическую часть от остатков образовавшегося  $NaCl$  и водорастворимых соединений, сушили под вакуумом на водоструйном насосе. Выход окисленных асфальтенов составил 85% от массы исходных асфальтенов.

Окисление асфальтенов дихроматом калия. Навеску асфальтенов массой в 1,5 г растворяли в 20 мл  $CCl_4$  и добавляли 2,6 г  $K_2Cr_2O_7$  в 5 мл 20%  $H_2SO_4$ . Смесь кипятили 3,5-4 часа, разделяли слои и выделяли продукты окисления. Окисленные асфальтены оставались на фильтре, водорастворимую органическую часть отделяли от растворимой в  $CCl_4$  на делительной воронке, сушили образцы под вакуумом на водоструйном насосе. Выход окисленных асфальтенов составил 74% от массы исходных асфальтенов.

Окисление асфальтенов пероксидом водорода (40%) проводили в реакторе высокого давления при температуре 150°C и давлении 30 атм. в течение 1 часа при постоянном перемешивании. После завершения процесса, нерастворимые в воде продукты окисления асфальтенов отделялись фильтрованием на фильтре Шотта с последующей промывкой дистиллированной водой и сушкой под вакуумом на водоструйном насосе. Выход окисленных асфальтенов, в зависимости от количества окислителя, составил 57-59% от массы исходных асфальтенов.

ИК-спектры асфальтенов и продуктов их окисления регистрировались на инфракрасном Фурье спектрометре JFS-183V фирмы "Bruker" в диапазоне 4000-400 $cm^{-1}$ . Термическая стабильность и возможные фазовые переходы асфальтенов и продуктов их окисления оценены методами совмещенной термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на термоанализаторе STA 449 C Jupiter (Netzsch, Германия), сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos.

Для выяснения основных особенностей структурно-группового состава исходных и окисленных асфальтенов были оценены спектральные коэффициенты на основе ИК спектров - алифатичность (Ал), ароматичность (Ар), разветвленность (Рз), конденсированность (Кн), окисленность (Ок) на основе ИК Фурье спектров:

$Al = D_{1450}/D_{1600}$  – отражает долю С-Н-связей в алифатических фрагментах по отношению к ароматическим С=C-связям, рассчитывается как отношение интенсивности полосы поглощения при  $1460\text{ см}^{-1}$  к интенсивности полосы при  $1600\text{ см}^{-1}$ ;

$Ar = D_{1600}/D_{720+1380}$  – отражает долю С=C-связей в ароматических фрагментах по отношению к С-Н-связям в алифатических структурах, рассчитывается как отношение интенсивности полосы при  $1600\text{ см}^{-1}$  к суммарной интенсивности полос поглощения при  $720$  и  $1380\text{ см}^{-1}$ ;

$Rz = D_{1380}/D_{720}$  – отражает долю С-Н-связей в метильных фрагментах по отношению к С-Н-связям в метиленовых группах, рассчитывается как отношение интенсивности полосы поглощения при  $1380\text{ см}^{-1}$  к интенсивности полосы при  $720\text{ см}^{-1}$ ;

$Kn = D_{1600}/D_{740+860}$  – отражает долю С=C-связей в ароматических фрагментах по отношению к С-Н-связям в ароматических структурах, рассчитывается как отношение интенсивности полосы при  $1600\text{ см}^{-1}$  к суммарной интенсивности полос поглощения при  $740$  и  $860\text{ см}^{-1}$ ;

$Ok = D_{1700}/D_{1600}$  – отражает долю карбонильных групп R-C=O (при наличии OH-группы) по отношению к С=C-связям в ароматических фрагментах, рассчитывается как отношение интенсивности полосы поглощения при  $1700\text{ см}^{-1}$  к интенсивности полосы при  $1600\text{ см}^{-1}$ .

В экспериментах по окислению асфальтенов надуксусной кислотой варьировалось количество окислителя. При анализе ИК-спектров продуктов окисления асфальтенов фиксируется наличие интенсивных полос поглощения (ПП) в области  $1650\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ , относящихся к карбонильным и карбоксильным группам. Кроме того, в спектре поглощения продукта наблюдается ПП от простой эфирной связи С-О-С в области  $1124\text{ см}^{-1}$ . Мономерные кислотные группы характеризуются поглощением при  $1228\text{ см}^{-1}$ . Поглощение в области  $1035\text{ см}^{-1}$  предположительно соответствует простым эфирам. Как и в исходных асфальтенах имеются ПП на  $2978, 2934, 2858\text{ см}^{-1}$ , что соответствует валентным колебаниям  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}_3$  групп, а также при  $1375, 1455\text{ см}^{-1}$  их деформационным колебаниям. Сульфоксидные группы проявляются на ПП при  $1301, 1125\text{ см}^{-1}$ . ПП около  $1600\text{ см}^{-1}$  характеризует ароматические фрагменты в структуре асфальтенов.

Уменьшение параметров конденсированности и разветвленности, с одновременным увеличением окисленности объясняется протеканием процессов частичной деструкции поликонденсированных молекулярных фрагментов асфальтенов с отрывом алифатических заместителей и конденсацией за счет образования простых эфирных групп (табл. 1).

Таблица 1. Параметры структурно-группового состава (спектральные коэффициенты) асфальтенов до и после окисления надуксусной кислотой

Образец	Спектральные коэффициенты				
	Ал	Ар	Рз	Кн	Ок
Исходные асфальтены	2,36	0,58	15,46	2,34	0,13
После окисления $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$	2,40	0,64	2,85	1,28	0,18
После окисления 2-кратным избытком $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$	2,51	0,58	2,41	0,80	0,37

В продуктах взаимодействия асфальтенов с гипохлоритом натрия в щелочной среде по сравнению с исходными асфальтенами наблюдается уменьшение конденсированности и разветвленности, а окисленность увеличивается (табл. 2). При этом величины спектральных коэффициентов отличаются незначительно при



сравнении с продуктами окисления асфальтенов надуксусной кислотой, что предполагает прохождение окислительных процессов по аналогичному механизму.

Таблица 2. Параметры структурно-группового состава (спектральные коэффициенты) асфальтенов до и после окисления гипохлоритом натрия

Образец	Спектральные коэффициенты				
	Ал	Ар	Рз	Кн	Ок
Исходные асфальтены	2,36	0,58	15,46	2,34	0,13
После окисления NaOCl	2,03	0,50	2,24	0,87	0,52

В продуктах окисления асфальтенов дихроматом калия, по сравнению с исходными асфальтенами, аналогично процессам с использованием надуксусной кислоты и гипохлорита натрия фиксируется уменьшение конденсированности и разветвленности, а окисленность увеличивается (табл. 3). Кроме того, наблюдается снижение алифатичности, при этом величины спектральных коэффициентов снижаются в большей степени по сравнению с продуктами окисления асфальтенов надуксусной кислотой и гипохлорита натрия, что предполагает более глубокое окисление асфальтенов при использовании дихромата калия. В ИК-спектрах продуктов окисления асфальтенов дихроматом калия по сравнению с исходными асфальтенами наблюдаются широкие ПП в области 3200-3600 см<sup>-1</sup>, которые относятся к валентным колебаниям свободных и «связанных» ОН-групп.

Таблица 3. Параметры структурно-группового состава (спектральные коэффициенты) асфальтенов до и после окисления дихроматом калия

Образец	Спектральные коэффициенты				
	Ал	Ар	Рз	Кн	Ок
Исходные асфальтены	2,36	0,58	15,46	2,34	0,13
После окисления K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1,03	0,40	1,24	0,97	0,72

В промышленности одним из важнейших критериев выбора окислителя является стоимость, экологичность и минимальное количество побочных продуктов после реакции. Поэтому во многих случаях традиционно используется пероксид водорода, поскольку побочным продуктом после отщепления кислорода остается вода. Однако известно [1, 15-19], что при обычных условиях окисление нефтяных асфальтенов пероксидом водорода практически не происходит и для интенсификации процесса необходимо повышение температуры и давления. По этой причине окисление асфальтенов пероксидом водорода проводили в автоклаве при температуре 150°C и давлении 30 атм. Проведены два эксперимента, где различалось количество пероксида водорода. В первом случае к 10 граммам асфальтенов добавляли 10 граммов 37% пероксида водорода. Во втором случае к 10 граммам асфальтенов добавляли 30 граммов пероксида водорода с такой же концентрацией. После завершения процесса нерастворимые в воде продукты окисления асфальтенов отделялись фильтрованием на фильтре Шотта с последующей промывкой дистиллированной водой и сушкой под вакуумом на водоструйном насосе. Выход продуктов окисления асфальтенов пероксидом водорода составил 57% в первом случае и 59% во втором случае на массу исходных асфальтенов.

В ИК-спектрах продуктов окисления асфальтенов пероксидом водорода наблюдаются характеристичные ПП валентных и деформационных колебаний СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub> групп. Также регистрируются широкие ПП в области 3200-3600 см<sup>-1</sup>, которые можно отнести к валентным колебаниям свободных и «связанных» ОН-групп. Как и в случае с другими окислителями регистрируются ПП 1652 и 1700 см<sup>-1</sup>, обусловленные валентными колебаниями карбонильных групп, в свободном состоянии или «связанных» водородными связями. Появление значительного поглощения при 1300 и 1240 см<sup>-1</sup> можно отнести к новообразованию простых и сложноэфирных С-О групп. Кроме того, усиливается ПП 1030 см<sup>-1</sup>, связанная с валентными колебаниями сульфоксидов S=O.

По ИК Фурье спектрам выявлены основные особенности структурно-группового состава продуктов окисления асфальтенов пероксидом водорода. Можно отметить, что по большинству спектральных

коэффициентов их изменение происходит аналогичным образом, как и в случае использования дихромата калия. Единственным отличием является рост ароматичности. При окислении асфальтенов пероксидом водорода в полученных продуктах отмечается максимальное увеличение окисленности, особенно в случае процесса с избытком окислителя (табл. 4).

Таблица 4. Параметры структурно-группового состава (спектральные коэффициенты) асфальтенов до и после окисления пероксидом водорода

Образец	Содержание структурных групп, о.е.				
	Ал	Ар	Рз	Кн	Ок
Исходные асфальтены	2.36	0.58	15.46	2.34	0.13
После окисления H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.94	0.65	3.64	1.40	0.86
После окисления H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (избыток 3-кратный)	1.15	0.96	3.85	2.72	1.48

Для дополнительного выявления особенностей структурно-группового состава асфальтенов и продуктов их окисления проведен термический анализ. Определены потери массы  $\Delta m_1$ ,  $\Delta m_2$  и  $\Delta m_3$  в температурных интервалах 20-380°C, 380-450°C и 450-600°C соответственно (табл. 5).

Таблица 5.1. Результаты термического анализа асфальтенов и продуктов их окисления

№ п/п	Образец	Потери массы % в температурном интервале		
		$\Delta m_1$ 20-380°C	$\Delta m_2$ 380-450°C	$\Delta m_3$ 450-600°C
1	Исходные асфальтены	28,5	30,9	40,6
2	После окисления C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	32,4	21,9	45,7
3	После окисления C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (избыток 2-кратный)	24,8	19,0	46,2
4	После окисления NaOCl	36,9	13,3	49,8
5	После окисления K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	42,4	13,2	44,4
6	После окисления H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	38,6	17,1	40,3
7	После окисления H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (избыток 3-кратный)	43,2	18,4	38,4

В большинстве случаев для продуктов окисления асфальтенов по сравнению с исходными асфальтенами наблюдается увеличение потери массы в температурном интервале 20-380°C при одновременном снижении потери массы в температурном интервале 380-450°C. Также наблюдается увеличение потери массы в температурном интервале 450-600°C. Это свидетельствует о происходящих при окислении процессах поликонденсации. Новообразованные кислородсодержащие группы являются относительно неустойчивыми к процессам термодеструкции, происходящим при температурах до 380°C. В максимальной степени это проявляется при использовании дихромата калия и пероксида водорода, где фиксируется наибольший рост потери массы в температурном интервале 20-380°C, что соответствует максимальной окисленности по ИК Фурье спектрам. Минимальное преобразование структуры асфальтенов происходит при окислении надуксусной кислотой, что выражается в незначительном изменении показателей термического анализа и спектральных коэффициентов по ИК Фурье спектрам. Использование гипохлорита натрия для окисления асфальтенов приводит к максимальному изменению показателя потери массы в температурном интервале 450-600°C, что предполагает более глубокое изменение поликонденсированных структур. Возможно, основной причиной такого различия является проведение процесса в щелочной среде, поскольку для всех остальных окислителей процесс осуществлялся в кислой среде.

### Выводы.

1. На примере асфальтенов тяжелой нефти Ашальчинского месторождения показано, что использование различных окислителей позволяет получать нерастворимые в воде гидрофильные продукты, в которых по сравнению с исходными асфальтенами наблюдается образование

кислородсодержащих групп карбоксильных и карбонильных простых алифатических эфиров, ароматических и сопряженных простых эфиров, фенолов, сложных эфиров.

2. Использование таких традиционных окислителей как надуксусная (перуксусная) кислота, гипохлорит натрия, дихромат калия, пероксид водорода для окисления асфальтенов приводит к примерно одинаковым изменениям в их структурно-групповом составе. В результате сопоставительного анализа ИК Фурье спектров по спектральным коэффициентам фиксируется уменьшение параметров конденсированности и разветвленности, с одновременным увеличением окисленности, что объясняется протеканием процессов частичной деструкции поликонденсированных молекулярных фрагментов асфальтенов с отрывом алифатических заместителей и конденсацией за счет образования простых эфирных групп.
3. Показано, что максимальное образование карбонильных и карбоксильных групп при окислении асфальтенов достигается при использовании пероксида водорода и проведении процесса при повышенной температуре и давлении.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Поконова Ю.В. Нефтяные остатки / Ю.В. Поконова - Спб.: ИК «Синтез», 2004. – 156 с.
2. Mariani E. III-rd. World petroleum Congress. / Hague -1951. – S. VI. - P.131.
3. Тушницкий О.П. Изучение окисления высокомолекулярных соединений нефти кислородом воздуха в водном растворе соды: Автореф. канд. дис. - Львов, -1976. – 25 с.
4. Состав продуктов окисления высокомолекулярных соединений нефти и метод их анализа. / В.И. Антонишин [и др.] // Нефтехимия. -1974. -Т. 14, № 4. - С.638-643.
5. Елисеев В.С., Филимонова Т.А. Молодые учёные и специалисты Томской обл. в девятой пятилетке - Томск, 1975. - С.206-208.
6. Сергиенко С.Р. Неуглеводородные высокомолекулярные компоненты нефти // Нефтехимия. - 1977. -Т.-17, №6. - С.809-819.
7. Камьянов В.Ф. Исследование структуры нефтяных асфальтенов и продуктов их озонлиза / В.Ф. Камьянов, В.С.Елисеев, И. У. Нуманов // Нефтехимия. - 1978. -Т.18, № 1. - С.138 -143.
8. Елисеев, В. С., Нуманов Н. У., Кряжев Ю. Г. Докл. АН ТаджССР, 1976. - Т. 19, № 12. -С.28-30.
9. Филимонова Т.А. Озонолиз асфальтенов. / Т.А. Филимонова [и др.] // Нефтехимия. -1976. -Т. 16, № 5. – С.769 -773.
10. Zeinab K. Detailed Study of Low-Temperature Oxidation of an Alaska Heavy Oil / Zeinab [et.al.] // Energy Fuels. -2012. -V.26 , №3. - P.1592–1597.
11. Петрова Л.М. Взаимосвязь флоккуляции, осаждения и строения фракций асфальтенов / Л. М. Петрова [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2013. - №1. – С.18-21.
12. Зайдуллин И.М. Изменение состава асфальтенов при старении битума в присутствии антиоксиданто в/ И. М. Зайдуллин [и др.] // Журнал прикладной химии. - 2013. - Т.86, №7. - С.1137-1142.
13. Якубов М.Р. Состав и свойства продуктов взаимодействия асфальтенов тяжелых нефтей с серной кислотой / М. Р. Якубов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. - 2010. - №7. – С.227-233.
14. Миникаева С.Н. Особенности концентрирования и экстракции природных порфиринов из смол и асфальтенов тяжелой нефти / С. Н. Миникаева [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. - 2010. - №9. – С.568-578.
15. Moschopedis S.E. Thermal decomposition of asphaltenes / S. E. Moschopedis, S. Parkash, J. G. Speight // Fuel. - 1978. –V.57, I.7. - P.431-434.

16. Спейт, Дж. Методы выделения и химические превращения нефтяных асфальтенов / Дж. Спейт, Ю. В. Поконова // Нефтехимия. - 1982. - Т.22, №1. - С.3–20.
17. Ritchie, R. G. S. Pyrolysis of Athabasca tar sands: analysis of the condensable products from asphaltene / R. G. S. Ritchie, R. S. Roche and W. S. // Fuel. – 1979. - V.58, I.7. – P.523-530.
18. Reihold, N.Y. Chemistry of petroleum. Hydrocarbons / N.Y. Reihold // *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*. - 1954. - V. 50. - P.451-545
19. Moschopedis, S.E. Water-soluble derivatives of Athabasca asphaltenes / S. E. Moschopedis, J. G. Speight // Fuel. -1971. -V. 50. -№ 1. -P.34-40.

**РАЗРАБОТКА НОВОЙ ВЫСОКОПРОЧНОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ЛЕГИРОВАННОЙ АЗОТОМ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**  
**DEVELOPMENT OF A NEW HIGH-STRENGTH CORROSION-RESISTANT AUSTENITIC STEEL ALLOYED BY NITROGEN FOR APPLICATION IN THE OIL INDUSTRY**

Мурадян С.О.<sup>1</sup>, Мурадян О.С.<sup>2</sup>, Костина М.В.<sup>1</sup>, Костина В.С.<sup>1</sup>, Кудряшов А.Э.<sup>1</sup>  
Muradyan S.O., Muradyan O.S., Kostina M.V., Kostina V.S., Kudryashov A.E.

<sup>1</sup> Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, [muradianso@gmail.com](mailto:muradianso@gmail.com)

<sup>2</sup> Россия, Акционерное общество «Ижевский Опытнo-Механический Завод», [ovanes.muradyan@mail.ru](mailto:ovanes.muradyan@mail.ru)

Российские и зарубежные производители оборудования для нефте- и газодобычи при добыче "кислой" (содержащей H<sub>2</sub>S) нефти или природного газа, вынуждены использовать такие жаропрочные сплавы как инконель и монель – Alloy 925, Alloy 718, Alloy K-500 на никелевой основе. Из этих сплавов производят множество деталей оборудования как на поверхности, так и внутри скважины - различные трубчатые изделия, клапаны, ниппели, инструментальные соединения и пакеры. В том числе эти сплавы используются для изготовления высокопрочных, коррозионностойких валов нефтяного оборудования: для установок электроцентробежных насосов, для погружных электродвигателей, для газосепараторов и гидрозащиты, для насосов поддержания пластового давления. Применение этих сплавов рекомендовано стандартом американского института нефти и газа ISO 15156-3:2015, как материалов, сочетающих в себе высокую прочность, коррозионную стойкость и стойкость к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением.

Использование таких никелевых сплавов для изготовления валов нефтяного оборудования объясняется их высокой коррозионной стойкостью и хорошими показателями прочности. Это достигается за счет высокого содержания никеля и легирования дорогостоящими элементами – молибден, медь, ниобий, титан. Температура эксплуатации валов лежит в интервале от -50 до 180 °С, а температурный интервал эксплуатации никелевых сплавов является для них избыточным.

Авторы работы разработали новую высокопрочную коррозионностойкую сталь системы легирования Fe-Cr-Mn-Ni-Mo-N для использования в нефтяном оборудовании взамен применяющихся в настоящее время никелевых сплавов типа Alloy 925, Alloy 718, Alloy K-500. Разработка основывалась на принципах и подходах рационального легирования коррозионностойких высокопрочных сталей и сплавов. Учитывался тот факт, что конкретные готовые металлические детали это будущий экономический продукт, который должен будет выигрывать конкуренцию не только по своим физическим и химическим свойствам, но и по экономическим параметрам (себестоимости).

Результаты испытаний механических свойств новой стали стали приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты механических испытаний новой стали

Наименование	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_t$ , МПа	$\Psi$ , %	$\delta$ , %	КСУ, МДж/м <sup>2</sup>
Новая высокопрочная коррозионностойкая сталь	2055	2004	48,5	9,0	65

Результаты испытаний механических свойств новой стали превышают все мировые аналоги для подобных групп производимых сталей.

## АЛГОРИТМ МНОГОУРОВНЕГО АНАЛИЗА ДЛЯ КОРРЕКЦИИ ВЛИЯНИЯ МАГНИТНЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ БУРЕНИЯ НАКЛОННО- НАПРАВЛЕННЫХ СКВАЖИН (IMAG) IMAG SOFTWARE APPLICATION FOR DIRECTIONAL DRILLING IN OIL AND GAS INDUSTRY

Овезов Б.А., Машкова А.М., Щербаклова К.О., Соловьев Н.В.

Ovezov B.A., Mashkova A.M., Sherbakova K.O., Solovlev N.V.

*Россия, ФГБОУ ВО «Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе» МГРИ, ovezovba@mgr.ru*

На сегодняшний день наклонно-направленное бурение в мире и в Российской Федерации в том числе, сталкивается с проблемой геонавигации в процессе бурения при необходимости искривления ствола скважины из-за магнитных возмущений (суточные вариации магнитного поля, квартальные и магнитные бури). Особенно остро стоит проблема при многозабойном и кустовом бурении в высоких широтах, в том числе Арктическом регионе. На процесс геонавигации при искривлении скважин влияет геомагнитные возмущения и магнитное поле буровой колонны и бурового инструмента. Данные магнитные «помехи» создают серьезную погрешность во время измерения и повышают риски неверного планирования траектории при наклонно-направленном, либо горизонтальном бурении. Цена ошибки влечет за собой ряд недопустимых рисков, таких как: бурение в неправильном направлении, пробуривание ствола соседних скважин, (действующих и консервированных), не попадание в цель продуктивного пласта и так далее. Это влечет за собой финансовые и временные потери, а также повышает риск возникновения опасной ситуации на месторождении для персонала и окружающей среды. Решение данной проблемы обусловлено актуальностью создания программного обеспечения для коррекции влияния магнитных возмущений на процесс бурения и искривления ствола скважины.

На сегодняшний день в крупных международных нефтегазовых сервисных компаниях данная проблема решается за счет коррекции магнитных возмущений путем применения специализированного программного обеспечения, но оно несовершенно, так как зависит от подгрузки данных с магнитных обсерваторий. К сожалению, минусами является ограниченное количество обсерваторий на новых месторождениях и вблизи высоких широт, а также отсутствие отечественного программного обеспечения для решения поставленных задач по достижению стратегий научно-технологического развития Российской Федерации.

Более того, актуальная задача Российской Федерации по освоению Арктической зоны на сегодняшний день является весьма важной а для добычи углеводородов на шельфе Арктики не имеет собственной отечественной магнитной обсерватории, что усложняет поставленную задачу из-за зависимости от обсерваторий иных государств, а также неточности данных из-за отдаленности более 100 км.

Помимо недоступности существующего на рынке иностранного программного обеспечения по коррекции магнитных возмущений для отечественных компаний заключается в том, что данное программное обеспечение имеет ряд ограничений и работает непосредственно при наличии сети Интернет (доступен не для всех удаленных месторождений), не решает комплекс задач и сложностей, с которыми сталкивается направленное-бурение

сегодня. И самое главное, существующее программное обеспечение крупных игроков нефтегазового рынка не включает в себя инновационные технологии по внедрению Машинного обучения и Искусственного интеллекта.

Поэтому созданный мной и моей командой под руководством научных руководителей на базе Российского государственного геологоразведочного университета имени Серго Орджоникидзе комплексный алгоритм многоуровневого анализа для коррекции влияния магнитных возмущений решает ряд актуальных задач при наклонно-направленном бурении и служит отечественным усовершенствованным аналогом существующего на рынке ПО, а по ряду критериев обходит его.

Геомагнитное поле Земли является неоднородной пространственной структурой и характеризуется широким спектром временных вариаций. Основная часть этого поля создается за счет источников, находящихся внутри Земли. Дополнительные источники магнитного поля располагаются в магнитосфере и ионосфере. Благодаря дополнительным источникам создается внешнее магнитное поле Земли. Вариации магнитного поля Земли наблюдаются на ее поверхности. Геомагнитное поле распространяется по всем оболочкам Земли: литосфере, гидросфере и атмосфере, оказывая влияние на геофизические, биофизические и технологические процессы. Зачастую магнитная навигация остается необходимым резервным, единственным возможным и технологически оправданным методом ориентирования объекта. Компас и данные магнитного склонения широко используются в авиации, геологии, при поиске углеводородов и бурении наклонно-направленных скважин. Как правило, глубины стандартных нефтяных и газовых скважин варьируются от 2 до 4 км по вертикали. Обычно разведочные скважины бурятся вертикальными, а эксплуатационные – наклонно-направленными или горизонтальными.

При заданном искривлении ствола забойные двигатели ориентируют в скважине по определенному азимуту, и бурение ведется в строго заданном направлении. При этом профиль наклонно-направленных эксплуатационных скважин включает начальный вертикальный участок, что обусловлено конструкцией технологического бурового и эксплуатационного оборудования. Затем постепенно набирается зенитный угол вплоть до  $90^\circ$  [4]. Наклонно-направленное бурение обуславливается строгим контролем ориентации буровой колонны под поверхностью земли. Для измерения зенитного угла и географического азимута применяются телеметрические измерительные системы, основанные на магнитометрической технологии. Данная технология является более экономичной в сравнении с применением гироскопов, так как магнитные инклинометры достаточно стабильны к механическим воздействиям и могут использоваться в качестве забойных навигационных систем.

Скважинный магнитометр входит в систему телеметрического контроля, которая носит название «Измерения в процессе бурения» (Measurements While Drilling, MWD), и широко используется при проведении буровых работ и строительстве скважин во всех географических зонах. Однако при геомагнитном сопровождении наклонно-направленного бурения скважин в высоких широтах возникают проблемы, обусловленные строением магнитного поля Земли и воздействием на него факторов солнечной активности. В высоких широтах Земли часто возникают мощные спорадические возмущения геомагнитного поля, связанные с магнитосферными магнитными бурями [5].

Важной задачей обеспечения заданных параметров скважины является стабильное следование расчетному направлению бурения, коррекция отклонений и верификация магнитометрических данных MWD. Уменьшение погрешностей, связанных с магнитным полем Земли, достигается путем применения современных моделей главного магнитного поля, моделей локальных магнитных аномалий и аэромагнитной съемки. В высоких широтах необходимо, помимо этого, проводить измерения вариаций поля на поверхности Земли непосредственно в районе проведения работ и фильтрацию спорадических геомагнитных возмущений, создаваемых электрическими токами, текущими в ионизированных слоях верхней атмосферы (ионосфере) Земли.

Во время магнитных бурь в полярной ионосфере развиваются струйные, вытянутые вдоль параллелей электрические токи мощностью до миллионов Ампер [1].

В связи с тем, что главное магнитное поле Земли представляет собой диполь, то в высоких широтах горизонтальная составляющая полного вектора напряженности поля сравнительно невелика. Даже во время магнитных бурь средней интенсивности амплитуда спорадических вариаций в Арктике составляет порядка 1000 нТл. При экстремальных магнитных бурях могут наблюдаться отклонения горизонтальной компоненты вектора геомагнитного поля в 5000 нТл и более. В результате возмущений возникает недопустимо большая погрешность определения географического направления в пространстве под поверхностью земли, которое основывается на данных непрерывных измерений магнитного поля компонентным скважинным магнитометром-инклинометром, расположенным в немагнитной капсуле на конце буровой колонны [5].

С помощью методов, применяемых для расчета фактического профиля ствола скважины [1], возможно проведение оценки влияния спорадических возмущений магнитного поля во время магнитной бури, на отклонения параметров траектории бурения наклонно-направленных скважин в условиях Арктики. Эти отклонения, если их не отфильтровать с помощью параллельных измерений на геомагнитной обсерватории, могут приводить к недопустимо большим погрешностям скважинных инклинометрических измерений, с помощью которых осуществляется подземная навигация.

Для определения значений главного магнитного поля в любой заданной точке земного шара применяются статистические модели, ассимилирующие данные наземных обсерваторских и специальных магнитных спутниковых наблюдений. Большинство нефтегазовых компаний, в частности работающих в Северном море и других приарктических регионах, использует коммерческую модель Британской геологической службы BGGM (British Global Geomagnetic Model, Британская глобальная геомагнитная модель) [3], которая обновляется ежегодно. Во время магнитных бурь и других магнитосферных возмущений, вызванных солнечной активностью, в высокоширотной ионосфере Земли развиваются электроджеты, локализованные в виде токовых струй, текущих вдоль широтных кругов 65–75° в северном и в южном полушариях. Во время магнитных бурь в экваториальной плоскости на расстоянии нескольких земных радиусов в магнитосфере появляется кольцевой ток, вызванный инжекцией плазмы из хвоста магнитосферы. Электрические токи, протекающие в околоземном пространстве, создают внешнее магнитное поле Земли. Магнитный эффект околоземных электрических токов наблюдается на Земле в виде регулярных вариаций (суточных, сезонных) и спорадических флуктуаций на временных масштабах от секундных до многочасовых отклонений от спокойного уровня. В высоких широтах спорадические возмущения внешнего магнитного поля у поверхности Земли определяются главным образом ионосферными электроджетами, текущими вдоль широтных кругов в авроральной зоне. Таким образом, в данных районах магнитометры фиксируют наиболее интенсивные отклонения в горизонтальной компоненте геомагнитного поля. Кроме того, быстро меняющееся внешнее магнитное поле возбуждает в поверхностных слоях Земли, обладающих собственной электрической проводимостью, теллурические токи. Магнитное поле этих токов также вносит дополнительную погрешность в определение направления на истинный север по магнитной стрелке [2].

В средних широтах скорость и амплитуда спорадических изменений величины магнитных элементов во время геомагнитных возмущений сравнительно невелики с высокими широтами. Поэтому основным источником погрешности MWD являются технологические помехи, а также локальные геологические структуры. В высоких широтах наземный магнитный эффект ионосферных авроральных электроджетов проявляет себя в наибольшей степени. Поэтому при наклонно-направленном бурении глубоких скважин в Арктике проблема отслеживания, фильтрации спорадических возмущений и коррекции показаний скважинного инклинометра стоит достаточно остро. На сегодняшний день в мировой практике для определения и коррекции показаний скважинных магнитометров используются данные параллельных измерений магнитных элементов на оснащенной современным оборудованием обсерватории, расположенной в радиусе не более 100 км от места бурения. Обсерваторские магнитометры определяют изменения магнитного поля с точностью, значительно превышающей

точность скважинных инклинометров. Обсерваторские магнитограммы позволяют детектировать начало геомагнитной бури, определить величину спорадического отклонения магнитных элементов от спокойного уровня и дать информацию об оперативной коррекции показаний скважинного инклинометра для поддержания стабильности параметров бурения. В настоящее время рассматривается возможность создания первой высокоширотной обсерватории ИНТЕРМАГНЕТ в нефтегазоносном регионе Арктической зоны Российской Федерации [3]. Однако, отсутствие оснащенной обсерватории в требуемом радиусе от углеводородных месторождение не должно препятствовать разведке и останавливать дорогостоящий процесс бурения. Остро стоящая необходимость организации наблюдений за геомагнитным полем и корректной интерпретации результатов измерений обусловили развитие внедрения машинного обучения и искусственного интеллекта для своевременной и эффективной коррекции магнитных вариаций.

Огромное количество новых приборов порождает большое количество данных. Проводить эффективный анализ данной информации весьма сложно. Человеческий мозг уже не в состоянии обрабатывать такое количество вводных данных, в связи с этим необходимо развивать технологии и методы работы с большим объемом данных. В ином случае возрастает риск пропуска важных зависимостей из-за человеческого фактора. Наше разработанное программное обеспечение с внедрением машинного обучения позволяет подобрать нужную корректность, воздействовать на необходимый параметр, для получения необходимого результата и прогнозировать результаты и проводить коррекции в сложных геологических условиях.

Главной привилегией внедрения машинного обучения в процесс наклонно-направленного бурения является не только возможность интерпретации большого объема данных в кратчайшие сроки, но и прогноз возможных магнитных вариаций, основываясь на априорные данные магнитных обсерваторий, характерных высокоширотному региону во время магнитных бурь.

Программное обеспечение с использованием машинного обучения и искусственного интеллекта является решением актуальной проблемы в высоких широтах и регионах с дислокацией более 100 км от магнитных обсерваторий. Программное обеспечение послужит отечественным аналогом для программы импортозамещения и соответствия стратегии НТР по ряду параметров, а также предоставит возможность адаптации новейших дополнительных функций важных для бурения в Арктическом регионе и иных месторождениях углеводородов не имеющих аналогов.



Рис. 1 Данные азимута до обработки в ПО iMAG



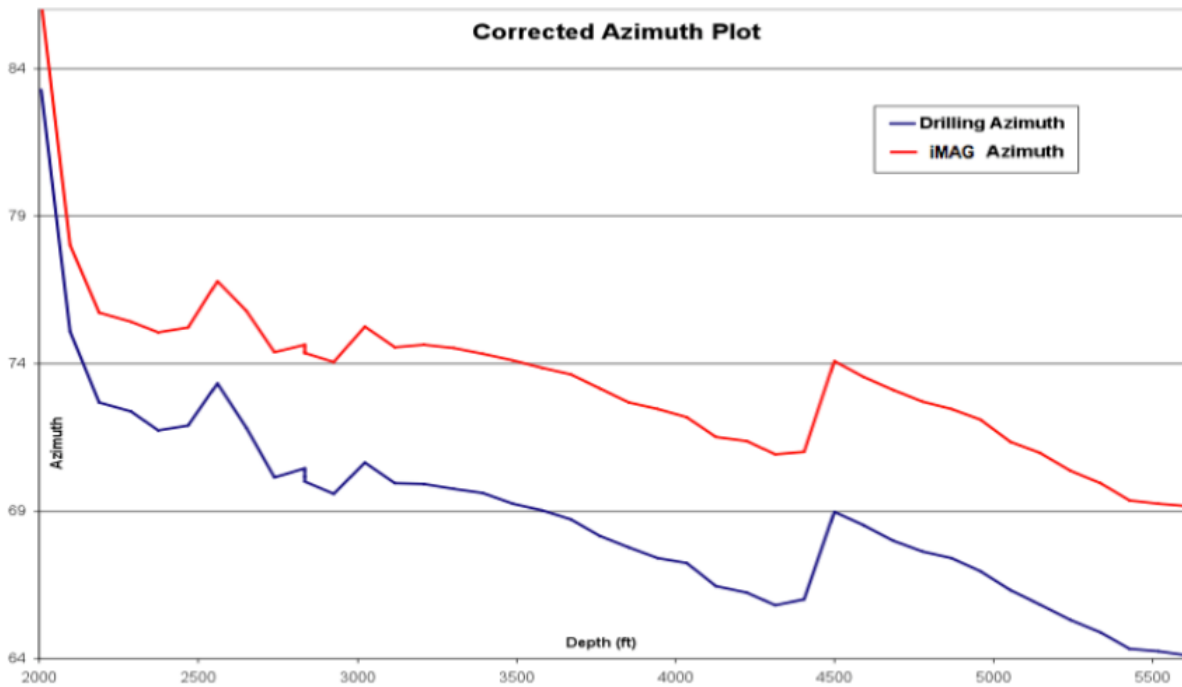


Рис. 2 Данные азимута после обработки в ПО iMAG (расхождения из-за магнитных вариаций)

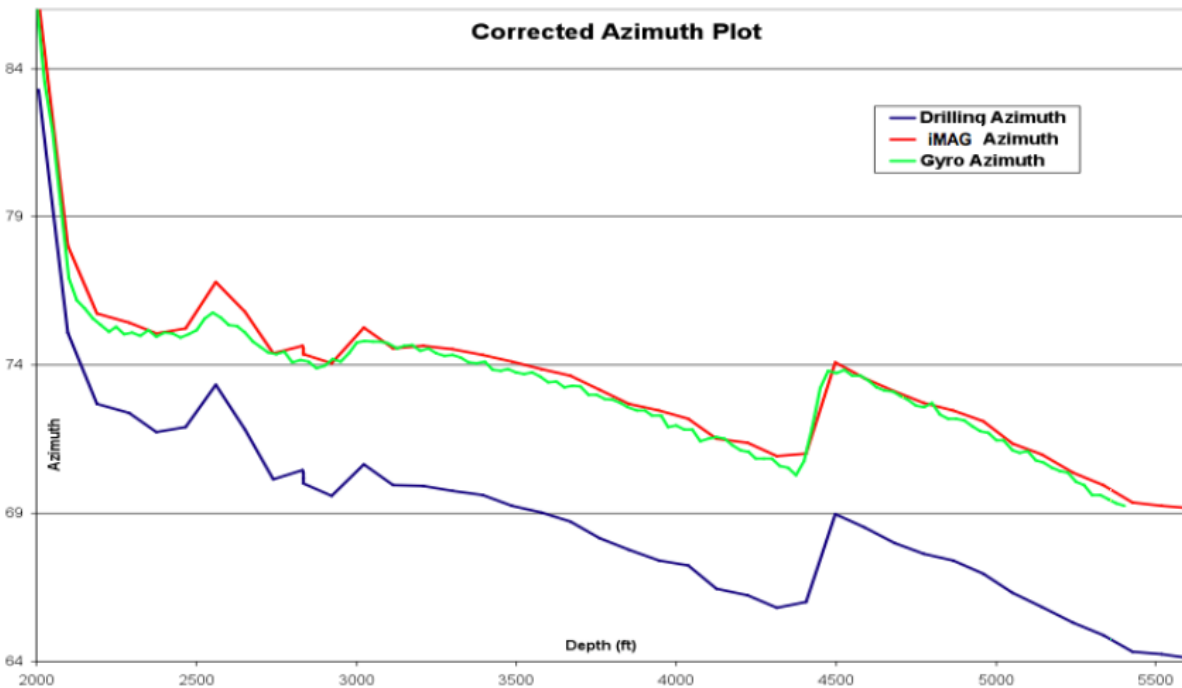


Рис. 3 Данные азимута по прибору Героскоп и обработанные в ПО iMAG

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Близиуков В.Ю., Повалихин А.С., Кейн С.А. Расчёт и корректирование траектории скважины при бурении: метод, указания // Ухта: УГТУ, 2014. 36 с.
2. Гвишиани А.Д., Лукьянова Р.Ю. Геоинформатика и наблюдения магнитного поля Земли: российский сегмент // Физика Земли. 2015а. № 2. С. 3–20.

3. Гвишиани А.Д., Лукьянова Р.Ю. Исследование геомагнитного поля и проблемы точности бурения наклонно-направленных скважин в Арктическом регионе // Горный журнал. 2015б. № 10. С. 94–99.
4. Повалихин А.С., Калинин А.Г., Бастриков С.Н., Солодкий К.М. Бурение наклонных, горизонтальных и многозабойных скважин // Под общ. ред. д.т.н., проф. А.Г. Калинина. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2011. 647 с.
5. Buchanan A., Finn C., Love J., Worthington W., Lawson F., et al. Geomagnetic Referencing – The Real-Time Compass for Directional Drilling // Oilfield Review Autumn 2013: 25. № 3. Shlumberger. P. 32–47.

## **ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОКАПСУЛИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ПРИ БУРЕНИИ И ДОБЫЧИ НЕФТИ MATERIALS MICROENCAPSULATION APPLICATIONS IN OIL DRILLING AND PRODUCTION**

Орлов М.В.<sup>1</sup>

Orlov M. V.

<sup>1</sup> Россия, ООО "Арамко Инновейшнз", [maxim.orlov@aramcoinnovations.com](mailto:maxim.orlov@aramcoinnovations.com)

Совершенствование материалов, используемых при бурении и добыче нефти, помогло отрасли значительно улучшить производственные процессы и решить проблемы сбоев в работе. В настоящее время разработка и добыча нефти требует, чтобы материалы демонстрировали не только лучшую производительность, но и определенную степень интеллекта. Интеллектуальность материалов создается путем предварительного программирования определенного отклика на изменение условий окружающей среды. Эта способность повышает производительность, помогает предотвратить возможные физические повреждения или смягчает негативные изменения в скважинной среде во время добычи. Умные микрокапсулы, обладающие способностью придания материалам свойства самовосстановления, а также способные к отсроченному и целенаправленному выпуску активных компонентов могут стать актуальным решением для задач, стоящих перед нефтедобывающей отраслью в настоящее время.

В этой статье представлен обзор преимуществ, которые продемонстрировала методика микрокапсулирования применительно к материалам, используемым при бурении и добыче нефти. В ней изложены возможности для улучшения процесса бурения скважин при использовании продуктов, содержащих микрокапсулы. Приведено несколько примеров, демонстрирующих способность беспрепятственно проводить скважинную обработку с помощью предварительно разработанных микрокапсул. В документе сделан акцент на разработку интеллектуальных самовосстанавливающихся материалов путем интеграции микрокапсул в цементную оболочку, а также в покрытия стальных труб для уменьшения дорогостоящих отказов. Наконец, в статье приведены примеры выдающихся результатов использования микрокапсулированных материалов в самых передовых областях исследований в нефтяной промышленности, таких как повышение нефтеотдачи (EOR) и гидроразрыв пласта.

**АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ОБРАБОТКИ ГЛИНО-КИСЛОТОЙ ОБРАЗЦОВ КЕРНА ТЕРРИГЕННОГО КОЛЛЕКТОРА  
МЕСТОРОЖДЕНИЯ «Х» УСТЮРТСКОГО РЕГИОНА, УЗБЕКИСТАН**  
**ANALYSIS OF THE RESULTS OF THE PROCESSING OF CLAYIC-ACID CORE SAMPLES OF THE TERRIGENOUS  
COLLECTOR OF THE "X" DEPOSIT OF THE USTURT REGION, UZBEKISTAN**

Пономаренко О.М.<sup>2</sup>, Муминов А.С.<sup>1</sup>, Коваленко К.В.<sup>2</sup>

Ponomarenko O.M.<sup>2</sup>, Muminov A.S.<sup>1</sup>, Kovalenko K.V.<sup>2</sup>

<sup>(1)</sup> *Узбекистан, АО «ИГИРНИГМ» an.sul.mum@mail.ru*

<sup>(2)</sup> *Россия, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина ponomarenko.o@gubkin.ru*

С самых ранних этапов развития нефтегазовой промышленности предпринимались попытки повысить продуктивность скважин при помощи самых разнообразных методов. Методы кислотной обработки (КО) продуктивных карбонатных и терригенных пород-коллекторов широко применяется в нефтегазовой промышленности. Метод кислотного воздействия основан на реагировании водного раствора кислот с минералами, образующими породу коллектора и принесенными твердыми минеральными веществами, блокирующими призабойную зону.

В настоящее время разработано и внедрено в производство большое количество разнообразных технологий кислотных обработок, однако их успешность не превышает 40-50%, что предопределяет актуальность исследований в области совершенствований кислотного воздействия. Важным и наиболее ответственным этапом проектирования технологии кислотной обработки является выбор технологической жидкости процесса.

Причиной недостаточной эффективности и низкой успешности кислотного воздействия на ПЗП часто является недостаточный учет особенностей литолого-петрофизических свойств обрабатываемых коллекторов.

В связи с этим, основной целью данной работы являлись лабораторные исследования по подбору оптимального состава рецептур и оценки эффективности воздействия различных глино-кислотных систем на низкопроницаемые терригенные коллектора средней и нижней юры месторождения X для разработки рекомендации к их практическому применению.

Для достижения основной цели были поставлены следующие задачи:

- целевое изучение кислотной обработки на других газовых месторождениях Узбекистана, которые имеют схожие коллекторские свойства;
- литолого-петрографические исследования для определения литотипа пород и его фазового и вещественного состава;
- определение характеристик различных кислотных составов с целью выбора наиболее оптимального варианта технологической жидкости (раствор глино-кислоты);
- разработка рекомендаций по технологии проведения ГКО применительно к нижнесреднеюрским терригенным коллекторам месторождения X.
- определение в лабораторных условиях фильтрационно-емкостных свойств терригенных пород и кинетики взаимодействия образцов керна поисково-разведочных скважин месторождения X с различными составами глино-кислотного раствора;
- определение характеристик различных кислотных составов с целью выбора наиболее оптимального варианта технологической жидкости, оценка влияния закачки кислотных составов на фильтрационно-ёмкостные свойства испытуемых образцов на установке, моделирующей термобарические условия, а также обработка полученных результатов и на их основе выдача рекомендаций по проведению ГКО на объектах месторождения X.

Объект исследования: образцы кернa поисково-разведочных скважин месторождения X.

Цель исследования: изучение низкопроницаемых образцов кернa, подбор оптимального состава рецептур и анализ эффективности глинокислотной обработки на образцах кернa поисково-разведочных скважин месторождения X.

Методика работы: экспериментальные лабораторные испытания, выполненные по пробной методике.

При этом лабораторные исследования были разделены на пять частей: вспомогательные исследования, включающие изучение кислотной обработки на других газовых месторождениях Узбекистана, имеющих похожие коллекторские свойства, комплекс литолого-минералогических изучений, фильтрационно-емкостных исследований, определение характеристик различных кислотных составов и непосредственно самих тестов на кислоту.

Литолого-минералогические исследования представлены макроскопическим описанием образцов пород, микроскопическим изучением петрографического состава и порового пространства в шлифах, гранулометрическим анализом, определением карбонатности пород, а также рентген-дифрактометрическим анализом породы.

Разрезы всех продуктивных пластов на месторождении X в основном сложены переслаиванием терригенных образований, среди которых лучшими коллекторскими свойствами обладают песчаники, реже алевролиты.

Данные исследования выполнялись на 25 образцах кернa, поднятых с глубины 2700-3245м из средне-нижнеюрских отложений шести поисково-разведочных скважин месторождения X.

В Узбекистане, в основном, кислотные отработки для повышения интенсификации добычи применяются для карбонатных коллекторов (СКО). Поэтому, научно-методологического обоснования данной проблемы также выполняется для соляно-кислотной обработки. К примеру, в 2007 г. Были выполнены работы по исследованию влияния соляной кислоты на продуктивные отложения участков соседних газоконденсатных месторождений при проведении СКО. При этом проанализированы результаты применения растворов соляной кислоты для интенсификации притока газа и газоконденсата с 1971 г. по 2007 г. Проведены эксперименты по взаимодействию 12% и 24% растворов соляной кислоты с различными добавками на керновом материале исследуемого месторождения на установках высокого давления при пластовых условиях с целью выбора оптимального состава. В течение всего периода с начала разработки карбонатного пласта участка, работа скважин характеризовалась весьма низкой продуктивностью. Это обусловлено, в первую очередь, низкой проницаемостью коллектора, в среднем 0.0035 мкм<sup>2</sup>. представленного карбонатными породами и как следствие - высокими репрессиями на пласт. Проводившиеся мероприятия по интенсификации притока газа и газоконденсата с помощью закачки 12% раствора соляной кислоты оказались недостаточно эффективными, как по объему добытого газа, так и по количеству удачных обработок. Удачные обработки составили менее 50%, что является весьма низкими показателями эффективности.

Литолого-петрографическое изучение пород включало макроскопическое послойное, детальное литологическое описание, петрографическое изучение прозрачных шлифов при увеличении в 55,2 раза, гранулометрический и рентген-дифрактометрический анализы. Качественная и количественная информация по вещественному составу пород получена по данным гранулометрического, рентген-дифрактометрического анализов и определения карбонатности пород. Образцы кернa представлены двумя литотипами пород: песчаниками и алевролитами.

При разработке рецептуры кислотного состава были учтены особенности минералогического состава терригенного коллектора. Для проведения тестовых испытаний были приготовлены четыре состава глинокислоты и измерена ареометром их плотность ( $\rho$ , г/л) при температуре 28°C.

1. Рецепт №1: 14%НCl+4% HF  $\rho=1,078$  г/л
2. Рецепт №2: 14%НCl+ 4% HF + 4% CH<sub>3</sub>COOH  $\rho=1,085$  г/л
3. Рецепт №3: 14%НCl+ 4% HF + 4% CH<sub>3</sub>COOH + 1% сульфанола  $\rho=1,089$ г/л
4. Рецепт №4: 8%НCl + 3%HF + 3% CH<sub>3</sub>COOH  $\rho=1,082$  г/л

При температурах выше 80°C скорость реакции соляной кислоты с карбонатной составляющей породы сильно возрастает. Поэтому, помимо соляной кислоты, в составы технологических жидкостей включены уксусная кислота. Ее преимуществом является более низкая скорость реакции с карбонатными минералами в сравнении с соляной кислотой, что обеспечивает значительное увеличение длительности действия кислотного состава при повышенных температурах, способствует глубокому проникновению кислотного состава в пласт и, как следствие, увеличивает эффективность кислотной об-работки. Помимо более низкой скорости реакции с карбонатами, уксусная кислота обладает более низкой коррозионной активностью.

#### Результаты испытания кислотных составов

На сегодняшний день не существует единой методики испытания кислотных составов, т.к. каждая нефтегазодобывающая компания имеет свои подходы к проведению кислотных обработок. В данных исследованиях мы использовали методику, разработанную в НОЦ «Промысловая химия» при РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. Были исследованы растворимости компонентов терригенного коллектора при различном времени контакта кислотной композиции с породой. Изучалась динамика взаимодействия рецептур кислотных растворов с каждым образцом по отдельности. Были рассчитаны растворимости образцов по данным лабораторного анализа в каждый промежуток времени.

Таблица 1. Растворяющая способность исследуемых рецептур по отношению к образцам пород при температуре 80С°.

Кислотный состав	Доля прореагировавшего части образца породы, % при времени контакта, мин.					
	5	10	15	20	25	30
Рецепт №1	5,14	8,08	10,63	12,27	13,87	14,92
Рецепт №2	4,60	7,48	9,47	11,01	12,67	13,77
Рецепт №3	0,31	0,48	0,46	0,53	0,79	0,97
Рецепт №4	3,93	6,79	9,59	12,18	13,92	15,76

Анализ данных таблицы 1 показывает, что грязевая кислота на начальных этапах обработки в значительной степени растворяет минералы породы. Количество растворенной породы после 25 минут обработки грязевой кислотой снижается по сравнению с началом эксперимента, что может привести к нежелательному выпадению больше объемных осадков по мере расходования кислоты (повышения pH). Во избежание данного явления, предпочтение было отдано растворам с наличием уксусной кислоты, которая поддерживает высокую кислотность среды (буферная кислота). Кислотная композиция рецепта №3 имеет существенно меньшие растворяющие способности, в 16 раз меньше по сравнению рецептами №1 и №4, что объясняется адсорбцией поверхностного-активного вещества – сульфанола в образцы пород.

Таблица 2. Скорости реакции кислотного раствора Рецепт №4 с образцами пород при температуре 80оС.

№ обр.	Масса первичная, гр	Масса после кислотной обработки, гр	Δm, гр	v*раст, мг/(г*мин)
1	61,76	61,25	0,518	0,02796
2	57,93	57,70	0,226	0,01299
3	59,12	58,38	0,732	0,04126
4	58,00	57,86	0,147	0,00847
5	58,95	58,20	0,756	0,04272
6	57,46	57,32	0,133	0,00769
7	57,46	57,32	0,133	0,00769

$v^*_{\text{среднее}} = 0,040423 \text{ мг/(г*мин)}$

Таким образом, было показано, что кислотная композиция рецепта №4 более равномерно взаимодействует с минералами терригенного коллектора и поддерживает высокую кислотность среды на всем протяжении обработки, благодаря чему возможна глубокая обработка удаленной прискважинной зоны и маловероятно образование большеобъемных вторичных осадков.

Основываясь на этих тестовых испытаниях, считаем, что в качестве глинкислотного раствора для улучшения фильтрационных характеристик при проведении ГКО скважины целесообразно применять кислотный раствор состава 8%HCl+3%HF+2%CH<sub>3</sub>COOH обеспечивающий:

- высокую скорость реагирования ее с породой пласта; - снижение риска образования вторичных осадков после нейтрализации кислоты, благодаря пониженной концентрации HCl и HF. - повышение коррозионной стойкости металлических конструкций скважины за счет использования слабо концентрированной кислотной композиции; - предотвращение выпадения нерастворимых соединений в призабойную зону пласта за счет наличия в составе кислотного раствора уксусной кислоты.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Глущенко В.Н., Силин М.А. Нефтепромысловая химия: Изд. В 5-ти томах. – Т.4. Кислотная обработка скважин. – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – 703 с.
2. Гейхман М.Г., Исаев Г.П., Середа Н.Е. и др. Кислотная обработка терригенных и карбонатных коллекторов: Обз. инф. – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2007. – 104 с.
3. Афанасьев В.С., Афанасьев А.В., Афанасьев С.В. Адсорбционная активность пористого пространства терригенной горной породы // НТВ АИС Каротажник. – 2013. – № 233
4. Харламов К.Н., Андреев О.В., Киселев К.В. Изучение химизма взаимодействия кислотных растворов с горной породой низкопродуктивных залежей нефти // Известия вузов. Нефть и газ. – 2005. – №1.

## ФОРМОВАННЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ ПОВЫШЕННОЙ ПЛОТНОСТИ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА

### MOLDED ZR-BASED METAL ORGANIC FRAMEWORKS OF HIGH DENSITY FOR METHANE STORAGE

Соловцова О.В., Чугаев С.С., Меньшиков И.Е., Князева М.К., Пулин А.Л., Платонова Н.П., Школин А.В., Фомкин А.А.  
Solovtsova O.V., Chugaev S.S., Men'shchikov I.E., Knyazeva M.K., Pulin A.L., Platonova N.P., Shkolin A.V., Fomkin A.A.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31 e-mail: o.solovtsova@phyche.ac.ru*

Металл-органические каркасные структуры (МОКС), представляющие собой высокопористые кристаллические материалы, содержат металлические или оксидные "узлы", соединенные между собой органическими молекулами-линкерами [1]. Большое разнообразие металлических кластеров и органических линкеров позволило получить огромное количество МОКС с развитой пористой структурой, желаемым размером, формой пор и функциональностью. Одним из наиболее перспективных применений МОКС является их использование в системах адсорбированного природного газа (АПГ) на автомобильном транспорте [2-4]. В то же время применение МОКС ограничено, поскольку большинство из них проявляет неустойчивость к термическим и механическим нагрузкам, а также циклическую адсорбционную нестабильность и чувствительность к влажной среде, которые в конечном итоге приводят к деградации пористой структуры и снижению активности. Кроме того, МОКС чаще всего представляют собой высокодисперсные порошки, что приводит к определенным трудностям при работе с ними, а низкая насыпная плотность исходных адсорбционных материалов препятствует достижению высоких объемных емкостей по метану.

Относительным успехом в этом отношении стал синтез МОКС UiO-66 (Zr-BDC), а также его изоретикулярных структур [5], которые обладают достаточно высокими характеристиками адсорбционной и механической стабильности. На данный момент имеется относительно мало информации о сорбционной емкости циркониевых МОКС по отношению к основному компоненту природного газа метану. Так в [6] адсорбция на образце порошкообразного исходного МОКС Zr-BDC составила 3,6 ммоль/г при температуре 273 К и давлении 9,8 бар, а расчеты в работе [7] для формованного МОКС под давлением прогнозируют относительно высокую объемную емкость по метану –  $163 \text{ м}^3(\text{НТД})^2/\text{м}^3$  при температуре 303 К и давлении 35 бар.

Задачами настоящей работы был синтез стабильной МОКС на основе циркония с развитой пористой структурой, а также получение на его основе стабильных функциональных материалов повышенной насыпной плотности с высокой адсорбционной активностью к метану.

В работе сольвотермальным методом синтезированы образцы металл-органической каркасной структуры Zr-BDC. Полученный порошкообразный адсорбент характеризуется удельной площадью поверхности по БЭТ  $1057 \text{ м}^2/\text{г}$  и объемом микропор  $0,44 \text{ см}^3/\text{г}$ . Для увеличения насыпной плотности образцов проводили формование МОКС путем прессования под давлением на гидравлическом прессе с использованием связующего и без него при давлениях от 30 до 240 МПа. В качестве связующего использовали поливиниловый спирт (ПВС). Параметры пористой структуры материалов исследовали в рамках Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [8] и метода БЭТ по изотерме стандартного пара азота при 77 К. Удельные характеристики по метану исследовали теоретически в рамках ТОЗМ, а также экспериментально на объемной установке при температурах 243, 273 и 303 К и давлениях до 100 бар.

Показано, что насыпная плотность образцов увеличивается с ростом давления прессования, при этом формование без использования связующего позволяет достичь более высоких показателей плотности. При изменении давления формования от 30 до 240 МПа насыпная плотность формованных образцов Zr-BDC без использования связующего увеличивается от 0,6 до  $1,6 \text{ г}/\text{см}^3$ , а образцов Zr-BDC-ПВС от 0,7 до  $1,1 \text{ г}/\text{см}^3$ . В то же

---

<sup>2</sup> НТД – нормальная температура (20 °С) и давление (101 325 Па)

время, при использовании связующего пористая структура исходного МОКС подвергается меньшей деградации, поэтому для измерения активной удельной объемной емкости адсорбционной системы по метану был выбран образец Zr-BDC-ПВС, сформованный под давлением 30 МПа.

Рассчитаны и построены зависимости активной удельной объемной емкости по метану от давления на исходном рассыпном и формованном с ПВС в качестве связующего адсорбенте Zr-BDC при температурах 243, 273 и 303 К и давлениях до 100 бар. Наибольшие значения расчетной активной емкости показали уплотненные образцы Zr-BDC-ПВС. Однако при температуре 243 К при давлениях свыше примерно 73 бар расчетные значения активной емкости для исходного рассыпного адсорбента оказались выше, что помимо частичной деградации пористой структуры при формовании, можно объяснить еще и более существенным влиянием газовой фазы.

Расчетные и экспериментальные значения активной удельной объемной емкости по метану на уплотненном образце адсорбента Zr-BDC-ПВС при температурах 243, 273 и 303 К и давлениях 35 и 100 бар представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Расчетные и экспериментальные значения активной удельной объемной емкости по метану на уплотненном образце адсорбента Zr-BDC-ПВС.

Температура, К	Расчет		Эксперимент	
	Давление, бар			
	35	100	35	100
243	99	154	80	174
273	99	148	65	140
303	86	138	58	128

Из таблицы следует, что значения, полученные в результате расчета по ТОЗМ и значения, измеренные непосредственно в результате эксперимента, достаточно хорошо согласуются друг с другом при давлении 100 бар. Однако при давлении 35 бар расхождения между теоретическими и экспериментальными данными заметно увеличиваются. Этот результат может быть следствием отсутствия учета температурной зависимости характеристической энергии адсорбции, при температурах выше критической.

*Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 01201353185.*

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Zhou H.-C., Long J.R., Yaghi O.M. Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 673–674.
2. Ma S., Zhou H.-C. Chem. Commun. (Camb.). 2010. V. 46. P. 44–53.
3. Tsivadze A.Yu., Aksyutin O.E., Ishkov A.G. et al. // Russian Chemical Reviews. 2019. V. 88. P.925-978.
4. Makal T.A., Li J.-R., Lu W., Zhou H.-C. Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 7761–7779.
5. Valenzano L., Civalleri B., Chavan S., S. et al. Chem. Mater. 2011. V. 23. P. 1700–1718.
6. Abid H.R., Pham G.H., Ang H.-M. et al. // J. Colloid and Interface Science. 2012. V. 366. P. 120-124.
7. Wiersum A.D., Chang J.-S., Serre C., et al. // Langmuir. 2013. V. 29. P. 3301-3309.
8. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ, 1972. 127 с.



**ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ МОРСКИЕ НЕФТЯНЫЕ ПЛАТФОРМЫ**  
**ECOLOGICALLY SAFE OFFSHORE OIL PLATFORMS**

ЩербакOVA К.О., Овезов Б.А., Машкова А.М., Соловьев Н.В.

Sherbakova K.O., Ovezov B.A., Mashkova A.M., Solovjev N.V.

*Россия, ФГБОУ ВО «Российский государственный геологоразведочный университет  
имени Серго Орджоникидзе» МГРИ, sherbakovak@mgri.ru*

На сегодняшний день проблема загрязнения окружающей среды и глобального потепления всем широко известна. И ту роль, которую играет нефтегазовая индустрия, не менее важна для решения данных проблем. Поэтому, крупные нефтегазовые компании, ведущие игроки рынка экономики, задумываются о будущем своей отрасли и уже принимают про-активную позицию в уменьшении выбросов попутного и углекислого газа, нефтяных разливов и остатков нефтепродуктов в период декарбонизации и перехода на альтернативные источники энергии для сохранения за собой права оставаться на рынке в долгосрочной перспективе.

Для нас, молодых ученых, весьма важно найти способы уменьшения негативного влияния на окружающую среду и все живое и поделиться своими идеями и проектами с мировым сообществом специалистов нефтегазовой индустрии для изменения сложившейся ситуации, а также учесть возможность получения дополнительной прибыли от данных изменений/нововведений. Мы предлагаем проект, по созданию уникальной системы для переработки попутного газа и ликвидации углекислого газа на морских нефтяных платформах, что позволит не только решить проблему сжигания излишков попутного газа на факелах нефтяных морских платформ и сведению выбросов углекислого газа как побочного продукта к нулю, но и получать прибыль, столь важную для нефтегазового бизнеса. Следующим этапом проекта рассматриваются различные способы транспортировки полученного метана на сушу, в том числе с использованием бактерий - высокоэнергетического промежуточного формиата.

Всем широко известно о двух основных проблемах нефтегазовой отрасли – это сжигание попутного газа и выброс углекислого газа в атмосферу. Попутный газ, по причине экономической нерентабельности его транспортировки на сушу или использованию на буровой, сжигается на факелах. Сжигание попутного газа ведет к выбросу большого объема углекислого газа. Выбросы углекислого газа загрязняют окружающую среду и отрицательно влияют на глобальное потепление. Это больше не теории, а реальность! Происходит таяние льдов, уровень Мирового Океана постоянно растет, образуются озоновые дыры и идут окисные дожди. Выбросы углекислого газа влияют на все живое, в том числе и на человека [6]. Массивные выбросы углекислого газа в атмосферу сподвигают мировое сообщество к развитию Возобновляемых Источников Энергии (ВИЭ). Впервые в истории, во время Парижской Климатической Конференции в 2015 году, 195 стран согласились на том, что необходимо уменьшать выбросы углекислого газа [1].

Открытый источник Global Carbon Atlas приводит сведения о загрязнении атмосферы, где ежегодно в атмосферу выбрасывается 249 миллионов тон углекислого газа с горящих факелов на морских платформах [1,2].

Основываясь на Цели Устойчивого Развития ООН не сложно предугадать скорое будущее для нефтегазовых компаний. Мир будет приветствовать компании с проактивным видением на выбросы углекислого газа путем внедрения новых методов для улучшения старых процессов. Уменьшение выбросов углекислого газа будет обязательством для всех компаний [3]. Даже сейчас, мировые нефтегазовые гиганты начали вкладывать инвестиции в ВИЭ для уменьшения выбросов углекислого газа и негативного влияния на окружающую среду. Энергетическая революция тоже не является вымыслом. Она произойдет. Поэтому, внедрение альтернативных технологий сейчас является перспективой на будущее для нефтегазовых компаний [1].

Необходим новый подход к актуальной проблеме. Помимо негативного влияния на окружающую среду, факелы несут существенные экономические потери. Представьте, что лишь по приблизительным данным Российская Федерация в год на факелах сжигает приблизительно треть объема газа, транспортируемого в Европу

[4]. Подобная нерациональная трата средств и полезного сырья требует пересмотра старых процессов и технологий. С учетом того, что запасы истощаются, а крупные месторождения уже практически не встречаются, нефтегазовые компании должны задуматься над данной проблемой.

Альтернативным решением столь актуальной проблемы может выступить утилизация попутного газа. Переработка и сжижение природного газа хорошо освоена на суше вблизи наземных буровых [5]. Для морских буровых проблема стоит столь же остро. Но новый подход и нестандартное решение может послужить эффективным решением. Решением предлагается замкнутая система, которая ликвидирует выбросы углекислого газа до 0% и генерирует жидкий газ из попутного, превращая отходы в ресурсы с интеграцией в систему альтернативной энергии волны.

Рассматриваемая система состоит из пяти основных процессов. В первом процессе происходит разделение химических элементов попутного газа на метан, пропан, бутан, пентан, гексан и этан. Часть полученного метана заменяет дизель в генераторах. Сжиженный природный газ, как пропан, бутан, пентан и гексан могут транспортироваться в контейнерах на сушу. Поток этана, который обычно рассматривается как отходы, может быть использован в качестве топлива для питания самой системы.

Второй процесс носит название HENG, где происходит обогащение метана до 30% водородом. Данная технология позволяет сократить выработку углекислого газа до 18% [7].

В третьем процессе происходит генерация альтернативной энергии посредством колебания морской волны, где кинетическая энергия преобразуется в электрическую энергию.

Электрическая энергия проходит через четвертый процесс - электролиз. Высокотемпературный электролиз разделяет нагретую воду на водород и кислород.

В заключительном процессе – метанизации все процессы замыкаются в систему с нулевым выбросом углекислого газа путем использования углекислого газа, выделяемого электрогенераторами и водорода, полученного в процессе электролиза. Таким образом, генерируется синтетический метан.

Избыточное количество сгенерированной энергии (метан) возможно, использовать для создания майнинговых ферм для генерации биткойнов, использовать технологию синтеза гидрата газа в форме кубиков льда для безопасности хранения и транспортировки и внедрить в процесс насыщения метана бактериями с применением синтетической биологии и химии. Системой работы всех станций в море, возможно, управлять дистанционно с помощью мобильного HMI разместив центр управления процессом в штаб-квартире, и предоставляя полный контроль управления руководству и инженерной команде [11,14].

В результате, экологически безопасные морские платформы путем выработки сжиженного нефтяного газа из попутного газа с 0% выбросом углекислого газа, создают новые возможности для бизнеса в период энергетического перехода и декарбонизации. Возможно, охватить 6 стратегических целей устойчивого развития, предоставляя возможность улучшить наш экологический след и помочь внести вклад в достижение целей в области устойчивого развития ООН [15,16]. Данное решение поможет зародить изменения благодаря интеграции процессов, что будет способствовать развитию экономики.

Для того, чтобы сделать что-то в основном, нам нужно как минимум два компонента. Это энергия и сырье. В настоящее время мы используем ископаемое топливо для обоих, и это неустойчиво и не экологично. Что касается энергии, возобновляемые источники энергии (ВИЭ) могут заменить ископаемое топливо, но оно является промежуточным. Солнце не всегда светит, а ветер не всегда дует. Что касается сырья, сельскохозяйственные ресурсы могут заменить некоторые строительные блоки, но они серьезно подрывают продовольственную безопасность и биоразнообразие. Итак, у нас есть две проблемы [19,9,8]. Чтобы преодолеть энергетический вызов, нам нужен способ хранения энергии. Чтобы решить проблему с сырьем, нам нужно найти углеродистое сырье с неограниченной доступностью и масштабируемостью. Мы считаем, что единственным реальным

решением является углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ). Но  $\text{CO}_2$  – это упрямая молекула. Он действительно не хочет ничего делать самостоятельно. Таким образом, наше решение сочетает в себе лучшее из двух дисциплин. Химия и биология. Химия очень хорошо активирует  $\text{CO}_2$  до простых компонентов. В нашем случае мы берем электричество из возобновляемых источников энергии и электрохимическим путем храним его в  $\text{CO}_2$ , производя промежуточный формиат высокой энергии. С другой стороны, биология хороша тем, что предоставляет возможность взять промежуточный продукт, такой как формиат, и с высокой эффективностью преобразовать его в необходимый продукт, который нам нужен в жизни, такие как топливо, пластик или даже еда [20,17,18].

Метаболическая инженерия и синтетическая биология – это две области, которые имеют очень высокое влияние в биологии. Если мы думаем о биологии в окружающем нас мире, если мы смотрим на природу, мы увидим много красоты и много разнообразия. Мы можем увидеть перья на павлине. Мы можем взглянуть на раковину наутилуса и увидеть структуру, симметрию и все присутствующие детали [13]. Например, мы можем взглянуть на крыло бабочки и увидеть цвета и узоры, или даже когда мы смотрим на лист дерева, мы видим множество мелких деталей и разнообразную структуру [16]. И все это мы видим в очень большом масштабе, размышляя о том, как природа дарит нам столько красоты, разнообразия и функций. Однако если мы действительно посмотрим глубже, на тот же лист, что на дереве, мы заметим, что по мере того, как мы приближаемся, все ближе мы замечаем детали, которые мы не могли увидеть раньше. Лист на самом деле состоит из ряда отдельных клеток, и даже внутри этих клеток присутствуют более мелкие структуры, структуры так называемые органеллами, – это макроскопическое свойство или фенотип, который мы видим, который мы распознаем как лист. И когда мы смотрим на структуры, подобные этой, мы действительно осознаем, что речь идет о ДНК. Природа дает нас все, что мы видим. ДНК влияет на цвет, структуру и функцию, вещи, которые мы считаем красивыми, и вещи, которые мы считаем полезными, действительно возвращаются в ДНК. И именно ДНК является полезной чертой синтетической биологии [1,3].

Синтетическая биология имела различные определения, и на самом деле интересно задуматься о некоторых из них. Одно из моих любимых изданий – «Химические и инженерные новости». И в этой публикации была определена синтетическая биология, в частности сфокусированная на использовании ненатуральных синтетических молекул [6,14]. То есть вещи, которые на самом деле не имеют биологического происхождения, и возможность использовать эти молекулы для того, чтобы предоставить новые функции. Через несколько лет после появления этого определения действительно синтетическая биология изменилась, и работа, которая ведется в области синтетической биологии, стала намного шире. Определения, которые используются чаще, чем первый выше, следующие. Одним из них гласят, что синтетическая биология – это проектирование и конструирование новых биологических частей, устройств и систем. И эти части, устройства и системы – это определения, которые на самом деле происходят из техники. Таким образом, одно из направлений, о котором мы в синтетической биологии, – это реорганизация существующих, естественных биологических систем для целей хранения и производства, и это действительно то, что представляет собой инженерное дело. Поэтому, как инженеры, мы сосредотачиваемся на том, чтобы брать то, что дала нам природа, перенацеливая существующие бактерии на возможность накапливать энергию из возобновляемых источников энергии и производить топливо, химикаты и даже продукты питания [2,5,8].

Таким образом, для молодых ученых, в рамках обучения и деятельности, использование синтетических биологий в инженерных целях имеет высокий потенциал. Некоторые инженерные принципы, которые мы рассматриваем как инженеры, – это дизайн, моделирование, характеристика и абстракция. Под дизайном мы подразумеваем, что мы хотим построить определенную машину, которая имеет определенную функцию, мы знаем, как чертить или моделировать. Моделирование в нашем инженерном смысле неразрывно связано с математикой. Это означает, что мы можем составить уравнение, которое фактически поддерживает наш дизайн. Характеризация и абстракция – это практика прохождения нашего проекта до того момента, когда мы создаем и затем тестируем, и в процессе тестирования мы характеризуем систему в целом, а также отдельные ее части.

Итак, ключевой технологией в синтетической биологии для всего этого является синтез ДНК. И синтез ДНК на самом деле заключается в том, чтобы применить биологию, но на моменте внедрения синтетических бактерий биология выходит из этого процесса [11].

Вот пример того, как это работает. Если рассматривать биологию и ДНК, то в естественной системе, которая представляет собой ДНК, есть последовательность А, В, С, и D, и то, как эти цепочки нуклеотидов, связаны друг с другом, фактически дают нам интересующую нас функцию. Таким образом мы можем изучить биологическую систему, а затем выяснить последовательность, которая дает нам ту функцию, которую мы на самом деле хотим, или функцию, которую мы стремимся разработать в новой системе мы можем затем перейти к компьютеру, сохранить эту информацию в цифровом виде и пройти процесс проектирования, где мы можем указать нашу собственную последовательность этих нуклеотидов, чтобы получить необходимую функцию. Тогда вместо того, чтобы возвращаться к биологическому “хозяину” и следовать цепочке последовательности нуклеотидов синтеза ДНК для необходимости его получения, мы можем предположить, что эти последовательности А, В, С, и D цепочки нуклеотидов это просто химические вещества, и эти химические вещества могут быть синтезированы и связаны между собой без биологии [2,10].

Как инженеры, мы часто задумываемся над тем, как мы на самом деле решаем проблемы, будь то энергетическое или химическое сырье (рис. 1). Здесь происходит слияние принципов метаболической инженерии и синтетической биологии.

Метаболическая инженерия гласит о том, что биология очень хороша в химии; то есть из биологических систем вы можете получить широкий спектр химических молекул. Традиционно, если мы думаем, как работает синтетическая химия, дело не в том, что химия не может создать конкретную молекулу, а в том, что результат будет очень низким и потребуются ряд шагов для того, чтобы добраться до конкретного соединения, тогда как у нас есть биологический организм, который может сделать эти молекулы очень легко. Иногда биология может сделать определенные молекулы более эффективными, используя биологические средства, в отличие от химии [6]. И под этим подразумевается, что они могут быть произведены коммерческим путем ферментации. Итак, существует организм, который способен производить эти соединения, мы можем выращивать их в очень большом количестве и создавать продукты, которые мы можем поставить на рынок [13].

Цель нашего проекта по электрохимическому восстановлению и метаболической инженерии на морских платформах состоит в том, чтобы заставить организмы получать высокоэнергетический формиат  $\text{CO}_2$ , обогащенный электричеством, и производить топливо и химические вещества. А лучше, в инженерном плане, значит делать больше, быстрее и эффективнее [5]. С помощью метаболической инженерии мы удаляем маршруты, которые будут непродуктивными. Это значит выбивать или удалять конкурирующие пути. Пути, которые на самом деле приведут нас к желаемому результату. Еще одна вещь, которая нам нужна для достижения более быстрой цели, это небольшая стимуляция или мотивация для чрезмерной экспрессии ферментов. Сверхэкспрессируя ферменты, мы можем увеличить количество ограничивающего фермента, чтобы получить больший объем.

Таким образом, работа, проводимая в нашем университете, действительно направлена на расширение возможностей биологии заниматься химией в нефтегазовой отрасли. И мы, молодые ученые, мотивированы глобальной проблемой  $\text{CO}_2$  в настоящее время в мире. Если задуматься о количестве выбросов  $\text{CO}_2$ , которые мы выпускаем в атмосферу каждый день, то мы понимаем важность решения этой глобальной и столь актуальной проблемы. В данной работе мы также учитываем энергию, которая необходима человечеству каждый день. И решением этой проблемы может послужить электроэнергия из возобновляемых источников энергии и ее хранение электрохимическим путем в  $\text{CO}_2$ , получая высокоэнергетический промежуточный формиат. Биология, с другой стороны, берет промежуточный продукт, такой как формиат, и с высокой эффективностью превращает его в то, что нам нужно в жизни (рис. 2).

Сегодня большинство нефтехимических веществ поступает из сырой нефти в качестве входных данных, а выходы - это вещи, с которыми мы знакомы, включая топливо, которое, я думаю, в основном является тем, о чем мы думаем в отношении нефти, используемой в различных направлениях индустрии [4,7]. У нас было много дискуссий на факультетах университета об интеграции одного дополнительного процесса для нашего полного процесса, где в этом случае будет дополнительный вклад, будь то глюкоза или другие сахара, которые могут поступать из биомассы, которую мы хотим сделать больше химикатов, то есть тех же самых химикатов, которые дают нам функцию, к которой мы привыкли в нефтехимии, мы также хотим иметь доступ к ним из биомассы [3].

Представлена анимационная иллюстрация (рис.3), где мы стремимся расширить биологические возможности химии посредством клеточных организмов - E.coli. Они функционируют в качестве микро химических заводов, где мы можем внутри клетки разрабатывать различные пути для создания необходимых нефтепродуктов.

Синтетическая биология является очень разнообразной областью, и она состоит из сотрудников различных направлений, которые работают в области метаболической инженерии, те, кто обучается в нефтяной инженерии, как инженеры-геофизики, как инженеры-биологи, но работая вместе и сообщая возможно достичь впечатляющих результатов для решения глобальных проблем. Проблемы, над которыми мы работаем, связаны с окружающей средой, энергетикой и разнонаправленный коллектив специалистов работает над данными проблемами и использует различные подходы к решению этих проблем. Нашей целью для нас всех является эффективное использование и внедрение возможностей биологии в наш процесс хранения и транспортировки метана с морских платформ для эффективного решения некоторых остро стоящих глобальных проблем человечества и нефтегазовой индустрии, в частности.

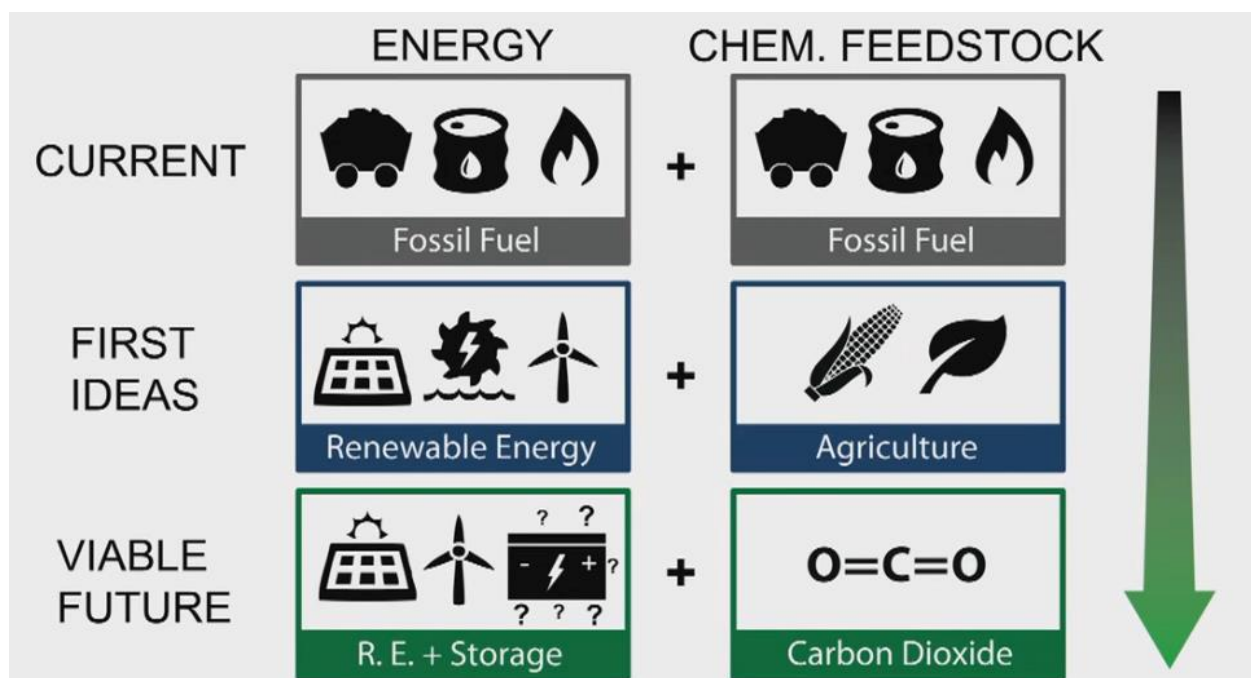


Рис. 1 Глобальные проблемы

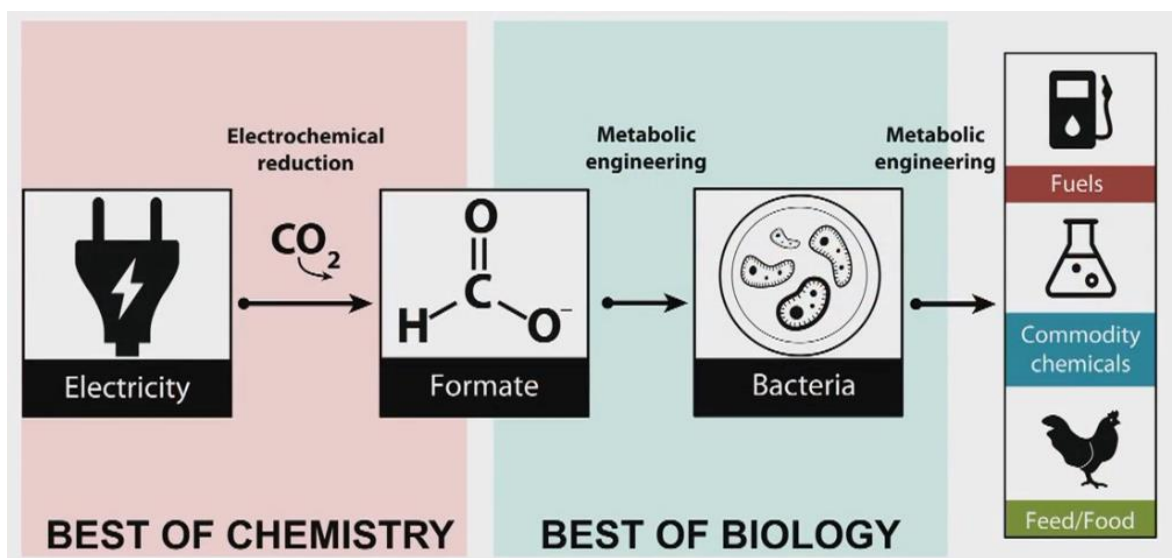


Рис. 2 Полный процесс

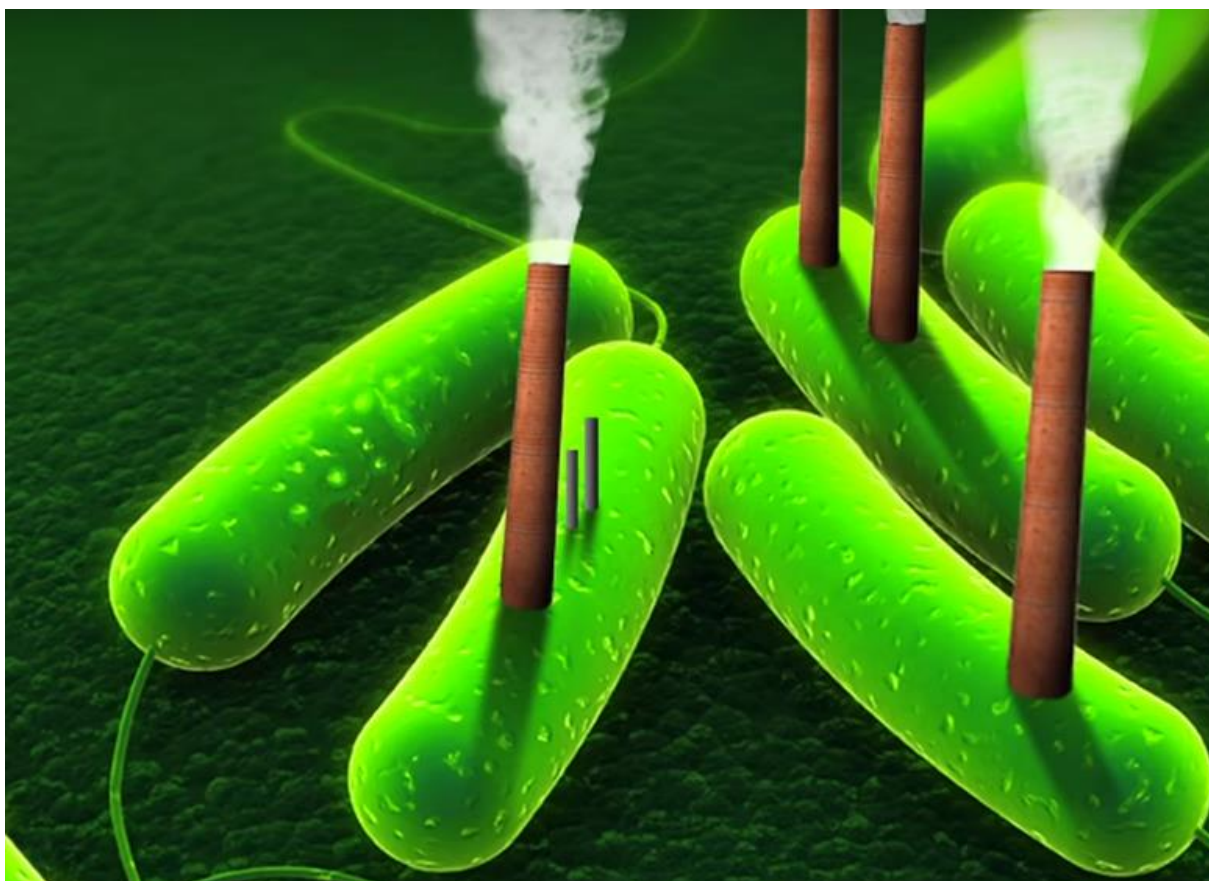


Рис. 3 Карикатурное представление процесса

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Андрианов В. СУГ: у каждого своя правда // Нефтегазовая вертикаль. 2014. № 3.
2. Коржубаев А., Ламорт Д., Эдер Л. Негасимое пламя ПНГ // Нефть России. 2012. № 7.
3. Кутепова Е. ПНГ закон не писан // Нефть России. 2012. № 7.
4. ПНГ - законотворческий избыток при методическом дефиците // Нефтегазовая вертикаль. 2009. № 25-26.
5. Пуртов П., Аджиев А., Мегедь А. Лучший путь для попутного газа // Нефть России. 2014. № 1-2.

6. Фрейман Л.А., Корба О.И. Попутный нефтяной газ: цифры и факты // Вестник химической промышленности. 2012. № 5.
7. [http://www.topclimat.ru/news/field/brittany\\_make\\_hydrogen\\_enriched\\_natural\\_gas.html](http://www.topclimat.ru/news/field/brittany_make_hydrogen_enriched_natural_gas.html)
8. Building-in Biosafety for Synthetic Biology. Microbiology 2013. Wright, Oliver, Guy-Bart Stan, and Tom Ellis.
9. Uncertainty and Environmental Learning. Global Environmental Change 1992. Wynne and Brian.
10. Sustain Soil Organic Carbon Further Constrains Biomass Supply. Agronomy Journal 2007. Wilhelm, W.W., Jane M. Johnson, Douglas L. Karlen and David T. Lightle.
11. The Price of Success. Science 2008. White, N. J.
12. Engineering Molecular Circuits Using Synthetic Biology in Mammalian Cells. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering 2012. Wieland, Markus & Martin Fussenegger.
13. Programming cells by multiplex genome engineering and accelerated evolution. Nature 2009. Wang, Harris H., Farren J. Isaacs, Peter A. Carr, Zachary Z. Sun, George Xu, Craig R. Forest and George M. Church.
14. Life after the synthetic cell. Nature 2010.
15. The Promise and Perils of Synthetic Biology. A Journal of Technology and Society 2006. Tucker, Jonathan B. and Raymond A. Zilinskas.
16. Processes and Outcomes, in Synthetic Biology. New York: Springer 2009. Tait, Joyce.
17. Synthetic protocell biology: from reproduction to computation. Philosophical Transactions of the Royal Society 2007. Sole, Ricard V., Andreea Munteanu, Carlos Rodriguez-Caso, and Javier Macia.
18. Genetically Engineered Algae for Biofuels: A Key Role for Ecologists. BioScience 2012. Snow, Allison A. and Val H. Smith.
19. Evolution, Ecology and the Engineered Organism. Genome Biology 2009. Skerker, Jeffrey M., Julius B. Lucks, and Adam P. Arkin.
20. Industrial and Environmental Applications. Weinheim (Germany): Wiley-Blackwell. Schmidt, Markus (ed). 2012.

**СЕКЦИЯ XII**  
**МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА**



**РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННОГО ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКТИДА И TiO<sub>2</sub>**  
**DEVELOPMENT OF COMPOSITE POLYMER MATERIAL BASED ON POLYACTIDE AND TiO<sub>2</sub>**

Александрова А.Г., Леонова Ю.О., Морозова Я.А., Баикин А.С., Колмаков А.Г.

Aleksandrova A.G., Leonov O. Yu., Morozova Y. A., Buikin A. S., Kolmakov, A. G

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии наук, e-mail: alengochka1@gmail.com*

На сегодняшний день область применения композиционных материалов затронула практически все сферы жизнедеятельности человека. Так, их можно встретить не только среди основополагающих материалов в строительстве многоэтажных домов, ракетной, авиационной промышленности, но и в медицине [7,8]. Данная область активно развивается за счёт широкого выбора «компоновки необходимых свойств» для той или иной области, иначе говоря в зависимости от поставленной цели.

Ввиду вышеизложенного, темой моей работы служит внедрение композиционного материала в сельское хозяйство [1].

Цель работы: разработка экологически безопасных композиционных материалов на основе полиактида и функционального включения двуокиси титана (TiO<sub>2</sub>) в качестве заменителей существующих бактерицидов [2,3].

В ходе работы предложена новая вариация применения биodeградируемого полимерного материала, как полиактид [4]. На основе его матрицы будут синтезированы образцы экологически безопасных композиционных материалов с эффектом длительного высвобождения биopотекторного вещества (частиц диоксида титана) и биодобавок в виде классических комплексных удобрений для растений в целях дальнейшего применения в агрокомплексе с минимизацией негативного влияния составляющих данного композита для окружающей среды [5,6]. Создание таких заменителей пестицидов, а именно бактерицидов, повысит эффективность применения, увеличив количество поглощаемых веществ корнями растений за счёт дозированного распределения последних в ризосфере, тем самым снизив частоту их внесения, снизив и экономические и трудовые затраты, понизит негативное влияние на экосферы за счёт биodeградируемой структуры материала.

Автор выражает благодарность за помощь в выборе тематики работы, связанной с композиционными материалами на основе биodeградируемого материала и двуокиси титана, в проведении экспериментов и обсуждениях теоретических и практических результатов к.т.н. Севостьянову М.А.

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Баричева, Н.И. ГМО и сельское хозяйство в будущем // Н.И. Баричева // Научный журнал молодых учёных. – 2019. - С.18-21.
2. Шаповал, О.А. Регуляторы роста растений в агротехнологиях / О.А. Шаповал, И.П. Можарова, А.А. Коршунов // Защита и карантин растений. – 2014. - № 6. - С.16-19.
3. Узаков З.З., Раупов В.М. Экологические проблемы применения пестицидов // COLLOQUIM-JOURNAL. 2019. №6-3. С.38-39.
4. Ю.А. Гороховатский, М.Ф. Галиханов, Д.А. Игнатъева, Е.А. Карулина, Ю.И. Сотова, Д.Э. Темнов, А.А. Гужова Пути повышения стабильности электрретного состояния в композиционных пленках полилактида // Вестник технического университета. 2017. Т.20. №4. С.27-30.
5. Севостьянов М.А., Насакина Е.О., Баикин А.С., Леонов А.В., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г. Кинетика высвобождения в водных растворах антибиотика линкомицина из биodeградируемых биополимерных мембран медицинского применения на основе хитозана высокой плотности // Успехи современного естествознания. 2016. № 12-2. С. 286-291.

6. А. Ю. Колоколова, В. Т. Тарасюк, М. Н. Курбанова, А. А. Ильин Изучение антимикробных свойств модифицированных полимерных материалов// Вестник ВГУ. 2019. Серия Химия. Биология. Фармация. том 48. №1. С.12-19.
7. Д.В. Гращенков, Л.В. Чурсова Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. С.231-242.
8. M.A. Sevostyanov, A.S. Baikin, K.V. Sergienko, L.A. Shatova, A.A. Kirsankin, I.V. Baymler, A.V. Shkirin, S.V. Gudkov Biodegradable stent coatings on the basis of PLGA polymers of different molecular mass, sustaining a steady release of the thrombolytic enzyme streptokinase // Reactive and Functional Polymers 150 (2020) 104550

## РАННЯЯ ДИАГНОСТИКА ПРОДУКТИВНОСТИ И ДОЛГОЛЕТИЯ СЕЛЕКЦИОННЫХ ОРАЗЦОВ ЛЮЦЕРНЫ

Бекузарова С.А.<sup>1</sup>, Лущенко Г.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>. ФГБОУ ВО Горский ГАУ, 362040, г.Владиквказ ул.Кирова37; bekos37@mail.ru

<sup>2</sup> СКНИИГПСХ, ВНЦ, РАН; Gary4@list.ru

**Аннотация.** В работе приводятся признаки продуктивности и долголетия в стадии проростков, что ускоряет отбор в селекционном процессе по важным показателям. Определены корреляционные зависимости между формой корневой системы и долголетием, площадью листовой пластины и продуктивностью

**Ключевые слова:** корневая система, морфология, продуктивность, сортовые различия

**Abstract.** The paper provides signs of productivity and longevity at the stage of seedlings, which accelerates selection in the breeding process for important indicators. Correlations between the shape of the root system and longevity, leaf area and productivity have been determined Key words: root system, morphology, productivity, varietal differences.

В селекционном процессе важны критерии, по которым ведут отбор лучших генотипов по продуктивности. При этом осуществляют учет надземной кормовой массы по укосам и годам жизни, с последующим выделением более урожайных сортообразцов.

Однако некоторые селекционеры считают, что необходимо проводить корреляционную зависимость между продуктивностью и морфологическими признаками. У люцерны выявлена достаточно тесная связь между уровнем надземной массы и такими показателями как количество стеблей в кусте и масса одного побега, темпах нарастания ассимиляционной поверхности и удлинением побега, мощность развития корневой системы и некоторыми особенностями её морфологии, значение также имеет и быстрота отрастания после укосов [1,2,3].

Лучшими и наиболее точными показателями, тесно коррелирующим с высокой продуктивностью, у взрослых растений люцерны являются размеры (масса и объем) корневой системы, а также общая листовая поверхность одного растения. У более продуктивных генотипов эти показатели значительно выше, чем у менее урожайных [4,5].

Долголетние растения также сложное и многообразное явление. Оно определяется, прежде всего, соотношением в популяции растений, отличающихся разной степенью долголетия, включая генетические способности особей, устойчивость к вредителям и болезням и к неблагоприятным факторам среды [6].

Для отбора форм с высокими адаптивными свойствами и одновременно обладающими признаками долголетия, продуктивности, необходимо селекционировать исходный материал в течение ряда лет. В связи с этим большое значение приобретает отбор растений в стадии проростков.

**Объекты и методы исследований.** С целью получения такого исходного материала проводили вегетационные опыты на световых установках. В зависимости от вариантов опыта растения выращивали в сосудах в начале вегетации при длине дня 20 часов с 1-2 месячного возраста 14-16 часов. Проращивание семян люцерны производили при температуре 24-26°C и влажности почвы в вегетационных сосудах 60-70% от полной влагоемкости. В ходе опытов проводили наблюдения, учеты и замеры по общепринятой методике. Изучали 5 сортов люцерны изменчивой (*Medicago sativa* L.), имеющей заблаговременно известные показатели долголетия и продуктивности (табл.1). Дикорастущие образцы отбирали на разных высотах в горных условиях (1400,1600, 2000 м над уровнем моря)

Табл. 1. Характеристика изученных образцов по продуктивности и долголетию

Сорта, дикорастущие формы	Продуктивность	Степень долголетия
Надежда – районированный сорт	высокая	малая
Дикорастущая Даргавс 1600 м н.у.м.	высокая	средняя
Дикорастущая Фиагдон 1400 м.н.у.м	Очень низкая	высокая
Дикорастущая Цей 2000м.н.у.м	Ниже среднего	высокая
Вега 87	средняя	средняя

Результаты исследований показали, что разные образцы по долголетию отличались морфологией корневой системы. Как правило, у долголетних форм больше наблюдали «ветвистость» корней и меньше «якорных», а у малолетних наоборот (табл.2). Опыты по продуктивности люцерны показали, что популяции люцерны изменчивой уже на ранних этапах онтогенеза проявляют весьма существенные отличия по морфологическим и физиологическим признакам.

Табл. 2. Количество корней разных типов у образцов люцерны, отличающихся долголетием (%)

Оценка долголетия	Якорные	Ветвистые	Стержневые
малолетние	43	21	19
долголетние	18	32	23

Наиболее тесная связь наблюдалась между продуктивностью зеленой массы и площадью одного тройчатого листа (коэффициент корреляции

$R=0,87-0,90$ ) Следовательно, можно утверждать, что более продуктивные особи имеют более крупные листья. Так, у сортов с высокой продуктивностью площадь листа составила 5-6 см<sup>2</sup>, у среднепродуктивных она не превышала 4-4,5 см<sup>2</sup>, а низко продуктивных этот показатель не превышал 3,5-3,8 см<sup>2</sup>. У долголетних форм коэффициент корреляции между формой и количеством корней был также достаточно высоким и составлял в пределах  $r=0,78-84$

Оценка растений на ранней стадии органогенеза обеспечивает надежный отбор продуктивных и долголетних растений для дальнейшего отбора и формирования сортов с высокими признаками необходимыми для бобовых трав, в частности, люцерны.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Тужилина, Н.М. Площадь листьев и семенная продуктивность люцерны / Н.М. Тужилина // Селекция и семеноводство полевых культур в условиях сухого земледелия Нижнего Поволжья. - Волгоград, 1990. - С. 6468.
2. Brown, H.E. The components of lucerne (*Medicago sativa*) leaf area index respond to temperature and photoperiod in a temperate environment / H.E. Brown, D.J. Moot, and E.I. Teixeira // European Journal of Agronomy. 2005. -23 (4). –Р. 348-358.
3. Найдович, В.А. Результаты селекции люцерны в Ершове / В.А. Найдович, Р.И. Найдович, П.А. Кузнецов, Т.Н. Попова // Аграрный вестник НИИСХ Юго-Востока. - 2013. - №1-2. - С. 60-63

4. Найдович, В.А. Селекция люцерны в Заволжье / В.А. Найдович, М.П. Малютов // Современные методы адаптивной селекции зерновых и кормовых культур: Материалы международной научно-практической конференции. - Самара, 2003. - С. 292-294.
5. Попова, Т.Н. Взаимосвязь кормовой продуктивности с высотой растений и продолжительностью периода вегетации люцерны в засушливом Поволжье / Т.Н. Попова, В.А. Найдович // Вавиловские чтения - 2011: Материалы межд. науч.-практ. конф. - Саратов: Изд-во «Кубик», 2011. -С.54-57.
6. Михайличенко, Б.П. Проблемы селекции кормовых культур на современном этапе / Б.П. Михайличенко, З.Ш. Шамсутдинов // Селекция и семеноводство. - 1992. - № 6. - С. 2-7.

**СПОСОБ УЛУЧШЕНИЯ МЯСНОЙ ПРОДУКТИВНОСТИ И КАЧЕСТВА МЯСА МОЛОДНЯКА КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННОЙ ЗОНЫ**  
**METHOD FOR IMPROVING MEAT PRODUCTIVITY AND QUALITY OF YOUNG CATTLE MEAT UNDER CONDITIONS**

Булацева С.В.<sup>1</sup>, Темираев В.Х.<sup>1</sup>, Шабанов М.О.<sup>1</sup>, Плиева Е.А.<sup>1</sup>, Псхациева З.В.<sup>1</sup>  
Bulatseva S.V.<sup>1</sup>, Temiraev V.Kh.<sup>1</sup>, Shabanov M.O.<sup>1</sup>, Plieva E.A.<sup>1</sup>, Pskhatsieva Z.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Россия, ФГБОУ ВО «Горский государственный аграрный университет», г. Владикавказ,  
e-mail: kapmar17@gmail.com

В настоящее время большая роль в обеспечении потребностей российского потребителя полноценным белком животного происхождения отводится наращиванию производства говядины. При этом большой удельный вес в производимой в нашей стране говядине занимает мясо, получаемое при откорме молодняка крупного рогатого скота, в первую очередь бычков молочных и комбинированных пород. При этом продолжительность откорма бычков ведется в течение одного года, начиная с шестимесячного возраста, до достижения ими массы тела более 400 кг. При соблюдении этих требований с учетом полноценного питания откармливаемых животных в говядине наблюдается оптимальное соотношение белков, липидов, минеральных и биологически активных веществ [1, 2, 3].

С учетом подобных требований при рациональной организации производства говядины путем откорма бычков успешной реализации генетически обусловленного потенциала их организма, прежде всего содействует обеспечение физиологических потребностей организма в энергии и всех необходимых питательных веществах. Однако данная проблема не может быть решена только за счет организации полноценного сбалансированного кормления молодняка крупного рогатого скота на откорме, в соответствии с ныне действующими нормами их питания. Эффективной организации откорма бычков в не малой степени способствует использование в составе рационов доброкачественных кормов. Причем, в современных условиях при таком подходе к организации кормления бычков, откармливаемых на мясо, самое пристальное внимание уделяется экологической безопасности кормов [4, 5].

В последние десятилетия возросли антропогенные нагрузки на окружающую среду за счет интенсивного развития промышленных предприятий, транспорта, строительства, химизации сельского хозяйства и др. Следствием этого становится загрязнение почвы, растений, продуктов питания растительного и животного происхождения различными токсикантами химической природы. Одними из наиболее опасных токсикантов для организма человека и животных служат соли тяжелых металлов (ТМ). Они имеют свойство постепенно накапливаться в органах и тканях (не выводятся) и подвергать по нарастающей динамике интоксикацию организма [6, 7].

Известно, что территория Республики Северная Осетия, из-за наличия в столице городе Владикавказ ряда крупных предприятий цветной металлургии и автотранспорта, характеризуется высоким уровнем загрязнения почв и растительных кормовых культур солями тяжелых металлов (прежде всего, таких элементов, как медь, свинец, цинк, кадмий и др.). Поэтому постоянно ведется разработка способов недопущения загрязнения этими соединениями мясной продукции, производимой в техногенной зоне РСО – Алания [8]

Одним из наиболее эффективных способов выведения солей ТМ, попавших в пищеварительный тракт откармливаемых животных, является технологический прием включения в их рационы препаратов адсорбентов, которые за счет способности связывать различные токсины, выводят их из организма. Имеется хороший опыт по синергизму действия адсорбентов с прочими биологически активными добавками (БАД), в том числе с фосфолипидами, по элиминации указанных токсинов [9, 10].

Исходя из этого, нам представлялась перспективной цель исследований – разработать способ повышения мясной продуктивности и качества мяса молодняка крупного рогатого скота на откорме в условиях техногенной зоны за счет включения в состав их рационов с повышенным содержанием солей ТМ адсорбента Токсисорб и фосфолипида лецитин.

При решении указанной цели нами в ходе научно-производственного опыта, проведенного в условиях КФХ «Каргинов» РСО – Алания, объектами исследований послужили бычки швицкой породы. Из них в возрасте 6 месяцев по принципу пар-аналогов нами сформированы 4 группы по десять голов в каждой. Кормление животных в ходе откорма продолжительностью 12 месяцев производилось сбалансированными рационами в соответствии со схемой, показанной в таблице 1.

Таблица 1. Схема кормления подопытных животных в ходе научно-хозяйственного опыта  $n = 10$

Группа	Особенности кормления
Контрольная	Основной рацион (ОР) с избыточным уровнем солей Zn, Cd, Pb
1 опытная	ОР + адсорбент Токсисорб. в количестве 1,25 кг/т комбикорма
2 опытная	ОР + препарат лецитин в количестве 10 г/100 кг живой массы
3 опытная	ОР + адсорбент Токсисорб. в количестве 1,25 кг/т комбикорма + препарат лецитин в количестве 10 г/100 кг живой массы

Апробируемые кормовые добавки в комбикормовом цехе с помощью промышленных дозаторов вводились в состав комбикорма для подопытных животных, равномерно смешиваясь.

При достижении возраста 18 месяцев из каждой группы были отобраны по 3 бычка, типичных по массе тела и упитанности для соответствующей группы, которые подверглись по общепринятой методике контрольному убою.

В отобранных средних образцах длиннейшей мышцы спины бычков сравниваемых групп по общепринятым методикам изучили химический состав, биологическую ценность и экологическую безопасность мяса.

Весь полученный цифровой материал на персональном компьютере был подвергнут биометрической обработке с установлением критерия Стьюдента.

При проведении эксперимента регулярно изучали концентрацию указанных токсикантов в составе рационов питания для подопытных бычков. Было установлено, что откармливаемых животных в составе зимнего рациона кормления имелось превышение предельно допустимых концентраций (ПДК) по свинцу на 63,1-64,3%, цинку – на 67,0-67,3% и кадмию – на 62,6-63,0%, в составе же летнего рациона – на 61,2-61,4%; 66,1-66,4 и 60,3-60,6% соответственно.

В ходе проведения контрольного убоя изучили влияние апробируемых препаратов на убойные показатели откармливаемых бычков, которые приведены на рис. 1.

Установлено, что более благоприятное воздействие на убойные показатели у подопытного откармливаемого молодняка крупного рогатого скота оказали совместные добавки в комбикорма адсорбента и фосфолипидного комплекса. Благодаря этому по сравнению с аналогами в контрольной группе животные 3 опытной группы имели более высокие показатели, характеризующие предубойную живую массу на 6,76% ( $P<0,05$ ), убойную массу – на 9,05% ( $P<0,05$ ), массу парной туши – на 8,75% ( $P<0,05$ ), массу охлажденной туши – на 9,14% ( $P<0,05$ ) и убойный выход – на 1,15% ( $P<0,05$ ). Это считаем следствием обеспечения лучшего детоксикационного эффекта благодаря рациональному приему по скармливанию адсорбента Токсисорб, который проявляя синергизм действия по элиминации солей ТМ из организма с препаратом лецитин, содействовал оптимизации убойных показателей откармливаемых животных.

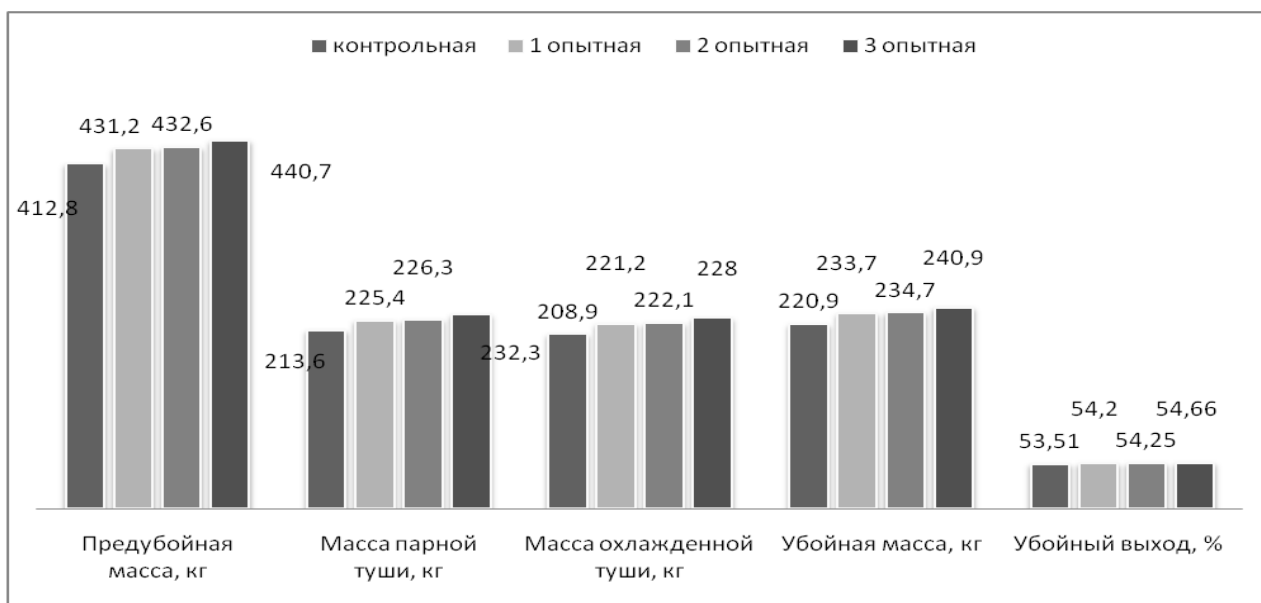


Рис. 1. Влияние апробируемых препаратов на убойные показатели бычков

Пищевую ценность мяса бычков сравниваемых групп более наглядно характеризует химический состав образцов их длиннейшей мышцы спины, показатели которого показаны на рис. 2.

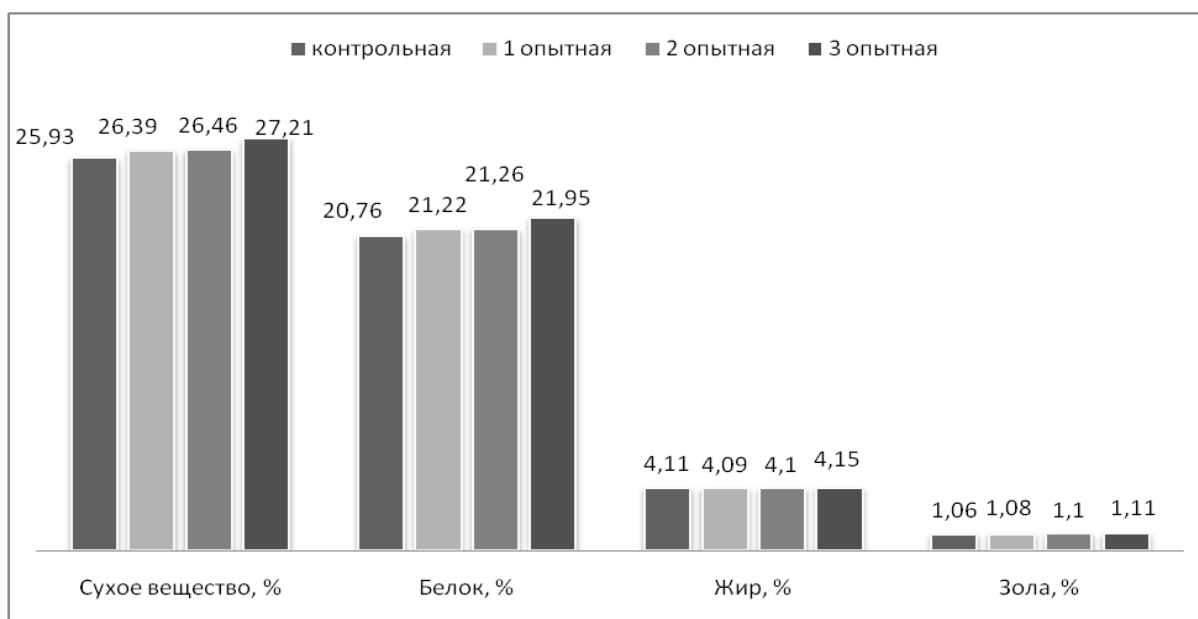


Рис. 2. Влияние апробируемых препаратов на химический состав мяса бычков

Анализ данных химического состава образцов длиннейшей мышцы спины показал, что совместное скармливание апробируемых препаратов содействовали улучшению пищевой ценности произведенной говядины. Это против животных контрольной группы проявилось в увеличении в образцах мяса аналогов из 3 опытной группы показателей концентрации сухого вещества на 1,28% ( $P < 0,05$ ) и белка – на 1,19% ( $P < 0,05$ ).

Не менее важным показателем при оценке пищевой качества мяса служит определение ее биологической ценности (рис. 3), которую для животных сравниваемых групп определили путем расчета белково-качественного показателя (БКП).

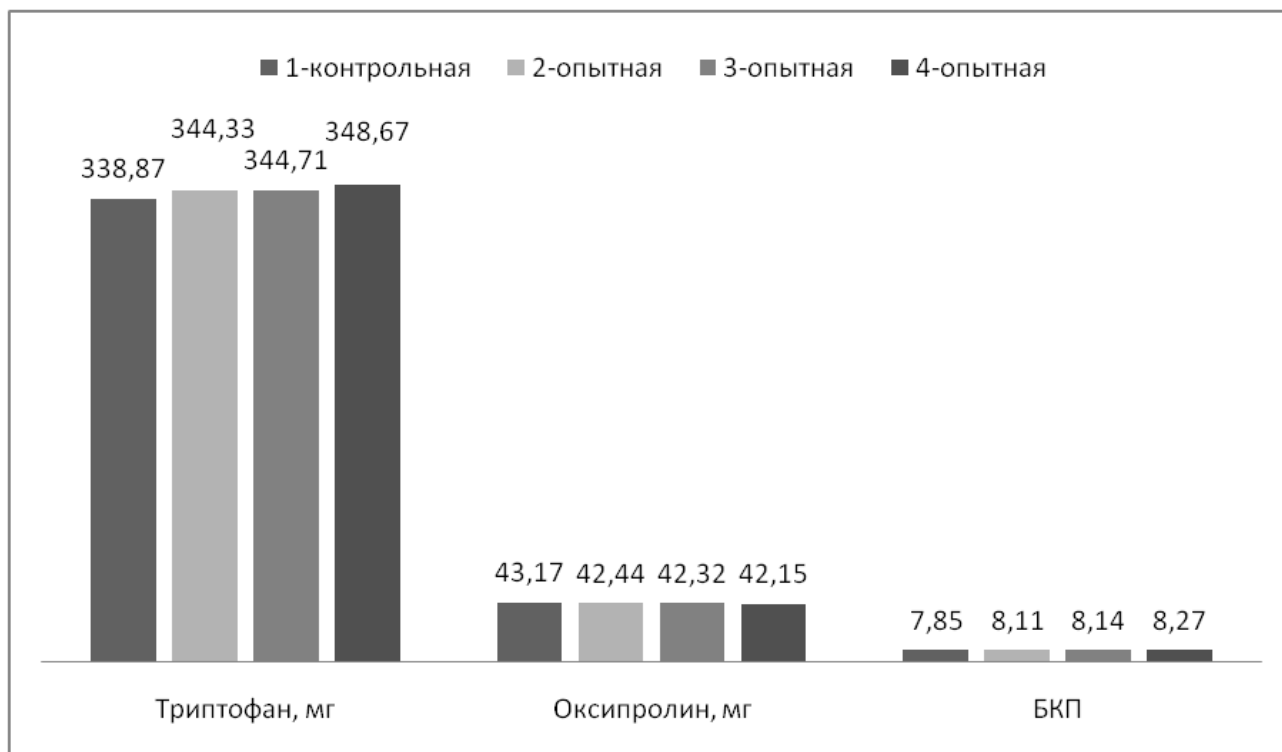


Рис. 3. Белково-качественный показатель (БКП) мяса подопытных животных.

Установлено, что за счет совместного скармливания адсорбента и препарата лецитин удалось против контроля добиться достоверного ( $P < 0,05$ ) увеличения у бычков 3 опытной группы в образцах длиннейшей мышцы спины концентрации незаменимой аминокислоты триптофана на 2,89%. Благодаря этому удалось повысить биологическую ценность образцов мяса животных 3 опытной группы, которые также достоверного ( $P < 0,05$ ) превзошли своих контрольных аналогов по величине БКП – на 5,4%. Это свидетельствует об улучшении у животных 3 опытной группы белкового обмена за счет лучшей элиминации токсикантов.

Подтверждением указанному положению служит содержание солей цинка (рис. 4), свинца и кадмия (рис. 5) в образцах мяса бычков из сравниваемых групп.

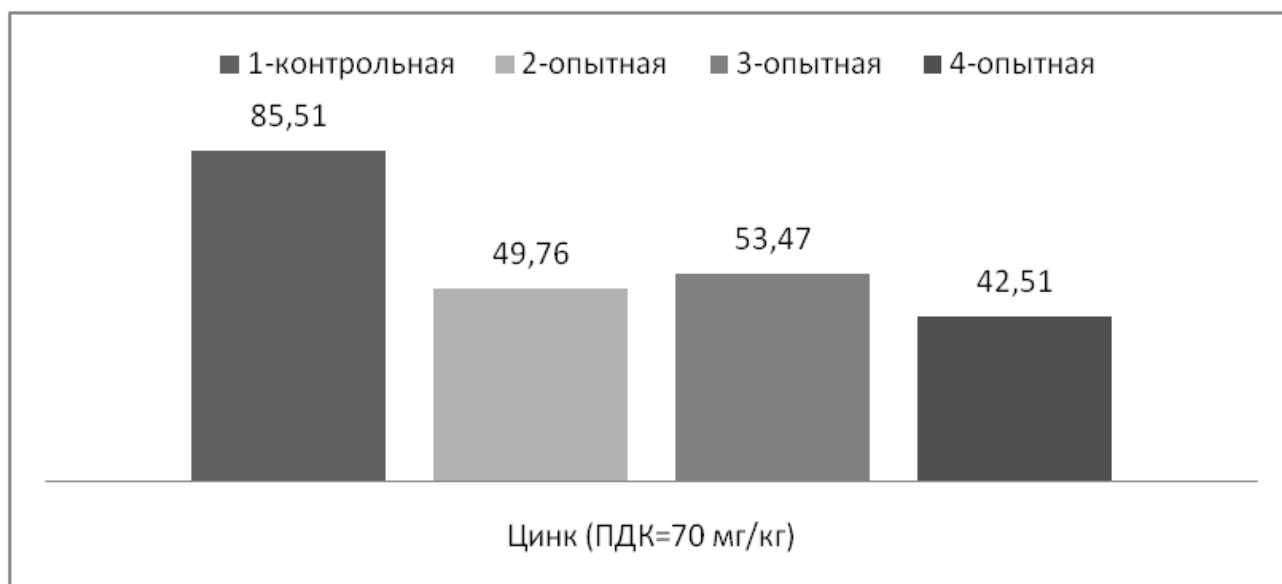


Рис. 4. Содержание цинка в образцах мяса бычков из сравниваемых групп

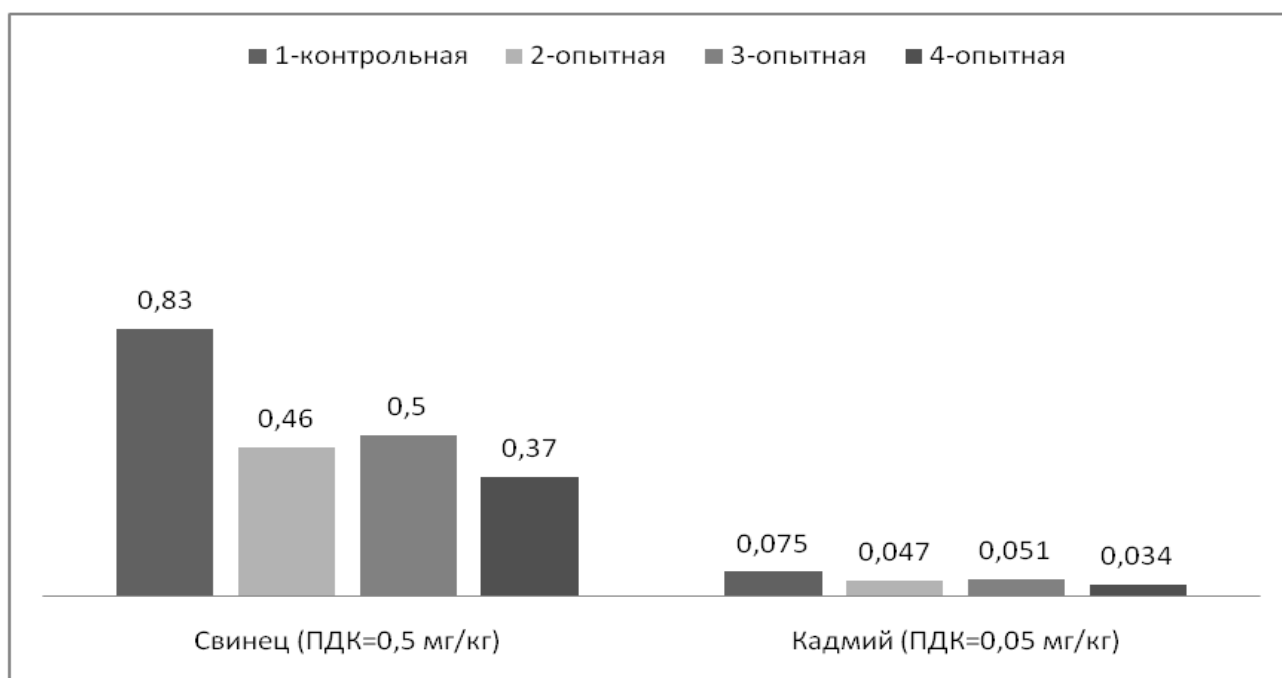


Рис. 5. Содержание свинца и кадмия в образцах мяса бычков из сравниваемых групп

Установлено, что более благоприятное влияние на экологическую безопасность производимой говядины в ходе эксперимента оказало совместное скармливание препаратов адсорбента и лецитин. Это проявилось относительно аналогов контрольной группы в снижении в образцах длиннейшей мышцы спины животных 3 опытной группы в снижении концентрации цинка в 2,01 раза ( $P < 0,05$ ), свинца – в 2,24 ( $P < 0,05$ ) и кадмия в – 2,21 раза ( $P < 0,05$ ). Следует отметить, что в образцах мяса бычков 3 опытной группы не было превышения ПДК ни по одному из данных элементов.

Следовательно, эффективным технологическим приемом для повышения мясной продуктивности, пищевых качеств и экологической безопасности мяса молодняка крупного рогатого скота в условиях техногенной зоны РСО – Алания является совместное скармливание в составе рационов с повышенным уровнем солей ТМ адсорбента Токсорб. в количестве 1,25 кг/т комбикорма и препарата лецитина в количестве 10 г/100 кг живой массы.



**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Yuldashbaev Y.A., Temiraev R.B., Tedtova V.V., Temiraev K.B., Osikina R.V., Gazzaeva M.S., Shugusheva L.H., Sattsaeva I.K., Udychak M.M. 2020. Journal of Livestock Science (ISSN online 2277-6214) 11: 8-13.
2. Кононенко С.И. и др., Использование препаратов хелатона и эпофена в кормлении коров / С.И. Кононенко, Р.Б. Темираев, А.А. Газдаров / В сборнике: Современные проблемы молочного и мясного скотоводства, производства молока и говядины. // Материалы международной научно-практической конференции. – 2012. – С. 181-183.
3. Темираев, Р.Б. Влияние хелатного соединения на морфологические и биохимические показатели крови коров / Р.Б. Темираев, З.Т. Баева, А.В. Музаева, Н.Г. Тер-Терьян, И.А. Аришина // Труды Кубанского государственного аграрного университета. – 2009. – № 21. – С. 140-143.
4. Тедтова В.В. и др., Мясная продуктивность бычков разных пород, откармливаемых в техногенной зоне / В.В. Тедтова, З.Т. Баева, Э.С. Дзодзиева, З.Я. Цопанова, А.Х. Пилов // Мясная индустрия. – 2013. – № 3. – С. 60-62.
5. Temiraev, V.K., Kairov, V.R., Temiraev, R.B., Kubatieva, Z.A. and Gukezhev, V.M. 2017. Method to improve productive performance and digestion exchange of broiler chickens with reduced risk of aflatoxicosis. Ecology, Environment and Conservation. 23 (1): 554-561.
6. Темираев, Р.Б. Использование отходов пивоварения и ферментного препарата в рационах для повышения потребительских качеств свинины / Р.Б. Темираев, Л.В. Цалиева, И.Г. Плиева, М.Р. Дзущева // Известия Горского государственного аграрного университета. – Владикавказ. – 2010. – Т. 47. – №2. – С. 85-87.
7. Темираев, Р.Б. Как обезопасить молочные продукты от загрязнения тяжелыми металлами / Р.Б. Темираев, З.Т. Баева, У.И. Тезиев, А.А. Газдаров // Молочная промышленность. – 2009. – №5. – С. 73-74.
8. Дзодзиева, Э.С. Сравнительная оценка качества мяса бычков, откармливаемых в техногенной зоне / Э.С. Дзодзиева, М.Г. Кокаева, Р.Б. Темираев, Г.А. Абрамова, Д.О. Гурциева // Мясная индустрия. – 2015. – №2. – С. 46-48.
9. Temiraev V.K., Some physiological and biochemical indices in young cattle fattened using antioxidant and absorbent preparations in feeding / V.K. Temiraev, V.R. Kairov, R.V. Kalagova // Biology and Medicine. – 2014. – Т. 6. – № 3. – С. ВМ-046-14.
10. Tsalieva, L.V., Temiraev, R.B., Kononenko, S.I., Dzagurov, B.A., Gazzaeva, M.S. and S.A. Grevtsova, S.A. 2017. Ecological and consumer properties of pig meat from different breeds produced in technogenic zone. Journal of Pharmaceutical Sciences and Research. 9 (12) : 2397-2400.

**ДИНАМИКА ЧИСЛЕННОСТИ ТЛЕЙ – ПЕРЕНОСЧИКОВ ВИРУСОВ В ВЕРТИКАЛЬНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ СЕВЕРНОГО КАВКАЗА.**

**DYNAMICS OF THE NUMBER OF APHIDS - VECTORS OF VIRUSES IN THE VERTICAL ZONING OF THE NORTH CAUCASUS.**

Газданова И.О.; Гериева Ф.Т.

Gazdanova I.O.; Gerieva F.T.

*Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федерального научного центра «Владикавказский научный центр Российской академии наук» Россия, г. Владикавказ. e-mail: gazdanovaira2020@mail.com*

В настоящее время установлено около двух десятков вирусов которые поражают картофель. Вирусные болезни могут распространяться контактно, почвенными грибами и свободно живущими нематодами, но перенос большинства вредоносных вирусов картофеля происходит с помощью тлей, цикад, клопов [1,3].

В полевых условиях перенос большинства вредоносных вирусов картофеля происходит главным образом с помощью насекомых – переносчиков - тлей. Им обычно уделяют основное внимание при изучении динамики лета переносчиков вирусов. Важнейшим критериям, характеризующими тлей в переносе вирусов картофеля в условиях вегетационного периода особое внимание уделяется динамики лета на посадках картофеля.

Тли это узкоспециализированные фитофаги. Основное местообитание тлей – травянистые растения. Их многочисленные колонии можно встретить на придорожных полосах и шлейфах лесных полос.

Результатами многолетних опытов доказано, что в горной зоне республики Северная Осетия, на высоте 1650 метров над уровнем моря и выше отсутствуют тли - переносчики вирусов, поэтому горные районы республики данной высоты, являются естественным изолятором от вирусной инфекции. В предгорной зоне наиболее многочисленными представителями тлей - переносчиков являются персиковая, крушинная, крушинниковая, количество которой на стандартную ловушку по годам колеблется [2,4,5].

В предгорной зоне они проходят полный жизненный цикл. В жаркие засушливые годы активизируется миграция клопов и цикад с сорных растений и многолетних трав на посевы сельскохозяйственных культур. На картофеле они разносят патологии вирусного (SBK, MBK, ХВК, LBK), фитоплазменного и вириодного происхождения. Вредоносность клопов и цикад незначительна, а при определении «критического порога» их количество не учитывается. Растение картофеля, пораженные цикадами данным образует клубни с нитевидными ростками. Численность переносчиков вирусов зависит от метеорологических условий и наличия энтомофагов. По данным ряда авторов, в условиях предгорной зоны Северного Кавказа влияние последних менее значительно, поскольку максимальное количество естественных врагов появляется позже интенсивного лёта тлей и цикад.

Для наблюдений за динамикой тлей использовали желтые ловушки Мёрике. Желтые чашки устанавливают непосредственно на поверхности почвы; на площадке чистого пара размером 5x5 м, на краю картофельного поля. В чашки наливается вода, чуть выше края желтой краски. Ежедневно проводится выборка тлей из желтых чашек, путем процеживания через марлевую салфетку. Затем марля с оставшимися на ней насекомыми вкладывается во флакон с 80 % - ным спиртом. В лаборатории марлевые салфетки развешиваются на часовых стеклах. Подсчет и определение тлей производится под бинокулярной лупой. Пробы в спирте могут быть законсервированы несколько месяцев. Учет бескрылых тлей проводили методом подсчета на 100 листьях, в декаду 1 раз, с момента появления всходов до отмирания ботвы. Для учета брали листья нижнего, среднего и верхнего яруса. Сбор листьев в полиэтиленовые мешочки проводили в утренние часы и в этот же день проводили подсчет тлей [1,6].

### Результаты и обсуждение.

Результатами исследований установлено, что на растениях картофеля распространены все основные виды тлей-переносчиков, а именно: персиковая тля (*Myzus Sicae* Suiz.), бобовая (*Aphis fabae* Scop), обыкновенная картофельная (*Aulacorthu soiani* Kalt), большая картофельная (*Macrosiphum solanifolii* Asha).

Наблюдения за динамикой лёта тлей на картофеле вели на опытных полях СКНИИГПСХ ВНЦ РАН на протяжении последних шести лет. В 2017-2019 гг. были продолжены исследования по определению динамики численности тлей переносчиков в зависимости от зоны распространения, этапов органогенеза кормового растения и влияния на них погодных условий.

Идентификация тлей обязательна, так как практическое значение имеют наиболее вредоносные и распространенные виды. Наблюдения проводили по общепринятой методике с начала весеннего лёта тлей (третья декада мая) и до конца вегетации картофеля (третья декада июля). Миграции тлей определяют абиотические факторы. Массовый лёт наблюдается при температуре 13–26 °С, наиболее интенсивный – при 23 °С. При температуре ниже 13 °С тли малоподвижны, а при температуре выше 30 °С их миграция прекращается. Существенное влияние оказывает и относительная влажность воздуха: если она ниже 70 %, лёт тлей ослабевает. В годы наблюдений среднемесячный дневной оптимум температуры в весенний период составил 21–25 °С, летом он доходил до 34 °С. Оптимальная влажность воздуха (78–80 %) зарегистрирована в мае. В июне по утрам она превышала 75, в дневные часы снижалась до 40–50 %. Жаркие и засушливые условия июля вызывали ее дальнейший спад (утром – до 45–50 %, днем – до 30–35 %).

В летний период более интенсивный лёт тлей наблюдался в утренние часы. Наибольшая численность фитофагов приходилась на третью декаду июня или первую декаду июля, отмечалось превышение экономического порога вредоносности по количеству наиболее опасных особей. Средняя численность тлей на картофеле в 2013-2016 гг. составила 389 особей на ловушку за декаду.

В агроклиматических условиях 2017-2019 гг. в предгорной зоны Северной Осетии начало лета тлей отмечено во второй декаде мая. Общая численность тлей на одну ловушку составило в 2017 году - 491 особей. Самым многочисленным в отловах этого года была тля обыкновенная картофельная, в среднем на ловушку - 147 экз., особей вида персиковой тли - 116 экз. Массовый лет крушинной и крушинниковой тли отмечен во второй декаде июля с численностью в среднем 80-90 экз.

В 2018 г. за период вегетации картофеля выпало всего 75 мм осадков. Относительная влажность воздуха в утренние часы составляла 40–50, в дневные – 26–35 %. Засушливые условия отразились на биологии и распространении фитофауны. Число тлей, отловленных на одну ловушку за декаду, оказалось минимальным – 52 экземпляров. Среднее численность тлей за 2018 г составило 267 особей, из них: - тля обыкновенная - 105 особей, персиковой - 56, крушинной и крушинниковой тли- 106 особей.

По метеорологическим условиям 2019 годы бескрылых тлей не было обнаружено. Наблюдаемая низкая численность тлей в эти годы была обусловлена, как сказано выше, погодными условиями в конце мая и начала июня, которая сдерживала лет крылатых особей и заселение ими растений картофеля. Во второй декаде августа были отмечены единичные экземпляры бескрылых тлей. Максимальное количество бескрылых тлей на 100 листьях отмечается на растениях картофеля и составило в среднем 28 экз.

Последующие два года исследований показали, что период лёта тлей начинается во второй - третьей декадах мая и продолжается до третьей декады августа. На начало массового лёта сильно влияет интенсивность, с которой набирается сумма положительных температур в весенний период. Чем раньше это произойдёт, тем раньше начнется период расселения крылатых тлей с первичного хозяина.

Второй пик лёта тлей в Северной Осетии начинается осенью. Препятствовать ему способны только характерные для этого периода дожди. По результатам многолетних наблюдений с 2013 года, число тлей в

сентябре–октябре не превышает 60 экз. на ловушку. Исключение составил 2015-2016 гг., когда дневные температуры воздуха благоприятствовали их лёту, а осадки этот период отсутствовали. Метеорологические условия второй половины лета 2015 г. способствовали увеличению численности переносчиков вирусов в 2 раза. На основании этого прогнозировалось усиление их миграции в период весеннего лёта в 2016 г. Однако стабильно низкие температуры в декабре–январе (минус 5 °С) явились причиной снижения численности перезимовавших особей и, соответственно уменьшения их количества вегетационный период 2017 года.

Таким образом, в предгорной зоне республики Северная Осетия наиболее многочисленными представителями тлей - переносчиков являются свекловичная, крушинная, крушинниковая, количество которых на стандартную ловушку по годам колеблется от 28 до 3 экз. на чашку Мерике.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Рекомендации (1992). Насекомые - переносчики вирусов картофеля в Северной Осетии. - 23 с.
2. Щербинин А.Н., Бохова Ф.Т., Лихненко С.В. (2001). Природные ресурсы Республики Северная Осетия-Алания. Сельскохозяйственные ресурсы. Владикавказ. 312 с.
3. Куликова В. И. (2004). Диагностика вирусных и бактериальных болезней картофеля в оригинальном семеноводстве: Методические рекомендации. Сиб. отделение РАСХН, ГНУ «Кемеровский НИИСХ». – 24 с.
4. Щербинин А.Н., Лихненко С.В., Гериева Ф.Т., Мирошникова Е.С. (2005). Семеноводство и селекция картофеля в горах и предгорьях Северного Кавказа. Аграрная Россия.-№5.- С. 22-24.
5. Анисимов Б.В. (2017). Фитосанитарные зоны и их роль в безвирусном семеноводстве картофеля. Проблемы. Поиски. Суждения. С.16-19.
6. Пухаев Р.В. Насекомые – переносчики вирусов картофеля в Северной Осетии / Рекомендации СКНИИГ и ПСХ.- Владикавказ, 1992.-23с .

#### ВЛИЯНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА МЯСНУЮ ПРОДУКТИВНОСТЬ И КАЧЕСТВО МЯСА ПЕРЕПЕЛОВ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННОЙ ЗОНЫ

#### INFLUENCE OF BIOLOGICALLY ACTIVE PREPARATIONS ON MEAT PRODUCTIVITY AND QUALITY MEAT QUALITY IN THE CONDITIONS OF THE TECHNOGENIC ZONE

Гаппоева В.С.<sup>1</sup>, Гайтов Ч.Р.<sup>1</sup>, Темираев Р.Б.<sup>1,2</sup>, Никколова Б.С.<sup>1</sup>, Баева А.А.<sup>2</sup>

Gappoeva V.S.<sup>1</sup>, Gaitov Ch.R.<sup>1</sup>, Temiraev R.B.<sup>1,2</sup>, Nikkolova B.S.<sup>1</sup>, Baeva A.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Россия, ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский государственный университет имени К.Л. Хетагурова», г. Владикавказ, e-mail: valentina.gappoeva@mail.ru

<sup>2</sup>Россия, ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)», г. Владикавказ, e-mail: zarina\_kt@mail.ru

При поступлении в повышенных дозах нитраты в пищеварительном канале восстанавливаются частично до нитритов, которые более токсичные. Последние же, поступая в кровь, вызывают метгемоглобинемию, то есть в легких гемоглобин не способен эффективно связывать кислород, что приводит к гипоксии. Кроме того, в присутствии аминов из нитритов образуются N-нитрозамины, которые являются канцерогенами. Интоксикация этими ксенобиотиками у птицы сопровождается общей слабостью снижением продуктивности и ухудшением санитарно-гигиенических свойств продукции [1, 2, 3].

Для оптимизации биолого-продуктивного потенциала птицы при нитратных нагрузках на организм подбирают адсорбенты, которые способны устранить негативные последствия различных отравлений, в том числе

нитрат-нитритных, поступая и связывая в пищеварительной системе токсиканты. Адсорбируя молекулы токсичных соединений, эффективно выводят их из организма птицы. Для профилактики и лечения нитратных и других отравлений у птицы применяется большей перечень пробиотиков нового поколения, подбор и определение дозировки которых проводятся в ходе разносторонних исследований. При этом, при приживлении полезных микроорганизмов, входящих в состав пробиотика, в желудочно-кишечном тракте (ЖКТ) оптимизируются процессы пищеварения и происходит элиминация токсинов, что сопровождается улучшением пищевой ценности мяса [4, 5, 6]

Наряду с этим, пробиотики отличаются синергизмом действия с широким рядом биологически активных добавок (БАД), в том числе и фосфолипидами, которые нейтрализуют в организме свободные радикалы, предупреждают повреждение мембран, сохраняют молодость клеток органов и тканей птицы. Антиоксиданты ускоряют регенерацию поврежденных клеток, повышают сопротивляемость нитрат-нитритным нагрузкам организма, улучшают белковый обмен и биологическую ценность птичьего мяса [7, 8, 9, 10].

В связи с этим целью исследований явилось выяснение воздействия пробиотика Провитол и фосфолипида лецитин на мясную продуктивность, эколого-пищевую, а также биологическую ценность мяса перепелов при их добавках в рецептуру комбикормов с субтоксической дозой нитратов.

Поставленная цель была достигнута в ходе постановки научно-производственного эксперимента по технологической схеме, приведенной в таблице 1, в условиях ООО МИП «ЭкоДом» на базе ФГБОУ ВО «Горский ГАУ» (г.Владикавказ, РСО – Алания).

Таблица 1. Схема кормления подопытных перепелов в ходе научно-хозяйственного опыта n=50

Группа птицы	Стандартный комбикорм (СК)	Добавки препаратов, г/т корма		
		нитрата натрия	Провитол	лецитин
Контрольная	СК	40,0	-	-
1 опытная	СК	40,0	1250	-
2 опытная	СК	40,0	-	1000
3 опытная	СК	40,0	1250	1000

Объектами исследований были перепела породы «Фараон», выращиваемых на мясо в течение 42 дней. В ходе опыта из перепелят в суточном возрасте (с учетом происхождения, живой массы при рождении и общего состояния) формировали 4 группы (каждая по 50 голов) при применении метода групп-аналогов.

С учетом того, что в ходе опыта все ингредиенты комбикормов подопытных перепелят были благополучны по наличию нитратов и нитритов для чистоты экспериментов в рационы птицы всех групп вводили дополнительно нитрат натрия в дозировке 40 г/т корма, чтобы обеспечить в них присутствие нитратов в субтоксической дозе.

Контрольный убой подопытных перепелов провели в возрасте 42 дней, в строгом соответствии с ГОСТом Р 52837-2007. Для этой цели из каждой группы сравниваемой птицы отбирали по 5 перепелов, типичных по живой массе с показателями по группе. В соответствии с требованиями ГОСТа Р 53597-2009 мы установили массу тушек в полупотрошеном, потрошеном виде и величину убойного выхода, химический состав, биологическую ценность мяса.

Результаты наших исследований были обработаны поэтапно методом вариационной статистики по анализируемому критерию Стьюдента.

При постановке опыта нами было изучено влияние препаратов Провитол и лецитин на убойные показатели откармливаемых на мясо перепелов (рис. 1).

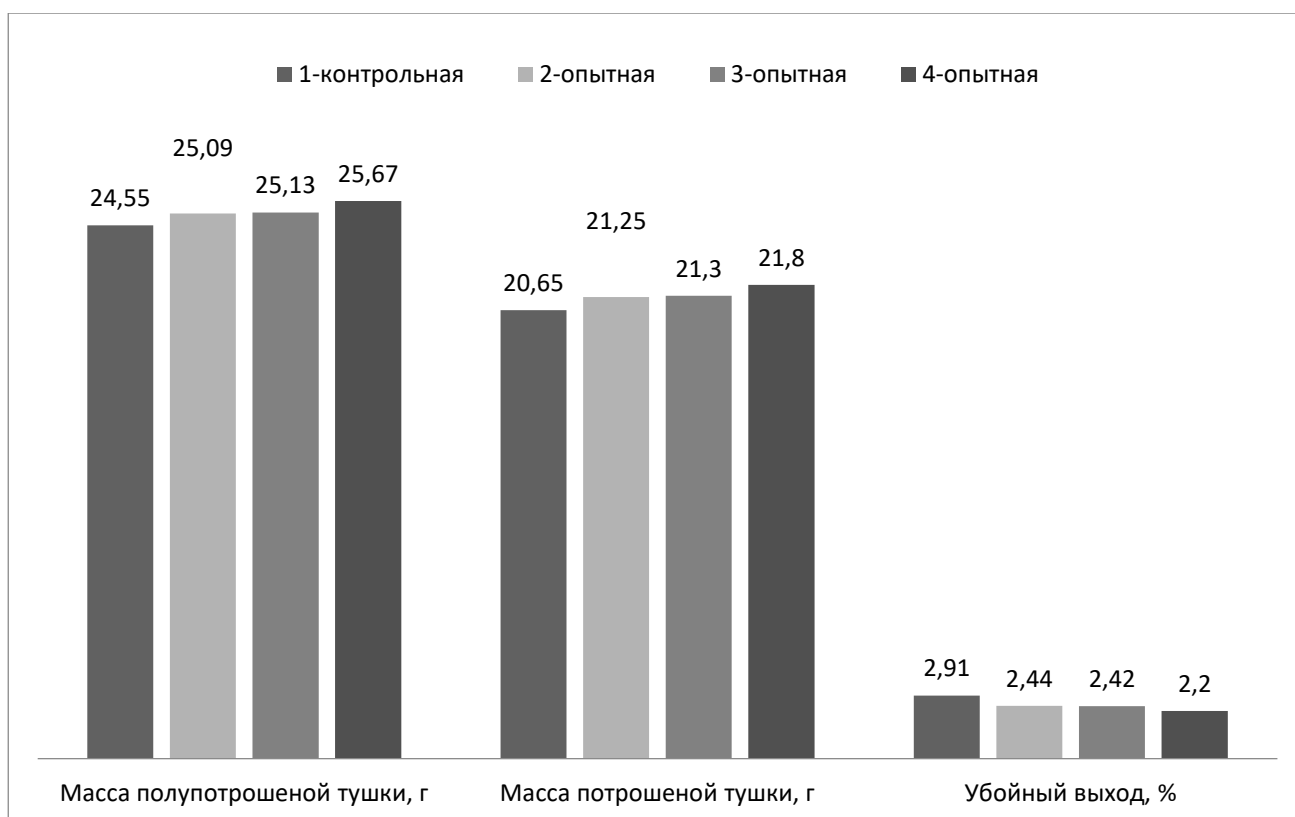


Рис. 1. Влияние препаратов Провитол и лецитин на убойные показатели перепелов

Установлено, что в ходе эксперимента совместные добавки в комбикорма с субтоксической дозой нитратов пробиотика и фосфолипида обеспечили у мясной птицы 3 опытной группы против аналогов из контрольной группы наблюдаться повышение показателей массы полупотрошенной птичьей тушки на 14,20% ( $P < 0,05$ ), потрошенной – на 15,20% ( $P < 0,05$ ), массы бедренных мышц – на 13,45% ( $P < 0,05$ ), массы грудных мышц – на 13,37% ( $P < 0,05$ ), а также убойного выхода – на 1,28% ( $P < 0,05$ ) соответственно.

Эффективным критерием для оценки пищевых характеристик птичьего мяса служит изучение химического состава образцов грудной мышцы (рис. 2).

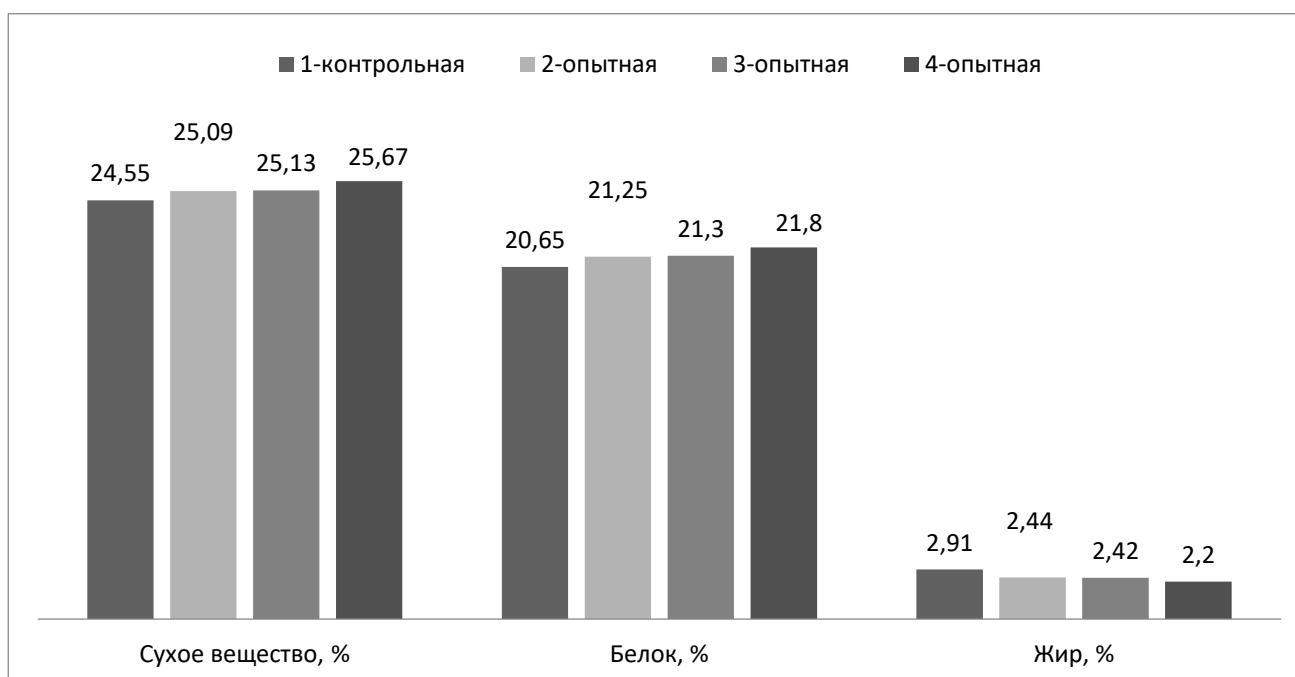


Рис. 2. Изучение химического состава образцов грудной мышцы перепелов

Установлено, что совместное включение в рецептуру комбикормов препаратов Провитол и лецитин позволило отметить более высокий уровень их стимулирующего действия на процессы формирования мышечной массы. Благодаря этому перепела 3 опытной группы относительно своих контрольных аналогов имели в составе грудных мышц достоверно больше сухих веществ на 1,12% ( $P < 0,05$ ) и белка – на 1,15% ( $P < 0,05$ ) при одновременном снижении концентрации жира – на 0,71% ( $P < 0,05$ ).

В ходе опыта изучили изменения биологической полноценности и экологической безопасности мяса подопытных перепелов, оцениваемой в грудной мышце по белково-качественному показателю (БКП) и наличию нитратов и нитритов (рис. 3).

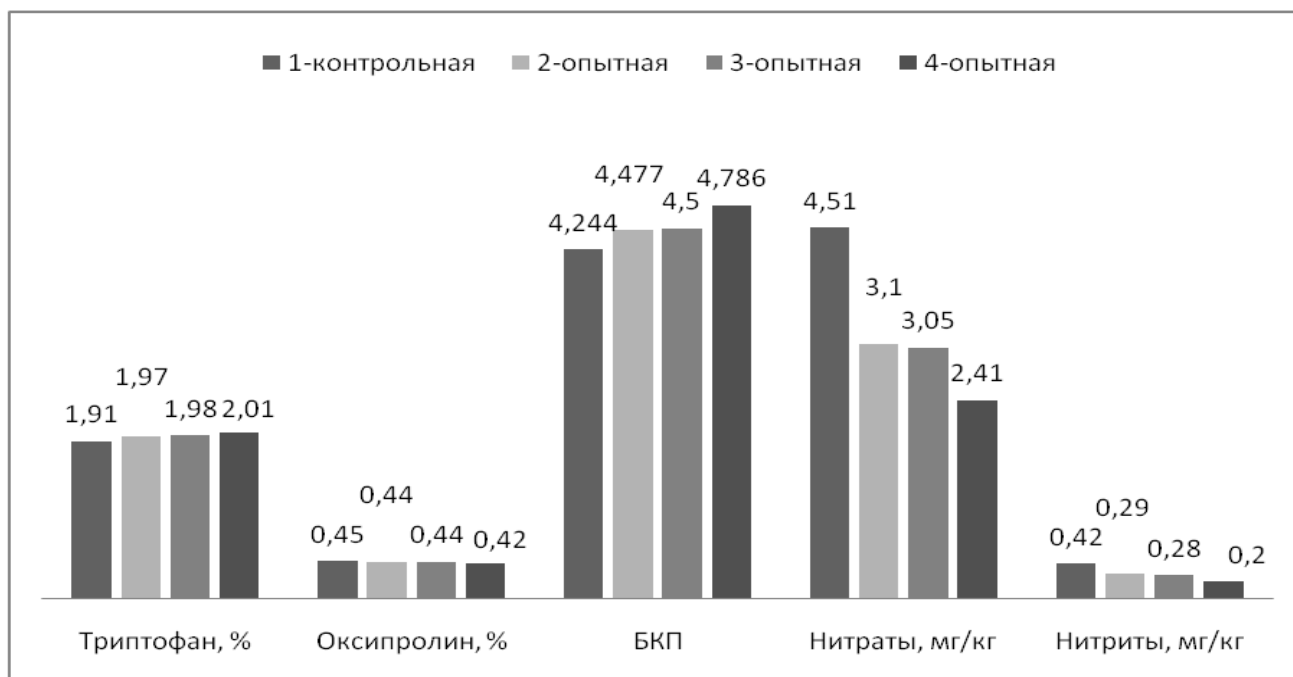


Рис. 3. Белково-качественный показатель (БКП) и уровень нитратов и нитритов в мясе перепелов

Совместные добавки в рецептуру комбикормов препаратов Провитол и лецитин обеспечили у птицы 3 опытной группы против своих аналогов в контрольной группе достоверное ( $P < 0,05$ ) повышение величины белково-качественного показателя (БКП) грудной мышцы на 12,80%, в первую очередь, из-за увеличения в изучаемом мускуле концентрации триптофана и снижения уровня оксипролина.

Наряду с этим, под действием пробиотика и фосфолипида в образцах грудных мышц в организме птицы лучше протекали процессы денитрификации. Поэтому у перепелов 3 опытной группы в образцах этой мышцы произошло существенное снижение уровня нитратов в 1,87 раза ( $P < 0,05$ ) и нитритов – в 2,10 раза ( $P < 0,05$ ), чем в контроле.

Следовательно, при наличии субтоксической дозы нитратов для стимулирующее воздействие на хозяйственно-полезные особенности, показатели повышения мясной продуктивности, эколого-пищевой и биологической ценности в комбикорма перепелов следует совместно включать пробиотик Провитол из расчета 1250 г/т и фосфолипида лецитин из расчета 1000 г/т комбикорма.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Фарниева, М.З. Действие разных доз антиоксиданта на морфологический и биохимический состав крови перепелов / М.З. Фарниева, Р.Б. Темираев, С.Г. Козырев // Сборник статей международной научно-практической конференции: «Научные исследования и разработки в эпоху глобализации». – Пермь. – 2016. – С. 94-96.

2. Тедтова, В.В. Влияние разных доз пробиотика на морфологический и биохимический состав крови перепелов при снижении риска афлатоксикоза / В.В. Тедтова, З.К. Плиева И.В., Кочиева, Д.О. Сенцова // Научная жизнь, - 2017. - №10. – С. 44-48.
3. Sukhanova, S.F. Effect of antioxidants and probiotics on the indicators of natural resistance and peroxidation of lipids in poultry / S.F. Sukhanova, S.I. Kononenko, R.B. Temiraev, T.T. Tarchokov, Z.T. Baeva, L.A. Bobyleva, B.M. Shipshev / Journal of Pharmaceutical Sciences and Research. – 2018. – V. 10. – № 11. – P. 2969-2971.
4. Каиров, А.В. Повышение пищевой ценности мяса бройлеров и колбасы «Дорожная» / А.В. Каиров, Р.Б. Темираев, З.Т. Баева, Э.С. Дзодзиева, В.Г. Паючек, А.В.Туганов // Мясная индустрия. – 2020. – №7. – С. 10-13.
5. Темираев, Р.Б. Морфологический и биохимический состав крови мясной птицы при применении в рационах биологически активных препаратов / Р.Б. Темираев, А.В. Каиров, Ф.Н. Цогоева, М.К. Кожоков, С.Ф. Ламартон, Е.А. Курбанова // Известия Горского государственного аграрного университета. – Владикавказ. – 2019. – Т. 56. – № 1. – С. 91-97.
6. Бугленко, Г.А. Скармливание пробиотика бройлерам при денитрификации / Г.А. Бугленко, И.И. Кцоева // Материалы международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: «Использование современных технологий в сельском хозяйстве и пищевой промышленности». – пос. Персиановский. – 2016. – С. 385-386.
7. Титаренко, Е.С. Оптимизация экологии питания улучшает продуктивность и пищеварительный обмен птицы [Текст] / Е.С. Титаренко, Г.А. Бугленко, Р.Б. Темираев // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: «ПЕРСПЕКТИВА-2017». – Кабардино-Балкарская Республика.– пос. Эльбрус. – 2017. – С. 78-82.
8. Темираев, Р.Б. Прием улучшения мясной продуктивности цыплят-бройлеров за счет скармливания пробиотика [Текст] / Р.Б. Темираев, А.А. Баева, Р.В. Осикина, Л.А. Витюк, И.И. Кцоева, Г.А. Бугленко // Известия Горского государственного аграрного университета. - Владикавказ. – 2016. – Т. 53. – №4. – С. 145-149.
9. Титаренко, Е.С. Биолого-продуктивный потенциал и пищеварительный обмен у перепелов при денитрификации за счет скармливания адсорбента и антиоксиданта / Е.С. Титаренко, Р.Б. Темираев/ Научная жизнь. – Москва. –, 2018. – № 5.
10. Титаренко, Е.С. Оптимизация пищеварительного обмена цыплят-бройлеров с учетом экологии питания / Е.С. Титаренко, Р.Б. Темираев, И.И. Попова // Научные основы повышения продуктивности сельскохозяйственных животных. Сборник научных трудов Северо-Кавказского научно-исследовательского института животноводства/ СКНИИЖ – Краснодар. – 2016. - Ч. 2 – С. 132 – 137.

## НОВЫЕ МАСЛИЧНЫЕ КУЛЬТУРЫ В ГОРНОЙ ЗОНЕ ЦЕНТРАЛЬНОГО ПРЕДКАВКАЗЬЯ

Гармаш Ю.А.<sup>2</sup>, Прахова Т.Я.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБНУ «Пензенский научно-исследовательский институт сельского хозяйства», р.п. Лунино, Пензенская обл., Россия

<sup>2</sup>Горский государственный аграрный университет, г. Владикавказ, Россия

В южных странах Азии и Африки человек тысячелетиями выращивал местное масличное растение, которому ботаники позже дали название гвизоция (гвизотия) из семейства астровых. В Эфиопии это растение известно под названием нуг абиссинский [1]. В Индии и Непале его называют рантилой или рантилом. Население этих стран использует масло гвизоции в пищу и в технических целях. В Россию до второй половины прошлого



века о гвизоции не было ничего известно. Вавилов Н.И., находясь в 1926-1927 гг в командировке по странам Средиземноморья, в том числе в Абиссинии, делает вывод о специфической земледельческой культуре Харарского района этой страны, "представленной сплошными эндемиами". Перечисляя неизвестные мировой науке виды культурных растений Абиссинии, он сообщает следующие: "Вот оригинальное новое масличное растение нуг (*Guizotia abyssinica*) с черными семенами" [2]. Также была обнаружена культура крамбе абиссинская (*Crambe Abyssinica Hochst*)

Первое знакомство с гвизоцией в России состоялось в 2005 году на Екатерининской опытной станции ВИРа им. Н.И. Вавилова в Тамбовской области. Опытные делянки выделялись мощным стеблестоем высотой 80-90 см, свободным от сорняков с большим количеством цветущих корзинок размером с рублевую монету. Здесь же была достигнута договоренность о передачи семян этой новой культуры в Волгоград для экологического испытания, где этой культурой занимался ведущий научный сотрудник Нижневолжского НИИ сельского хозяйства [3].

Исследования гвизоции абиссинской проводили согласно методическим указаниям по изучению мировой коллекции масличных культур [4] и методическим рекомендациям по масличным культурам [5]. По данным методикам осуществляли все наблюдения и учеты.

В горной зоне впервые были высеяны культуры гвизоции и крамбе в 2018 г и продолжили изучение в 2019 г. Почвы участка на высоте 1400 м горнолуговые с содержанием гумуса 7-8 %, среднесуглинистые. Посев осуществляли в первой декаде мая.

Растения развивались вначале медленно, затем энергично, что позволило подавить сорняки. При достижении 10-12 см гвизоция начала ветвиться, что свидетельствует о ее потребности в более широких междурядьях. В конце июня растения достигали высоты в 30-35 см и отмечали фазу бутонизации. Корзинки имели желтоватые краевые лепестки. Одновременно с цветением на главном стебле идет образование цветочных корзинок на боковых ветвях. К концу вегетации (август – сентябрь) хорошо развитый экземпляр способен образовать несколько сот корзинок по 10-15 шт. семян в каждой. В горной зоне посева обеих культур выявили способность давать всходы от самосева с последующим хорошим развитием их до созревания, что свидетельствует о их пластичности и устойчивости в новых условиях среды.

Метеоусловия, в среднем, в годы испытаний сложились засушливыми. Полезных осадков в июле, августе и сентябре было недостаточно. Температура воздуха нередко днем достигала 35-40°C, а относительная влажность в 14<sup>00</sup> часов держалась на уровне 40% и ниже. Несмотря на столь жесткие погодные условия растения гвизоции и крамбе хорошо развивались без признаков угнетения. Созревала гвизоция во второй половине августа. Высота растений достигала – 60-80 см. Здесь с одного квадратного метра было получено в среднем 180-200 г семян с 1 м<sup>2</sup>. Это свидетельствует о большом потенциале культуры и её высокой толерантности в горных условиях

Условия произрастания сказались не только на продуктивности, но и на показателях качества семян и жирнокислотном составе масла

– Жирнокислотный состав семян гвизоции и крамбе показал существенное отличие в жирнокислотном составе от подсолнечного масла и состоит в повышенном (1,6 раза) содержании полиненасыщенной жирной кислоты – линолевой. Такое масло полезнее для здоровья.

В испытаниях гвизоция и крамбе проявились как высокопродуктивные, пластичные масличные культуры, способные выдерживать как засушливую погоду в начале развития (фаза всходов), так и обильные осадки с фазы цветения до спелости маслосемян.

Выяснилось также, что широкорядный посев дает больший урожай в сравнении с рядовым, с повышенной масличностью, выходом масла и массой 1000 шт. семян, в том числе содержание олеиновой кислоты составляет около 5,26%.

Основным компонентом масла гвизоции и крамбе является полиненасыщенная жирная кислота – линолевая (семейство  $\omega$ -6), дефицит которой отрицательно сказывается на здоровье людей. Поэтому масло гвизоции может рассматриваться как источник для восполнения важной функциональной составляющей для лечебного питания. Наибольшее количество линолевой кислоты в масле формируется у гвизоции и крамбе на богатых гумусовых почвах горной зоны.

Полученные сведения могут быть полезными при организации маслоперерабатывающих предприятий различного направления в разных регионах страны, в том числе и Республики Северная Осетия – Алания

Следовательно, новые культуры для ряда регионов России могут найти широкое применение в связи с высоким содержанием качественных масел, достаточно высокой экологической устойчивостью и получением стабильной урожайностью

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Синская, Е.Н. Историческая география культурной флоры, изд-во «Колос», Л., 1969. С. 337-351.
2. Вавилов Н.И., Пять континентов, изд. Мысль, 1987., с. 109-110
3. Буянкин, В.И. Испытание гвизоции в Нижнем Поволжье. Ж. Масла и жиры, № 2, 2007, Москва, С. 12-13.
4. Методические указания по изучению мировой коллекции масличных культур. – Л.: ВИР, 1976. – 21 с.
5. Методика проведения полевых и агротехнических опытов с масличными культурами/ Под ред. В.М. Лукомца – Краснодар: ВНИИМК, 2007. – 113 с.

#### ПОЧВООБРАЗУЮЩИЕ ПОКАЗАТЕЛИ НИЖНЕГО ПОВОЛЖЬЯ

Глинушкин А.П., Свиридова Л.Л.

*Федеральное Государственное Бюджетное Научное Учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии» (ФГБНУ ВНИИФ)*

Аннотация. Мирозрение современного общества подвергается трансформационным аспектам, при которых на первое место выходит безопасное сосуществование. Глобальные изменения географической оболочки Земли, выявляют ряд проблемных направлений в цивилизации общества, решением которых может стать обозначенные концепции. Одно из таких направлений рассмотрим в этой статье, а именно разработка методологических аспектов по оздоровлению почвы сапротелевыми отложениями в Нижнем Поволжье.

Ключевые слова: геоструктура, природно-территориальный комплекс, почвенное плодородие,

Развитие среды обитания современного общества - процесс непрерывной деятельности эндогенных и экзогенных сил Земли. Два мощных энергетических потенциала участвующих в формировании климата, геоструктуры и ландшафтно-географических поясов планеты. Географическая оболочка сформирована и постоянно обновляется только при сочетании трех основных комбинационных компонентов, таких как - вода, горные породы и поступающая солнечная радиация. Непрерывный процесс, при котором выделяется большой геологический круговорот (обмен веществ и химических элементов на постоянной основе) и множественные циклы малого биологического круговорота (биоценозы).

В.И. Вернадский выделял три составляющих функционирования биогеохимической системы:

- глобальный уровень, при котором происходит формирование ландшафтно-географической зоны с сочетанием биоценозов, а также с поверхностным и подземным перемещением веществ и химических элементов.

- региональный уровень - системы речных бассейнов.

- локальный уровень представлен ландшафтом, где возможно регулирование процессов биогеохимизации (обмен веществ и химических элементов между животной костной материей, почвами и грунтовыми водами).

За весь геологический период развития нашей планеты, эндогенные и экзогенные процессы провели колоссальную работу по структурированию современного рельефа и климатических составляющих географической оболочки. Сложная по строению, она образует природные комплексы разных размеров, которые подразделяются по количеству компонентов и территориальному размеру. В ходе такой продуктивной работы, проявляются природно-территориальные комплексы, которые по основным своим характеристикам отличаются от окружающей территории. Классифицируют природно-территориальные комплексы по двум основным группам, а именно: зональные и азональные. Рассмотрим уникальное формирование на примере Нижнего Поволжья как зонального природно-территориального комплекса.

Зональный природно-территориальный комплекс Нижнее Поволжье составляет северную часть Южного федерального округа и охватывает территорию Республики Калмыкия, Астраханской и Волгоградской областей и имеет выход к Каспийскому морю. Природно-ресурсный потенциал отличается разнообразием: так значимую территорию занимает долина реки Волги, которая на юге переходит в Прикаспийскую низменность

Рассмотрим один из важнейших компонентов, который оказывает большое влияние на высокоэффективное производство сельскохозяйственного растениеводства - плодородие почвы.

Почва является важнейшим связующим компонентом в системе: литосфера, атмосфера и биосфера, где почвенные свойства находят отражения только в пределах этой системы.

Для плодотворного использования почвы, прежде всего необходимо рассматривать условия и составляющие компоненты формирования данного ресурса.

Процессы образования почвенных субстанций неоднозначны и рассматривать их необходимо только при наличии множественных показателей таких как, разрушенная материнская порода – как основа для формирования будущей почвы, измененный химический состав, жизнедеятельность органических соединений, климатические показатели и скоростные показатели протекания процессов формирования.

Ученые русской научной школы В.В. Докучаева еще в XIX веке сформировали понятия почвообразования в виде квазиматематической формулы:

$$S = f(cl, p, r, v, o)t, \quad (1)$$

где S-почва или некоторое почвенное свойство; cl – климат; p – материнская порода; r – рельеф; v – растительность; o – почвенные организмы – почвообразующие факторы; t – время, в течение которого образовалась эта почва.

В своих работах В.В. Докучаев отдает приоритет тому, что климат выступает первоочередным фактором разнообразия почв на территории России. Но в пределах одной и той же зоны, прослеживаются различия почв по материнской породе и подстилающей поверхности.

Рассмотрение развития почв с помощью уравнения не позволяет непосредственно учитывать изменения свойств почвы, которые происходят в результате использования их для производства продуктов питания, растительных волокон и древесины. Хозяйственная деятельность человека является основным фактором, влияющим на свойства почв в обитаемых районах Земли. Такое влияние началось в период неолита, с переходом от присваивающего хозяйства (охота и собирательство) к более развитому – производящему (земледелие, скотоводство). Таким образом в уравнение 1 необходимо ввести дополнительные параметры, характеризующие использование земли для сельскохозяйственных целей. Ощутимое воздействие данного фактора стало проявляться только с недавнего времени, часто вопреки естественному развитию почв. Еще позже началось

использование в сельскохозяйственных целях химических веществ, а также захоронение бытовых и промышленных отходов. Поэтому необходимо расширить уравнение 1, добавив в него в качестве почвообразующего фактора использование земли, то есть

$$S = f(cl, p, r, v, o) t_1 = (m) t_2 \quad (2),$$

где: S-почва или некоторое почвенное свойство; cl – климат; p – материнская порода; r – рельеф; v – растительность; o – почвенные организмы – почвообразующие факторы; t – время, в течение которого образовалась эта почва, m – фактор использования земли;  $t_1$ - полный период времени формирования почвы;  $t_2$  – время, с которого началось использования земли. [6]

На территории Нижнего Поволжья выделяются несколько типов почв, а именно: чернозём обыкновенный, чернозём южный, тёмно-каштановые, каштановые, светло каштановые и аллювиальные.

Рассмотрим почвообразующие факторы на территории Нижнего Поволжья:

- Геологическое строение представлено отложениями кайнозойской, мезозойской и палеозойской группами перекрытыми четвертичными отложениями. Материнские породы довольно разнообразны и неоднородны, а именно от покровных суглинков до выходов морских песков, опок, известняков.

- Макрорельеф изучаемой территории: Приволжская возвышенность-водораздел между долинами Волги и Дона; небольшой участок юго-восточной части Средне-Русской возвышенности представлен Придонской степью и Калачевской возвышенностью; Сыртовое Заволжье – крупные речные долины с широкими водораздельными массивами (увалы и сырты); долина р. Волги и дельта Волги – долина имеет асимметричное строение и достигает ширины от 30 до 50 км, дельта Волги образует территориальный треугольник площадью 12000 км<sup>2</sup>; Прикаспийская низменность – полупустынная равнина с абсолютными отметками от +40 до – 25 м; Ергенинская возвышенность - ограничена на северо-западе и юге долинами рек Дон, западного и восточного Манычей. На востоке крутым уступом обрывается к Прикаспийской низменности и лишь на севере плавным переходом сочленяется с Приволжской возвышенностью; Долина рек Западного и Восточного Манычей – находится в ограничениях с севера Ергенинской возвышенностью, с юга Ставропольским поднятием [5].

- Климатические показатели, которые влияют на формирования почвенных ресурсов Нижнего Поволжья характеризуются резко-континентальным типом климата.

Годовой баланс составляет: E концентрирующая – E отраженная = 49,8 ккал/см<sup>2</sup>. Количество суммарной солнечной радиации более 113 ккал/см<sup>2</sup>.

Продолжительность солнечного сияния составляет более 2265 часов в год.

Продолжительность периода с температурой выше 0° C составляет 235-260 дней (на юге до 300 дней). Сумма среднесуточных температур воздуха выше 10° C для Нижнего Поволжья составляет 3400 ° – 3600 ° C.

Радиационные характеристики климатической зоны представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Радиационные характеристики климата Нижнего Поволжья

Месяц/год	Число дней без солнечного сияния	Суммарная радиация, ккал/см <sup>2</sup>	Радиационный баланс, ккал/см <sup>2</sup>	Продолжительность солнечного сияния, час
Январь	18	2,6	- 0,2	70
Февраль	10	4,3	0,6	101
Март	6	8,7	2,8	132
Апрель	2	11,8	6,2	212
Май	1	16,3	8,8	296
Июнь	0	16,9	9,0	312
Июль	0	16,9	8,9	331
Август	0	14,7	7,7	299
Сентябрь	1	10,3	4,2	245
Октябрь	6	6,1	1,7	159
Ноябрь	11	3,2	0,2	65
Декабрь	19	1,7	- 0,1	43
Год	74	113,4	49,8	2265

Радиационный баланс составляет: солнечная энергия (ккал/см<sup>2</sup> в час), концентрирующаяся на поверхности и энергия, отраженная (не использованная (ккал/см<sup>2</sup> в час).

Минимальное количество осадков, убывание прослеживается с С-З на Ю-В от 500 мм до 170 мм, при испаряемости, превышающей 800 мм. Территория Нижнего Поволжья находится в зоне действия атмосферных фронтов, с преобладающими антициклонами, которые вызывают частые засухи, отрицательно влияющие на сельское хозяйство.

- Средняя величина относительной влажности воздуха варьируется в пределах от 20 до 87 %. Максимальная относительная влажность отмечается в зимнее время. Это объясняется тем, что при пониженных температурах, даже при небольшом абсолютном количестве влаги воздух быстрее насыщается водяными парами. Минимальная относительная влажность наблюдается летом. Так, в июле и августе она составляет 50%. Средняя минимальная относительная влажность воздуха доходит в засушливые годы до 20- 30%. Надо учитывать, что в непосредственной связи с относительной влажностью находится величина дефицита влажности воздуха [5].

- По температурным показателям выявляются существенные колебания зимних и летних температур. Годовая амплитуда температуры воздуха достигает 33...35°C.

- Отдельным критерием стоит рассмотреть температуру почвы, т.к. при такой интенсивной солнечной инсоляции происходит интенсивный прогрев почвенного горизонта, что существенно сказывается на биологической составляющей. Минимальная средняя температура почвы приходится на январь месяц на глубине 0,2 м и достигает -9,4°C. Максимальная средняя температура почвы наблюдается в июле и августе также на глубине 0,2 м и достигает 29°C [5].

- Растительный покров представлен подзонами, а именно: разнотравно-типчаково-ковыльная в подзоне черноземных и темно-каштановых почв, белопольнно-злаковая, с пятнами (галоиднофитного) типа растительности в зоне каштановых почв, белопольнно-ромашниковая в зоне светло-каштановых почв, полынно-солянково-злаковая в зоне бурых полупустынных почв, разнотравно-типчаково-ковыльная злаковая в ВолгоАхтубинской пойме [5].

- Гидрографические показатели Нижнего Поволжья представлены неоднородно, так основная речная сеть расположена в западной части. Остальная часть, исключая крайний север Заволжья, расположена в пределах полупустынной области Прикаспийской низменности и не имеет речной сети. Поверхностный сток здесь частью испаряется, частью фильтруется в грунт и лишь в ничтожном количестве собирается в изолированных впадинах

и сильно засоленных озерах: Эльтон, Баскунчак, Сарпа и др. Эту полупустынную область пересекает единственная река Волга. Из искусственных водных источников, как отмечалось на реке Волге, имеется Волгоградское водохранилище, на Волго-Донском судоходном канале им. В.И. Ленина имеется три небольших водохранилища, регулирующих питание канала - Карповское, Береславское, Варваровское, на реке Дон, по юго-западной границе Волгоградской области - Цимлянское водохранилище, по южной границе Калмыкии - с Ставропольским краем - Чограйское водохранилище. Небольшие водохранилища имеются по балкам Ергеней - Аршань - Зельменское и др. Все водохранилища используются на орошение, обводнение пастбищ и другие хозяйственные нужды [5].

- Огромную роль в улучшении климатических факторов способствуют лесомелиоративные мероприятия, а именно созданные рукотворные лесные полосы в конце XX столетия. И в настоящий период эти лесные насаждения определяют потенциал самоочищения агроландшафтов, а также способствуют сбережению и восстановлению генофонда, биологического разнообразия экосистемы.

Таблица 2 - Комплексная оценка агролесомелиоративного потенциала Нижнего Поволжья

Критерии оценки	Количество баллов		Доля несоответствия, %
	оцениваемое	максимально возможное по критерию	
Температурный режим воздуха вегетационного сезона	4	9	55,6
Сумма эффективных температур	6	9	33,3
Продолжительность длины светового дня вегетационного сезона	5	9	44,4
Длина вегетационного сезона	7	9	22,2
Плодородие почвы	5	9	44,4
Сумма баллов	27	45	40,0

Шкала оценки агролесомелиоративного потенциала региона:

Менее 9 баллов – климат и почвы не подходят для выращивания защитных лесных насаждений

10-19 баллов – климат условно подходит для выращивания древесных растений, высока доля влияния лимитирующих факторов и имеется риск повреждения неблагоприятными природными явлениями

20-29 баллов – в целом почвенно-климатические условия благоприятны для защитного лесоразведения

Более 30 баллов – почвенно-климатические условия оптимальны для защитного лесоразведения

Рассмотренные факторы можно принимать с условностью, так как любое почвообразование проходит определенные временной отрезок с сопутствующими условиями.

Одним из таких примером, может служить проведенный анализ светло-каштановых почв на в рассматриваемом горизонте 0-20 (таблица 3).

Таблица 3 - Показатели комплексного мониторинга плодородия почв земель сельскохозяйственного назначения Светлоярского района Волгоградской области, 0-20

Контролируемые показатели	Ед. изм.	Фактическое значение по вариантам			НД на испытание
		I	II	III	
Щелочно-гидролизуемый азот	мг/кг	28,0	35,0	5,6	МУ М 85
Массовая доля подвижных соединений фосфора	мг/кг	34,6	8,5	7,7	ГОСТ 26205-91
Массовая доля подвижных соединений калия	мг/кг	233,0	376,0	96,0	ГОСТ 26205-91
<b>Водная вытяжка</b>					
Плотный остаток	%	0,026	0,021	0,047	ГОСТ 26423-85
Ион карбоната (водной вытяжки) Ион бикарбоната	ммоль/кг	0,34	0,27	0,82	ГОСТ 26424-85
Кальций	ммоль/экв	0,12	0,10	0,49	ГОСТ 26428-85
Магний	ммоль/экв	0,15	0,14	0,28	ГОСТ 26428-85
Натрий	ммоль/экв	0,10	0,10	0,10	ГОСТ 26427-85
Ион хлорида	ммоль/экв	0,12	0,09	0,12	ГОСТ 26425-85
Ион сульфата	ммоль/экв	0,12	0,10	0,06	ГОСТ 26426-85

Из показателей таблицы видно, что в верхнем почвенном горизонте по вариантам присутствуют значительные различия по показателям, так:

- щелочно-гидролизуемый азот показатели варьируется от 5,6 до 35,0;
- массовая доля подвижных соединений фосфора от 7,7 до 34,6;
- Массовая доля подвижных соединений калия от 96,0 до 233,0.

По остальным показателям наблюдаются небольшие отклонения.

По итогу вышесказанного можно сделать однозначный вывод, что почвы Нижнего Поволжья сформировались в условиях сложного природно-климатического потенциала и на современном этапе геологического развития представлены типами и подтипами, а также видами и разновидностями почв, которые имеют разную генетическую составляющую по свойствам и имеют различный уровень плодородия.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Актуальность для России руководящих принципов ФАО по реабилитации деградированных почв. Соколов М.С., Глинушкин А.П., Надыкта В.Д./сб. Биологическая защита растений – основа стабилизации агроэкосистем. Материалы Международной научно-практической конференции. 2018. С. 533-545
2. Андреев М. И., Марьина-Чермных О. Г. Влияние интенсивных систем земледелия на почвенную биоту // Вестник Марийского государственного университета. Серия «Сельскохозяйственные науки. Экономические науки». 2017. Т. 3. № 4 (11). С. 11-15.
3. Здоровая почва – условие устойчивости и развития агро- социосфер (проблемно-аналитический обзор) / Соколов М.С., Семенов А.М., Спиридонов Ю.Я., Торопова Е.Ю., Глинушкин А.П. – Известия Российской академии наук. Серия биологическая. Изд.: Российская академия наук, М. № 1, 2020. С. 12-21 ISSN:1026-3470
4. Здоровье почвенной экосистемы: от фундаментальной постановки к практическим решениям. Семенов А.М., Глинушкин А.П., Соколов М.С. – Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии. №1, 2019 г. С.5-18

5. Кирпо Н.И. Почвы Нижнего Поволжья: их генезис и агропроизводственная характеристика: монография / Н. И. Кирпо. – Волгоград: ФГБОУ ВПО Волгоградский ГАУ, 2013. – 104 с. ISBN 978-5-85536-739-3
6. Роуэлл Д.Л. Почвоведение: методы и использование /Пер. с англ. Е.К. Кубиковой; Под ред. И с предисл. Б.Н. Золотаревой. – М.: Колос, 1998. – 486 с.; ил. ISBN 5-10-003360-6

## САПРОПЕЛЕВЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ВОЛГО-АХТУБИНСКОЙ ПОЙМЫ

Глинушкин А.П., Свиридова Л.Л.

*Федеральное Государственное Бюджетное Научное Учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии»(ФГБНУ ВНИИФ)*

Аннотация. Повсеместное развитие человеческой цивилизации ведет к усовершенствованию производственного потенциала в любом его проявлении. Встает вопрос, в каком аспекте: положительном или отрицательном? Гармонизация человеческой деятельности с природными компонентами географической оболочки – вот истинное достижение цивилизации, к которой необходимо стремиться и развиваться.

Ключевые слова: плодородие почвы, сапропелевые отложения, классификация иловых отложений, органическое вещество, мелиорация.

На разных этапах исторического земледелия возникает потребность в применении технологических приемов улучшения качества почвы которая сопровождается ограниченностью территориальных аспектов для определенного земледельца и для страны в целом. В современном мире отчетливо проявляется тенденция роста населения Земли, что провоцирует увеличение производимой продукции сельскохозяйственного назначения, т.к. является первоочередной для производной жизнеспособности этого самого населения. При проявлении спроса на такую производную, возникает желание произвести больше товара, вложить меньше, получить больше прибыли. Это достаточно хорошо работает во многих сферах производства, но не в земледелии. Сельское хозяйство имеет ряд лимитирующих факторов в ограничении тенденции, такие как климатические условия, территориальные аспекты и степень развитости данного государства. Чем выше степень развития государства, тем выше уровень защищенности сельского хозяйства. Вот здесь и возникает вопрос: как получить качественную продукцию, какие технологические приемы использовать и как эти приемы отразятся на дальнейшей продуктивности?

Ответ можем найти в словах Луция Юния Мозерата Колумелла (I в. н.э.) «Земля не стареет и не изнашивается, если она удобрена». Только тот будет заботиться о плодородии почвы, который понимает, что синдром «уставшей земли», также тяжело лечить, как и любое заболевание, поэтому вовремя принятые меры по сохранению и улучшению плодородия – залог получения высококачественной прогнозированной продукции.

На данный промежуток времени, проведено достаточно много исследований по плодородию почвенных ресурсов, есть работы, в которых рассматриваются вопросы обоснования количественных оценочных показателей здоровья и качества почв агро- и социосфер, позволяющих проводить мониторинг этих почв и принимать обоснованные решения о необходимости их оздоровления [6].

На протяжении всей истории развития земледелия, применялись разные технологии по улучшению качественных показателей почвы и один из них предлагаем рассмотреть в данной статье, где дополнением к ней могут служить работы, посвященные вопросам оздоровления почвенных агроценозов. [7, 11]

Сапропелевые отложения или сапропель в Большом словаре иностранных слов (Издательство «ИДДК» от 2007 года) трактуется как:



«...сапрпель [от греч. *sargos* – гнилой и *pelos* – грязь, ил] (спец.). 1. Илистое перегнившее отложение растительного и животного происхождения на дне замкнутых водных бассейнов (болот, озер). 2. Горючий материал из таких отложений (тех.)» [2].

Сам термин предложил немецкий ученый Лаутенборн ещё в начале XX века для классификации озерных отложений.

На территории России иловые отложения также использовались, но научные исследования по изучению удобрительных свойств иловых отложений начинаются только с 1912 года.

Эти работы вызывают интерес, и уже с 1930-х годов эта тема получает широкое распространение.

Особую заинтересованность применения сапрпелевых отложений в виде удобрения вызывает в ряде хозяйств Европейской части РСФСР, Белоруссии, Прибалтики.

В зарубежной практике также изучаются свойства сапрпелевых отложений с принятием специальных программ по реставрации озер с последующим использованием иловых отложений в виде удобрения. Исследования проходят в таких странах как, Швеция, Германия, Польша, Япония, Словакия, Чехия и т.д.

Повсеместно изучаются свойства иловых отложений: по содержанию органического вещества, по структурным особенностям, по преобладанию компонентов в минеральной части, по биологическому происхождению, считывание индивидуальных особенностей и свойств. Рассмотрим некоторую классификацию сапрпелевых отложений с учетом их качественных различий, а именно:

1. По содержанию органического вещества (более 15%) иловые отложения разделяют:

- на малозольные, средnezольные, повышеннозольные и высокозольные. В процентном соотношении до 30%, 30-50%, 50-70%, 70-95% соответственно. На территории Белоруссии иловые отложения классифицируются только в двух параметрах, а именно как малозольные (зольная часть менее 30%) и многозольные (от 30% и выше). Многозольные в свою очередь подразделяются на известковые и карбонатные (содержание окиси кальция более 30%, кремнеземистые более 50% и смешанные при равном количестве  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ );

- на органические, органоглинистые, органо-известковистый и известковистый сапрпель.

2. По химическому составу, который крайне неоднороден.

3. По содержанию микроорганизмов.

С середины 60-х годов прошлого века на территории СССР проводится большое количество разнообразных исследований сапрпелевых отложений. Рассматриваются вопросы по удобрительным качествам, подсчитываются и систематизируются по количественным запасам, определяется толщина отложений, прогнозируются новообразования сапрпелевых отложений, прорабатываются способы добычи и транспортировки, проводятся исследования с использованием в различных научных аспектах.

Проработанные нами литературные источники выявили, что те многочисленные исследования, которые проводились на территории СССР, а в последующем и в Российской Федерации, не дают полную характеристику сапрпелевым отложениям. Возникает много вопросов по классификации, по удобрительным качествам, по способам применения, по факторам накопления и т.д.

Итогом выше сказанного, может стать неоднозначная формулировка: сапрпелевые отложения – природосберегающий ресурс, который необходимо качественно исследовать с помощью современного оборудования опираясь на уже имеющиеся опытные показатели.

Основным вопросом нашего исследования является изучение сапрпелевых отложений природно-территориального комплекса Волго-Ахтубинской поймы, материалы данного исследования апробировались на научных мероприятиях различного уровня. [13,14,18]

Уникальная по своим характеристикам территория, сформировала такие биосферные показатели, которые способствуют формированию на данной территории сапропелевых отложений.

Исследованиям иловых отложений Волго-Ахтубинской поймы уделяли внимания многие ученые, имеется большое количество научных трудов и изысканий по данной тематике. Многолетним исследованиям посвятили такие ученые, как: Т.И. Аршинова, В.А. Филимонова, М.С. Григоров, А.С. Овчинников.

Аршинова Т.И. прогнозировала запасы сапропелевых отложений Волго-Ахтубинской поймы в пределах Волгоградской области до 20 млн. м<sup>3</sup> в твердой фазе.

М.С. Григоров говорит, что только у 70 изученных водоемов в северной части Волго-Ахтубинской поймы (общая площадь – 5962 га) объем иловых отложений составил более 28 млн. м<sup>3</sup> в твердой фазе, а прогнозировал по запасам более 50 млн. м<sup>3</sup>.

При проведении исследований по применению сапропелевых отложений в первую очередь должна быть реализована главная задача мелиорации, а именно – система организационно-хозяйственных и технологических мероприятий, направленных на коренное улучшение сельскохозяйственных угодий путем регулирования их водного (и связанных с ним воздушного, питательного и теплового) режима для повышения плодородия почвы. [8]

При рассмотрении вопроса о внесении в почвенную структуру сапропелевых отложений в качестве мелиоранта, необходимо провести химический анализ данного сырья. Данные исследования необходимы, в виду неоднородности отложений, для определения степени безопасности. В первую очередь рассматриваются такие показатели, как: гумус, содержание органического вещества, подвижные соединения азота, калия и фосфора, анионный и катионный состав и т.д. Одним из основных показателей классификации органического вещества выступает зольность. Так исследования М.С. Григорова говорят о зольности сапропелевых отложений Волго-Ахтубинской поймы в пределах от 92 до 97 % на сухое вещество, что предполагает классифицировать их как минеральные.

По существующей классификации органическое вещество должно быть не менее 50% для органического сапропеля, 15% - для органо-известковистого и 30% - органо-кремнеземистого. Как и говорилось ранее в статье, что существующие классификационные показатели не могут являться измерительным показателем т.к. даже такие высокозольные отложения показывают хорошие результаты при сочетании регулируемых факторов. На это обращает внимание в своих работах Аршинова Т.И. еще в 50-х годах прошлого столетия. [17]

Наши исследования направлены на изучение сапропелевых отложений Волго-Ахтубинской поймы. Предметом изучения выступали иловые отложения водных объектов Волго-Ахтубинской поймы Астраханской и Волгоградской областей.

При использовании сапропелевых отложений в качестве мелиоранта, для улучшения плодородных свойств почвы, необходимо анализировать исходный материал на химическое содержание, приведем пример исследований по образцам, чтобы прояснить спектр рассмотрения (таблица 1).

Таблица 1 - Свойства иловых отложений, % на сухое вещество

№ образца	pH	Органическое вещество	Зольность	Азот	Фосфор	Калий
1	6,80	10,4	91,2	0,46	0,45	0,16
2	5,90	13,55	73,9	0,97	0,25	1,69
3	7,29	6,85	86,3	0,55	0,25	2,24
4	5,96	9,75	80,5	0,78	0,31	1,74
5	6,71	8,85	82,3	0,64	0,41	2,12

По содержанию органического вещества, эти образцы стоит отнести к высокозольным, при этом реакция среды слабощелочная, что хорошо скажется при внесении в слабокислую почву, т.к. реакция почвенного раствора подщелачивается и входит близкой к нейтральной.

Одним из важных показателей для применения удобрительных приемов считается кислотность, которая определяется по показателю pH (отрицательному десятичному логарифму концентрации водородного иона в почвенном растворе). Показатели реакции среды важно учитывать, так как они существенно влияют на рост и развитие растения, микробиологическую деятельность, на протекание биохимических процессов, на усвоение растениями питательных веществ. Рекомендуются pH в солевой суспензии выше 5, при этом токсичная реакция наступает при значениях равных от 8,0...8,5, когда нарушается ионное равновесие. В наблюдаемых образцах выявлена благоприятная pH среда.

Одним из важных значений, считается способность почвы обеспечить растения питательными веществами. Растительные сообщества могут усваивать из почвы соединения растворимые в воде, слабых кислотах и обменно-поглощенном состоянии. Сапропелевые отложения содержат все жизненно необходимые элементы питания, что способствует улучшению плодородности почвы.

Также были исследованы данные образцы на содержание тяжелых металлов, анализ показал, что превышения по этим показателям (ПДК в почве равную 1500 мг/кг) не выявлены.

Таким образом данные образцы могут быть применены в качестве удобрительных форм для улучшения водно-физических почвенных свойств.

Свойства сапропелевых отложений определяются географическими показателями и характеризуются климатообразующимися факторами. Поэтому при рассмотрении сапропелевых отложений в качестве удобрительных мероприятий необходимо рассматривать только конкретный вид водоема и почвенную структуру опытного участка. Только при таком рассмотрении можно говорить об успешности вносимого мелиоранта.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Анализ состояния микофлоры северо-восточной части Волго-Ахтубинской поймы в пределах Астраханской области. Комаров А.И., Комарова Г.В., Комарова А.В. В сборнике: Современные проблемы географии. Межвузовский сборник научных трудов. Составители В.В. Занозин, М.М. Иолин, А.Н. Бармин, А.З. Карабаева, М.В. Валов. Астрахань, 2019. С. 68-71.
2. Большой словарь иностранных слов.- Издательство «ИДДК», 2007.
3. Влияние растительности на процессы меандрирования и руслообразования в условиях Волго-Ахтубинской поймы. Жезмер В.Б., Щербаков А.О. Природообустройство. 2019. № 4. С. 95-101.

4. Геоэкологические проблемы пойменных озер в условиях городской среды (на примере озера Ильмень) Шевченко Е.В. В сборнике: фундаментальные и прикладные исследования в гидрометеорологии, водном хозяйстве и геоэкологии. материалы V Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием), посвященной Международному Дню воды и Дню работника гидрометеорологической службы и празднованию 75-летия Великой Победы. Уфа, 2020. С. 203-205.
5. Гидрологический режим нижней Волги за последние годы. Овчарова А.Ю., Лобойко В.Ф., Лобойко А.В. В сборнике: Строительство и природообустройство: проблемы и решения. Материалы всероссийской научно-практической конференции. Посвящается 40-летию факультета строительства и природообустройства. отв. ред. М. В. Маканникова. 2019. С. 169-173.
6. Здоровая почва – условие устойчивости и развития агро- и социосфер (проблемно-аналитический обзор)/ А.М. Семенов, Ю.Я Спиридонов, Е.Ю. Торопова, А.П. Глинушкин. – журнал Известия РАН. Серия биологическая, 2020, №1, с. 12-21
7. Деградацию почв важно остановить! Соколов М.С., Глинушкин А.П., Калиниченко В.П.. Радиационные технологии в сельском хозяйстве и пищевой промышленности: состояние и перспективы/ Сб. докл. межд. науч. конф. – Изд.: ФГБНУ ВНИИРиА. Обнинск. с 347-353
8. Колпаков В.В., Сухарев И.П. Сельскохозяйственные мелиорации/Под ред. И.П. сухарева.-М.: колос, 1981. – 328 с, ил. – (учебник и учеб. Пособия для высш. с.-х. учеб. завед.)
9. Особенности землепользования на территории природного парка "Волго-Ахтубинская пойма". Васильев А.К. В сборнике: развитие АПК на основе принципов рационального природопользования и применения конвергентных технологий. Материалы Международной научно-практической конференции, проведенной в рамках Международного научно-практического форума, посвященного 75-летию образования Волгоградского государственного аграрного университета. 2019. С. 321-328.
10. Опыт использования методов дистанционного зондирования земли из космоса в оценке экологического состояния территории Волго-Ахтубинской поймы. Кочеткова А.И., Байран Д.А., Постнова М.В., Срослова Г.А., Болкунов А.И.В сборнике: Антропогенная трансформация геопространства: природа, хозяйство, общество. материалы V Международной научно-практической конференции. Прикаспийский аграрный федеральный научный центр РАН, Волгоградский государственный университет. Волгоград, 2019. С. 169-172.
11. Органическое удобрение – эффективный фактор оздоровления почвы и индуктор её супрессивности. Соколов М.С., Спиридонов Ю.Я., Глинушкин А.П., Торопова Е.Ю. / журнал «Достижения науки и техники АПК» № 1 2018, Изд.: Редакция журнала «Достижения науки и техники АПК». М
12. Оценка мелиоративных мероприятий при проведении экологической реабилитации водных биоресурсов Уланова И.А., Ефимова Н.Б. Известия Нижневолжского агроуниверситетского комплекса: Наука и высшее профессиональное образование. 2020. № 1 (57). С. 134-147.
13. Природная ресурсообеспеченность Нижнего Поволжья – устойчивая система земледелия. Свиридова Л.Л. /Проблемы рационального использования природохозяйственных комплексов засушливых территорий: сборник научных трудов/ Под науч.ред. В.П. Зволинского/ФГБНУ «Прикаспийский НИИ аридного земледелия», - Волгоград: ФГБОУ ВПО Волгоградский ГАУ, 2015.
14. Современный почвенно-климатический потенциал агросистемы северного Прикаспия. Григоров М.С., Григоров С.М., Свиридова Л.Л. /Материалы VII Международной научно-практической конференции «Новые достижения в Европейской науке»,-2011. Том 38. Сельское хозяйство. София – «Бел ГРАД БГ» ООД – 112 стр. С. 47-53
15. Сапропель – природный ресурс органического сырья для производства сапропеле-минеральных удобрений. Морозов В.В., Савельева Л.Н. Известия Великолукской государственной сельскохозяйственной академии, 2015, №1 С. 41-45

16. Спутниковый мониторинг площади водного зеркала на севере Волго-Ахтубинской поймы Шинкаренко С.С., Алейникова М.В., Берденгадиева А.Н. В сборнике: Достижения молодых ученых в развитии сельскохозяйственной науки и АПК. Сборник материалов VIII-й Международной научно-практической конференции молодых ученых. 2019. С. 141-1443.
17. Т.И. Аршинова. Использование иловых отложений для повышения эффективного плодородия почв в северной части Волго-Ахтубинской поймы [текст] автореф. дис. канд. с.-х. наук./Аршинова Т.И.: М., - 1962. – МСХА им. К.А. Тимирязева
18. Экологическое безопасное удобрение для Нижней Волги. Свиридова Л.Л., Тютюма Н.В. /Сборник научных трудов «Социально-экологические аспекты развития муниципальных образований аридных территорий»/ М., изд-во Вестник РАСХН, 2008 г.
19. Экологические проблемы Волго-Ахтубинской поймы Ушакова Е.В., Кириосов Р.С., Сухова Т.Н., Серебрякова О.В. В сборнике: Современная парадигма естественных и технических наук. сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции. Под общ. ред. Е. П. Ткачевой. 2019. С. 160-162.

## БИОЛОГИЗИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВОЗДЕЛЫВАНИЯ КАРТОФЕЛЯ

Дзедаев Х.Т., Царикаев З.А. Басиев С.С.

*Горский Государственный Аграрный Университет, г.Владикавказ, Россия*

*Gorsky State Agrarian University, Vladikavkaz, Russia*

**Аннотация.** В статье приводятся результаты исследований по возделыванию картофеля без использования химических средств защиты. После уборки картофеля высеваются пожнивные маслические культуры рыжик озимый и сафлор в соотношении 1:1. Весной, до посадки картофеля, зеленую массу скашивают, покрывая смесью цеолитсодержащей глиной, измельченными кукурузными кочерыжками птичьим пометом и глиной аланит, запахивая в почву. Результаты опытов показали, что при таком агроприеме повышается плодородие почвы, снижается количество вредителей, улучшаются продуктивность и качество возделываемой повторно в севообороте культуры картофеля.

**Ключевые слова:** почва, севообороты, сидераты, органические удобрения, утилизация.

Annotation. The article presents the results of research on the cultivation of potatoes without the use of chemical means of protection. After harvesting the potatoes, stubble oilseeds, winter camelina and safflower, are sown in a 1: 1 ratio. In the spring, before planting potatoes, the green mass is mowed, covering with a mixture of zeolite-containing clay, crushed corn stubs with bird droppings and Alanit clay, plowing into the soil.

The results of the experiments showed that with such an agricultural application, soil fertility increases, the number of pests decreases, the productivity and quality of potato crops re-cultivated in the crop rotation improve.

**Key words:** soil, crop rotations, green manure, organic fertilizers, utilization.

В земледелии повышение продуктивности возделываемых культур достигается за счет применения новых, высокоурожайных, адаптивных видов, сортов и гибридов сельскохозяйственных культур, научно обоснованных севооборотов с занятыми парами, с посевами бобовых культур, многолетних трав, промежуточных культур, в том числе и на зеленое удобрение [1,2]. Зеленая и корневая масса сидератов является идеальной формой органического вещества, в составе которого находится полный набор питательных веществ, необходимых для роста и развития возделываемых растений.

Урожайность основных сидеральных культур – различных видов люпина, сераделлы, донника и других, бобовых сидератов в занятых парах достигает 40,0-50,0 т/га зеленой массы, удобрительная ценность которой не уступает подстилочному навозу хорошего качества. В зеленой массе сидератов содержится 2,2,5 т/га азота, что при их запашке в почву равноценно внесению 6-7 ц/га дорогостоящей аммиачной селитры [3,4].

**Методы и объекты исследований.** Опыты проводили в горной зоне на высоте 1400 м над уровнем моря. После уборки картофеля в конце сентября высевали сидеральные культуры: смесь рыжика озимого и сафлора при норме посева по 10 кг/га каждого компонента. Площадь каждой делянки составляла 25 м<sup>2</sup> в 3-х кратной повторности. Весной отросшую массу скашивали, покрывая её слоем различных минеральных и органических веществ: измельченные кукурузные кочерыжки из расчета 50 кг/га и 0,5 т/га цеолитсодержащую глину горных пород, гумат калия в количестве 2кг/га и птичьего помета в пределах 15кг/га. В вариантах опыта скошенную массу покрывали отдельно каждым компонентом и в смеси с последующим запахиванием вместе с сидератами в почву. В первой декаде мая осуществляли посадку картофеля.

**Результаты исследований.** В условиях горной зоны перспективными сидеральными культурами являются пожнивные посевы горчицы белой, рапса, редьки масличной и других. Установлено, что наибольшей устойчивостью к изменениям погодных условий по годам в поживной период. отличаются масличные культуры: рыжик озимый и сафлор. Их растения обладают хорошей устойчивостью к раннеосенним заморозкам, быстрым ростом, и за 45-50 августовско-сентябрьских дней способны накопить 20-25 т/га зеленой массы и 5-8 т/га корней. Их зеленая масса богата не только азотом, но и фосфором и обеспечивает высокую удобрительную ценность. При насыщении картофельного поля сидератами до 30% площади пашни, поступление органического вещества в горно-луговую почву и выщелоченный чернозем одновременно снижает и токсичность почв.

Однако для накопления гумуса в почве важно, чтобы чрезмерная биологическая активность не приводила к полной минерализации органического вещества, вносимого в почву. Поэтому эффективное сочетание биологически активного зеленого удобрения, которое уравнивает процессы преобразования органического вещества в почве в пользу улучшения гумусового баланса. Кроме того, идущие масличные культуры по пласту картофеля, снижают количество личинок вредителя – колорадского жука, что обеспечивает нормальные условия для последующего посева картофеля на том же участке.

Это обстоятельство также имеет большое экологическое значение, так как зеленое удобрение, повышая биологическую активность почвы, увеличивает численность сапрофитной почвенной микрофлоры, которая является активным антагонистом почвенных грибов – возбудителей многих болезней культурных растений. Такое биологическое воздействие поживного зеленого удобрения экологически важно с позиций ограничения применения фунгицидов как фактора риска для окружающей среды и замены их биологическими методами защиты растений от болезней. Экологическая функция поживной сидерации проявляется и в снижении после нее засоренности основных культур севооборота на 40-50% [6].

В ряде случаев это снимает вопрос о применении гербицидов –экологически опасного фактора современного земледелия.

Один из разновидностей метода фиторемедиации – фитозэкстракция – удаление ТМ из загрязненных почв путем длительного выращивания растений.

Кукурузные кочерыжки – отход сельскохозяйственного производства обычно используется в промышленности для производства фурфурола и активированного угля. Химический состав стержня (отсутствие смол, воска, тяжелых металлов, нейтральное рН) обеспечивает дополнение как идеальный органический носитель, в состав которого входят: лигнин – 8%, целлюлоза - 42% и другие безопасные для окружающей среды вещества. Кроме того, кукурузные кочерыжки, как утилизированной сырье растениеводства, обладают высокой сорбционной способностью поглощать вредные для жизнедеятельности вещества (мышьяк, ртуть и др.).

За счет низкой водоотдачи аланита (около 3%) и высокой теплоемкости (коэффициент 0,34), аланит способствует развитию растений с одновременной детоксикацией почвы в связи с высокой сорбционной способностью цеолитсодержащей глины - аланитом. Кроме того, высеваемые сидеральные культуры обладают аккумулялирующими способностями.

После уборки картофеля (август-сентябрь) пожнивные остатки удобряют гуматом калия с последующей запашкой в почву. Гумат калия является физиологически активным препаратом. Имеющиеся в нем гуминовые кислоты обладают сорбционной активностью и позволяют использовать их для перевода тяжелых металлов в нерастворимые соединения на почвах, загрязненных ими. Причем, гуматы участвуют в формировании почвенной структуры. Они стимулируют микробиологическую активность почвенных микроорганизмов, нейтрализуют ионы тяжелых металлов и радионуклидов.

Гуминовые вещества, сохраняя влагу в почве, усиливают процесс разложения пожнивных остатков. В гуминовых кислотах концентрируются ценные неорганические компоненты в почве, усиливая процесс разложения пожнивных остатков.

В гуминовых кислотах концентрируются ценные неорганические компоненты почвы – элементы минерального питания, являющиеся доступными для микроорганизмов почвы. Гуматы выполняют функцию связывания тяжелых металлов, радионуклидов, различных токсикантов, препятствуя тем самым попаданию их в растения.

Содержащийся в аланите кремний (более 50%) подавляет действие тяжелых металлов, повышает устойчивость растений к стрессовым факторам.

Результаты опытов показали, что содержание тяжелых металлов в почве, при использовании таких сидеральных культур, значительно снижается (табл. 1)

Таблица 1 – Снижение тяжелых металлов после бинарных посевов масличных культур

Варианты	Содержание тяжелых металлов в мг/кг			
	Pb(свинец)	Cu (медь)	Zn (цинк)	Ni (никель)
Биоконверсия пожнивных остатков	92,6	12,8	52,0	39,8
Посев озимых сафлора и рыжика озимого	61,2	10,2	48,0	30,6
Запашка зеленой массы пожнивных культур с гуматом	46,8	8,6	42,6	26,2
Покрытие скошенной биомассы + аланит с запашкой	36,5	7,8	38,8	21,4
Покрытие скошенной биомассы птичьим пометом с запашкой	38,8	7,2	39,6	24,6
Черезрядный посев рыжика и сафлора, скашивание биомассы обеих культур, покрытие ее глиной аланит и птичьего помета	18,4	4,2	32,0	14,2
Предельно допустимые концентрации (ПДК)	32,0	6,8	35,0	20,0

Следовательно, за счет предлагаемых элементов технологии повышается эффективность, снижаются затраты за счет использования природных средств минерального состава аланита и органических элементов птичьего помета, утилизированных кукурузных кочерыжек. Уровень тяжелых металлов снижается до ПДК и ниже.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение. Новосибирск.-Наука.- 1991.-150с.
2. Ветошкин А.Г. Теоретические основы защиты окружающей среды.- Москва. «Высшая школа» 2008. – с.45-51
3. Экологические аспекты жизнедеятельности человека, животных и растений. Коллективная монография.- Москва-Белгород 2017.- 7-45
4. Гукалов В.Н. Тяжелые металлы в системе агроландшафтов. Издательство КубГАУ.-Краснодар.-2010.-345 с.

## ФИТОСТИМУЛЯЦИЯ В ПТИЦЕВОДСТВЕ

Козырев С.Г., Калицов С.Е., Джагаев А.Ю.

*РФ, ФГБОУ ВО Горский ГАУ, soslan-k72@mail.ru*

Одной из актуальных проблем современного птицеводства является разработка альтернативных антибиотикам, кормовых добавок на основе натурального растительного сырья. Преимущества натуральных кормовых добавок – фитобиотиков, связаны с их высокой усвояемостью, минимальным токсическим и побочным эффектом, а также иммуностимулирующими свойствами [6, 3]. Ряд авторов указывают на положительное действие фитобиотиков на продуктивные показатели сельскохозяйственной птицы [4]. Принимая во внимание большие поголовья при мясном откорме в птицеводстве чаще всего избежать использование антибиотиков, витаминно-минеральных добавок и различных фармацевтических средства сложно. В этой связи использование стимуляторов обмена веществ и роста организма натурального происхождения оправданно для повышения пищевой ценности получаемой продукции и рентабельности в мясном птицеводстве [1, 2, 5, 7].

**Цель исследований.** Установить влияние экстракта элеутерококка на морфологические показатели крови и их качественные свойства у цыплят бройлеров кросса Кооб 500.

**Материал и методы исследований.** Экспериментальная часть работы выполнена на базе ООО "МИП ЭКОДОМ" Горского ГАУ. Объектом исследования выбраны цыплята-бройлеры кросса Кооб 500. Были сформированы 4 группы, одна контрольная и 3 опытные, схема исследований представлена в таблице 1.

Таблица 1. Схема опыта

№/п	Группы	Схема выпойки				
		Выпаиваемый препарат	Возраст, сутки	Дозировка, мл/кг	Возраст, сутки	Дозировка, мл
1	контрольная	-	7 - 20	-	21 - 35	-
2	1-опытная	Элеутерококка экстракт	7 - 20	0,1	21 - 35	0,1
3	2-опытная	Гамавит	7 - 20	0,1	21 - 35	0,1
4	3-опытная	Гамавит+Элеутерококка экстракт	7 - 20	0,3+0,3	21 - 35	0,3+0,3

Определение показателей крови проводили кондуктометрическим и SLS (натрий лаурил сульфат) методом, а также методом проточной цитофлуориметрии (XN-9000, Sismex). Установлены следующие показатели крови: содержание эритроцитов (RBC,  $\times 10^{12}/L$ ), лейкоцитов (WBG,  $\times 10^9/L$ ) и лейкограмма, содержание гемоглобина (HGB, g/L), гематокрит (HCT, %), средний эритроцитарный объем (MCV, fL), среднее содержание гемоглобина в



клетке (MCH,pg), средняя концентрация гемоглобина в клетке (MCHC,g/L). Исследования крови проводили в суточном и 35 суточном возрасте. Отбор крови осуществляли из подкрыльной вены.

**Результаты собственных исследований.** Сравнительный анализ содержания эритроцитов циркулирующей крови имел тенденцию к более существенному увеличению у птицы опытных групп по сравнению с контрольными аналогами. Так к 35 суточному возрасту у птицы 1, 2 и 3 опытных групп количество эритроцитов увеличивалось на 31,53%, 33,22% и 37,54% соответственно, у контрольной группы этот рост не превышал 28,5 %. При этом с преобладание над контрольной группой у птицы опытных групп по количеству эритроцитов к 35 суточному возрасту составило: у контрольной группы 23,57%, у 1 опытной группы – 4,75%, у 2 опытной группы – 6,64% и у птицы 3 опытной группы – 13,54. Следует отметить наибольшие значения у цыплят 3 опытной группы, они превосходили по содержанию эритроцитов, аналогов 1 и 2 опытных групп на 9,23% и 7,38% соответственно.

Таблица 2. Гематологические показатели у цыплят-бройлеров кросса Кобб-500, (n=7)

Показатели	Возраст, сутки	Группы			
		Контрольная	1-опыт	2-опыт	3-опыт
WBC, x10 <sup>9</sup> /L	1	17,85±0,07	17,60±0,07	17,79±0,07	17,82±0,07
	35	22,54±0,25	26,47±0,31	27,03±0,51	30,15±0,40
RBC, x10 <sup>12</sup> /L	1	2,01±0,06	2,02±0,06	2,01±0,06	2,03±0,06
	35	2,81±0,08	2,95±0,12	3,01±0,13	3,25±0,24
HGB, g/L	1	106,0±0,31	106,2±0,32	106,1±2,31	105,9±0,29
	35	130,54±0,55	135,87±0,67	137,15±0,34	141,50±0,74
HCT, %	1	22,95±0,04	22,96±0,04	23,01±0,04	23,02±0,01
	35	30,12±1,27	32,27±1,54	32,81±1,67	33,58±1,35
MCV, fL	1	114,17±0,39	113,66±0,54	114,47±0,61	113,39±0,27
	35	107,18±3,07	109,38±2,75	109,00±3,75	103,32±0,45
MCH, pg	1	53,45±1,07	52,57±1,03	52,78±0,94	52,16±1,12
	35	46,45±0,09	46,05±1,01	45,56±0,59	43,53±1,06
MCHC, g/L	1	46,19±0,85	46,25±1,34	46,11±1,57	46,00±0,95
	35	43,34±1,68	42,10±0,87	41,80±0,65	42,14±0,83

Более существенные изменения обнаружены по содержанию гемоглобина. Так у птицы контрольной группы этот показатель к 35 суточному возрасту увеличился на 18,80 %, в то время как у аналогов 1, 2 и 3 опытных групп данный прирост составил 21,84%, 22,64% и 25,16% соответственно. Преобладание птицы 1, 2 и опытных групп над контрольной группой в 35 суточном возрасте составило: 3,92%, 4,82% и 7,75%. При этом птица третьей опытной группы преобладала по этому показателю над 1 и 2 опытными группами на 3,98% и 3,07% соответственно.

Гематокрит выявляет густоту крови, его уровень и возможные отклонения от нормы оказывают существенное влияние на общеклинический анализ крови. Полученные результаты выявили определенные различия по этому показателю. Так к возрасту 35 суток в наибольшей степени повышение гематокрита выявлено у птицы 3 опытной группы составившее 33,58±1,35%, что на 3,58% больше по сравнению с контрольными аналогами. Преобладание по этому показателю птицы 1-й и 2-й опытных групп над контрольными аналогами не превышало 2,5 % (Таблица 2).

У птицы всех исследуемых групп отмечается возрастное уменьшение среднего объема эритроцитов к 35 суточному возрасту. При этом наибольшие значения по этому показателю установлены у 2 и 3 опытных групп, однако различия незначительны и недостоверны.

Таблица 3. Возрастная динамика лейкограммы у цыплят-бройлеров кросса Кобб-500, (n=7).

Показатели	Возраст	Группы			
		Контрольная	1-опыт	2-опыт	3-опыт
ПЭ*	15	37,35±0,67	37,28±0,54	37,30±0,24	37,31±0,72
	35	40,62±0,40	43,21±0,37*	43,55±0,68*	45,15±0,74**
Эозинофилы	15	4,25±0,072	4,27±0,04	4,26±0,05	4,26±0,08
	35	6,02±0,04	6,63±0,15	6,83±0,12	6,25±0,54
Базофилы	15	3,05±0,65	3,25±0,35	3,17±0,46	3,30±0,39
	35	1,57±0,32	2,07±0,27	2,15±0,54	2,88±0,18*
Моноциты	15	6,02±0,07	6,08±0,08	6,05±0,08	6,03±0,08
	35	7,09±0,25	8,4±0,34	8,15±0,62	8,57±0,54*
Лимфоциты	15	48,15,±0,75	48,29±0,75	48,20±0,81	48,22±0,90
	35	37,67±0,54	38,05±0,45	38,05±0,85	38,57±0,24

\* ПЭ – Псевдоэозинофилы

Таким образом, анализ характера содержания и возрастной динамики эритроцитов и гемоглобина у цыплят опытных групп свидетельствует о позитивном влиянии комплекса гамавит + экстракт элеутерококка на процессы кроветворения, а также содержания гемоглобина

Использование экстракта элеутерококка проявляется некоторые изменениями лейкоцитарного профиля крови птиц. Соотношение отдельных видов лейкоцитов находилось в пределах физиологических границ. Количество лимфоцитов и базофилов, с возрастом имеет тенденцию к снижению. При этом к концу опыта количество базофилов у птицы контрольной группы снизилось на 49,03 %, у 1, 2 и 3 опытных групп на 36,31%, 32,18% и 12% соответственно. В целом к 35 суточному возрасту наибольшее количество базофилов установлено у птицы 3 опытной группы, однако достоверное преобладание по этому показателю установлено только в сравнении с контрольными аналогами, составлявшее 45,4%. У птицы исследуемых групп количество лимфоцитов к 35 суточному возрасту уменьшалось в пределах на 20 – 22% существенных и достоверных различий по этому показателю не установлено. Аналогичная картина выявлена и по содержанию эозинофилов.

Установлено повышение с возрастом числа моноцитов и псевдоэозинофилов. В наибольшей степени даны рост выявлен у птицы 32 опытной группы составивший 29,64%, у контрольных аналогов это увеличение не превышало 15 процентов. При этом к финальному этапу экспериментальной части исследований наибольшее у птицы опытных групп установлено преобладание по этому показателю по сравнению с контрольными аналогами достигающее более 17 процентов. По содержанию псевдоэозинофилов наибольшие значения установлены у птицы опытных групп. Преобладание над контрольной группой составило: 6,02%, 6,73% и 10,08% соответственно. Данная картина свидетельствует об активации продукции этих клеток (Таблица 3).

**Заключение.** Выявленная динамика морфологических показателей крови свидетельствует о том, что использование гамавита в комплексе с экстрактом элеутерококка способствуют увеличению числа эритроцитов и повышению показателей их функциональной активности. Выявлено стимулирующее воздействие применяемого комплекса на процессы лейкопоза проявляющееся увеличение числа псевдоэозинофилов и моноцитов, что является важной морфологической основой эффективного формирования неспецифической механизмов резистентности организма.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Зеленков В.Н., Гульшина В.А., Лапин А.А. Амарант/ Биохимический и химический портрет в онтогенезе. Изд. Российской академии естественных наук 2011г. С.-104.
2. Исаев В.А. Ерошов А.А., Сергеев В.Н. «Новые возможности вторичной профилактики метаболического синдрома природными антиоксидантами»/ Сборник научных трудов// Нетрадиционные природные ресурсы, инновационные технологии и продукты. Изд. Российской академии естественных наук. 2016г. С.- 182-193.
3. Лекарственные средства, применяемые в ветеринарном акушерстве, гинекологии, андрологии и биотехнике размножения животных : учебное пособие / Г. П. Дюльгер, В. В. Храмцов, Ю. Г. Сибилева, Ж. О. Кемешов. – Санкт-Петербург : Лань, 2016. – 272 с.
4. Нуралиев, Е.Р. Применение фитобиотика «Провитол» для улучшения конверсии корма в промышленном птицеводстве / Е.Р. Нуралиев, И.И. Кочиш // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2017. – № 8. – С. 112-117.
5. Пономарев В.А., Пронин В.В., Клетикова Л.В. Клинические и биохимические показатели крови птиц. М-ва сельского хоз-ва РФ, ФГБОУ ВПО ИГСХА им. Акад. Беляева Д.К., ФШБОУ ВПО РГАУ-МСХА ИМ. Тимирязева К.А. –Иваново: ПресСто, 2014г. С.-288
6. Эффективность применения фитобиотиков в птицеводстве (обзор) / В. С. Буяров, И. В. Червонова, В. В. Меднова, И. Н. Ильичева // Вестник аграрной науки. – 2020. – № 3(84). – С. 44-59.
7. Shilov V.N., Khakimova G.A., Semina O.V., Akhmadullin R.M., Akhmadullina A.G. Influence of 'Bisphenol-5'Antioxidant on Hematological Parameters, Growth and Development of Broilers. Dostizheniya nauki i tekhniki APK. 2017. Vol. 31. No. 12. Pp. 53-56

### ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФЕРМЕНТОВ В ПЕРЕПЕЛОВОДСТВЕ

Козырев С.Г., Бондурко В.В.

*РФ, ФГБОУ ВО Горский ГАУ, [sostan-k72@mail.ru](mailto:sostan-k72@mail.ru)*

Для объективного оценивания степени эффективности применения ферментных препаратов при выращивании перепелов проведены исследования по определению экстерьерных показателей и вычислению индексов телосложения, характеризующих рост птицы и показатели мясной продуктивности. Экстерьерными показателями отражающими особенности развития птицы являются: длина туловища, длина кля, обхват глубины груди, ширина груди. Данные показатели по мимо степени роста и развития, позволяют судить о физиологическом состоянии птицы, а следовательно имеют существенное значение для корректирования технологии содержания и кормления перепелов.

**Цель исследований.** Установить эффективность использования мультиэнзимных комплексов на формирование параметров тела и мясные качества перепелов мясного направления.

**Материал и методы исследований.** Экспериментальная работа проводилась в 2018-2019 гг. на кафедре нормальной и патологической анатомии и физиологии ФГБОУ ВПО Горского государственного аграрного университета. Объектом исследований являлись перепела техасской породы. Для проведения экспериментальной части были сформированы опытные

Таблица 1. Схема опыта

Группы	Количество особей в группе	Состав рациона
1 группа, контрольная	150 (120♀ и 30♂)	ОР
2 группа, опытная	150 (120♀ и 30♂)	ОР + 0,01% РонозимVP (СТ)
3 группа, опытная	150 (120♀ и 30♂)	ОР + 0,01% Протосубтилин Г3х
4 группа, опытная	150 (120♀ и 30♂)	ОР + 0,01% Протосубтилин Г3х + 0,01% РонозимVP (СТ)

группы, по 150 особей в каждой, 1-я группа – контрольная, 2-я, 3-я, и 4-я опытные. Вся птица в период проведения исследований находилась в аналогичных условиях кормления (в соответствии с рекомендациями ВНИТИП (2004)) и содержания [2]. Экспериментальная часть исследований проводилась согласно схеме опыта представленной в таблице 1.

**Результаты исследований.** Анализ установленных экстерьерных параметров характеризовался некоторыми отличиями между сравниваемыми группами. Так длина туловища (расстояние между последним шейным позвонком и концом копчика) имела следующие значения: у контрольной группы 102,3 мм. у перепелов 2, 3, и 4 опытных групп - 107,04; 108,03 и 110,50 мм соответственно. Таким образом 2, 3, 4 опытные группы преобладали по этому показателю над контрольными аналогами на 5,10; 5,73 и 8,20 мм соответственно. Следовательно использование ферментных препаратов оказывает позитивное влияние на развитие тела перепелов при этом наибольший эффект установлен у птицы 4 группы получавшей смесь протосубтилина и ронозима. Они достоверно превосходили по длине туловища аналогов контрольной и 2, 3 опытных группы на 8,20; 3,46 и 2,47 мм соответственно. Наглядным показателем, отражающим развитие тела в длину, а также степень развития грудных мышц является длина киля. По этому показателю наибольшие значения установлены у перепелов 4 опытной группы, преобладание над аналогами контрольной, 2 и 3 опытных групп составило 12,74; 10,24 и 6,99 мм соответственно. В свою очередь 2 и 3 опытные группы преобладали по показателю длины киля над перепелами контрольной группой на 2,45 и 5,65 мм соответственно. Экстерьерным промером позволяющим оценить развитие грудной клетки и грудных мышц является обхват глубины груди. В ходе определения этого параметра у исследуемых групп перепелов установлены следующие цифровые данные: 1-контрольная группа – 40,31 мм; 2, 3, и 4 опытные группы 42,35; 46,04 и 49,40 мм соответственно. Таким образом, превосходство птицы 2, 3, и 4 опытных групп над контрольной составило 2,04; 5,73 и 9,09 мм соответственно, различия достоверны. Данный анализ показывает, что наиболее положительный эффект проявляется у перепелов 4 опытной группы. В свою очередь птица 4 группы превзошла аналогов 2 и 3 опытных групп на 3,27 и 3,30 мм. Существенных и достоверных различий по этому показателю между группами перепелов получавших протосубтилин и ронозим (2 и 3 опытные группы) не установлено.

Таблица 2. Основные экстерьерные параметры тела перепелов ( $M \pm m$ ,  $n = 10$ )

Показатели	Группы			
	1- контрольная	2-опытная	3-опытная	4-опытная
Живая масса, гр.	287,1±1,51	315,90±2,16	317,35±1,30	343,15±2,60
Длина туловища, мм.	102,3±1,05	107,04±1,75	108,03±1,95	110,50±2,15
Длина киля, мм.	72,60±1,22	75,05±1,65	78,25±1,42	85,34±1,95
Обхват глубины груди, мм.	40,31±0,84	42,35±1,05	46,04±1,14	49,40±1,84
Ширина груди, мм.	43,24±0,57	45,08±1,12	45,05±1,15	48,35±1,78
Масса потрошенной тушки, гр	205,21±2,25	231,41±2,50	235,52±1,95	262,25±2,55
В % к контролю	71,47	73,25	74,22	76,42

Следующим экстерьерным параметром позволяющим охарактеризовать развитие птицы является ширина груди, позволяющая судить о развитии грудной клетки. Этот показатель в сравнении с контрольной группой также имел большие значения у перепелов опытных групп. Так 2, 3 и 4 опытные группы преобладали по ширине груди контрольную группу на 1,84; 1,81 и 5,11мм соответственно. Достоверное преобладание над контрольными установлено у птицы 4 опытной группы. Между 2 и 3 опытными группами установленные различия были незначительные и недостоверные.

Наибольшие экстерьерные показатели по длине туловища и кия, обхвату глубины груди и ширине груди, установленные у перепелов опытных групп положительно коррелируются с большей живой массой у птицы этих групп. У перепелов получавших к основному рациону ферменты установлено также большая масса потрошенной тушки, так 2 и опытная преобладала над контрольной на 73,25 и 74,22%, у перепелов 4 опытной группы преобладание над контрольными аналогами было наиболее значительным и составило 76,42%, (различия достоверны).

**Заключение.** Установленных показатели развития тела перепелов, а также их сопоставления с показателями мясной продуктивности свидетельствует о положительном влиянии ферментных препаратов протосубтилин и ронозим на рост птицы. При этом наиболее эффективным является их совместное использование при мясном откорме перепелов.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Говоров, А.Н. Перспективы совершенствования орловской породы кур русского типа / А.Н. Говоров, Е.Е. Мельникова, А.А. Алимов // Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии. – 2014. – № 3. – С. 79-83.
2. Бөденелерге әсер ететін стретік факторларды анықтау / М.М. Саденов, Г.К. Жумагалиева, Э.Е. Жуманазарова, Г.К. Нагимова // Ғылым және білім / Наука и образование. – 2015. – № 2. – С. 57-60.
3. Орда, М.С. Перепеловодство - перспективная отрасль животноводства. Проблемы патологии / М.С. Орда, Ю.О. Ляднович // Ветеринарный журнал Беларуси. – 2017. – № 2. – С. 81-84. – ISSN 2413-2187.
4. Трушкин В.А., Сравнительная характеристика изменения гематологических показателей и скорости роста у перепелов под влиянием кормовых добавок / В.А. Трушкин, Г.С. Никитин, А.А. Воинова, С.В. Васильева // Вопросы нормативно-правового регулирования в ветеринарии. – 2017. – № 1. – С. 126-128.
5. Уртаева Ф.О., Использование мультиэнзимных комплексов в перепеловодстве / Ф.О. Уртаева, С.Г. Козырев, А.А. Уртаева, И.В. Пухаева // Известия Горского государственного аграрного университета. – 2016. – № 3. – С. 68-75.
6. Чернышова, Л.В. Экстерьерные особенности цыплят-бройлеров кросса isa f15 с разным уровнем стрессовой чувствительности / Л.В. Чернышова, Т.В. Артемьева // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2014. – № 1. – С. 125-127.

## АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ РЗЭ В ФОСФАТНОЙ РУДЕ ЛАОКАЙ И ПЕРСПЕКТИВАЕЕ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ. ANALYSIS OF THE REE CONTENT IN LAOKAI PHOSPHATE ORE AND THE PROSPECT OF ITS COMPLEX PROCESSING.

Ле Ф.Х.<sup>1</sup>, Почиталкина И.А.<sup>1</sup>.

Le P.H., Pochitalkina I.A.

<sup>1</sup> Россия, РХТУ им. Д. И. Менделеева, pochitalkina@list.ru;

Получение комплексных удобрений основано на переработке фосфатного сырья методами кислотной экстракции, для чего используются серная, фосфорная, азотная кислоты или их смеси [1]. Основные преимущества азотнокислотной технологии заключаются в возможности использования низкокачественного первичного технологического сырья для получения ликвидных продуктов, в частности, пассивирующего действия азотной кислоты на железо- и алюмосодержащие примеси, оказывающие негативное влияние на реологические характеристики суспензий при их нейтрализации [1! Поведение примесей]; возможности селективного извлечения примесей, в том числе РЗЭ [1!!- Локшин]; отсутствие побочных продуктов производства и необходимости их утилизации или размещения на полигонах; возможности использования не только химической энергии кислоты для вскрытия фосфатной руды, но и дополнительного макроэлемента – азота в составе получаемых продуктов, наличие которого в аммонийной и нитратной форме соответствует агрохимическим стандартам NPK-удобрений большинства стран-потребителей; вариативность производства NPK-удобрений в соответствии с изменением конъюнктуры рынка [2].

По содержанию основного компонента добываемая руда месторождения Лаокай разделяется на 4 класса (таблица 1).

Таблица 1. Запасы апатитовой руды месторождения Лаокай по данным геологоразведки по состоянию на 2013 г [3].

Запасы, тыс. тонн	Класс руды			
	1	2	3	4
На 31 декабря 2013	34067	705751	212427	1380740

Концентрация  $P_2O_5$  в первом классе руды составляет  $28 \div 36$  %, во втором –  $20 \div 26$  %, в третьем –  $14 \div 16$  % и четвертом –  $10 \div 13$  %. В соответствии с этими показателями лишь руда первого класса относится к качественному сырью, благодаря чему в течение 80-летней промышленной эксплуатации апатитового рудника Лаокай (с 1940 года по настоящее время) происходила ее активное использование в производстве фосфорсодержащих удобрений. По мере истощения запасов руды 1 класса возникла необходимость вовлечения в технологическую переработку низкокачественных руды 2-4 классов. Учитывая значительные запасы апатитовой руды 2 класса, детальное изучение свойств и поиск эффективных технологий ее переработки является актуальной задачей.

Усредненные результаты содержания основных компонентов, полученные методом химического анализа полидисперсного образца с размером частиц в диапазоне  $-0,071 \div$  мм руды 2 класса представлены в табл. 2 [4].

Таблица 2. Среднее содержание основных компонентов апатита месторождения Лаокай

Компонент	$P_2O_5$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	CaO	MgO	$CO_2$
Среднеезначение, %	21,23	0,98	1,38	28,08	6,03	3,37

А

п

а С помощью РФЛА в исследуемом образце было установлено наличие РЗЭ. Согласно литературным данным [5,6] 85 % добываемого фосфатного сырья используется в сернокислотной технологии получения ЭФК. При этом основная часть РЗЭ переходит в твердую фазу при осаждении сульфата кальция и безвозвратно теряется, поскольку последний является многотоннажным техногенным отходом. Принимая во внимание наличие в

о

в

а

я

фосфатных рудах дефицитных редкоземельных элементов и постоянно увеличивающийся спрос на них, методом химического анализа было определено их содержание в исследуемом образце.

Целью работы являлось: определение содержания редкоземельных элементов в апатитовой руде месторождения Лаокай 2 класса для обоснования комплексной технологии переработки сырья.

В качестве реактивов использовали: дистиллированную воду, аскорбиновую кислоту (1%-ный раствор), сульфосалициловую кислоту (10%-ный раствор),  $\alpha$ -динитрофенола (0,1%-ный раствор), гидроксид аммония (25%-ный раствор), соляную кислоту (3%-ный раствор), арсеназо III (0,1%-ный раствор).

Определение содержания редкоземельных элементов осуществляли фотометрическим методом. Определение проводили в кислой среде при  $\text{pH} = 2,2 \div 2,5$  (заданное значение поддерживали с помощью формиатного буферного раствора). Измерения проводились на спектрофотометре КФК-03-01 (ЗОМЗ, РФ) при длине волны  $\lambda = 650$  нм, толщина поглощающего слоя кювет 10 мм. Построение градуировочных графиков для определения La; Ce; Tb и их суммы при стехиометрическом соотношении компонентов в их смеси осуществляли стандартным методом [7].

Для повышения точности определения La; Ce; Tb и их суммы выполняли серию из трех параллельных опытов. Полученные калибровочные графики (Рисунок 1) при доверительной вероятности 0,95 ( $R^2=0,999$ ) линейны в диапазоне 0,00-0,05 мг/мл La; Ce; Tb и  $\Sigma$  La,Ce,Tb.

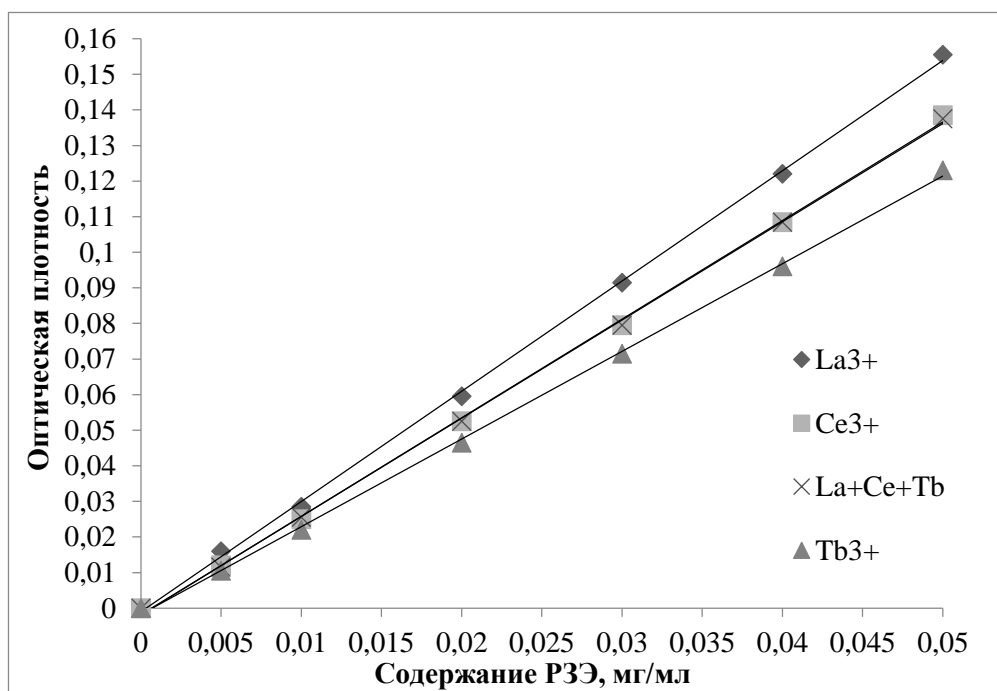


Рис. 1. Зависимость оптической плотности ( $D$ ) от концентрации редкоземельных элементов.

Массовую долю  $\omega(\text{PЗЭ})$ , % в анализируемом образце в процентах вычисляли по формуле:

$$\omega(\text{PЗЭ}) = \frac{c \cdot V_{\text{колб}} \cdot 100}{m_{\text{нав}} \cdot V_{\text{ал}} \cdot 1000},$$

Где:

$V_{\text{колб}}$  – объём мерной колбы, применяемой для извлечения РЗЭ,  $\text{см}^3$ ;

$m_{\text{нав}}$  – масса навески анализируемой пробы, г;

$V_{\text{ал}}$  – объём аликвоты, отобранной на анализ,  $\text{см}^3$ ;

c – масса РЗЭ в анализируемой пробе, найденная по калибровочному графику, мг.

Полученные результаты представлены в *Таблице 3*.

*Таблица 3. Обработка и вычисление результатов измерений*

Определяемый компонент	La <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>	(La <sup>3+</sup> :Ce <sup>3+</sup> :Tb <sup>3+</sup> )= 1:1:1
Уравнение Калибровочного графика	y = 3.0969x - 0.001	y = 2.7706x - 0.0019	y = 2.4635x - 0.0018	y = 2.7585x - 0.0018
Оптическая плотность D <sub>ср</sub> (λ=650 нм)	0.091			
Содержание РЗЭ, рассчитанное по формуле, мг	0.030	0.034	0.038	0.034
% РЗЭ рассчитывается по калибровочному графику	0.594	0.671	0.753	0.673
<b>% РЗЭ<sub>ср</sub></b>	<b>0.673</b>			

Согласно экспериментальным результатам в апатитовой руде месторождения Лаокай 2 класса содержание примесей РЗЭ составляет 0,673%, вследствие чего представляется целесообразной азотнокислотная технология извлечения целевого компонента и попутное извлечение указанных примесей с учетом значительных запасов (705751 тыс. тонн) сырья этого класса. Следует отметить, что в Российской Федерации в 80-е годы прошлого столетия была реализована технология извлечения РЗЭ легкой группы из апатитового концентрата Хибинского месторождения, содержащего около 1 % лантана, церия, празеодима, неодима.

\*Определение общего количества редкоземельных элементов образцов бедной апатитовой руды месторождения Лаокай выполнено на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ имени Д. И. Менделеева.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Андреев М.В. Технология фосфорных и комплексных удобрений/ Андреев М.В, Бродский А.А., Забелешинский Ю.А., Зорина Е.А., Кленицкий А.И., Кочетков В.Н., Родин В.И., Эвенчик С.Д. Под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского. - М.: Химия. - 1987. - 464с.
2. Левин Б.В. Актуальное положение, перспективы развития производства комплексных удобрений в мире и особенности их производства в России /Левин Б.В. // Мир серы, N, P и K, - выпуск 3, - 2007. - с. 14-23.
3. Quyết định số 1893/QĐ – TTg ngày 20 tháng 10 năm 2014 của thủ tướng chính phủ về việc phê duyệt Quy hoạch thăm dò, khai thác, chế biến và sử dụng quặng apatit đến năm 2020, có xét đến năm 2030.
4. Pochitalkina I.A., Le P.H., Vu T.T.and Petropavlovsky I.A. Study of the interaction kinetics ofapatite ore with nitric acidby independent analytical methods. IOP Conf. Series:Materials Science and Engineering 525 (2019)012032 IOP Publishing.
5. Бушуев Н.Н., Левин Б.В. Основы новой технологии выделения редкоземельных элементов из ЭФК//Труды НИУИФ.М.: НИУИФ, 2014. – С. 455-461.
6. Смирнов Н.Н., Ильин А.П., Смирнова Д.Н., Кочетков С.П. Очистка ЭФК и попутное извлечение РЗЭ с использованием адсорбентов// Известия ВУЗов. ЪХимия и хим. Технология. – 2014. – Т. 57. – Вып. 12.– С. 3-10.
7. Саввин С.Б. Арсеназо III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. М., 1966.



**НИТРОПИРАЗОЛОНЫ – НОВЫЙ СТРУКТУРНЫЙ КЛАСС ФУНГИЦИДОВ**  
**NITROPIRAZOLONES – A NEW STRUCTURAL CLASS OF FUNGICIDES**

Лопатьева Е.Р.<sup>1</sup>, Будников А.С.<sup>2</sup>, Крылов И.Б.<sup>2</sup>, Иловайский А.И.<sup>2,3</sup>, Терентьев А.О.<sup>2,3</sup>

Lopat'eva E.R., Budnikov A.S., Krylov I.B., Ilovaisky A.I., Terent'ev A.O.

<sup>1</sup> Россия, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, elena.lopatyeva@gmail.com

<sup>2</sup> Россия, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, krylovigor@yandex.ru

<sup>3</sup> Россия, Всероссийский Научно-исследовательский Институт Фитопатологии, alterex@yandex.ru

Разработка новых фунгицидных препаратов – это практически важное направление исследований, имеющее большое значение в долгосрочной перспективе. Потребность в поиске новых классов фунгицидов для сельского хозяйства и медицины [1,2] обусловлена актуальной проблемой развития устойчивости грибов в отношении широко используемых соединений. [3-6] В настоящее время только шесть типов агрохимических фунгицидов занимают около 80% мирового рынка. [5] Для борьбы с грибковыми инфекциями в сельском хозяйстве в настоящее время наиболее широко используются такие классы фунгицидов, как азолы, бензимидазолы, дитиокарбаматы [5]. Как известно, против подобных монотаргетных препаратов часто возникает резистентность, поэтому первостепенной задачей является поиск веществ с иными механизмами действия, принадлежащим к другим структурным классам.

Фунгициды необходимы не только в сельском хозяйстве. Чрезвычайно важно применения антимикотиков в медицине. От грибковых инфекций погибает большое число пациентов с низким иммунитетом: больные после простивораковой терапии, пересадки органов, больные ВИЧ (около 30% больных ВИЧ умирают от оппортунистических грибковых инфекций). Нельзя не отметить, что большое количество молекул, используемых для защиты растений, структурно или фармакологически связано с лекарственными средствами, применяемыми в медицине. [7] Злоупотребление соединениями с общим способом действия увеличивает риск развития резистентности у патогенных грибов.

В настоящей работе центром исследования стали пиразолин-5-оны. Пиразолонны – это гетероциклические соединения, широко известные своей биологической активностью. Интерес к ним зародился с открытия в 1883 году Л. Кнорром феназона (1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3Н-пиразол-3-он) – одного из первых препаратов в ряду анальгетиков и антипиретиков. После феназона были синтезированы такие анальгетики, антипиретики и противовоспалительные препараты, как аминопирин (Пирамидон), пропифеназон (изопропилфеназон), нораминопирин метансульфонат натрия (Новалгин), фенилбутазон (Бутадион), 4-(4,4-Диметил-3-оксопентил)-1,2-дифенил-3,5-пиразолидиндион (Трибузон), и другие. Среди пиразолонов есть и другие биологически активные соединения, способные влиять на развитие обширного ряда заболеваний (Рис.2) [8]. Например, вещества, проявляющие противовоспалительные [9] и анальгетические, противоопухолевые [10], противомикробные [11,12], гипогликемические [13], противотуберкулезные свойства [14], ингибиторы р38 [15], ингибиторы ВИЧ-1 интегразы [16], ингибиторы 4-фосфодиэстеразы [17,18], нейропротектор эдаравон, HNO-доноры [19,20]. Спиропроизводные пиразолонов различной структуры были описаны как эффективные вещества с противораковой активностью [10], противомикробными, противовоспалительными и анальгетическими свойствами [21].

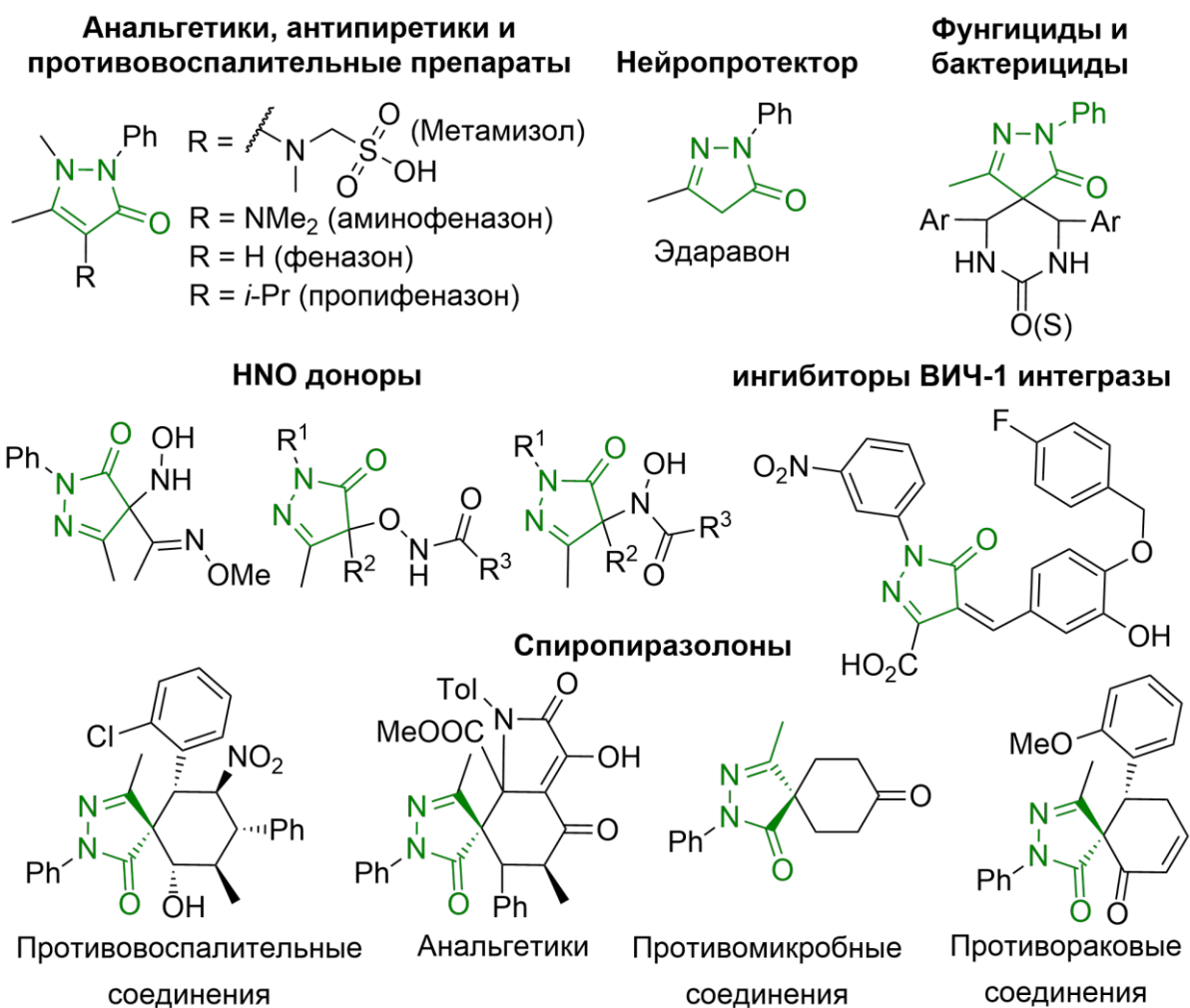


Рис. 1 Спектр биологической активности пиразолин-5-онов

Другой обширной областью исследования пиразолонов является изучение гербицидной [22-25] и фунгицидной активности [22,24-28]. Пиразолоны с фтор- и трифторметильными заместителями в ароматическом кольце в 1-ом положении проявляют гербицидные и фунгицидные свойства [29].

Однако, сам пиразолоновый цикл не является фармакофорным фрагментом в приведенных примерах фунгицидов. Кроме того, описанные соединения обладают достаточно сложной структурой и трудны в получении.

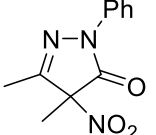
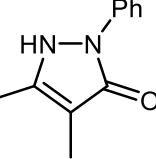
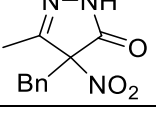
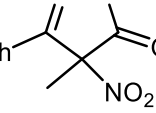
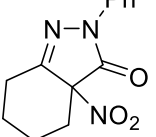
В нашей работе были найдены простые и легкодоступные производные пиразолин-5-онов с выдающейся фунгицидной активностью, сопоставимой или превосходящей активность коммерчески применяемых фунгицидных действующих веществ.

Важнейшей структурной деталью, ответственной за внезапное возникновение высокой биологической активности полученных пиразолонов, оказалась нитрогруппа в положении 4 пиразолонового цикла. Одним из основных путей метаболизма нитрогруппы в живых организмах, включая человека, является восстановление, протекающее в том числе через образование нитрозосоединений (R-N=O) и гидроксиламинов (RNHOH) [30,31]. В связи с этим нитропиразолоны могут быть интересны для биологических исследований как вещества, структурно и функционально родственные HNO-донорам.

Были проведены испытания полученных нитропиразолонов на фунгицидную активность. Испытания проводились против шести фитопатогенных грибов из разных таксономических классов: V.i. - *Venturia inaequalis*, R.s. - *Rhizoctonia solani*, F.o. - *Fusarium oxysporum*, F.m. - *Fusarium moniliforme*, B.s. - *Bipolaris sorokiniana*, S.s. - *Sclerotinia/sclerotiorum* (Таблица 1). В качестве оценки фунгицидной активности использовали ингибирование радиального роста мицелия в картофельно-сахарозном агаре, содержащем тестируемые соединения (30 мг/л). В

качестве эталонов для сравнения использовали широко используемые фунгициды, такие как флуконазол, клотримазол, триадимефони и крезоксим-метил. Результаты занесены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты испытаний на фунгицидную активность *in vitro*

№	Соединение	Подавление развития микроорганизмов, %					
		<i>V. i.</i>	<i>R. s.</i>	<i>F. o.</i>	<i>F. m.</i>	<i>B. s.</i>	<i>S. s.</i>
		100	100	90	100	100	81
		22	30	11	10	39	14
		44	76	34	50	46	15
		14	11	11	5	36	6
		100	89	50	69	94	50
	Флуконазол	45	45	72	31	79	58
	Клотримазол	49	95	94	99	99	91
	Триадимефон	47	53	80	67	70	56
	Крезоксим-метил	96	87	65	72	56	41

Нитропиразолон **1**, содержащий фенильный заместитель при атоме азота N-1, показал ярко выраженную фунгицидную активность по отношению ко всем использованным культурам фитопатогенных грибов и по активности превзошел все использованные в качестве эталонов коммерческие фунгицидные действующие вещества. Исходный пиразолон **2** оказался значительно менее активным, что подтверждает ключевую роль нитрогруппы в проявляемой фунгицидной активности. Отсутствие фенильного заместителя при N-1 (**3**), а также замена метильного заместителя на более объемный (**4**) приводят к резкому снижению активности, что убедительно показывает, что важно не столько наличие ароматического кольца, сколько его положение. Достаточно высокая, но уступающая ациклическому аналогу, активность появляется у циклогексилнитропиразолона **5**.

Некоторые из протестированных нитропиразолонов демонстрируют огромную фунгицидную активность, превосходящую коммерческие фунгициды, и могут быть использованы для синтеза новых биологически активных соединений. Таким образом проведенные начальные испытания показали перспективность нитропиразолонов для исследований в качестве нового класса действующих веществ против фитопатогенных грибов, наносящих серьезный ущерб при выращивании сельскохозяйственных культур.

*Работа ведется при поддержке РФФ 19-73-20190.*

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Myung K., Klittich C. J. R. Can agricultural fungicides accelerate the discovery of human antifungal drugs? //Drug discovery today. – 2015. – Т. 20. – №. 1. – С. 7-10.
2. Jampilek J. Potential of agricultural fungicides for antifungal drug discovery. – 2016.
3. Patel N. et al. Agronanotechnology for plant fungal disease management: a review //Int J Curr Microbiol App Sci. – 2014. – Т. 3. – С. 71-84.
4. Zhang Y. et al. Physicochemical property guidelines for modern agrochemicals //Pest management science. – 2018. – Т. 74. – №. 9. – С. 1979-1991.
5. Jeschke P. Progress of modern agricultural chemistry and future prospects //Pest management science. – 2016. – Т. 72. – №. 3. – С. 433-455.
6. Sparks T. C., Lorsbach B. A. Perspectives on the agrochemical industry and agrochemical discovery //Pest management science. – 2017. – Т. 73. – №. 4. – С. 672-677.
7. Ngo H. X., Garneau-Tsodikova S., Green K. D. A complex game of hide and seek: the search for new antifungals //MedChemComm. – 2016. – Т. 7. – №. 7. – С. 1285-1306.
8. Zhao Z. et al. Pyrazolone structural motif in medicinal chemistry: Retrospect and prospect //European journal of medicinal chemistry. – 2019. – С. 111893.
9. Mohamed K. O. et al. Synthesis and biological evaluation of pyrazolone analogues as potential anti-inflammatory agents targeting cyclooxygenases and 5-lipoxygenase. – 2020.
10. Wu S. et al. Novel spiropyrazolone antitumor scaffold with potent activity: Design, synthesis and structure-activity relationship //European journal of medicinal chemistry. – 2016. – Т. 115. – С. 141-147.
11. Vijesh A. M. et al. Synthesis of some new pyrazolone derivatives as potent antimicrobial agents //Der Pharma Chemica. – 2011. – Т. 3. – №. 4. – С. 454-463.
12. Ragavan R. V., Vijayakumar V., Kumari N. S. Synthesis of some novel bioactive 4-oxy/thio substituted-1H-pyrazol-5(4H)-ones via efficient cross-Claisen condensation //European journal of medicinal chemistry. – 2009. – Т. 44. – №. 10. – С. 3852-3857.
13. Das N. et al. Synthesis and biological evaluation of some new aryl pyrazol-3-one derivatives as potential hypoglycemic agents. – 2008.
14. Gunasekaran P. et al. A facile four-component sequential protocol in the expedient synthesis of novel 2-aryl-5-methyl-2, 3-dihydro-1H-3-pyrazolones in water and their antitubercular evaluation //European journal of medicinal chemistry. – 2011. – Т. 46. – №. 9. – С. 4530-4536.
15. Clark M. P. et al. Development of orally bioavailable bicyclic pyrazolones as inhibitors of tumor necrosis factor- $\alpha$  production //Journal of medicinal chemistry. – 2004. – Т. 47. – №. 11. – С. 2724-2727.
16. Hadi V. et al. Development of the next generation of HIV-1 integrase inhibitors: Pyrazolone as a novel inhibitor scaffold //Bioorganic & medicinal chemistry letters. – 2010. – Т. 20. – №. 22. – С. 6854-6857.
17. Schlemminger I. WO2010055083, 2008;
18. B. Schmidt, C. Scheufler, J. Volz, MP Feth, R //P. Hummel, A. Hatzelmann, C. Zitt, A. Wohlsen, D. Marx, H.-P. Kley, D. Ockert, A. Heuser, JAM Christiaans, GJ Sterk, WMPB Menge(Nycomed GmbH, Germany), WO2008138939. – 2010.
19. Guthrie D. A. et al. "Catch-and-Release" of HNO with Pyrazolones //The Journal of organic chemistry. – 2015. – Т. 80. – №. 3. – С. 1338-1348.
20. Nourian S., Zilber Z. A., Toscano J. P. Development of N-Substituted Hydroxamic Acids with Pyrazolone Leaving Groups as Nitrosocarbonyl Precursors //The Journal of organic chemistry. – 2016. – Т. 81. – №. 19. – С. 9138-9146.
21. Wang L. et al. Discovery of pyrazolone spirocyclohexadienone derivatives with potent antitumor activity //Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2020. – Т. 30. – №. 1. – С. 126662.

22. Gehring R. et al. Herbicidal and fungicidal agents based on substituted pyrazolin-5-one derivatives : пат. 5028717 США. – 1991.
23. P. Mueller, H. Wolf, K. Luerssen, H.-J. Santel, R. R. Schmidt, CA2078163A1, 1991.
24. Jelich K. et al. (O-substituted oximino)-pyrazolin-5-one pesticides : пат. 4666933 США. – 1987.
25. Nayal S. S., Singh C. P. Synthesis and Antifungal Activity of N1-Nicotinoyl-3-Methyl-4-(substituted Azo)-1, 2-Pyrazoline-5-One //Asian Journal of Chemistry. – 1999. – Т. 11. – №. 1. – С. 207.
26. Kidwai M., Mohan R. Ecofriendly synthesis of antifungal azoles //Journal of The Korean chemical Society. – 2004. – Т. 48. – №. 2. – С. 177-181.
27. V. Gopalsamuthiram, WO2011051958A1, 2011
28. Reddy M. R. D. et al. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of certain novel aryl hydrazone pyrazoline-5-ones containing thiazole moiety //Advanced pharmaceutical bulletin. – 2013. – Т. 3. – №. 1. – С. 153.
29. Bayer, DE 3 728 278, 1986 (R. Gehring et al.); DE 3617 554, 1986 (R. Gehring et al.). Roussel-UCLAF, FR 2 604 174, 1986 (J. Tessier, P. Girault).
30. Unrath K. N. et al. Chloramphenicol Is a Substrate for a Novel //ANTIMICROBIAL AGENTS AND CHEMOTHERAPY. – 2007. – С. 2820-2829.
31. Durchschein K. et al. The flavoprotein-catalyzed reduction of aliphatic nitro-compounds represents a biocatalytic equivalent to the Nef-reaction //Green chemistry. – 2010. – Т. 12. – №. 4. – С. 616-619.

**КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА  
ЭКСТРАКЦИИ В СИСТЕМЕ Ж-Т  
COMPLEX ANALYSIS OF THE SOLID PHASE AND DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS OF THE EXTRACTION  
PROCESS IN THE L-S SYSTEM**

Мальгинова А.М.<sup>1</sup>, Почиталкина И.А.<sup>1</sup>, Винокурова О.В.<sup>1</sup>  
Malginova A.M., Pochitalkina I.A., Vinokurova O.V.

<sup>1</sup>Россия, РХТУ им. Д. И. Менделеева, e-mail: pochitalkina@list.ru

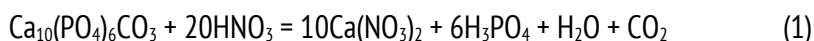
Наличие развитой индустрии Российской Федерации обусловлена ее высоким сырьевым потенциалом. Для повышения рентабельности и снижения сроков окупаемости производства товаров народного потребления ведется активная эксплуатация богатых рудных месторождений, оставляя менее привлекательные бедные руды на далекую перспективу. С течением времени возникает необходимость обращения взглядов к бедному сырью и поиску рациональных путей его переработки. Поэтому при широком распространении таких видов сырья и промышленно значимых объемов разработка физико-химических основ и технологии эффективных методов подготовки и переработки низкокачественного сырья на кондиционные продукты является актуальной задачей.

Поскольку основной стадией процесса переработки минерального сырья является его разложение с максимальным извлечением целевого компонента, поиск оптимальных условий ее проведения заключается в подготовке сырья, выборе экстрагента и условий взаимодействия компонентов, аппаратурном оформлении и адекватном математическом описании процесса.

Для корректной интерпретации результатов кинетического эксперимента в системе жидкость-твердое при описании гетерогенного процесса взаимодействия сырья с экстрагентом важно получение адекватной математической модели в виде кинетического уравнения. Достоверность последнего оценивается согласующимися результатами анализа жидкой и/или твердой фаз, полученных стандартными независимыми методами.

Отличительная особенность исследуемого образца бедной фосфатной руды Брянского месторождения заключается в наличии в ее составе кремнистой матрицы с пористой структурой, вследствие чего внутренняя поверхность (наряду с внешней поверхностью частиц) заполнена гидроксикарбонатапатитом и монтмориллонитом. Выявленные аномальные результаты сорбционных исследований твердой фазы в процессе разложения руды необходимо сопоставить с другими характеристиками образца, например изменяющейся массой, для корректного математического описания и моделирования процесса разложения.

Реакция взаимодействия фосфатного вещества, входящего в состав руды с азотной кислотой описывается уравнением:



Разложение проводили раствором  $\text{HNO}_3$  концентрацией 0,2 моль/л, избыток которого составлял 20% от стехиометрического соотношения. Заданная температура ( $25 \pm 0,02$ )°C в реакторе поддерживалась с помощью термостата, развитый гидродинамический режим перемешивания ( $\text{Re} = 10^4$ ) обеспечивался пропеллерной мешалкой. Выбор указанной концентрации кислоты и температуры обусловлен высокой реакционной способностью Полпинского фосфорита [1].

После торможения реакции в заданные моменты времени (10; 30; 60; 120; 300; 600 с.) фильтрованием кислотной суспензии выделяли образцы твердой фазы, которые промывали и сушили до постоянной массы при температуре 100°C, после чего взвешивали на аналитических весах с точностью  $\pm 0,0002$  г.

Торможение реакции обеспечивалось химическим методом с помощью нейтрализации кислоты эквивалентным количеством раствора  $\text{NaOH}$  концентрацией 0,1 М [2]. Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 1 и рис. 1, соответственно.

Таблица 1. Результаты кинетического эксперимента с торможением реакции 0,1М раствором  $\text{NaOH}$ .

Время, с	0	10	30	60	120	300	600
Масса осадка, г	3,2	1,8157	1,6945	1,6947	1,6704	1,4861	1,1446

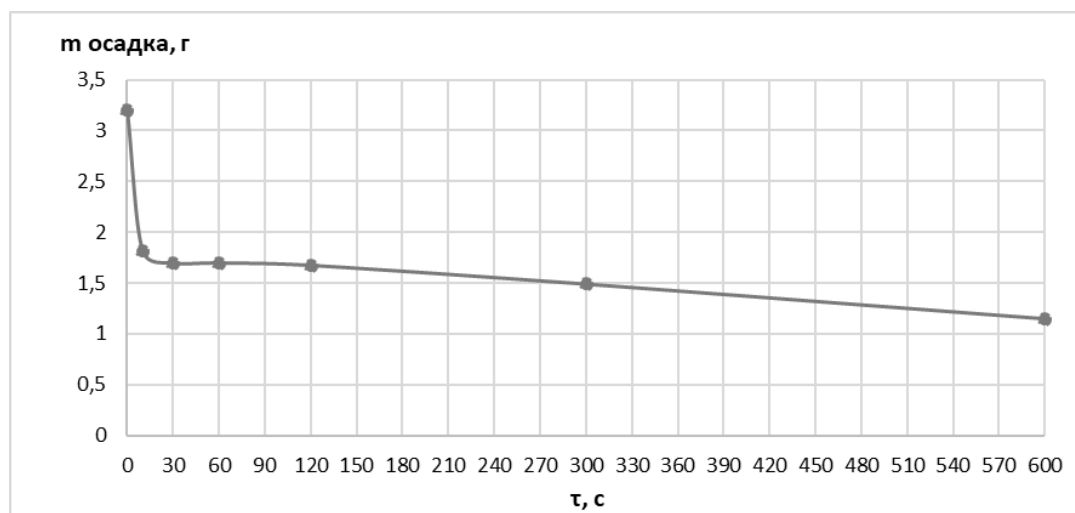


Рис. 1 Кинетика изменения массы твердой фазы в процессе разложения.

Для комплексной оценки параметров твердой фазы необходимо знать изменение хотя бы двух из перечисленных параметров (массы, текстурных характеристик, дисперсности, морфологии и фазового состава), соответствующих заданному времени отбора проб.

По изменению массы исходного образца и образцов твердой фазы построены графические зависимости и определены кинетические параметры процесса (табл. 2).

Таблица 2. Обработка экспериментальных данных кинетического эксперимента с торможением реакции 0,1М раствором NaOH.

$\tau, c$	10	30	60	120	300	600
$\ln m$	0,59647	0,52739	0,52751	0,51306	0,39617	0,13506

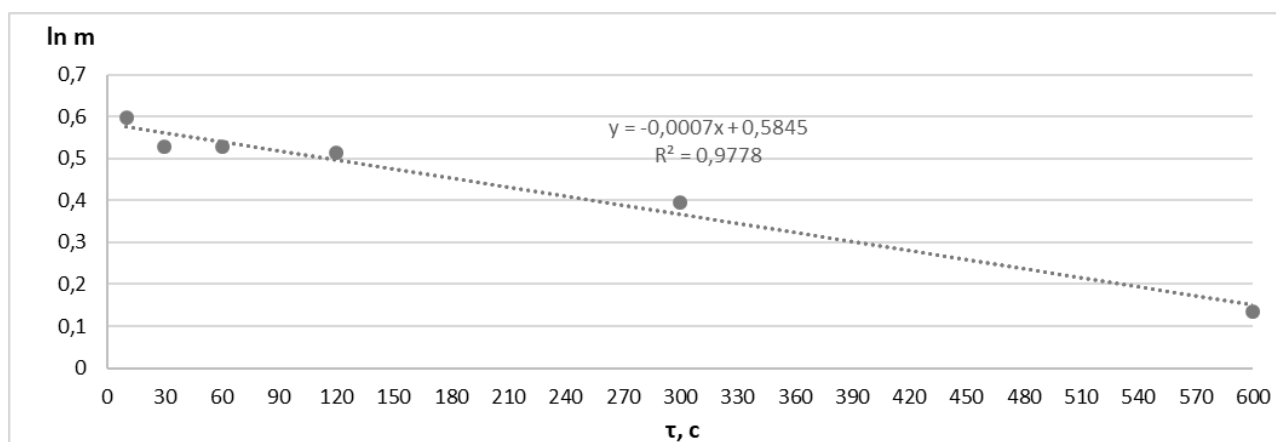


Рис. 2 Кинетическая зависимость изменения массы твердой фазы в процессе разложения.

Математическая обработка результатов, полученных гравиметрическим анализом твердой фазы показала, что скорость процесса азотнокислотного разложения образца фосфатной руды Брянского месторождения описывается уравнением вида:

$$\frac{dm}{d\tau} = k \cdot m \quad (2)$$

где

$k$  – константа скорости разложения фосфатного сырья,  $c^{-1}$ ;

$m$  – значение массы осадка, г.

Как видно из рис. 2, изменение массы образца линейно во времени, что возможно, когда порядок реакции равен 1, а концентрация растворенного фосфорита вблизи поверхности твердого тела остается постоянной. Таким образом, реакция разложения высококремнистой фосфатной руды Брянской области азотной кислотой в указанных условиях подчиняется кинетическому уравнению первого порядка [3].

Зная порядок реакции, а значит и математическое описание процесса, через дифференциальное уравнение можно рассчитать кинетические параметры процесса: константанту скорости ( $k$ ) и, собственно, скорость процесса ( $\omega$ ).

После дифференцирования уравнения (2) получаем уравнение (3) для расчета константы скорости реакции  $k$ :

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \left( \frac{m_0}{m} \right) \quad (3)$$

где

$\tau$  – время разложения, с;

$m_0$  – масса навески, взятой для разложения, г;  $m$  – масса осадка, г.

Изменение кинетических параметров процесса представлено в таблице 3.

Таблица 3. Полученные данные при торможении реакции 0,1М NaOH.

t, с	10	30	60	120	300	600
k, с <sup>-1</sup>	0,0567	0,0212	0,0106	0,00542	0,00232	0,00171
ω, г·с <sup>-1</sup>	0,1029	0,0359	0,0179	0,00905	0,00370	0,00196

По характеру графической зависимости скорости разложения образца от времени представленной на рис. 3 видно, что максимальная скорость достигается в бесконечно малый начальный момент времени  $t \neq 0$ .

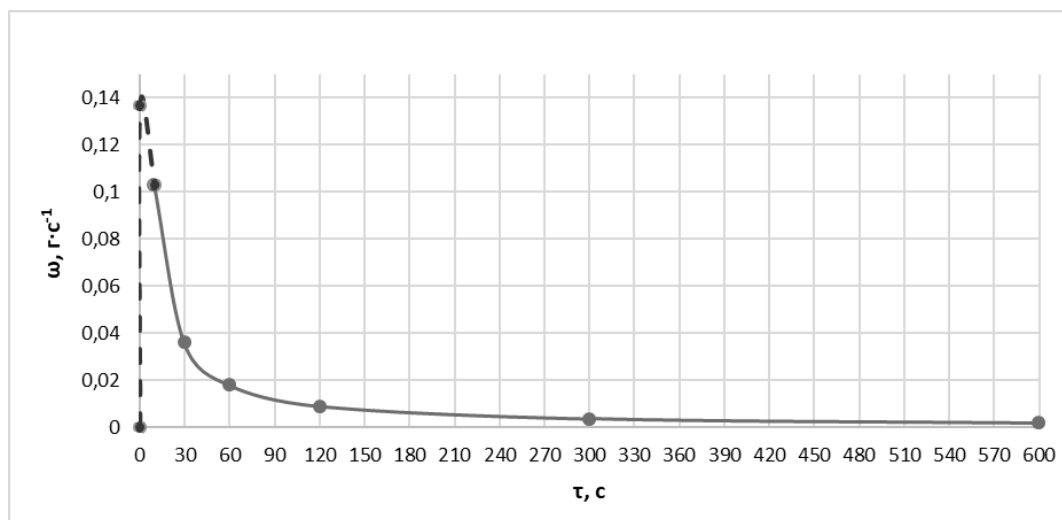


Рис. 3 Зависимость изменения скорости реакции от времени разложения.

Образцы твердой фазы после гравиметрического анализа направлялись на сорбционные измерения. На основании изотерм адсорбции и десорбции азота при температуре 77 К (рис. 4 а-г) были рассчитаны текстурные характеристики исследуемых образцов - удельная поверхность ( $S_{уд}$ ), общий объем пор ( $V_{пор}$ ), представленные в таблице 4, и объем микропор ( $V_{ми}$ ). Удельную поверхность образцов рассчитывали методом БЭТ, общий объем пор определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,995, объем микропор -  $t$ -методом по адсорбционной ветви изотермы, а средний диаметр мезопор - по десорбционной ветви изотермы методом Баррета-Джойнера-Халенды.



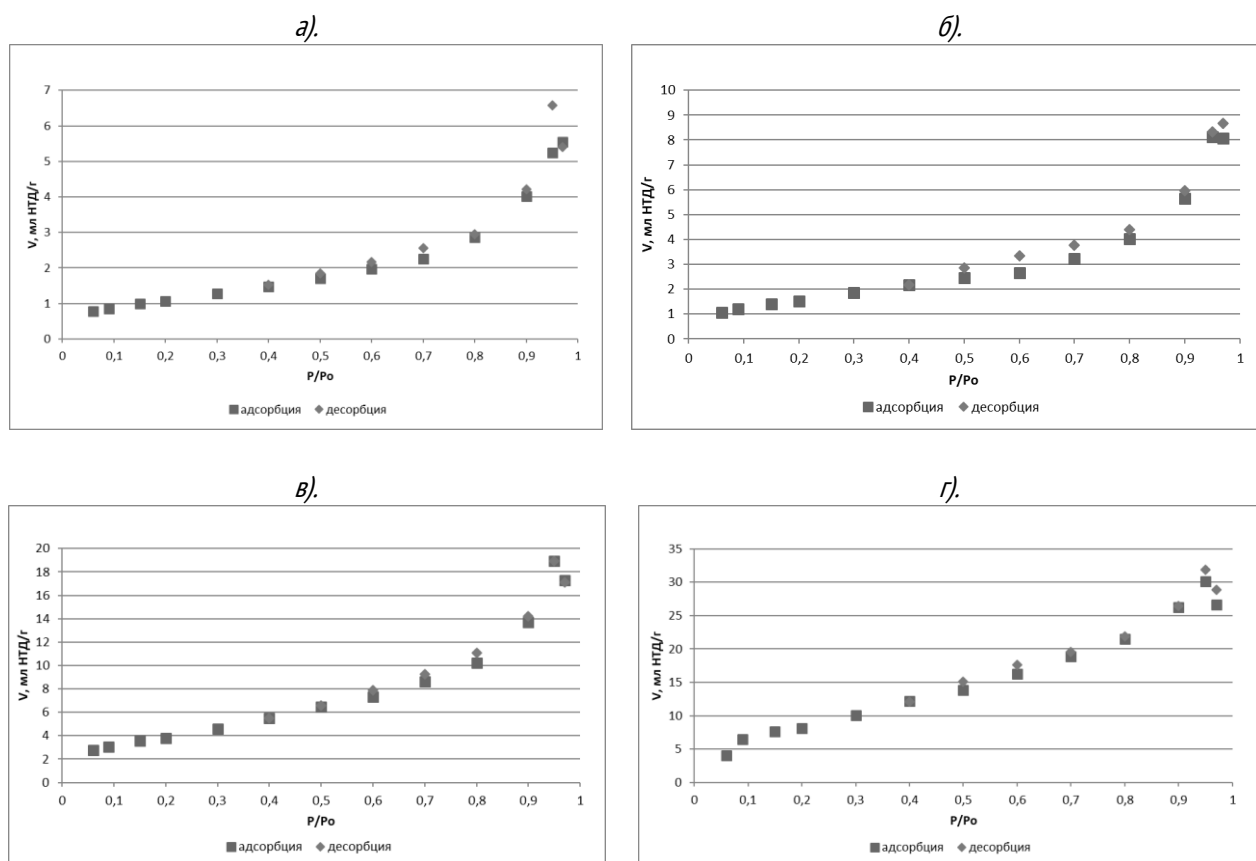


Рис. 4 Изотермы адсорбции-десорбции азота а). исходного образца руды и нерастворимого остатка в различные моменты времени от начала реакции: б). 10 с, в). 30 с, г). 120 с

Таблица 4. Текстульные характеристики осадков фосфорита Полпинского месторождения в зависимости от времени разложения.

Время, с	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_n$ , ( $R < 31,985$ нм), см <sup>3</sup> /г
0	5,78±0,202	0,00719
10	5,34±0,086	0,00832
30	5,68±0,209	0,01028
60	5,78±0,202	0,00950
120	5,53±0,181	0,0104
300	5,99±0,323	0,0095
600	6,95±0,241	0,01120

Сопоставление результатов анализа твердой фазы образца бедной фосфатной руды Брянского месторождения в процессе его разложения, полученных независимыми методами анализа позволяет выявить взаимосвязь изменяющихся параметров для адекватного математического описания процесса.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Почиталкина, И.А. Влияние температуры на кинетику азотнокислотного разложения высокореактивного фосфатного сырья [Текст] / И.А. Почиталкина, И.А. Филенко [и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2016. – № 9. – С. 15–19.

2. Мырзахметова, Б.Б. Кинетические закономерности разложения низкосортных фосфоритов жидкофазным методом в условиях рецикла маточного раствора [Текст] / Б.Б. Мырзахметова, У.Б. Бестереков [и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 5. – С. 6–9.
3. Сахаров, Ю. Н. Обобщение закономерностей кинетики процессов разложения фосфорита и апатита растворами фосфорной и серной кислот [Текст] / Ю. Н. Сахаров, И. А. Махоткин [и др.] // Вестник технологического университета. – 2015. – Т.18, №22. – С. 37–38.

## ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫРАЩИВАНИЕ МИНИ-КЛУБНЕЙ В БЕЗВИРУСНОМ СЕМЕНОВОДСТВЕ КАРТОФЕЛЯ.

### INNOVATIVE TECHNOLOGIES OF CULTIVATION OF MINI-TUBERS IN VIRUS-FREE POTATO SEEDS

Моргоев Т.А., Гериева Ф.Т.

Morgoev T.A., Gerieva F.T.

*Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федерального научного центра «Владикавказский научный центр Российской академии наук» Россия, г. Владикавказ. Email:morgwatykhudiaty1987@gmail.com*

В последние годы на мировом рынке, крайне востребываемой товарной группой стали являться мини-клубни оригинального семенного материала. Это способствовало к необходимости разработки различных стандартизированных процедур в технологическом процессе, по производству мини-клубней, для дальнейшего использования их в семеноводстве картофеля [1,5,6].

В течении долгого времени развитие базовых технологий выращивания мини-клубней, обогреваемые тепличные оранжерейные комплексы. Но, в дальнейшем из-за высоких затрат на отопление, освещение и замену грунта, данная технология стала не эффективным в экономическом спектре. И многие производители перешли на более экономные традиционные технологии выращивания мини-клубней для семенного материала[2,4].

На практике было выявлено, что в каркасных укрытых помещениях тоннельного типа (парники), где соблюдаются строгие условия контролируемой среды и меры защиты от вредителей в весенне-летнем обороте, можно достичь оптимальных результатов по выращиванию мини-клубней, которые будут соответствовать всем стандартам на мировом рынке.

После сбора урожая. В каждой партии мини-клубней проводят отбор образцов, для лабораторных анализов на выявление фитопатогенов. Так же осуществляют сортировку на фракции по размеру, т.к. это является важным требованием технологического процесса, как в производстве, так и в торговом обороте.

В соответствии с межгосударственными стандартами к использованию допускаются мини-клубни с размерами от 9 – 60 мм в диаметре [3]. И данный технологический процесс подтвердил, что выращивание мини-клубней в каркасных помещениях, достаточно эффективен и позволяет достичь высоких показателей количественного выхода стандартной фракции – 75-89% (таблица 1).

Таблица 1. Сортировка мини-клубней по фракциям.

Фракции мини-клубней, мм	Количественный выход мини-клубней, %		
	2019	2020	Среднее 2019-2020
Сорт Романо			
<9	15	16	15,5
10-20	25	31	28
21-40	20	25	22,2
41-60	13	16	14,5
60>	2	3	2,5
Сорт Роко			
<9	10	8	9
10-20	17	19	18
21-40	21	25	23
41-60	18	15	16
60>	4	5	4,5

Так же существует гидропонный способ выращивания мини-клубней. Данный метод исключает из себя земельный и торфяной грунт, т.к. все растения картофеля. Которые будут помещены в специальные отсеки гидропонного модуля, будут подпитываться специально выведенной для этой технологической процедуры, питательным раствором различных макро- и микросолей. Гидропонный способ позволяет круглогодично выращивать мини-клубни и максимально исключает риск вирусного заражения извне.

Аэропонная технология выращивания.

Аэропоника – это метод выращивания растения, при котором корни растения постоянно или периодически должны находиться в питательной среде в виде тумана или аэрозоля. В идеале аэропонные установки должны быть изолированы от внешней среды, чтобы поддерживать высокий уровень фитогигиены и защите от вредителей и болезней.

Опыты и исследования показали, что аэропонная технология позволяет получить, в зависимости от сорта, от 50 – 120 мини-клубней с 1-го куста. А, собранный аэропонный комплекс на площади 1200м<sup>2</sup>, в течении одного года было получено более 1млн мини-клубней. Экономические расчеты так же подтвердили эффективность данного способа выращивания.

Аэрогидропоника. В современной практике наибольшую значимость получили комбинированные аэрогидропонные технологии, аэрация корневой системы (аэропоника) сочетается либо с непрерывным либо с периодическим погружением в питательный раствор (гидропоника).

Этот способ более практичен, т.к. обеспечивает подпитку растений одновременно двумя способами. Основной – аэропонный питательный контур, который полностью зависим от энергоснабжения. Второй – гидропонная подпитка, которая осуществляет постоянную подпитку корней растения и абсолютно независима от электричества.

На одной аэрогидропонной установке можно высадить до 60 растений, которые в свою очередь дают от 20 – 50 штук мини-клубней с фракцией 20-35мм, которые составляют более 75% всего урожая 1-го куста.

Таблица 2 – Расход электроэнергии, воды и минеральных удобрений при выращивании мини-клубней на установке АГМ.

Исходные данные		Выращено мини-клубней		Затраты		
Высажено растений, шт.	Срок вегетации, (дней)	Всего, шт.	На одно растение, шт.	эл. энергия, кВт	Вода, л	Мин. удобрения, кг
60	90	3467	57	10,7	2600	1,28

Исследования показали, что установленные аэрогидропонные модули в пленочных теплицах, заметно увеличили общий процент % экономической значимости. Т.к. затраты на отопление и освещение были максимально минимизированы и это объясняется тем, что выращивания мини-клубней можно проводить в два оборота. Первый с апреля-июль, а второй с августа-ноябрь. Экономичность данной технологии заключается в том, что к началу первого оборота в наличие света дефицита нет, а к концу второго оборота понижение температуры не критична для растений.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Анисимов Б.В., Зебрин С.Н., Карданова И.С. Мини-клубни в тоннельных укрытиях // Картофель и овощи. - № 6. - 2017. - С. 29-31.
2. Марзоев З.А., Карданова И.С., Анисимов Б.В. Продуктивность различных по величине фракций мини-клубней в условиях высокогорной зоны Республики Северная Осетия-Алания // Картофелеводство: Мат. науч.-практ. конференции «Современное состояние и перспективы развития селекции и семеноводства картофеля» ФГБНУ ВНИИКХ – М., 2018. – С. 160-168.
3. Анисимов Б.В., Зебрин С.Н., Симаков Е.А., Митюшкин А.В., Мелешин А.А., Журавлев А.А. Сравнительные испытания сортообразцов оригинального семенного картофеля методом грунтового контроля / Картофель и овощи. – 2018. - № 6. – С. 23-25.
4. Анисимов Б.В., Зебрин С.Н., Карданова И.С. Проверочные испытания мини-клубней картофеля методом грунтового контроля сортообразцов// Картофелеводство: сб. науч. тр./РУП «Науч.-практ. центр Нац. акад. наук Беларуси по картофелеводству и плодоовощеводству»; ред. кол.: С.А. Турко (гл. ред.) [и др.]. Минск, 2018.-Т.26.-241-249. С.
5. Анисимов Б.В., Габель Б.В., Сариев Г.М., Шакуров И.Ш. Мини-клубни: как лучше их использовать // Картофель и овощи. – 1998. - № 6. – С. 28.
6. Мартиросян Ю.Ц., Кособрюхов А.А., Мартиросян В.В. Аэропонные технологии в безвирусном семеноводстве – преимущества и перспективы // Достижения науки и техники АПК. – 2016. – Т. 30. - № 10. – С. 47- 51.

#### МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ АПК MATERIALS BASED ON BIODEGRADABLE POLYMERS FOR AGRICULTURE

Подзорова М.В.<sup>1,3</sup>, Шибряева Л.С.<sup>2,3</sup>, Тertyшная Ю.В.<sup>2,3</sup>, Чаплыгин М.Е.<sup>3</sup>, Баранова П.А.<sup>1</sup>

Podzorova M.V., Shibryaeva L.S., Tertyshnaya Yu.V., Chaplygin M.E., Baranova P.A.

<sup>1</sup> Россия, Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, [mariaipdz@mail.ru](mailto:mariaipdz@mail.ru)

<sup>2</sup> Россия, Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН

<sup>3</sup> Россия, Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ

При работе с полимерными материалами очевидный вопрос заключается в том, почему некоторые полимеры подвергаются биодеструкции, т.е. разрушаются в биологической среде, а другие нет. Чтобы понять это, нужно знать о механизмах, с помощью которых полимерные материалы подвергаются биodeградации. Можно отметить ряд групп материалов, которые должны быть устойчивы к биodeградации в биологической среде или, наоборот, распадаться в ней с той или иной скоростью [1].

А. Объекты, которые длительное время должны быть устойчивы в условиях функционирования в контакте с агрессивной биологической средой (поверхности, устойчивые к биоповреждению, антиобрастающие биопленками покрытия, имплантаты с длительными сроками пребывания в организме).

Б. Объекты, функционирующие в течение длительного времени, но по возможности быстро распадающиеся в биологической среде после их использования.

В. Объекты, распадающиеся с контролируемой скоростью.

Хотя биodeградация обычно определяется как деградация, вызванная биологическими факторами (особенно ферментативным действием), она обычно происходит одновременно с абиотической деградацией и иногда даже инициируется ей. В результате этих реакций происходит расщепление полимерной цепочки, увеличивается число небольших по размеру молекул, которые, участвуя в метаболических клеточных процессах, распадаются на воду, диоксид углерода, биомассу и другие продукты биотического разложения и приводят к высвобождению энергии. Продукты разложения не являются токсическими и встречаются повсеместно в природе и в живых организмах. Таким образом, биотическое разложение превращает искусственные материалы, такие как пластики, в природные компоненты. Процесс, в результате которого органическое вещество, например полимер, превращается в неорганическое вещество ( $\text{CO}_2$ ), называется минерализацией. В процессе биodeградации макромолекулы сначала распадаются на фрагменты с меньшей молекулярной массой – олигомеры, которые затем перерабатываются бактериями [2,3].

Поиск инновационных технологий стал одной из актуальных задач, стоящих перед современным сельскохозяйственным производством зерновых и овощных культур. Эти технологии направлены на повышение урожайности культур, использование нетрадиционных методов их выращивания, хранения, на получение экологически чистой продукции [4].

На сегодняшний день для выращивания растений в аграрном секторе в промышленном масштабе наиболее широко применяется технология, использующая покровные полимерные пленки - мульчирование. В настоящее время для мульчирования почвы используют нетканые композиционные материалы, при этом достигается преграда быстрому выходу влаги из почвы, создание оптимальных температурных условий, торможение роста сорняков, улучшение структуры и обогащение полезными веществами почвы, защита от вредителей, болезней и выветривания. Чаще всего при мульчировании почвы используются пленки из полиэтилена (ПЭ), поливинилхлорида, полибутилена, сополимеров этилена с ацетатом винила из-за своих превосходных механических свойств и низкой стоимости. Однако, синтетические полимеры являются биоинертными и не разлагаются в естественных условиях в течение длительного времени. Это требует определённых мер по налаживанию их утилизации, либо, когда это возможно, вторичной переработки. Оба процесса достаточно энерго- и трудозатратны и не исключают загрязнения окружающей среды.

В последнее время широкое распространение в фермерских хозяйствах получили технологии посадки семян зерновых и овощей в капсулы, таблетки, смеси природных веществ, био- и синтетических полимеров. Преимущества метода состоят в том, что капсулы надежно защищают семена от яркого солнца, высыхания, поедания хищниками (мышками и птичками), сдувания порывами ветра, но с другой стороны такие технологии могут загрязнять почву «полимерными отходами».

В качестве биоразлагаемого материала для АПК возможно использовать различные биоразлагаемые полимеры, например, полигидроксibuтират (ПГБ), полилактид (ПЛА). ПГБ – биополимер, линейный полиэфир, который получают путем биосинтеза, используя различные виды бактерий [5, 6]. В зависимости от цели использования, возможно использовать как пленочный, так и нетканый материал.

В работе показано, что степень поглощения воды образцами на основе ПГБ и ПЛА нетканого материала составляет порядка 250-350 %, а пленочного около 10 %. При биodeградации в почве образцы на основе ПГБ полностью разложились после 45 дней инкубации.

Исследование всхожести семян пшеницы сорта «Таня» на подложках из нетканого и пленочного материала, отличающихся составом и структурой, продемонстрировало, что наибольшее ускорение прорастания

семян обнаруживается на нетканых материалах из ПГБ и его смесях. По-видимому, этот факт может быть обусловлен не только различием химического состава материала, но и особенностями структуры и толщины волокон, составляющих нетканый материал.

Таким образом, нетканые материалы на основе биоразлагаемых полимеров могут применяться в сельскохозяйственной отрасли. А в перспективе есть возможность модификации синтетических полимеров, их структуры, с целью придания им способности к ускоренному биоразложению.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Штильман М.И. Биодegradация полимеров // Журнал сибирского федерального университета. Серия: биология, 2015, том 8, № 2, С. 113-130.
2. Tokiwa Y., Calabia B.P. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide) // Applied Microbiology and Biotechnology, 2006, № 72, pp. 244-251.
3. Пророкова Н.П. Проблемы биоразлагаемых полимеров // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (smartex), 2013, № 1, С. 47-54.
4. Шибряева Л.С., Подзорова М.В., Тертышная Ю.В. Инновационные сельскохозяйственные материалы // Сельскохозяйственные машины и технологии, 2016, № 3, С. 33-36.
5. Шибряева Л.С., Шаталова О.В., Кривандин А.В., Тертышная Ю.В., Соловова Ю.В. Особенности структуры кристаллических областей биодegradируемых композиций поли-3-гидроксibuтирата с хитозаном // Журнал прикладной химии, 2017, том 90, № 9, С. 1187-1198.
6. Keshavarz T., Roy I. Polyhydroxyalkanoates: bioplastics with a green agenda // Current opinion in microbiology, 2010, Vol. 13, № 3, P. 321-326.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА БОЛЬШИХ ДАННЫХ RESEARCH OF THE EFFICIENCY OF SCIENTIFIC AND TECHNICAL RESULTS IN THE FIELD OF CHEMICAL SAFETY BASED ON BIG DATA ANALYSIS

Проничкин С.В.<sup>1</sup>

Pronichkin S.V.

<sup>1</sup> Россия, Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, [pronichkin@mail.ru](mailto:pronichkin@mail.ru)

В настоящее время комплекс стратегических задач РФ реализуется посредством научно-технических программ [1]. Существует необходимость сбора и систематизации информации о реализации программных мероприятий, автоматизации анализа больших данных об их эффективности. Одна из таких программ - федеральная целевая программа «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации» (далее - Программа). При обработке больших объемов данных Программы возникают различные проблемы, связанные с их хранением, поиском, передачей, анализом и визуализацией. Методы поиска и извлечения целевой информации представляют собой эффективное средство, позволяющее эффективно анализировать содержание больших объемов слабоструктурированной информации без существенных затрат времени. Поиск и извлечение целевой информации предполагает сокращение объема информации с последующей типизацией, в которой сохранено наиболее релевантное содержание [2]. Актуальность решения задачи понижения размерности обусловлена, с одной стороны, стремительным ростом информации, а с другой

стороны, необходимостью её быстрого и удобного анализа, в частности, обеспечения возможности анализа неструктурированных описаний содержания и результатов научных проектов Программы.

Проведенный анализ существующих подходов к понижению размерности больших объемов неструктурированных научных данных выявил два подхода, а именно извлечение и абстракция. При извлечении проводится выбор подмножества фраз или предложений из оригинального научного текста [3]. При абстракции строится обобщенное представление об исходной научной информации на основе внутренней семантики. Затем, используя методы генерации естественно-языковых конструкций, формируется заключение, которое может содержать фразы и предложения, явно отсутствовавшие в исходных научных данных [4]. В настоящее время большинство исследований сосредоточено на методах извлечения, в то время как методы абстракции остаются менее разработанными.

Методы извлечения основаны на статистическом подходе, методы абстракции – на лингвистическом [5]. Статистический подход является наиболее простым для реализации, но менее эффективным, чем лингвистический подход, который позволяет получить результат более близкий к естественному языку. В то же время лингвистический подход зависит от качества реализации генератора естественно-языковых конструкций и в отличие от статистического подхода полученный результат может содержать грамматические ошибки. Установлено, что основной проблемой существующих методов понижения размерности является разреженность больших массивов данных.

Для понижения размерности больших массивов слабоструктурированных данных Программы предлагается более эффективный подход, который учитывает сильные и слабые стороны известных методов извлечения и абстракции. В существующих подходах многопризнаковые объекты, обычно принято представлять в виде набора кортежей. Совокупность таких объектов имеет довольно сложную структуру, достаточно трудную для анализа. Удобнее использовать другой способ представления многопризнаковых объектов, основываясь на формализме мультимножеств, что позволяет одновременно учитывать все комбинации значений атрибутов, а также различное число значений каждого из них.

Типизация отображения визуализируемых больших объемов данных осуществляется путем введения эталонного мультимножества  $I$ . Например, в задачах обработки экспертных заключений по научным проектам Программы элементами эталонного мультимножества могут выступать ключевые слова. Применительно к задачам обработки научных публикаций Программы ключевые слова можно взять из названий публикаций. Поскольку зачастую название статьи представляет собой абстракцию всей статьи, аннотация статьи, предложения, похожие на заголовок, также могут стать элементами эталонного мультимножества. Научные публикации о результатах фундаментальных и прикладных исследований обычно имеют дедуктивную структуру. Начальные предложения также можно рассматривать в качестве элементов эталонного мультимножества.

Многопризнаковые объекты, представленные в виде мультимножеств, предлагается разделить на релевантные и нерелевантные по сходству с эталонным мультимножеством. Для этого на семействе мультимножеств  $A = \{A_1, \dots, A_n\}$  вводятся классы метрических пространств мультимножеств  $(A, d)$ , которые задаются следующими метриками:  $d_{1,p}(A, I) = [m(A \cap I)]^{1/p}$ ;  $d_{2,p}(A, I) = [m(A \cap I) / m(I)]^{1/p}$ ;  $d_{3,p}(A, I) = [m(A \cap I) / m(A \cup I)]^{1/p}$ ;  $d_{4,p}(A, I) = [m(A \cap I) / m(A + I)]^{1/p}$ , где  $p$  – степень метрики,  $m$  – мера мультимножества на алгебре  $L(Z)$ ,  $Z$  – максимальное мультимножество. Основная метрика типа Хемминга  $d_{1,p}(A, I)$  характеризует различие двух мультимножеств  $A$  и  $I$ . Полностью усредненная метрика  $d_{2,p}(A, I)$  характеризует различие двух мультимножеств  $A$  и  $I$  в зависимости от максимально возможного расстояния. Локально усредненная метрика  $d_{3,p}(A, I)$  определяет различие двух мультимножеств  $A$  и  $I$ , связанное с совместной «общей частью» этих двух мультимножеств в исходном пространстве. Усреднённая метрика  $d_{4,p}(A, I)$  определяет различие двух мультимножеств  $A$  и  $I$ , связанное с максимально возможной «общей частью» этих двух мультимножеств в исходном пространстве. Обобщенная характеристика близости каждого мультимножества к эталонному мультимножеству вычисляется на основе

указанных метрик. Затем задается пороговое значение, и на его основе мультимножества, удовлетворяющие ограничению, помечаются как релевантные, а остальные считаются нерелевантными.

Для сокращения размерности признакового пространства предлагается многометодная технология последовательного агрегирования классифицируемых объектов, которая оперирует с многопризнаковыми объектами, заданными мультимножествами, на основе знаний экспертов и/или предпочтений ЛПР. Технология обеспечивает иерархическое гранулирование информации путём снижения размерности признакового пространства и последовательного агрегирования большого числа начальных (числовых, символьных или вербальных) данных в небольшое число составных показателей или единственный интегральный показатель (индекс) с вербальными шкалами. Градации шкал показателей конструируются с помощью разных методов вербального анализа решений [6]. Итоговые показатели или индекс представляют начальные характеристики в компактной форме.

Проведены вычислительные эксперименты для апробации предложенных подходов на примере анализа эффективности результатов выполнения Программы [7]. Типизация отображения визуализируемых больших объемов данных экспертных заключений по проектам Программы осуществлялась с использованием эталонного мультимножества. Элементами эталонного мультимножества служили ключевые слова целевой научно-технической программы. Был сформирован обобщенный проект Программы, характеризующий эффективность технологии зеленой химии. Такой проект, профинансированный за счет бюджетных средств, должен иметь следующие характеристики. Должны проводиться исследования в области рационального природопользования. Внедрение результатов, которым самостоятельно занимается организация исполнитель проекта не началось, вместе с тем эти результаты могут быть востребованы производственными компаниями, причем окупаемость расходов составит до трех лет. Основными результатами формирования среды, благоприятной для повышения инновационной и инвестиционной привлекательности результатов программы, должны стать: создание эффективных инструментов выявления перспективных проектов и государственной поддержки дальнейшего продвижения результатов Программы; интенсификация усилий по улучшению гибкости и развитости механизмов распределения рисков между государством и производственными компаниями; высокая ориентированность на стимулирование связей между различными участниками инновационных процессов, а также на формирование и развитие научно-производственных партнерств.

Результаты проведенных вычислительных экспериментов показали эффективность предлагаемых методических подходов к поиску и извлечению целевой информации из больших объемов неструктурированных данных Программы. Выделены детерминанты формирования среды, благоприятной для повышения эффективности использования результатов в области химической безопасности:

- достаточное финансирование для проведения полного цикла исследований, конкурентоспособный инвестиционный климат, обусловленный высоким спросом на инновационную продукцию зеленой химии, создание развитых условий для получения поддержки для внедрения результатов НИОКР;
- устранение бюрократических помех для выхода на рынок и распространения в экономике новых технологий зеленой химии, обусловленных отраслевым регулированием и процедурами сертификации;
- вовлечение в экономический и гражданско-правовой оборот прав на результаты интеллектуальной деятельности [8], которые созданы при финансовой поддержке государства;
- стимулирование притока квалифицированных специалистов, способных к реализации инновационной проектов [9];
- развитие отечественной производственной базы и материалов (по приемлемой стоимости) для практического использования, полученных результатов Программы.



Поиск и извлечение целевой информации о перспективных и прорывных технологиях зеленой химии является важным элементом анализа больших объемов неструктурированных научно-технических данных. Проведен анализ существующих методов и информационных технологий обработки больших объемов неструктурированных данных. Выявлено два подхода к поиску и извлечению целевой информации, а именно извлечение и абстракция. Метод извлечения является наиболее простым для реализации, но менее эффективным, чем метод абстракции, который позволяет получить результат более близкий к естественному языку, но в то же время, он зависит от качества реализации генератора естественно-языковых конструкций и в отличие от метода извлечения полученный результат может содержать грамматические ошибки. Существующие подходы могут приводить к искажению исходной информации.

Предложены новые подходы к поиску и извлечению целевой информации на основе типизации отображения визуализируемых больших объемов данных. Недостатки существующих подходов предлагается преодолеть за счет использования представления многопризнаковых объектов, основанном на формализме мультимножеств, что позволяет одновременно учитывать все комбинации значений атрибутов, а также различное число значений каждого из них. Многопризнаковые объекты, представленные в виде мультимножеств, предлагается разделить на релевантные и нерелевантные по сходству с эталонным мультимножеством на основе различных метрик. Такой подход позволяет нивелировать особенности исходных данных и открывает возможности для решения новых задач изучения больших объемов неструктурированной информации различной природы.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-010-00661.*

#### **СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Проничкин С.В. Системный анализ потенциала результатов целевых государственных научно-технических программ // Труды ИСА РАН, 2015, том 64, № 4. С.32-39.
2. Mani I. Automatic Summarization. - Amsterdam: John Benjamins Publishing Company, 2001.
3. Li L. Ontology Enriched Multi Document Summarization in Disaster Management // Proceedings of the 33rd International ACM-SIGIR Conference on Research and Development in Information Retrieval. - Geneva: ACM Publ., 2010. P.819-830.
4. Hiraio T. Summarizing a document by trimming the discourse tree // IEEE/ACM Transactions on Audio, Speech and Language Processing (TASLP). - NJ: IEEE Press, 2015. P.2081-2092.
5. Radev D. Introduction to the Special Issue on Summarization // Computational Linguistics, Vol. 28, 2002, P.399-408.
6. Ларичев, О.И. Вербальный анализ решений - М.: Наука, 2006.
7. Проничкин С.В. Абсорбционный потенциал результатов целевых государственных научно-технических программ: опыт эмпирического исследования // Экономический анализ: теория и практика, 2016, том 448, № 1. С.30-42.
8. Aghion P., Blundell R., Griffith R. The Effects of Entry on Incumbent Innovation and Productivity // Review of Economics and Statistics, Vol. 91, 2009, P.20-32.
9. Багриновский К.А., Бендиков М.А., Хрусталева Е.Ю. Механизмы технологического развития экономики России. - М.: Наука, 2003.

## ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВОЗДЕЛЫВАНИЯ КУКУРУЗЫ НА ЗЕРНО

Рогова Т.А.

Горский ГАУ, г. Владикавказ

Ключевые слова: кукуруза на зерно, амарант, сидерат, биоудобрение, гербициды, токсичность почвы.

Кукуруза занимает лидирующее место среди зерновых культур в структуре посевных площадей Северной Осетии, что приводит к нарушению севооборотов и повышению доли бессменных посевов. Многочисленными исследованиями доказано, это вызывает негативные последствия: снижение почвенного плодородия, повышение засоренности посевов, накопление в пахотном слое токсинов [1, 2].

Цель наших исследований – снижение токсичности почвы при возделывании кукурузы за счет использования адсорбирующей культуры амарант (*Amaranthus caudatus*) в качестве сидерата и биоудобрения «Никфан».

Исследования проводились в лесостепной зоне республики Северная Осетия - Алания. Почва опытного участка – выщелоченный чернозем, тяжелосуглинистый по механическому составу, подстилаемый галечником на глубине 50-100 см. Почва характеризуется следующими агрохимическими показателями: в пахотном горизонте содержание гумуса - 6%, реакция почвы слабокислая, содержание общего азота - 0,41-0,40 %, гидролизуемого азота 10 мг/100 г почвы, подвижного фосфора и обменного калия - 15 мг/100 г почвы.

Для решения поставленных задач проведены исследования, где изучено содержание азота и тяжелых металлов (Ni, Pb, Cu, Zn) при возделывании кукурузы с применением повышенных доз минерального питания ( $N_{240}P_{240}K_{240}$ ), гербицидов (Милагро - 1,5 г/л, Хармони - 15 г/га), сидеральной культуры амарант (*Amaranthus caudatus*) и биоудобрения «Никфан». Исследования проводились в посевах среднераннего гибрида Камилла СВ.

Одной из биологических особенностей кукурузы является ее теплолюбивость, что позволяет до посева провести поверхностную обработку почвы, уничтожить всходы ранних яровых сорняков и осуществить посев амаранта (*Amaranthus caudatus*) и по его всходам посев кукурузы.

В фазе ветвления растений адсорбента амаранта (*Amaranthus caudatus*), посеvy кукурузы опрыскивали биоудобрением «Никфан» из расчета 2,0 мл на га. Биоудобрения «Никфан» это продукт микробиологического синтеза грибов-продуцентов, с ярко выраженными свойствами стимулятора роста и развития растений. Препарат комплексного действия, оказывающий на растения многоплановое влияние: улучшение качественных характеристик зерна (клейковины, крахмала, белка, витаминов), повышение иммунитета растений, усиление засухоустойчивости.

После опрыскивания биопрепаратом проводили обработку междурядий кукурузы с заделкой зеленой массы амаранта (*Amaranthus caudatus*) в качестве сидерата.

Растения амаранта (*Amaranthus caudatus*) при развитии накапливают большое количество питательных элементов (в расчете на одну тонну зеленой массы): кремния - 50 кг, фосфора - 164 кг, калия - 156 кг, кальция - 58 кг, магния - 77 кг, а также микроэлементы: ванадий, марганец, молибден, кобальт, медь и др. элементы. Произрастая в междурядьях кукурузы, надземная масса амаранта (*Amaranthus caudatus*) служит сорбентом для остаточного количества гербицидов и тяжелых металлов, а при его заделке в качестве сидеральной культуры происходит дальнейшее снижение токсичности почвы.

Кремний, содержащийся в тканях амаранта (*Amaranthus caudatus*), затрудняет развитие патогенов, снижает поражаемость вредителями, повышает устойчивость растений к засолению и предохраняет растения от избыточного испарения влаги.

К фазе ветвления амарант (*Amaranthus caudatus*) накапливает 5,0-7,0 т/га зеленой массы. Растения кукурузы в этот период еще позволяют осуществить механическую обработку междурядий.

Содержащиеся макро- и микроэлементы в сидерате способствуют в дальнейшем лучшему развитию посевов кукурузы, повышают стрессоустойчивость и качество продукции. Результаты почвенных исследований по вариантам опыта представлены в таблице 1.

*1. Результаты почвенных исследований по вариантам опыта*

Варианты опыта	Содержание азота в почве (кг/га)	Содержание тяжелых металлов в почве (мг/кг)			
		Ni	Pb	Cu	Zn
N <sub>240</sub> P <sub>240</sub> K <sub>240</sub>	172,0	15,8	32,0	4,2	28,0
гербициды Милагро - 1,5 г/л, Хармони - 15 г/га	121,0	22,6	36,4	6,9	39,6
гербициды + сидерат амарант	180,0	13,2	26,2	3,8	25,5
гербициды + биоудобрение «Никфан»	198,0	8,2	21,6	2,8	28,2
биоудобрение «Никфан» + сидерат амарант	224,0	6,4	19,1	2,0	12,4
Предельно допустимая концентрация (ПДК)		20,0	32,0	6,8	35,0

Из приведенных данных (табл. 1) следует, что в предлагаемом варианте за счет обработки посевов биоудобрением «Никфан» с последующей заделкой растений амаранта (*Amaranthus caudatus*) в почву содержание азота повышается на 85%, по сравнению с вариантом опыта, где использовали гербициды и на 30%, по сравнению с применением высокого фона минерального питания. Содержание тяжелых металлов по вариантам опыта снижалось: Ni в 3,5 - 2,5 раза; Pb в 1,9 - 1,7, соответственно. Содержание меди и цинка было также ниже предельно допустимых концентраций.

### **Заключение**

Для снижения токсичности почвы при возделывании кукурузы в бесменных и повторных посевах и повышения ее плодородия возможно использование зеленой массы растений амаранта (*Amaranthus caudatus*), как сидерального адсорбента, с предварительной обработкой посевов биоудобрением «Никфан».

### **СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Абаев, А. А. Общая биологическая активность почвы под культурами севооборота в зависимости от удобрений / А. А. Абаев, Э. Д. Адиньяев // Тез. доклад науч.-произв. межвузов. конф. ГАУ по итогам НИР 1996 года. - 1997. - С. 19-20.
2. Марзоев, К.В. Роль отдельных агроприемов в реализации биологического потенциала перспективных гибридов кукурузы./ К.В. Марзоев, Э.Д. Адиньяев, Т.А. Рогова// Вестник МАНЭБ.-Т. 15, 2010.-№2.- С.34-37.

**НОВЫЕ БИОТЕХНОЛОГИИ И КОРМОВЫЕ ДОБАВКИ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМ ПТИЦЕВОДСТВА  
NEW BIOTECHNOLOGIES AND FEED ADDITIVES FOR SOLVING THE PROBLEMS OF POULTRY PRODUCTION**

Романов М.Н.<sup>1,2</sup>, Кочиш И.И.<sup>1</sup>, Селина М.В.<sup>1</sup>

Romanov M.N., Kochish I.I., Selina M.V.

<sup>1</sup> Россия, ФГБОУ ВО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА имени К. И. Скрябина»

<sup>2</sup> Великобритания, Университет Кента, M.Romanov@kent.ac.uk

Современное птицеводство превратилось в мировом масштабе в высокорентабельную и высокотехнологичную отрасль производства мяса и яиц птицы. В России этот сектор сельского хозяйства также находится на подъеме, что стимулирует поиск и использование новых технологий для оценки функционального состояния птицы, ее потенциала продуктивности и устойчивости к заболеваниям, применения новых подходов к содержанию, кормлению и ветеринарной защите промышленных стад птицы. В рамках осуществляемого в МВА имени К. И. Скрябина проекта проводятся научные исследования, направленные на разработку молекулярно-генетических технологий для анализа экспрессии генов, играющих ключевую роль в обеспечении продуктивности и устойчивости к заболеваниям у кур, а также для оценки микрофлоры кишечника и кормов, воздействия кормовых добавок. В результате проводимых исследований разработаны биотехнологии для оценки экспрессии генов, связанных с продуктивностью и устойчивостью птицы к неблагоприятным факторам, методом количественной ПЦР в реальном времени; изучены метагеномные профили бактериального сообщества в слепой кишке кур-несушек использовали технологию NGS-секвенирования; разработаны и протестированы системы мониторинга и профилактики бактерий-патогенов на фоне заражения птицы возбудителями инфекционных болезней, в т. ч. с помощью T-RFLP-анализов содержимого кишечника кур; разработаны математические модели зависимости продуктивности/резистентности и экспрессии связанных с ней генов птицы от состава рациона и микробиоценоза кишечника; разработаны и апробированы основы технологии кормления яичных кур, включая полученные композиции кормовых добавок, обеспечивающие высокий процент реализации генетического потенциала продуктивности яичных кур.

*Исследования проводятся при поддержке гранта Правительства Российской Федерации (договор № 14.W03.31.0013 от 20 февраля 2017 г.).*

**САПРОПЕЛЕВЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ КАК ФАКТОР ПОВЫШЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ РАСТЕНИЙ К БОЛЕЗНЯМ**

Свиридова Л.Л., Глинушкин А.П.

*Федеральное Государственное Бюджетное Научное Учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии» (ФГБНУ ВНИИФ)*

Аннотация. Нижнее Поволжье представляет собой неординарный регион с большим природным потенциалом, особенно в аграрном секторе экономики, но с лимитирующими климатическими показателями по влагообеспеченности и с высокой температурной амплитудой. Для оптимизации этих параметров повсеместно применяется искусственное орошение, которое восполняет недостающие параметры и снимает стрессовые состояния возделываемых растений. Естественно, что при нарушении в балансовой составляющей увлажнительного параметра, возникает риск возникновения возбудителя болезней растения. Создавая оптимальные условия для жизнедеятельности растения, при этом также создаются и оптимальные условия для развития вредных организмов. Поиск новых направлений в профилактике таких заболеваний, а также рассмотрение неординарных способов в оздоровлении почвы – основная цель данной статьи.

Ключевые слова: агроценоз, плодородие почвы, регулируемые факторы урожайности, сапротелевые отложения, влагообеспеченность, фотосинтетические показатели картофеля.

Рассматривая вопросы интенсификации сельского хозяйства необходимо прорабатывать технологические составляющие для каждой определенной агросистемы. Основой для такого подхода должна стать комплексная оценка данного средообразующего объекта.

Доводы многих отечественных ученых, таких как: Докучаев, Тимирязев, Стебут и др., о дифференцированном использовании местных почвенно-климатических условий с биологической особенностью культивируемым растением высказывались еще в конце XIX столетия. На рубеже XX и XXI столетия также возникают вопросы агроэкологического земледелия. Жученко А.А. также говорит о необходимости учитывающих факторов при агроэкологическом районировании [4].

Современное российское земледелие представляет собой эксплуатационную систему с жесткой специализацией сельскохозяйственного производства. Повсеместно происходит игнорирование научно-обоснованных аспектов, не учитываются почвенно-климатические условия, рассматриваются только приоритетные направления менеджмента в монокультуре с интенсивным использованием техногенных факторов – стимуляторов роста, средств защиты, механизированного технопарка и т.д. Применение интенсивных технологических процессов привело к негативным изменениям биотических факторов агроландшафтов.

Впоследствии дальнейших шагов по рекультивации земельных угодий необходимо применять только те технологические приемы, которые рассматривают биологизацию агроценоза с ресурсосберегающей составляющей.

Приоритетная цель любого агроценоза - накопить органическое вещество посредством поступления солнечной энергии на всех структурных уровнях биосферы. Агроценоз представляет собой открытую систему, в которой осуществляется трансформация солнечной энергии в фотосинтезирующую систему с последующим накоплением биомассы. Сама же биомасса агроценоза определена массовым соотношением и имеет свой определенный химический состав, калорийность и все эти параметры подвержены изменению во временном цикле.

Биосфера представляет собой динамическую систему, где важное звено занимают живые организмы. Мелиоративные мероприятия призваны стабилизировать и улучшать качественные показатели почвы, одного из главных компонентов биосферы. Взаимодействие мероприятий направленный на повышения плодородных качеств почвы, наилучшим способом сказываются на биомассу, т.к. почвы обладают высокой геохимической энергией живого вещества. Основная задача мелиоративных мероприятий – планомерно, научно обосновано разрабатывать технологические приемы по повышению плодородию почвы с последующим противостоянием негативным экологическим последствиям.

Здоровая, плодородная почва – уникальная средообразующая, продукционная и биоресурсная экосистема биосферы, основной природный ресурс, производства продуктов питания населения Земли.

Здоровье почвы во многом определяется фитосанитарным состоянием, обусловленным её заселенностью паразитными и конкурентными организмами. Данной проблеме уделяется недостаточно внимания, при этом прослеживается существенный ущерб, причиняемый вредными геобионтами, которые в 3 раза выше, чем все остальные вредные организмы [2].

В сухостепной зоне Нижнего Поволжья прослеживается ведение интенсивного земледелия, которое отчетливо проявляется в последние 30 лет. Отсутствие крупных агропромышленных предприятий, с кадровым научным потенциалом, возможностью применения научно-обоснованных технологических приемов и возделывания той культуры, которая регионально обоснована для данной территории со своим семенным потенциалом, все это приводит к негативным последствиям, которые мы упорно не хотим наблюдать.

Разобщенность, отсутствие планомерного возделывания с/х культур, полное отсутствие контроля за применяемыми технологическими приемами земледелия и фитосанитарного территориального мониторинга не дает гарантируемую безопасность реализованной продукции. Вызывают ещё большую озабоченность адаптированные представители современного общества, которые в век информатизации, быстро восполняют недостатки информированности через глобальную сеть Интернет. Доступность базового материала, среди которых есть научные, апробированные результатами, работы, но к сожалению, присутствуют и бездоказательные маркетинговые, зачастую привлекательные краткостью изложения материала, все это приводит к быстрому получению информированности по интересующему вопросу и самостоятельному принятию решения. Такое бесконтрольное применение химических мер защиты растений ведет к изменениям в биомассе агроценоза не в лучшую сторону.

Ученые планомерно доказывают, что любое воздействие человека на биоресурсную экосистему, ведет к изменениям, которые могут сопоставляться только с интенсивностью воздействия. Разработка концептуальных обоснований, направленных на сохранение уникальности биосферы можем найти в работах Соколова М.С., Спиридонова Ю.Я, Глинушкина А.П. [9].

Также современное виденье аспектов безопасности продукции сельскохозяйственного растениеводства вынуждает к разработке научно-обоснованных, экологических безопасных технологических приемов, способных с минимальным изменённым потенциалом улучшить почвенные показатели почвы. Эти показатели должны повысить иммунную способность растения в противостоянии к заболеваниям.

Таким рассматриваемым аспектом могут стать сапротелевые отложения. Внесение сапротелевых отложений в качестве мелиоранта, показывают хорошие характеристики не только в стабилизации водно-физических свойств почв, но и качественно влияют на урожайность производимой продукции. Улучшающие характеристики фотосинтетических показателей прослеживались на картофеле в опытных посевах.

В таблице 1 показана схема полевых исследований с сочетанием регулированных факторов, одним из показателей является применение различных доз сапротелевых отложений [8].

Таблица 1 – Сочетание регулируемых факторов (данные за период исследования)

Урожайность, т/га		Отклонения от фактической урожайности, т/га	Сочетание факторов	
Запланированная	фактическая		Предполивная влажность почвы, % НВ	Разовая доза органических удобрений, т/га
20	15,41	- 4,59	65...70	Без удобрений
	18,70	- 1,3		Сапропель (30 т/га)
	20,42	+0,42		Сапропель (70 т/га)
	18,37	- 1,63		Полуперепревший навоз (30 т/га)
	20,15	+0,15		Полуперепревший навоз (70 т/га)
25	20,79	- 4,21	70...75	Без удобрений
	22,73	- 2,27		Сапропель (30 т/га)
	25,14	+ 0,14		Сапропель (70 т/га)
	22,46	- 2,54		Полуперепревший навоз (30 т/га)
	24,90	- 0,1		Полуперепревший навоз (70 т/га)
30	21,63	- 8,37	75...80	Без удобрений
	25,35	- 4,65		Сапропель (30 т/га)
	30,64	+ 0,36		Сапропель (70 т/га)
	25,05	- 4,95		Полуперепревший навоз (30 т/га)
	29,28	- 1,2		Полуперепревший навоз (70 т/га)
НСР <sub>05</sub>		1,12		

Применение сапропелевых отложений в сочетании с регулирующими режимами орошения динамично отозвалось не только на качественных показателях урожайности картофеля, заметное улучшение наблюдалось на опытных посадках на стадиях развития растения. Так прослеживание по вариантам исследования элементов фотосинтетической продуктивности показали, созданные условия программированного урожая хорошо отзываются в условиях сухостепной зоны.

Сапропелевые отложения оказали благотворное влияние на биологическую составляющую почвенных компонентов, а в сочетании с регулирующими режимами увлажнения сформировали на данной исследованной территории агроценозную компонентную составляющую, которая на протяжении всего вегетационного периода влияла на стимулирующие показатели иммунитета картофеля.

Оптимизация составляющих компонентов урожайности картофеля отчетливо показывал на благотворное влияние разового внесения сапропелевых удобрений дозой 70 т/га с увлажнением почвы 75...80 % НВ.

Выделены составляющие в варианте с лучшими показателями по фотосинтетической деятельности картофеля, а именно:

- при увеличении суммарного водопотребления в 2,2 раза, продуктивность картофеля увеличилась в 4,6 раза;
- наблюдается максимальный прирост увеличения массы ботвы 441 г на 1 куст, или 25,35 т/га;

- возрастают суточные приросты массы клубней – 117...136 кг/га за сутки;

- в положительную сторону активизируются процессы столонообразования, создающие раннее формирование клубней хорошего качества, отмечается рост числа клубней под кустом и количества их крупной фракции (в 1,3...2,0 раза больше), также прослеживается увеличение массы клубней в 2,5...5,6 раза;

- основным показателем следует считать получение качественного урожая с отсутствующими показателями заболеваний, такими как фитофторозом и при хранении семенного материала фузариозом.

Отсутствие данных по заболеваемости картофеля в посадках с высокой влагообеспеченностью с внесением сапропелевых отложений дает обоснование о не до изученности данного вопроса, который следует тщательной проработки дальнейшего исследования.

Расширенное воспроизводство плодородия почв возможно только при условии регулирования круговорота веществ и потоков энергии в агроценозах, в том числе, при оптимизации их гумусового состояния. Известно, что почвенный гумус формируется в окислительной обстановке при аэробном разложении и гумификации наземной растительности, а гумусовые вещества сапропелей - в гидроморфных условиях на дне водоемов из продуктов частичного распада планктона и водной растительности. Кроме того, в отдельные водоемы привносится часть с окружающих территорий. Эти различия в условиях гумификации и в качестве исходного материала, несомненно, отражаются на молекулярной структуре гумусовых веществ почвы и сапропеля.

Сапропелевые отложения при всей своей исторической открытости использования, по настоящее время остаются с невыясненным потенциалом. Возникает закономерное желание о необходимости продолжении исследований, где главная концептуальная линия – рассмотрение сапропелевых отложений в качестве фактора повышения устойчивости растений к болезням.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Вахрушева О.А., Недоспасов С.А. Система врожденного иммунитета у растений // Молекулярная биология. 2011. Т. 45. №. 1. С. 20–29.
2. Глинушкин А.П., Соколов М.С., Торопова Е.Ю. Фитосанитарные и гигиенические требования к здоровой почве. – Москва. «Издательство Агрорус», 2016 – 288 с.
3. Дурынина Е. П., Великанов Л. Л. Почвенные фитопатогенные грибы. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. – 107 с.
4. Жученко А.А. Экологическая генетика культурных растений и проблемы агросферы (теория и практика): Монография. В двух томах. – М.: ООО «Издательство Агрорус», 2004. Том II. – 466 с.: ил.
5. Кирюшин В. И. Теория адаптивно-ландшафтного земледелия и проектирования агроландшафтов. – М.: КолоС, 2011. – 443 с.
6. Костина Л.И., Косарева О.С. Целевая субколлекция селекционных сортов картофеля по устойчивости к фитофторозу. Труды по прикладной ботанике, генетике и селекции. 2019
7. Свиридова Л.Л. Органические удобрения и их влияние на плодородие почвы /Сборник научных трудов ПНИИАЗ «Эколого-мелиоративные аспекты научно-производственного обеспечения АПК», М.: изд-во «Современные тетради», 2005 г.
8. Свиридова Л.Л. Применение различных режимов орошения и доз органических удобрений при возделывании картофеля в условиях северного Прикаспия//дис. канд.с.-х. наук. Волгоград: ВГСХА, 2007 г. ISBN 5-9900364-1-8
9. Соколов М.С., Спиридонов Ю.Я., Глинушкин А.П., Каракотов С.Д. Стратегия фундаментально-прикладных исследований в сфере адаптивно-интегрированной защиты растений/ Агрехимия, 2018, № 5, с. 3–12
10. Фитосанитарная диагностика /А.Ф. Ченкин, В. А. Захаренко, Г. С. Белозерова [и др.]. – М.: Колос, 1994. – 323 с.



**СТЕРИЛИЗАЦИЯ ЭКСПЛАНТОВ КАРТОФЕЛЯ ПРИ КЛОНАЛЬНОМ МИКРОРАЗМНОЖЕНИИ**  
**STERILIZATION OF POTATO EXPLANTS DURING CLONAL MICROPROPAGATION**

Севостьянова Е.П.<sup>1</sup>, Глинушкин А.П.<sup>1</sup>

Sevostyanova E.P., Glinushkin A. P.

<sup>1</sup> Россия, Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии, *ek\_sev@mail.ru*

Картофель один из самых выращиваемых корнеплодов в мире. Картофель может содержать больше генетического разнообразия, чем любая другая основная культура, и это может отражать его способность расти в чрезвычайно разнообразных средах, от засушливых высокогорных районов до тропических влажных лесов и вечномёрзлых почв, что способствует способности картофеля обеспечивать продовольственную безопасность. Генетическое разнообразие картофеля - ценный ресурс для дальнейшего улучшения клубней и содержание питательных веществ, особенно с учетом того, что современные сорта, по оценкам, содержат менее 1% доступного генетического разнообразия диких видов. В дополнение к тысячам примитивных разновидностей существует около 200 видов дикого картофеля [1].

Большая часть используемого на посадку сельскохозяйственными производителями картофеля представлена массовыми репродукциями, в большей степени поражёнными патогенами. Важным фактором преодоления этих ограничений является качественный посадочный материал [2,3], который в настоящее время невозможно получить без применения технологии клонального микроразмножения *in vitro*, при помощи которой посредством микрочеренкования можно произвести оздоровление от вирусных, виroidных, бактериальных и грибных инфекций и массовое размножение хозяйственно ценных сортов.

Целью данной работы является исследование эффективности стерелизации эксплантов картофеля для получения оздоровленного качественного семенного посадочного материала с помощью метода клонального микроразмножения.

Для этапа введения в культуру очень важной являлся стерелизация исходного материала. Отделение экспланта от маточного растения и последующая стерелизация являются для него двойным стрессом. Поэтому развитие экспланта и начало его быстрого размножения зависит не только от вида растения, стерелизатора, но и системы стерелизации. Обычно стерелизация начинался с того, что части побегов картофеля отмываются раствором ПАВ, затем снимают поверхностное загрязнение с побега, промывая экспланты до 2 часов проточной водой. Дополнительно побеги обрабатывают в течение 10-15 мин фунгицидами бенлатом, каптаном, превикуром или фундазолом. Затем стерилизуют в спирте, промывают в стерильной дистиллированной воде, и стерилизуют в основном стерелизаторе [4].

Для стерелизации эксплантов картофеля используют различные растворы, содержащие активный хлор (гипохлорит натрия, гипохлорит кальция, хлорамин), бром (бромной водой), ртутные препараты (сулема, диацид) и окислители (перекись водорода, перманганат калия), этиловый спирт, концентрированную серную кислоту, препараты азотнокислого серебра и антибиотики. При добавлении препарата Tween повышается эффективность стерелизации [5].

В работе Лебедь М.Б. и др. проводились исследования по влиянию различных способов стерелизации эксплантов при клональном микроразмножении. Препарат «Белизна» с концентрацией активного вещества (гипохлорит натрия) 2,5 % и выдержкой 30 мин дает высокую эффективность при стерелизации эксплантов (выход жизнеспособных растений до 80 %) [5].

В ходе научного эксперимента С.Л. Рубцов, А.В. Милехин и др. установили, что наиболее приемлемым и эффективным способом стерелизации этилированных ростков является использование 70% этанола с предварительной обработкой 2% раствором гипохлорита натрия (выход жизнеспособных растений до 80 %) [6].

Г.К. Магзумова и др. исследовали несколько растворов для стерилизации и выявили, что наибольший процент выживших апикальных меристем (95,7%) наблюдается при использовании препарата Белизна 20% в сочетании с препаратом Tween при продолжительности экспозиции 10 мин [7].

Одним из важных этапов получения оздоровленного картофеля является качественная стерилизация эксплантов картофеля без повреждения внутренних тканей. Она проходит в основном в растворах, содержащих активный хлор, а при добавлении препарата Tween повышается ее эффективность.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Duroy A. Navarre, Roshani Shakya, Hanjo Hellmann., *Advances in Potato Chemistry and Technology*. Chapter 6 - Vitamins, Phytonutrients, and Minerals in Potato//Academic Press, 2016, том 6. P.117-166.
2. Naik P.S., Buckseth T. (2018) Recent Advances in Virus Elimination and Tissue Culture for Quality Potato Seed Production. In: Gosal S., Wani S. (eds) *Biotechnologies of Crop Improvement*, Volume 1. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-78283-6\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-78283-6_4).
3. Hameed A, Zaidi SS, Shakir S and Mansoor S (2018) Applications of New Breeding Technologies for Potato Improvement. *Front. Plant Sci.* 9:925. doi: 10.3389/fpls.2018.00925
4. Деменко В.И., Акимова С.В., Киркач В.В., Викулина А.Н. Биологические основы инновационных технологий вегетативного размножения садовых культур : учебное пособие / Российский государственный аграрный университет - МСХА имени К. А. Тимирязева (Москва), Факультет садоводства и ландшафтной архитектуры, Кафедра плодоводства, виноградарства и виноделия. - Москва : МЭСХ, 2019. - 156 с.
5. Лебедь М.Б., Берестнева Ю.В., Волков И.В., Бикметова К.Р., Лебедь Н.И. Исследование эффективности различных способов стерилизации эксплантов картофеля при микроклональном размножении // *Успехи современного естествознания*. – 2019. – № 9. – С. 26-30.
6. С.Л. Рубцов, А.В. Милехин, С.Н. Шевченко, А.Л. Бакунов, Н.Н. Дмитриева. Методика микроклонального размножения и производство оздоровленных миниклубней в оригинальном семеноводстве картофеля в условиях высокой инфекционной нагрузки Самарской области. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*, т. 19, № 2(4), 2017. Стр. 650-658
7. Оптимизация условий криосохранения образцов картофеля. Г.К. Магзумова, А.Н. Хусанбаева, А.Ж. Измаганбетова, А.А. Какимжанова. *EurasianjournalofAppliedBiotechnology*. 4/2013. 42-49 pp.

**ОСНОВЫ БИОЛОГИЧЕСКОГО ЗЕМЛЕДЕЛИЯ В ГОРНОЙ ЗОНЕ РСО-АЛАНИЯ**  
**BASICS OF BIOLOGICAL FARMING IN THE MOUNTAIN ZONE OF THE RSO-ALANIA**

Тедеева А.А., Абаев А.А. Мамиев Д.М., Тедеева В.В. Хохоева Н.Т.

Tedeeva A. A., Abaev A. A. Mamiev D. M., Tedeeva V. V. Khokhoeva N. T.

*Северо-Кавказский научно-исследовательский институт горного и предгорного сельского хозяйства – филиал  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального центра  
Владикавказский научный центр Российской академии наук, Россия, d.mamiev@mail.ru  
North Caucasus research Institute of mountain and foothill agriculture-branch of the Federal state budgetary  
institution of science of the Federal center Vladikavkaz scientific center of the Russian Academy of Sciences, Russia,  
d.mamiev@mail.ru*

Горные и склоновые земли занимают одну треть территории нашей страны, более 50% в РСО-Алания, и являются коллосальным резервом повышения производства сельскохозяйственной продукции.

На склонах гор и в межгорных долинах почвенно-климатические условия позволяют выращивать экологически чистую продукцию, оздоравливать от вирусных болезней семенной материал сельскохозяйственных культур [1,2].

В настоящее время в горах проживает не более 10-15% от численности населения, которая была в 70-80 года. Это привело к утрате традиционного террасного и долинного земледелия, системы использования горных кормовых угодий. Традиционные системы горного земледелия заменены системами земледелия разработанными для равнинных условий. Горная зона по биоклиматическим и экологическим условиям резко отличается от предгорных и равнинных. Для горных условий характерны короткий вегетационный период, мелкая контурность землепользования, неправильная конфигурация обрабатываемых участков, размещение их на склонах разной экспозиции, крутизны и высоты над уровнем моря [3,4,5].

В связи с этим основными направлениями усовершенствования традиционных систем горного земледелия должны быть – разработка структур посевных площадей с культурами короткого цикла развития, менее страдающими от холодов и ранних заморозков, почвозащитных технологий возделывания сельскохозяйственных культур на ландшафтной основе, частичный или полный отказ от отвальной вспашки и расширение применения комбинированных агрегатов [6,7].

Только путем изменения структуры посевных площадей можно резко сократить процессы эрозии и повысить плодородия почв. Так, для горной зоны лучшие результаты получены при структуре посевных площадей: зерновые сплошного посева - 30%, пропашные культуры - 20%, многолетние и однолетние травы - 50%.

Пестрота рельефа и почвенно-климатических условий требует научно-обоснованных правил землепользования. Более 70% почв в горах подвержены в разной степени эрозии и около 20% – эрозионно-опасные. Поэтому системы земледелия в горах должны быть почвозащитные, внедрение в производство которых позволит повысить плодородие почв и увеличить урожайность сельскохозяйственных культур.

Организационно-хозяйственные мероприятия в горах должны сводиться к правильной организации территории с учетом характера рельефа, свойств почвы, эрозионного состояния угодий, почвозащитного влияния различных сельскохозяйственных культур. Все эти меры на эродированных или эрозионно-опасных землях должны быть направлены на снижение процесса эрозии. На склонах крутизной 1-7° поля и рабочие участки должны быть прямоугольной формы и размещаться длинными сторонами поперек основного склона; на более крутых склонах целесообразно полосное размещение культур поперек склона. В севооборотах должны преобладать посевы многолетних трав и полностью отсутствовать пропашные культуры.

Земли, расположенные на склонах крутизной более 8-10°, отводят под сплошное залужение или многолетние насаждения с предварительным террасированием.

Использование склоновых земель для выращивания сельскохозяйственных культур зависит от места расположения их над уровнем моря. На низкогорных площадях до 1000-1200 м н.у.м. с достаточным количеством тепла и продолжительным вегетационным периодом выращивают в основном все сельскохозяйственные культуры. На среднегорных (1200-2200 м н.у.м.) землях выращивают картофель, яровые зерновые, многолетние травы и кормовые культуры на зеленый корм поперек склонов.

Высокогорные участки (3000 м и выше н.у.м.), в сильной степени утратившие свои положительные агротехнические свойства, и малопродуктивные для возделывания сельскохозяйственных культур, подлежат переводу из пашни в сенокосы и пастбища, а также залужению.

В земледелии горных районов весомое значение имеет творческий подход к выбору сортов сельскохозяйственных культур. На южных склонах и низко расположенных участках возделывают обычные районированные сорта.

На землях северных склонов с прохладным летом целесообразно на пашне размещать сорта с укороченным вегетационным периодом с достаточной холодоустойчивостью – озимую рожь, корнеклубнеплоды, пивоваренный ячмень и картофель для обеспечения нужд жителей гор.

Севообороты для горных склоновых земель составляются с учетом экономики, экологии и потребности проживающего в горах населения.

При составлении схем севооборотов необходимо учитывать почвозащитные свойства сельскохозяйственных культур, которые по их проявлению распределяются в следующем убывающем порядке: 1 – многолетние травы; 2 – озимые; 3 – яровые сплошного сева; 4 – пропашные.

Для низкогорного яруса надо разрабатывать почвозащитные 6-8-ти польные зернопропашные и плодосменные севообороты.

**Схемы севооборотов для низкогорий.** В местах стойбищ овец с высоким плодородием почв, но сильно засоренных лопухом (118-236 шт/м<sup>2</sup>), семена которого засоряют шерсть и почву, разработан 5- польный севооборот.

Схема чередования культур стойбищного севооборота: 1. Овес + многолетние травы; 2. Многолетние травы 1 г.п.; 3. Многолетние травы 2 г.п.; 4. Донник под запашку на сидерат; 5. Озимая рожь на зерно.

Чередование культур стойбищного севооборота направлено на подавление лопуха паутинистого и лопуха репейника большого, плодovitость последнего в два раза выше – 4,5 тыс. семян. Всходы из семян, побеги из почек на корневой шейке появляются в апреле-мае, цветут растения в июне-августе, плодоносят в июле-сентябре.

В хозяйствах, где в структуре посевных площадей большой удельный вес (60%) отводится пропашным культурам, особенно кукурузе, разработаны и введены севообороты.

Полевой зернопропашной севооборот со следующей схемой чередования культур: 1. Озимая пшеница; 2. Озимый ячмень; 3. Кукуруза на зерно; 4. Кукуруза на зерно; 5. Горох + овес на з/к.

Полевой почвозащитный севооборот, расположен на склонах с уклоном 5-9° и схемой чередования культур: 1. Озимая пшеница; 2. Кукуруза на зерно; 3. Кукуруза на зерно; 4. Озимая пшеница; 5. Горох + овес на з/к; 6. Многолетние травы (выводное поле).

Схемы севооборотов для среднегорий. Для среднегорий разработаны и рекомендованы к внедрению три типа почвозащитных шестипольных севооборотов, обеспечивающих предотвращение эрозионных процессов, повышение плодородия почвы, продуктивности пашни и рентабельности производства на 10-12%.

**1-й тип:** 1. Овес + многолетние травы (клевер с тимофеевкой); 2. Многолетние травы 1 г.п.; 3. Многолетние травы 2 г.п. 4. Овес на зерно; 5. Озимая рожь на зерно; 6. Картофель.

**2-й тип:** 1. Овес + многолетние травы (клевер с тимофеевкой); 2. Многолетние травы 1 г.п.; 3. Многолетние травы 2 г.п.; 4. Кукуруза; 5. Озимая рожь на зерно; 6. Столовая свекла.

**3-й тип:** 1. Овес + многолетние травы (клевер с тимофеевкой); 2. Многолетние травы 1 г.п.; 3. Многолетние травы 2 г.п.; 4. Капуста; 5. Яровой ячмень; 6. Озимая пшеница.

В шестипольных почвозащитных севооборотах многолетние травы обеспечивали наибольшее накопление органического вещества в почве. Содержание гумуса в пахотном слое почвы было больше под многолетними травами 1 и 2-го года пользования. Лучшая структурообразующая способность почвы также под многолетними травами и естественной растительностью.

Интенсивность разложения целлюлозы на горно-луговых почвах под культурами севооборотов была невысокой из-за понижения температуры в почве в ночное время, что значительно ослабляло деятельность почвенной микрофлоры. Наиболее высокий урожай зеленой массы в севообороте обеспечивали многолетние травы 1 и 2 года пользования на 450-670 ц/га, а продуктивность естественного сенокоса ниже – 175-250 ц/га. Урожай зерна озимой ржи достигал 39,0-45,0 ц/га. Картофель в горных условиях менее повреждается вирусами, гнилями и вредителями, сбор клубней составлял 210-270 ц/га.

#### **Для условий проявления слабой водной эрозии:**

**I тип:** 1. Озимый ячмень + пожнивные; 2. Картофель; 3. Озимая пшеница + пожнивно гречиха; 4. Кукуруза на силос.

**II тип:** 1. Кукуруза на зерно; 2. Овес + люцерна; 3. Люцерна; 4. Люцерна; 5. Озимая пшеница + поживная гречиха. Для условий проявления средней водной эрозии: 1. Люцерна под покровом овса; 2. Люцерна 1 г. п.; 3. Люцерна 2 г. п.; 4. Люцерна один укос + кукуруза с соей или подсолнечником; 5. Озимый ячмень + зерно + крестоцветные на зеленый корм; 6. Кукуруза, соя на зерно; 7. Озимый рапс + суданская трава с соей; 8. Корнеплоды.

#### **Для условий проявления сильной водной эрозии:**

1 тип: 1. Люцерна под покровом овса с горохом; 2. Люцерна 1 г. п.; 3. Люцерна 2 г. п.; 4. Озимая пшеница.

2 тип. Залужение склонов люцерной в смеси со злаковыми травами (выводное поле).

Высокая урожайность и качество продукции и сравнительно низкая затратность создают перспективы возделывания подобранного перечня культур в почвозащитном севообороте для получения на горно-луговых почвах зерна, картофеля и кормов.

В горной зоне возделывание рекомендуемых культур вполне оправдано. Так, многолетние травы (клевер с тимофеевкой) при средней урожайности за 4 года 350-370 ц/га имеют низкую себестоимость 50,1-56,8 рубля за 1 центнер зеленой массы, реализационная цена составляет 150- 185 рублей за одну тонну. Это позволяет иметь прибыль на один га 15,0-18,5 тысяч рублей.

Выгодно в горной зоне возделывать озимую рожь, ее урожайность 35-40 ц/га значительно превышает сборы зерна равнинных условий (18-25 ц/га).

Перспективен в субальпийском поясе горной зоны и картофель. Средняя урожайность за годы исследований составила 157,2 ц/га, а в отдельные годы достигала 230-250 ц/га. В связи с этим, картофель оказался одной из самых рентабельных культур в горах – 105,5%.

Качество продукции с горных участков значительно выше, чем в предгорной зоне. По химическому составу зерно и корма многолетних трав являются высококалорийными. Многолетние травы содержат: 4,4% жира; 0,81%

фосфора; 1,52% кальция; 2,69% сахара; соответственно естественная растительность: 10,0%, 2,4%, 0,78, 1,58; озимая рожь и овес содержат протеина соответственно 13,7 и 11,3%. В картофеле отмечалось высокое содержание сухого вещества 18,8%, протеина 12,4%, крахмала 14,4%, витамина С 7,1% (показатели выше, чем в клубнях, выращенных на плоскости).

Перенос в предгорья «равнинной» системы ведения сельского хозяйства неэффективен и обычно приносит непоправимый ущерб горным и склоновым землям, подвергая их дефляции и эрозионным процессам, чрезмерному стравливаю скотом и обеднению генофонда трав и растительного покрова почвы.

Основным звеном в научно-обоснованной системе земледелия на склонах до 7° нами рекомендуется 6-ти польный почвозащитный севооборот со следующим чередованием культур: 1. Овес + многолетние травы; 2. Многолетние травы 1 года использования; 3. Многолетние травы 2 г.п.; 4. Ранние яровые зерновые культуры (овес, ячмень на зерно); 5. Картофель; 6. Озимая рожь, наиболее урожайная зерновая культура в условиях гор, обеспечивающая урожай зерна 40 и более ц/га. Многолетние травы 1 и 2 г.п., озимая рожь в севообороте улучшают водно-физические, химические и биологические свойства почвы, повышают ее противозерозионную устойчивость.

Ведение и освоение севооборотов и их звеньев предусматривает рациональное использование пашни, сохранение и повышение плодородия почв, получение на этой основе высоких и стабильных урожаев, без ущерба для окружающей среды.

Для восполнения в почве органического вещества выщелоченных черноземов без специальных трудоемких затрат и получения высокого урожая клубней картофеля проводился поиск нетрадиционных способов повышения плодородия почвы.

В этой связи изучено влияние биологических мелиорантов (сидераты, солома, навозная жижа) и местных цеолитосодержащих агроруд (ирлитов) на агрофизические, агрохимические и биологические свойства почвы, продуктивность и качество клубней картофеля.

Комплексное использование соломы 5 т/га, азотных удобрений 40-50 кг/га, сидератов - озимого рапса в смеси с редькой масличной и горчицей белой, ирлитов, улучшало структурноагрегатный состав почвы с коэффициентом структурности 3,1, ее водопрочность, плотность почвы в пределах 0,93-1,06 г/см<sup>3</sup> и водный режим. Одна тонна соломы обогащала почву органическим веществом в эквивалентном количестве 3,5 т подстильного навоза, а зеленая масса сидерата с урожаем 215 ц/га эквивалентна 30-35 т/га навоза.

При совместном использовании соломы, сидератов, азотных удобрений и ирлитов урожайность клубней картофеля повышалась на 35 % и составляла 217,6-256,5 ц/га.

Солома и сидераты, оказывая разрыхляющее действие на почву благоприятствовали минерализации, а иногда и исключению обработок почвы под последующую культуру севооборота - озимую пшеницу. Солома, сидераты и ирлиты снижали подвижность тяжелых металлов в почве, особенно меди, свинца и слабее цинка и кадмия.

Применение соломы на удобрения обходится в три - четыре раза дешевле эквивалентного количества минеральных удобрений. Использование сидерата на участках более 5 км почти в два раза дешевле применения навоза и в четыре раза, чем минеральных удобрений.

Возделывание картофеля с применением биологических мелиорантов и ирлитов экономически оправдано, где рентабельность составляла 115-120 %, а биоэнергетический коэффициент 3,2-3,4.

Однако современная интенсификация ведения сельского хозяйства значительно активизировала процессы разрушения земель и потери их плодородия. На этой основе ухудшилась агроэкологическая ситуация, падает потенциальное плодородие угодий, значительно снизились урожаи и качество сельскохозяйственной продукции.

Неравномерны и зачастую непродуктивны антропогенные нагрузки на сельхозугодья, что привело в последнее десятилетие к истощению природного богатства и существенному обеднению видового биоразнообразия. Нарушены существовавшие ранее севообороты и даже в звеньях допущены большие отклонения от рекомендаций ученых. Если и наблюдается чередование культур, то по упрощенной схеме: после озимых идут пропашные, а после них вновь зерновые культуры сплошного способа посева. Все это негативно отражается на продуктивности сельскохозяйственных культур и получении качественной продукции растениеводства.

Выход из сложившегося положения – в освоении адаптивно-ландшафтной системы ведения земледелия, в разумном и оптимальном природопользовании, минимализации обработки почвы, биологизации процессов интенсивного ведения сельскохозяйственного производства.

На этой основе следует существенно сократить применение химии в сельском хозяйстве, ускорить воспроизводство почвенного плодородия за счет более полного использования местных удобрений (навоза, ирритов, заправки сидеральных культур) и восстановить природоохранные, экологизированные, уплотненные промежуточными культурами севообороты с обязательным введением в структуру посевов не менее 2-х полей многолетних трав. На особо крутых склонах (более 7°) и смытых почвах ввести выводные поля, засеянные многолетними злаково-бобовыми культурами.

Земли республики по производительной способности подразделены на семь классов: 1-3 классов пригодны под пашню; 4-го для ограниченного использования под пашню; 5-6-го под естественные кормовые угодья с различной интенсивностью; 7-го вечные ледники и снежные вершины.

В горах и на склоновых землях предгорий главным бичом плодородия почвы является водная эрозия. На землях 2-6-го классов ежегодно смывается от 25 до 500 тонн с 1 га плодородного слоя почвы. На крутосклоновых массивах смывость пахотного горизонта достигает 7-15 см и больше, а на отдельных участках наблюдается выход на поверхность материнской породы.

В целях биологизированной интенсификации предшественников для озимых зерновых и картофеля в звене севооборота – ранние яровые кормовые культуры – озимых культур – картофель, изучена эффективность возделывания поликомпонентных смесей овса с горохом или викой и подсолнечником в первом поле при разных соотношениях. Используя на зеленый корм, силос, зерносенаж, они повышают урожай на 25 – 35%. Поликомпонентные смеси оставляют в почве больше пожнивно-корневых остатков, обогащенных азотом, фосфором и калием, повышая плодородие почвы и ослабляя эрозионные процессы.

Возделывание поликомпонентных смесей ранних яровых культур как предшественников озимых зерновых, экологически оправдано и обеспечивает повышение урожая на 10 – 12 %, улучшая качество зерна соответствующее сильной пшенице.

В третьем поле звена севооборота (картофель) после уборки озимых культур следует возделывать многокомпонентные смеси пожнивных сидеральных культур: рапс яровой + горчица белая; горчица белая + редька масличная; горчица белая + редька масличная + озимая рожь. Из бобовых культур целесообразно включать в смеси вику или горох. Они своей мощно развитой надземной массой и корневой системой угнетают и подавляют сорнополевую растительность, при заправке их разрыхляют поверхностный слой почвы, улучшают ее биологическую активность, обогащают органическим веществом – гумусом, активизируют накопление доступных форм питательных веществ, что положительно сказывается на урожае и его качестве.

**Таким образом,** рациональное размещение культур в севооборотах, уплотнение их промежуточными культурами, вместо химии активнее использовать фитомелиоративную роль культур севооборота и будет способствовать защите почв от эрозии, обеспечит получение высоких урожаев качественной продукции.

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:**

1. Абаев А.А., Тедеева А.А., Мамиев Д.М., Басиев С.С., Лагуев Э.А., Тедеева В.В. Горные территории и склоновые земли: пути предотвращения деградации и повышения плодородия. Владикавказ. Изд-во ООО НПКП «МАВР». 2019. 150с.
2. Басиев С.С., Ахполова З.А., Козаева Д.П. Перспективы выращивания высокорепродукционного семенного картофеля в горных условиях Северного Кавказа // Устойчивое развитие горных территорий. 2009. №2. С. 49-53.
3. Болиева З.А., Гериева Ф.Т. Цеолитсодержащие глины повышают качество клубней картофеля // Земледелие. 2012. № 7. С. 17-18.
4. Бекузарова С.А., Абиева Т.С., Тедеева А.А. Способ предпосевной обработки семян // Патент на изобретение RU 2270548 С1, 27.02.2006. Заявка № 2004126835/12 от 06.09.2004.
5. Мамиев Д.М., Абаев А.А., Кумсиев Э.И., Шалыгина А.А. Улучшенные технологии возделывания сельскохозяйственных культур в горной зоне Центрального Кавказа // Владикавказ, 2014. 31с.
6. Тедеева А.А., Абаев А.А., Хохоева Н.Т. Продуктивность чины посевной в зависимости от сроков и норм высева в условиях предгорной зоны РСО-Алания // Вестник АПК Ставрополя. 2016. № 2 (22). С. 232-234.
7. Хохоева Н.Т., Тедеева А.А., Абаев А.А., Казаченко И.Г. Симбиотическая активность посевов фасоли в условиях предгорий Северного Кавказа // Известия Горского государственного аграрного университета. 2013. Т. 50. № 3. С. 58-62.

**СПОСОБ УВЕЛИЧЕНИЯ ЯИЧНОЙ ПРОДУКТИВНОСТИ КУР-НЕСУШЕК ПУТЕМ РАЦИОНАЛЬНОГО  
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПИТАНИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ  
METHOD FOR INCREASING EGG PRODUCTIVITY OF LAYING HENS BY RATIONAL USE OF BIOLOGICALLY ACTIVE  
DRUGS IN NUTRITION**

Тедтова В.В.<sup>1</sup>, Баева А.А.<sup>1</sup>, Чурюмова А.А.<sup>2</sup>, Босиева О.И.<sup>2</sup>, Цогоева Ф.Н.<sup>2</sup>

Tedtova V.V.<sup>1</sup>, Baeva Z.T.<sup>1</sup>, Churyumova A.A.<sup>2</sup>, Bosieva O.I.<sup>2</sup>, Tsogoeva F.N.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Россия, ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)», г. Владикавказ, e-mail: [bv\\_viktoria@mail.ru](mailto:bv_viktoria@mail.ru)

<sup>2</sup>Россия, ФГБОУ ВО «Горский государственный аграрный университет», г. Владикавказ,  
e-mail: [stasia111@yandex.ru](mailto:stasia111@yandex.ru)

Яйценоскость служит важным индикатором влияния кормовых факторов на продуктивные характеристики птицы, физиологическое ее состояние и функциональную деятельность органов размножения. Интенсивность яйценоскости несушек обусловлена временным отрезком, необходимым для формирования яйца в яичниках самок сельскохозяйственной птицы. Чем больший период времени необходимо затратить несушке на формирование ею яйца, тем более низкое количество яиц будет отложено за конкретный определенный период. На данный процесс существенное влияние оказывает полноценность питания родительского стада, в том числе рациональное применение биологически активных препаратов в составе рационов кур-несушек [1, 2, 3].

Для улучшения обмена веществ и оптимизации конверсии элементов питания в яичную продукцию при организации полноценного кормления для родительского стада птицы эффективно в последние десятилетия применяются кормовые добавки из биологически активных соединений. Появились препараты нового поколения, которые в своем составе имеют сочетание свойств двух биологически активных добавок. Например, имеются



препараты, в составе которых рационально сочетаются мультиэнзимные комплексы и пробиотики, включающие живые представители полезных микроорганизмов. Благодаря взаимодополняющему действию указанные компоненты ферментных пробиотиков обогащают состав полезной микрофлоры желудочно-кишечного тракта (ЖКТ), повышают яичную продуктивность несушек. К указанному перечню ферментативных пробиотиков относится препарат **Целлобактерин-Т, обладающий уникальными питательными свойствами и синергизмом действия с другими биологически активными добавками (БАД)** [5, 6].

С ферментными препаратами в рационы птицы эффективно совместно включать витамин U (S-метилметионин). Он необходим организму птицы для профилактики язвенной болезни разных отделов ЖКТ. Витамин U способствует восстановлению кислотности желудочного сока и заживлению слизистой поверхности железистого желудка. Кроме того, этот препарат способен обезвреживать в организме различные токсические вещества. С учетом этого, витамин U используется в роли сильного антигистаминного средства [7, 8].

Учитывая сказанное выше, целью исследований было выяснить влияние добавок препаратов **Целлобактерин-Т** и витамина U в рецептуру комбикормов кур-несушек на их яичную продуктивность.

Научно-производственный эксперимент проведен в условиях птицеводческой фермы ООО «Ираф-Агро» РСО – Алания. Объектами исследований явились куры-несушки кросса «КОББ-500». Продолжительность настоящего опыта составила 10 месяцев. При этом из ремонтного молодняка в возрасте 22-23 недель по принципу групп-аналогов сформировали 4 группы кур-несушек по 90 голов в каждой, которых кормили полнорационными комбикормами согласно «Рекомендаций по кормлению сельскохозяйственной птицы» (2003), в соответствии со схемой, представленной в таблице 1.

Таблица 1. Схема научно-хозяйственного опыта

Группа	В группе птицы, голов	Особенности кормления птицы сравниваемых групп
Контрольная	90	Основной рацион (ОР) - стандартные комбикорма
1 опытная	90	ОР + препарат <b>Целлобактерин-Т</b> из расчета 1 кг/т корма
2 опытная	90	ОР + препарат витамина U из расчета 150 г/т корма.
3 опытная	90	ОР + препарат <b>Целлобактерин-Т</b> из расчета 1 кг/т корма + препарат витамина U из расчета 150 г/т корма

Учет яйценоскости птицы в ходе эксперимента проводили путем ежедневного сбора утром и вечером отложенных яиц. За изменениями массы яиц следили путем проведения взвешиваний по 30 штук от кур каждой группы. Исследованию подлежали физико-биохимические характеристики отложенных яиц с установлением в них уровня сухого вещества, белка и жира. Инкубационные свойства изучали путем проведения трех закладок по 100 штук яиц от кур каждой группы с предварительным проведением их овоскопии.

Полученные данные исследований были подвергнуты нами математической обработке с расчетом критерия Стьюдента.

В ходе эксперимента изучили влияние используемых кормовых препаратов на показатели яичной продуктивности (в расчете на среднюю несушку) и оплату корма продукцией у подопытной птицы (рис. 1).

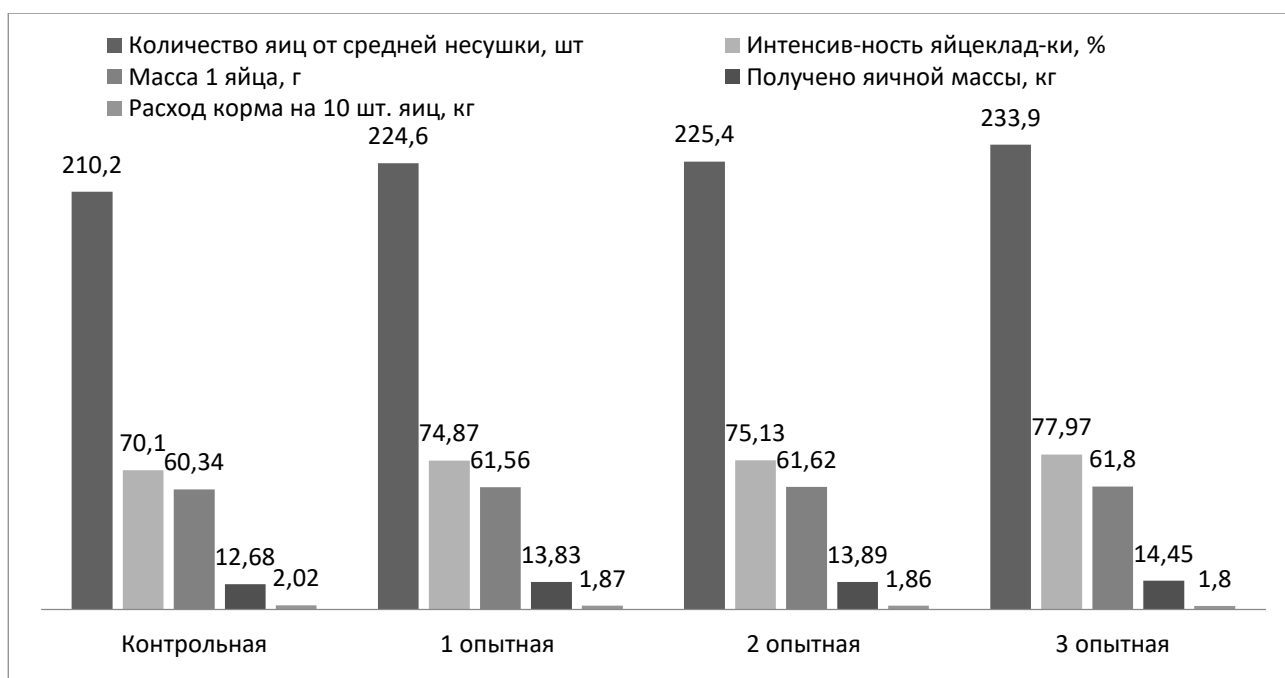


Рис. 1. Яичная продуктивность кур-несушек и расход корма на 10 шт. яиц

Установлено, что более благоприятное влияние на показатели яичной продуктивности у подопытной птицы оказали совместные добавки в комбикорма ферментного пробиотика и витамина U. С учетом этого, несушки 3 опытной группы против аналогов в контрольной группе имели более высокие показатели яйценоскости на среднюю несушку на 23,7 шт. или на 11,3% ( $P>0,95$ ), интенсивность яйцекладки (за 10 месяцев эксперимента) – на 7,87%, массы одного яйца – на 1,46 г или на 2,42% ( $P>0,95$ ), выхода яичной массы – на 1,77 кг или на 13,96% при снижении расхода комбикорма на производство 10 шт. яиц – на 10,14%.

Влияние биологически активных препаратов на показатели химического состава куриных яиц в ходе проведенного опыта представлено в таблице 2.

Таблица 2. Биохимический состав куриных яиц в среднем по группе несушек, %

Показатель	Группа			
	контрольная	1 опытная	2 опытная	3 опытная
Содержание в желтке:				
сухого вещества	51,05±0,20	52,06±0,23*	52,11±0,30*	52,37±0,19*
белка	17,46±0,17	18,37±0,14*	18,40±0,09*	18,78±0,10*
жира	32,53±0,14	32,51±0,15	32,60±0,20	32,54±0,13
Содержание в белке:				
сухого вещества	10,45±0,03	11,52±0,05*	11,60±0,07*	11,98±0,05*
собственно белка	8,84±0,05	9,56±0,05*	9,61±0,05*	9,97±0,06*
Содержание в скорлупе:				
зола	94,08±0,20	95,04±0,10*	95,08±0,20*	95,35±0,15*
кальция	18,37±0,14	19,42±0,08*	19,46±0,11*	19,96±0,16*
фосфора	0,043±0,001	0,052±0,004	0,053±0,003	0,057±0,005

\* $P>0,95$

Как видно из данных таблицы 3, при совместном введении в рецептуру комбикормов ферментного пробиотика и витамина U по 3 опытной группе несушек было отмечено улучшение биохимического состава отложенных яиц. У них относительно контрольных аналогов это превосходство проявилось в увеличении в яичном желтке показателей концентрации сухого вещества на 1,32% ( $P>0,95$ ), белка – на 1,32% ( $P>0,95$ ); в

яичном белке – концентрации сухого вещества – на 1,53% ( $P>0,95$ ) и собственно белка – на 1,13% ( $P>0,95$ ). Кроме того, в скорлупе яиц от кур 3 опытной группы содержалось больше кальция на 0,57% ( $P>0,95$ ), чем в контроле. Это придает им более высокие показатели прочности скорлупы яиц от несушек 3 опытной группы.

На рис. 2 показаны показатели содержания каротиноидов, витамина А и витамина Е в желтке яиц птицы сравниваемых групп.

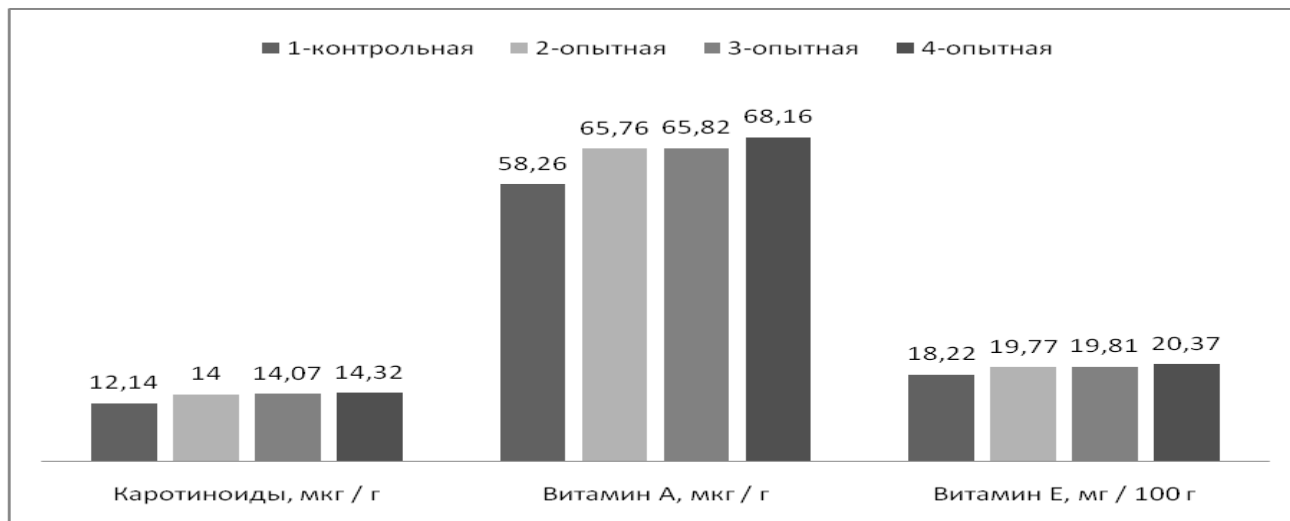


Рис. 2. Содержания каротиноидов, витаминов А и Е в желтке яиц подопытной птицы

Более благоприятное влияние на показатели пищевой ценности отложенных яиц подопытной птицей оказали совместные добавки в комбикорма ферментного пробиотика и витамина U. С учетом этого, желтки отложенных несушками 3 опытной группы яиц против аналогов в контрольной группе были насыщенной по наличию каротиноидов – на 17,90% ( $P>0,95$ ), витамина А – на 16,99% ( $P>0,95$ ) и витамина Е – на 11,80% ( $P>0,95$ ).

В дальнейшем мы провели оценку воздействия используемых препаратов БАД на морфологические и инкубационные качества отложенных подопытной птицей яиц (рис. 3).

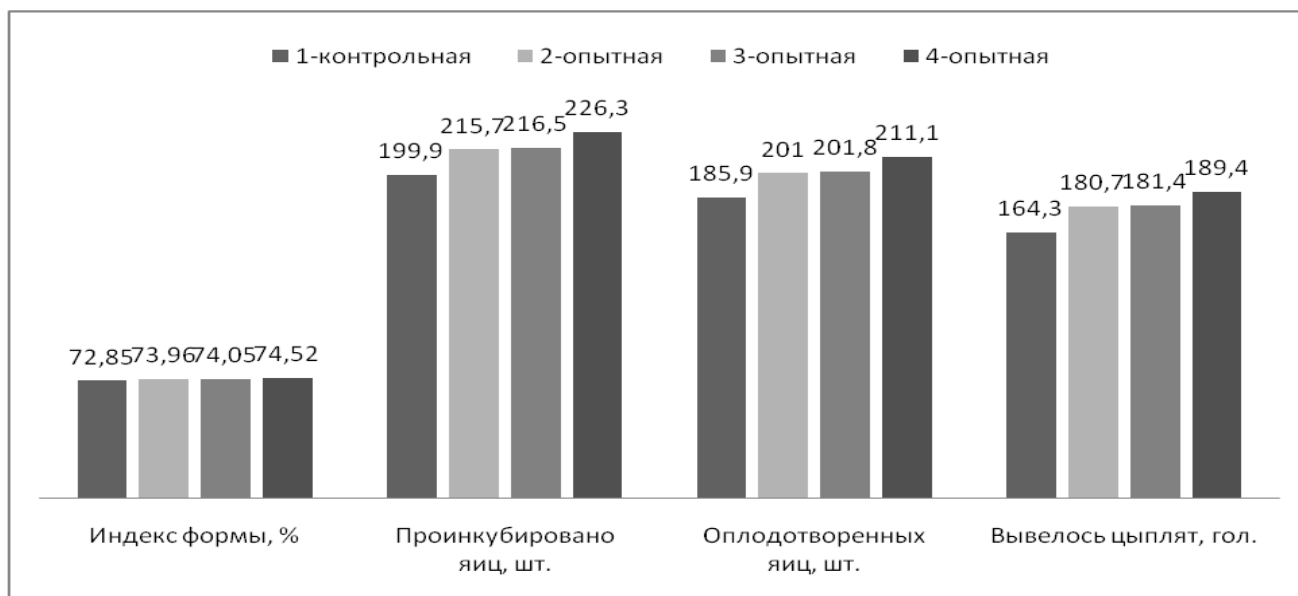


Рис. 3. Морфологические и инкубационные свойства яиц кур-несушек в ходе опыта

Установлено, что более благоприятное влияние на морфологические и инкубационные свойства яиц подопытной птицы оказали совместные добавки в комбикорма ферментного пробиотика и витамина U. С учетом этого, несушки 3 опытной группы против аналогов в контрольной группе имели более высокие показатели

индекса формы на 1,67% ( $P>0,95$ ), количества проинкубированных яиц – на 26,40 шт. ( $P>0,95$ ), оплодотворенных яиц – на 25,2 шт. ( $P>0,95$ ) и выведенных цыплят – на 25,1 голов ( $P>0,95$ ).

Следовательно, для повышения яичной продуктивности, физико-химических и инкубационных характеристик производимых яиц в рационы кур-несушек кукурузно-сорго-подсолнечного типа следует включать совместно ферментативный пробиотик **Целлобактерин-Т** из расчета 1 кг/т корма и витамин U из расчета 150 г/т корма.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Баева, А.А. Применение биологически активных добавок в кормлении цыплят-бройлеров / А.А. Баева, А.А. Столбовская, М.Г. Кокаева, З.Г. Дзидзоева, Ю.С. Гусова, О.Ю. Леонтьева, Г.К. Кибизов // «Труды Кубанского государственного аграрного университета». – Краснодар. – 2008. – № 4(13). – С. 179-182.
2. Темираев, Р.Б. Способ повышения диетических качеств мяса и улучшения метаболизма у цыплят-бройлеров в условиях техногенной зоны РСО – Алания / Р.Б. Темираев, Ф.Ф. Кокаева, А.А. Баева, М.А. Хадикова, А.В. Абаев // Известия Горского государственного аграрного университета. – Владикавказ. – 2012. – Т. 49. – Ч. 4. – С. 123-127.
3. Темираев, Р.Б. Способ повышения диетических качеств мяса и улучшения метаболизма у цыплят-бройлеров в условиях техногенной зоны РСО–Алания / Р.Б. Темираев, Ф.Ф. Кокаева, В.В. Тедтова, А.А. Баева, М.А. Хадикова, А.В. Абаев // Известия Горского государственного аграрного университета. – Владикавказ. – 2012. – Т. 49. – №4. – С. 130-133.
4. Баева, А.А. Биологические ресурсы производства экологически чистого мяса бройлеров. / А.А. Баева, З.Р. Ибрагимова, М.Г. Кокаева, С.К. Абаева // Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции «Инновационные пути развития животноводства». – Ставрополь. – 2009. – С. 207-208.
5. Темираев, Р.Б. Показатели естественной резистентности и перекисного окисления липидов сельскохозяйственной птицы при применении БАД в рационе [Текст] / Р.Б. Темираев, Л.А. Витюк, И.И. Кцоева, М.Д. Карсанова // Животноводство Юга России. – Краснодар. – 2015. – №3(5). – С. 25-29.
6. Кокаева, М.Г. Повышение пищевой ценности мяса бройлеров. / М.Г. Кокаева // Материалы XII всероссийской научно-практической конференции «Агропромышленный комплекс и актуальные проблемы экономики регионов». – Майкоп. – 2008. – С. 200-201.
7. Темираев, Р. Пробиотики и ферментные препараты в рационах цыплят / Р. Темираев, В. Гаппоева, Н. Гагкоева // Птицеводство. – 2009. – №04. – С. 20-21.
8. Столбовская, А.А. Способ повышения продуктивности и потребительских качеств мяса бройлеров при снижении риска афлатоксикоза / А.А. Столбовская, Р.Б. Темираев, А.А. Баева, Л.А. Витюк // Владикавказ. – 2013. – 184 с.

**СПОСОБ АКТИВИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ ПИЩЕВАРИТЕЛЬНОГО ОБМЕНА У ОТКАРМЛИВАЕМЫХ БЫЧКОВ ПРИ  
ДЕТОКСИКАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**  
**METHOD FOR ACTIVATING DIGESTIVE EXCHANGE PROCESSES IN FOODED BULLS DURING HEAVY METALS  
DETOXIFICATION**

Темираев Р.Б.<sup>1,2</sup>, Хамикоева С.Р.<sup>1</sup>, Газзаева М.С.<sup>1</sup>, Кубатиева З.А.<sup>1</sup>, Баева З.Т.<sup>2</sup>

Temiraev R.B.<sup>1</sup>, Khamikoeva S.R.<sup>1</sup>, Gazzaeva M.S.<sup>1</sup>, Kubatieva Z.A.<sup>1</sup>, Baeva Z.T.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Россия, ФГБОУ ВО «Горский государственный аграрный университет», г. Владикавказ,

*e-mail: temiraev@mail.ru*

<sup>2</sup>Россия, ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)», г. Владикавказ, *e-mail: zarina\_kt@mail.ru*

В последние годы у отечественных потребителей требования к экологической безопасности производимой говядины резко возросли с учетом природно-климатических условий каждого региона. Одним из важнейших факторов, напрямую влияющих на санитарно-гигиенические свойства мяса откармливаемых бычков, служит уровень загрязненности почвы и кормовых культур различными токсикантами в данном регионе. В ряде субъектов России, с хорошо развитой инфраструктурой предприятий металлургической промышленности (в том числе на территории Республики Северная Осетия – Алания), одним из ключевых экологических факторов, негативно воздействующих на качественные характеристики мясной продукции, служит избыточное накопление солей тяжелых металлов (ТМ) в кормовых компонентах рационов откармливаемых животных [1, 2, 3].

По мнению ряда исследователей [4, 5], избыточное поступление в организм солей ТМ, с кормами содействует снижению приростов массы тела молодняка жвачных животных на откорме, ухудшению экологической безопасности получаемой мясной продукции. Все эти негативные экологические последствия обусловлены у откармливаемых животных проявлением угнетающего влияния на состояние пищеварительного метаболизма ионов тяжелых металлов. Данная проблема усугубляется способностью ТМ постепенно накапливаться в органах и тканях бычков, отравлять их организм, содействуя ингибированию процессов обмена веществ, снижению мясной продуктивности и качества производимой говядины.

В этих условиях одним из наиболее эффективных способов детоксикации солей ТМ, служит введение в их рационы кормовые препараты адсорбенты, связывающие их прочно на своей поверхности в желудочно-кишечном тракте (ЖКТ) и выводящие из организма животного, обеспечивая, тем самым, повышение экологической чистоты мяса бычков. Причем, в практику кормления молодняка жвачных на откорме все чаще и шире вводятся кормовые препараты адсорбентов нового поколения. Они зачастую проявляют синергизм воздействия на процессы обмена веществ с большим набором биологически активных добавок (БАД), в том числе с мультиэнзимными комплексами (МЭК) [6, 7].

В связи с этим, нам представлялось актуальным вопросом достижения цели исследований по изучению воздействия препаратов адсорбента токсфин и МЭК целловиридин Г20х на состояние рубцового метаболизма у откармливаемых бычков, в рационах питания которых наблюдался избыточное содержанием солей свинца, цинка и кадмия.

Для решения указанной цели по принципу пар-аналогов в условиях откормочной фермы СПК «Весна» (РСО – Алания) были сформированы 4 группы откормочных бычков в возрасте 6 месяцев по 10 голов в каждой. Объектами исследований служили животные швицкой породы. Продолжительность их откорма составил 12 месяцев до достижения ими возраста 18 месячного возраста. В ходе проведения научно-производственного опыта препараты адсорбента токсфин и МЭК целловиридин Г20х молодняк сравниваемых групп потреблял в составе комбикормов путем ступенчатого смешивания с другими ингредиентами в соответствии с нормами питания РАСХН (2003) по схеме, которая показана в таблице 1.

Таблица 1. Схема проведения научно-хозяйственного опыта  $n=10$

Группа	Особенности кормления
1-контрольная	Основной рацион (ОР), в составе которого было обнаружено избыточное содержание солей Zn, Pb и Cd
2-опытная	ОР + МЭК целлюлозы Г20х в количестве 70 г/т комбикорма
3-опытная	ОР + адсорбент токсфин в количестве 1 кг/т комбикорма
4-опытная	ОР + МЭК целлюлозы Г20х в количестве 70 г/т комбикорма + адсорбент токсфин в количестве 1 кг/т комбикорма

Содержание ионов ТМ (Zn, Pb и Cd) в рационах кормления (зимнем и летнем) для подопытных животных устанавливали на атомно-адсорбционным спектрометре.

Учитывая сложность получения содержимого преджелудков, влияние испытуемых препаратов на состояние рубцового обмена откармливаемого молодняка изучали по общепринятым методикам только для 3 животных из 1-контрольной и лучшей по продуктивности 4-опытной группы.

Полученный цифровой материал нами был подвергнут математической обработке с расчетом критерия Стьюдента.

В отобранных образцах кормов изучали содержание солей ТМ и определили их содержание в составе зимнего и летнего рационов кормления бычков сравниваемых групп. Так, в составе зимнего рациона питания подопытных животных наблюдалось превышение значений предельно допустимых концентраций (ПДК) по концентрации цинка на 67,6-67,9% свинца – на 63,0-64,2%, и кадмию – на 59,4-60,5%, в составе же летнего рациона это превышение значений ПДК по указанным элементам составляло – 65,1-66,2%, 61,0-62,4% и 63,1-65,2%.

За динамикой роста подопытных бычков наблюдали по итогам проведения контрольных индивидуальных взвешиваний раз в один месяц. Данные взвешиваний в начале и конце эксперимента для откармливаемого молодняка жвачных приведены в таблице 2.

Таблица 2. Изменения живой массы у подопытных животных  $n = 10$

Показатель	Группа бычков			
	1-контрольная	2-опытная	3-опытная	4-опытная
Живая масса 1 головы, кг:				
в возрасте 6 месяцев	160,90±0,42	160,80±0,26	160,70±0,43	160,80±0,58
в возрасте 18 месяцев	425,60±1,67	446,30±2,22	445,50±1,46	454,80±2,13
Прирост живой массы, кг	264,70±1,52	285,50±1,88	284,80±1,37	293,00±1,92

По результатам проведенных исследований было выяснено, что к концу откорма в возрасте 18 месяцев наиболее высокой массой тела обладали животные 4-опытной группы, которые по этому показателю опередили бычков контрольной группы на 29,20 кг ( $P<0,05$ ) или на 6,86% ( $P<0,05$ ). Исходя из этих данных, по валовому приросту молодняк 4-опытной группы также опередил контрольных аналогов на 28,30 кг ( $P<0,05$ ). На основе этих данных рассчитали среднесуточные приросты у молодняка жвачных сравниваемых групп, которые приведены на рис. 1

Как показано на рис. 1, за счет совместного скармливания мультиэнзимного комплекса и адсорбента токсфин в условиях детоксикации солей ТМ у молодняка крупного рогатого скота на откорме 4-опытной группы удалось добиться превосходства над аналогами контрольной группы по показателю среднесуточного приростов массы тела на 11,10%. Причем разница между животными сравниваемых групп была статистически достоверной ( $P<0,05$ ).

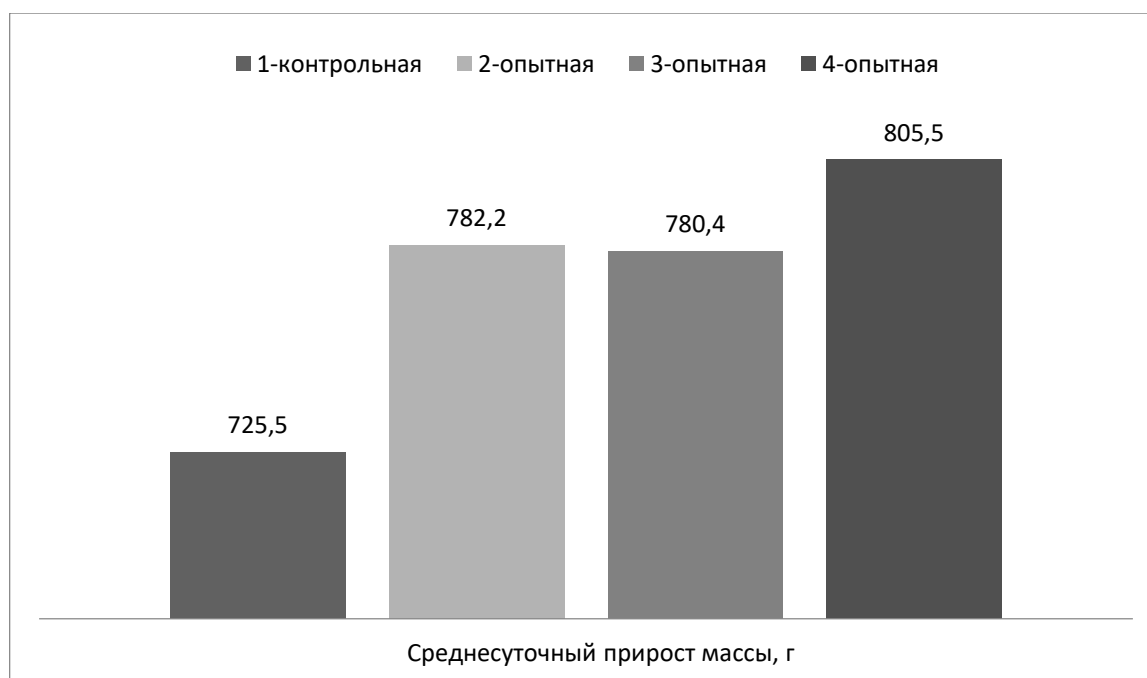


Рис. 1. Показатели среднесуточных приростов бычков сравниваемых групп

Учитывая сложность отбора образцов рубцовой жидкости и проведения исследований их химического состава, как сказано выше, изучили влияние апробируемых препаратов БАД на показатели состояние пищеварительного обмена у бычков 1-контрольной и 4-опытной групп. В таблице 3 приведены данные, характеризующие изменения числа ряда представителей микрофлоры, величины рН среды и концентрацию аммиака в преджелудках животных указанных групп, под влиянием условий их кормления.

Таблица 3. Изменения числа ряда представителей микрофлоры, величины рН среды и концентрацию аммиака в преджелудках животных  $n = 3$

Показатель	Группа бычков	
	1-контрольная	4-опытная
Число инфузорий, тыс./мл	457,0±4,22	705,0±4,11
Flavobacterium vitarumen, тыс./мл	125,0±0,34	163,0±0,45
Уровень аммиака, мг%	18,84±0,17	18,92±0,30
рН среды	7,22±0,09	7,24±0,13

В условиях применения адсорбента и ферментного препарата для выведения солей ТМ из организма величина рН среды рубцовой жидкости и содержание в ней аммиака у животных двух сравниваемых групп были практически одинаковыми. Это обосновывается тем, что по данным параметрам, характеризующим интенсивность пищеварительного обмена у молодняка указанных групп, достоверные ( $P > 0,05$ ) различия отсутствовали.

В то же время, под влиянием синергизма действия между испытуемыми препаратами элиминация из организма ионов ТМ (Zn, Pb и Cd) у откормочных бычков 4-опытной группы происходила эффективнее. Следствием этого относительно контрольных аналогов у них стало активизация роста в преджелудках количества представителей инфузорий (продуцентов целлюлаз и амилаз) на 54,26% ( $P < 0,05$ ) и бактерий группы Flavobacterium vitarumen (продуцентов протеиназ) – на 29,36% ( $P < 0,05$ ).

Указанные виды простейших и микроорганизмов, населяющих преджелудки жвачных животных, как сказано выше, активно продуцируют энзимы класса гидролаз, которые содействуют интенсификации разрушения протеина, клетчатки и крахмалистых соединений кормов в составе преджелудков у откармливаемого молодняка крупного рогатого скота. Это положение подтверждается результатами изменений активности анализируемых

ферментов в рубцовой жидкости животных сравниваемых групп под влиянием испытуемых препаратов, представленные на рис. 2.

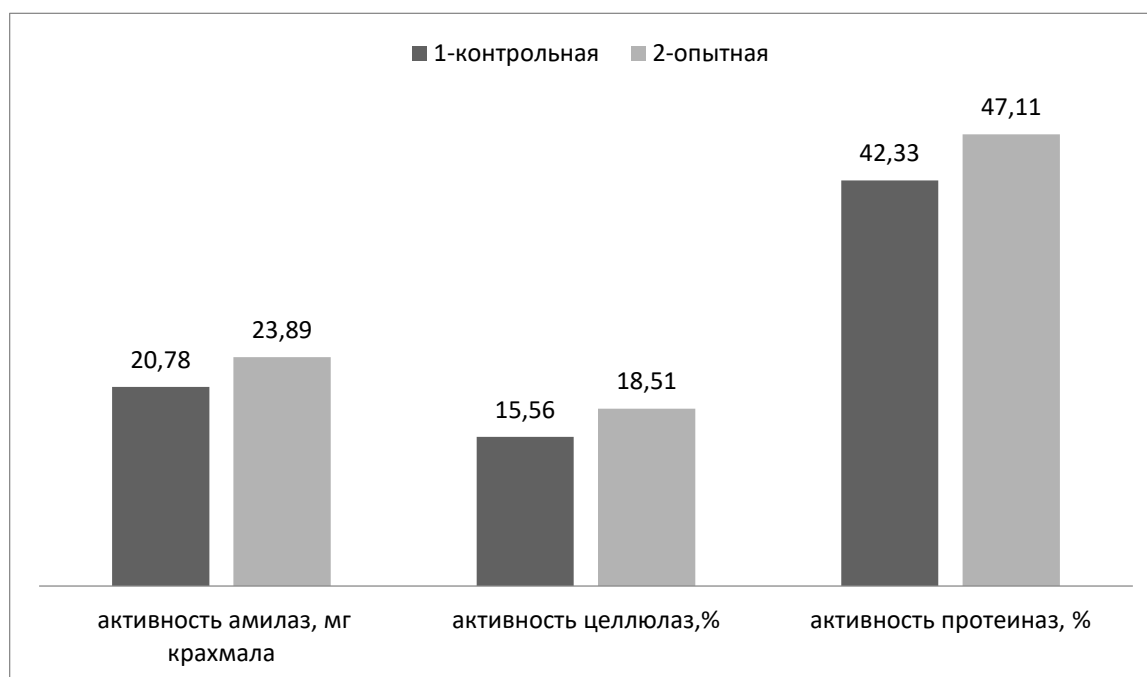


Рис. 2. Изменения активности ферментов в рубцовой жидкости подопытных животных

Как показано на рис. 2, совместное использование в составе рационов с избыточным содержанием солей ТМ из-за увеличения количества указанных представителей полезной микрофлоры позволило активизировать процессы пищеварительного обмена у бычков. Благодаря этому животные 4-опытной группы имели достоверное ( $P < 0,05$ ) превосходство над контрольными аналогами в содержимом рубца по показателям активности протеиназ на 4,78%, целлюлаз – на 3,35% и амилаз – на 3,11%. Это содействовало лучшему уровню переваривания и усвоения протеина, клетчатки и безазотистых экстрактивных веществ (БЭВ) рационов молодняком 4-опытной группы против контрольных аналогов.

При усилении распада трудно- и легкорастворимых полисахаридов кормов под действием энзимов, выделяемых микрофлорой ЖКТ, их метаболиты в преджелудках жвачных животных активно сбрасываются с образованием летучих жирных кислот (ЛЖК). Участвуя непосредственно в обменных процессах ЛЖК, могут влиять на скорость роста молодняка крупного рогатого скота на откорме при снижении риска интоксикации солями ТМ. Данные влияния испытуемых кормовых добавок на изменения концентрации ЛЖК в содержимом преджелудков подопытных животных приведены в таблице 4.

Таблица 4. Изменения концентрации ЛЖК в содержимом преджелудков подопытных животных  $n = 3$

Показатель	Группа бычков	
	1-контрольная	4-опытная
Количество ЛЖК, ммоль /100 мл	8,11±0,35	9,79±0,43
Молярное соотношение ЛЖК, %:		
уксусной	63,50±0,78	63,30±0,71
валериановой	1,60±0,49	1,70±0,52
капроновой	1,20±0,41	1,00±0,33

Установлено, что за счет совместного скармливания препаратов МЭК целловиридин Г20х и токсфин эффективнее проходили процессы детоксикации солей ТМ, поэтому откормочные бычки 4-опытной группы в рубцовой жидкости активнее накапливали ЛЖК, достоверно ( $P < 0,05$ ) опередив по этому показателю животных контрольной группы на 1,68 ммоль /100 мл или на 20,71%. По концентрации в рубцовой жидкости уксусной,



валериановой и капроновой кислот между бычками сравняваемых групп практически существенных различий не было.

Более важное значение из представителей ЛЖК для интенсификации роста откармливаемого молодняка жвачных животных имеет пропионовая кислота. Причем, зачастую ее концентрация в рубцовой жидкости имеет обратную биологическую зависимость с содержанием нежелательного представителя ЛЖК – масляной кислоты. Это положение подтверждается результатами наших исследований, показанных на рис. 3.

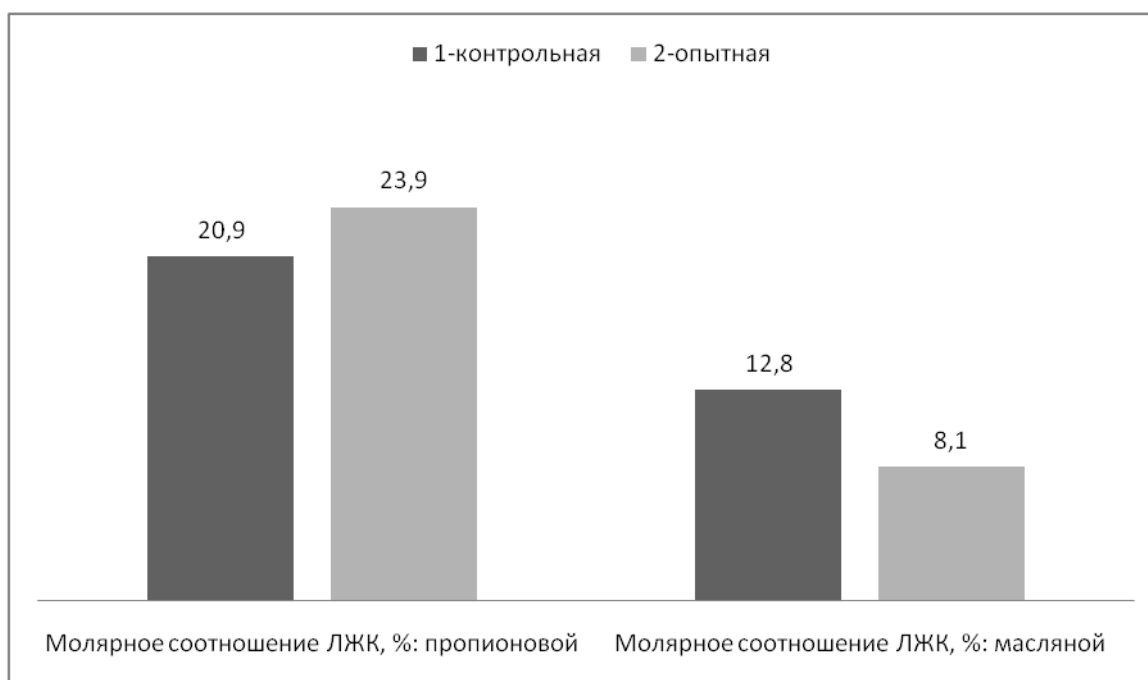


Рис. 3. Концентрация пропионовой и масляной кислот в рубцовой жидкости бычков

Как видно из полученных данных, приведенных на рис.3, совместное скармливание испытуемых кормовых добавок обеспечило увеличение в рубцовой жидкости бычков 4-опытной группы относительно контрольных аналогов уровня пропионовой кислоты на 3,00% ( $P < 0,05$ ) при параллельном падении концентрации масляной кислоты – на 4,7% ( $P < 0,05$ ). Полученные результаты исследований согласуются вполне с изменениями среднесуточных приростов массы тела откармливаемого молодняка сравняемых групп при эффективном применении адсорбента и мультиэнзимного комплекса для выведения из организма солей ТМ.

Следовательно, для интенсификации роста и активизации процессов пищеварительного обмена за счет лучшей элиминации солей тяжелых металлов целесообразно в состав рационов откармливаемого молодняка крупного рогатого скота целесообразно совместно вводить препараты адсорбента токсфин в количестве 1 кг/т комбикорма и мультиэнзимного комплекса целловиридин Г20х в количестве 70 г/т комбикорма.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Осикина, Р.В. Оценка мясных качеств бычков разных пород, откармливаемых в техногенной зоне РСО – Алания [Текст] / Р.В. Осикина, З.Т. Баева, Э.С. Дзодзиева, З.Я. Цопанова // Известия Горского государственного аграрного университета. – Владикавказ. – 2012. – Т. 49. – Ч. 1-2. – С. 95-98.
2. Темираев, Р.Б. Загрязнение тяжелыми металлами: как обезопасить свинину / Р.Б. Темираев, В.Р. Каиров, Э.С. Хамицаева, Т.К. Туаева // Комбикорма. – 2008. – № 4. – С. 34-35.
3. Chabaev, M.G. Effect of different adsorbent doses on the morphological and biochemical composition of blood of bull calves in detoxication of heavy metals / M.G. Chabaev, V.V. Tedtova, Z.T. Baeva, S.I. Kononenko, T.T. Tarchokov, L.V. Chopikashvili // Journal of Pharmaceutical Sciences and Research. – 2018. – Т. 10. – № 5. – С. 1122-1124.

4. Дзодзиева, Э.С. Сравнительная оценка качества мяса бычков, откармливаемых в техногенной зоне / Э.С. Дзодзиева, М.Г. Кокаева, Р.Б. Темираев, Г.А. Абрамова, Д.О. Гурциева // Мясная индустрия. – 2015. – № 2. – С. 46-48.
5. Темираев, Р.Б. Способ повышения диетических качеств мяса и улучшения метаболизма у цыплят-бройлеров в условиях техногенной зоны РСО–Алания [Текст] / Р.Б. Темираев, Ф.Ф. Кокаева, В.В. Тедтова, А.А. Баева, М.А. Хадикова, А.В. Абаев // Известия Горского государственного аграрного университета. – Владикавказ. – 2012. – Т. 49. – №4. – С. 130-133.
6. Dubrovin, A.I. Ecological and nutritional evaluation of different beef breed bulls fattening on diets with excess heavy metals content / A.I. Dubrovin, Z.T. Baeva, E.S. Dzodziewa, Z.Ya. Biboeva // Animal Science. – 2012. – № 4. – С. 14.
7. Тедтова, В.В. Морфологические и биохимические показатели крови бычков герефордской породы при детоксикации тяжелых металлов в кормах / В.В. Тедтова, З.Т. Баева, Э.С. Дзодзиева, З.А. Смелков, З.Я. Цопанова // Известия Горского государственного аграрного университета. – 2013. – Т. 50. – № 3. – С. 127-130.

## ПОЛУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА BIOLOGICALLY ACTIVE NANOMATERIALS FOR AGRICULTURE

Федотов М.А., Алпатов А.А., Фолманис Г.Э.

Fedotov M.A., Alpatov A.A., Folmanis G.E., Gifer P.K.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, mikle\_fed@mail.ru*

Сельское хозяйство является одной из важнейших отраслей, представленной практически во всех странах мира. В мировом сельском хозяйстве занято более 1,0 млрд. экономически активного населения. В развитых странах Европы и Северной Америки сельское хозяйство достигло высокого уровня. Применение нанотехнологий в сельскохозяйственном производстве является эффективным и недорогим способом повышения его продуктивности и качества отечественного продовольственного сырья. Прибыль от применения наноразмерных препаратов, в зависимости от вида сельскохозяйственной культуры, в 50–1000 раз превышает затраты вследствие незначительной себестоимости их производства. Поэтому применение наноразмерных препаратов в сельскохозяйственном производстве может внести весомый вклад в повышение эффективности сельскохозяйственного производства и содействовать обеспечению продовольственной безопасности России.

Важной особенностью наноматериалов, способствующих их использованию в АПК, является низкая токсичность. Токсичность наночастиц металлов во много раз меньше токсичности ионов металлов: для меди - в 7 раз, цинка - в 30 раз, а железа - в 40 раз [1-2].

На основе наноразмерных материалов разработаны биологически активные препараты, предназначенные для применения в растениеводстве, животноводстве, птицеводстве, рыбоводстве, кормопроизводстве и ветеринарной медицине.

Биологически активные наноматериалы получены химико-металлургическим способом, основанным на восстановлении искусственно приготовленного наноразмерного сырья [3], и методом лазерной абляции твердой мишени в жидкости с образованием коллоидного раствора необходимого вещества [4].

Установлено, что урожайность зерновых культур повышается в среднем на 15 %, зеленая масса кормовых культур – на 25 %, корнеплодов – на 30 %. Наноразмерные биопрепараты повышают естественную

резистентность животных, птицы и рыбы, что позволяет увеличить сохранность молоди на 25-30 % и позволяют снизить заболеваемость животных на 15-20 %. Прирост массы тела цыплят-бройлеров увеличивается на 10-17 %, а сохранность птицы в стрессовых условиях жарких летних месяцев составила 94 % против 72 % в контроле. Яйценоскость кур в тех же условиях превысила контроль на 10-15 %.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Каплуненко В.Г., Косинов Н.В., Бовсуновский А.Н., Черный С.А., Нанотехно-логии в сельском хозяйстве // Зерно, 2008, № 4. С. 46-54.
2. Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. «Биологически активные нанопорошки железа», М.: Наука, 2006. 124 с.
3. Теплов О.А., Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э., Федотов М.А., Фолманис Ю.Г., Процессы восстановления наноразмерного гематита водородом // Перспективные материалы, 2014, № 9. С. 53-58.
4. Folmanis G.E., Fedotov M.A., Golubkina N.A., Soldatenko A.V. Synthesis and Characteristics of Selenium Nanoparticles for Enriching Radish Seedlings // Nanotechnologies in Russia, 2019, №9-10. P. 516-520.

#### СПОСОБ УЛУЧШЕНИЯ МЯСНОЙ ПРОДУКТИВНОСТИ И КАЧЕСТВА МЯСА БРОЙЛЕРОВ ЗА СЧЕТ СКАРМЛИВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ METHOD FOR IMPROVING MEAT PRODUCTIVITY AND QUALITY OF BROILER MEAT BY FEEDING BIOLOGICALLY ACTIVE DRUGS

Цогоева Ф.Н.<sup>1</sup>, Кцоева И.И.<sup>1</sup>, Джиоева Г.Ф.<sup>1</sup>, Гасиева З.Б.<sup>1</sup>, Витюк Л.А.<sup>2</sup>

Tsogoeva F.N.<sup>1</sup>, Ktsoeva I.I.<sup>1</sup>, Dzhioeva G.F.<sup>1</sup>, Gasieva Z.B.<sup>1</sup>, Vityuk L.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Россия, ФГБОУ ВО «Горский государственный аграрный университет», г. Владикавказ,  
e-mail: fatima130464@jmail.ru

<sup>2</sup>Россия, ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)», г. Владикавказ, e-mail: lada\_vityuk@mail.ru

В последние годы из всех видов мяса в нашей стране наиболее высокие темпы наращивания демонстрирует производство мяса птицы. Появились новые быстрорастущие кроссы мясной птицы, которые за сжатые временные рамки дают возможность получать большой объем диетического мяса, которая отличается высокими пищевыми свойствами и биологической полноценностью белка, наличием ненасыщенных жирных кислот. Однако молодняк мясной птицы из-за незрелости пищеварительной системы в первые недели жизни крайне чувствителен к факторам внешней среды, в том числе условиям кормления и экологической безопасности ингредиентов комбикормов [1, 2].

Для успешной реализации генетически обусловленного продуктивного потенциала мясной птице следует обеспечить не только организацию кормления полнорационными сбалансированными видами комбикормов, но и строго следить за экологическими характеристиками каждого отдельного компонента этих комбикормов. Если не соблюдать этого требования, то при полноценном питании из-за присутствия какого-либо вида токсинов может наблюдаться снижение темпов роста, ухудшения пищевых и санитарно-гигиенических характеристик мяса цыплят-бройлеров [3, 4, 5].

В условиях техногенной зоны Республики Северная Осетия – Алания, обусловленная присутствием в избыточных концентрациях солей тяжелых металлов (ТМ) из-за наличия в городе Владикавказ крупных заводов цветной металлургии, которые в течение многих десятилетий служили источниками выбросов в больших количествах указанных токсичных соединений. Соли ТМ, обладая свойством постепенного накопления в органах

и тканях, отравляют организм бройлеров, ухудшая экологическую безопасность их мяса [6]. Наряду с этим, из-за высокой влажности воздуха кормовые культуры, особенно зерновые, зачастую обречены на окисление сырого жира с образованием в них перекисей. Последние становятся источником образования в организме мясной птицы свободных радикалов, которые разрушают мембраны клеток и содействуют ускорению старения организма, угнетению обмена веществ, роста и развития [7].

Для устранения указанных негативных последствий при указанных недостатках условий кормления при скармливании препаратов антиоксидантов рядом исследователей было установлено положительное влияние на обмен веществ, энергию роста и потребительские свойства производимого птичьего мяса. Особенно высокий эффект наблюдается при совместном скармливании природных антиоксидантов витамина Е (токоферола) и селена, которые показывают взаимодополняющее действие на организм птицы [8, 9].

Известно также, что при избыточном поступлении с кормами перекисей и солей ТМ в желудочно-кишечном тракте (ЖКТ) бройлеров наблюдается угнетение полезной микрофлоры, что становится причиной нарушений процессов пищеварения. Для выправления этой ситуации широкое применение в питании мясной птицы находят пробиотические препараты, в составе которых имеются живые микроорганизмы полезной микрофлоры, в том числе бифидобактерий. При этом пробиотики зачастую демонстрируют синергизм действия с антиоксидантами [10, 11].

В связи с этим, целью проведенных исследований было изучить эффективность использования пробиотика Бифидум СХЖ, витамина Е и селенита натрия в составе рационов с избыточным содержанием солей ТМ для повышения мясной продуктивности и потребительских качеств мяса бройлеров.

При реализации указанной цели на бройлерах кросса «РОСС-308» в условиях ООО «Ираф-Агро» (Ирафского района РСО – Алания) был проведен научно-производственный опыт. Из цыплят в суточном возрасте по принципу групп аналогов нами были сформированы 4 группы по 200 голов в каждой. Птица откармливалась в течение 42 дней при содержании подопытной птицы в клеточных батареях КБН-3.

Кормление цыплят-бройлеров сравниваемых групп осуществлялось в соответствии со схемой эксперимента (табл. 1) полнорационными комбикормами (ПК), в состав которых апробируемые препараты вводились многоступенчатым способом при применении типовых дозаторов.

Таблица 1. Схема научно-хозяйственного опыта на бройлерах (n = 200)

Группа	Особенности кормления
Контрольная	Полнорационные комбикорма (ПК)
1 опытная	ПК + Бифидум СХЖ из расчета 5 доз на 200 голов
2 опытная	ПК + селенит натрия в дозе 0,2 мг/кг корма + токоферол в дозе 25 тыс. МЕ/т корма
3 опытная	ПК + Бифидум СХЖ из расчета 5 доз на 200 голов + селенит натрия в дозе 0,2 мг/кг корма + токоферол в дозе 25 тыс. МЕ/т корма

При достижении возраста 42 дней из каждой группы отбирали по 5 типичных по живой массе и кондициям мясных цыплят, которые по традиционной методике подвергали контрольному убою. По общепринятым методикам были изучены убойные и мясные качества подопытной птицы.

Далее нами весь экспериментальный материал был обработан статистически с выведением критерия Стьюдента на ПК с применением программного обеспечения.

На атомно-адсорбционном спектрофотометре АА3-115-М1 регулярно определяли присутствие солей ТМ в отбираемых средних пробах полнорационных комбикормов. При этом было выяснено, что в ходе научно-хозяйственного опыта у подопытной птицы в рецептуре комбикормов ПК-5 и ПК-6 наблюдалось превышение предельно допустимых концентраций (ПДК) по наличию кадмия на 25,3 и 20,7%, цинка – на 30,8 и 29,7% и свинца – на 27,6 и 28,8% соответственно.

После завершения научно-хозяйственного эксперимента по итогам проведения контрольного убоя было изучено влияние апробируемых препаратов на убойные показатели бройлеров из сравниваемых групп (табл. 2 и рис. 1).

Таблица 2 – Убойные показатели подопытной птицы (n=5)

Показатель	Группа			
	контрольная	1 опытная	2 опытная	3 опытная
Предубойная масса 1 головы, г	2350,10±5,2	2502,32±5,1	2508,38±5,3	2594,33±5,0
Масса полупотрошенной тушки, г	1939,72±4,2	2084,18±4,4	2090,23±4,7	2171,19±4,3
В % к живой массе	82,54	83,29	83,33	83,69
Масса потрошенной тушки, г	1519,40±4,0	1636,52±3,5	1641,23±4,0	1706,03±3,7
Убойный выход, %	64,65	65,40	65,43	65,76

Установлено, что лучшими убойными характеристиками за счет высокого детоксикационного действия при совместных добавках в состав рационов с избыточным содержанием солей ТМ пробиотика, витамина Е и селенита натрия отличались цыплята-бройлеры 3 опытной.

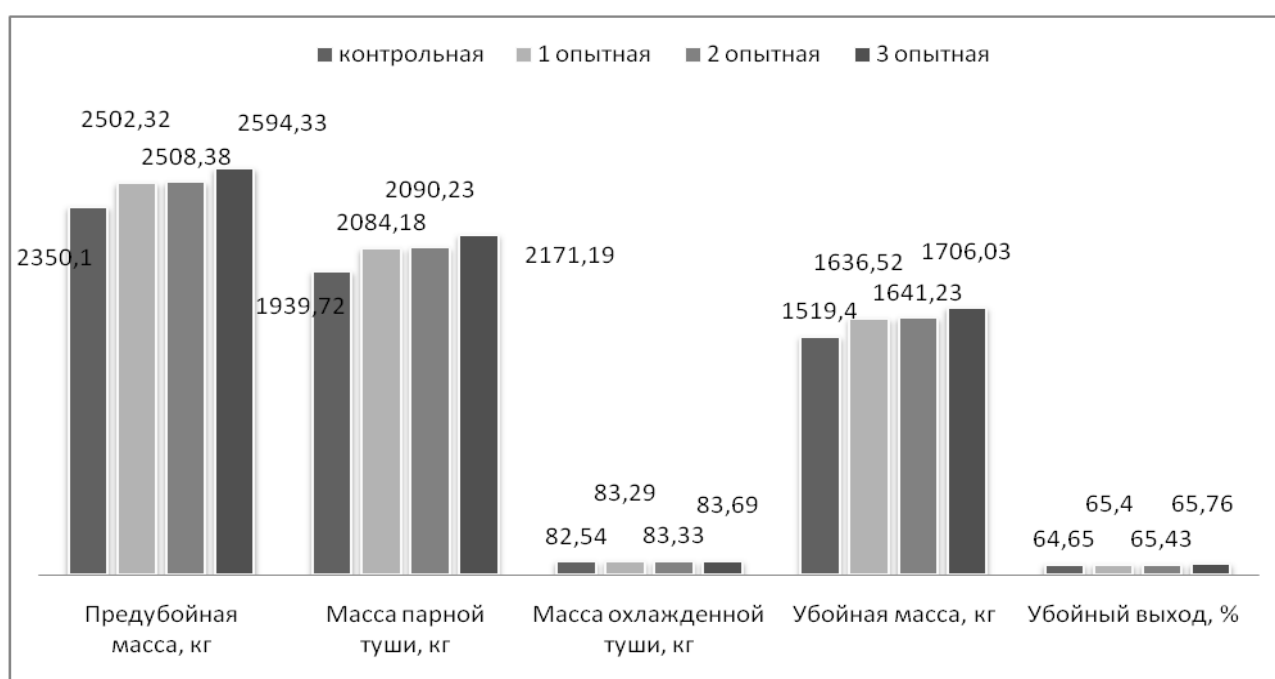


Рис. 1. Убойные показатели подопытной птицы в ходе опыта

Причем, у мясной птицы указанной группы в ходе настоящего эксперимента по сравнению с аналогами контрольной группы наблюдались более высокие показатели массы полупотрошенной тушки на 11,93% (P<0,05), потрошенной – на 12,23% (P<0,05), убойного выхода – на 1,11% (P<0,05).

Наряду с этим, против птицы контрольной группы при совместном скармливании пробиотика и препаратов антиоксидантов у бройлеров 3 опытной группы было отмечено увеличение показателя отношения массы съедобных к массе несъедобных – на 8,98% (P<0,05) и величины выхода тушек I категории – на 11,35% (P<0,05).

При проведении настоящего особое внимание мы уделили изучению влияния препаратов пробиотика и антиоксидантов на химический состав мяса подопытной птицы (рис. 2).

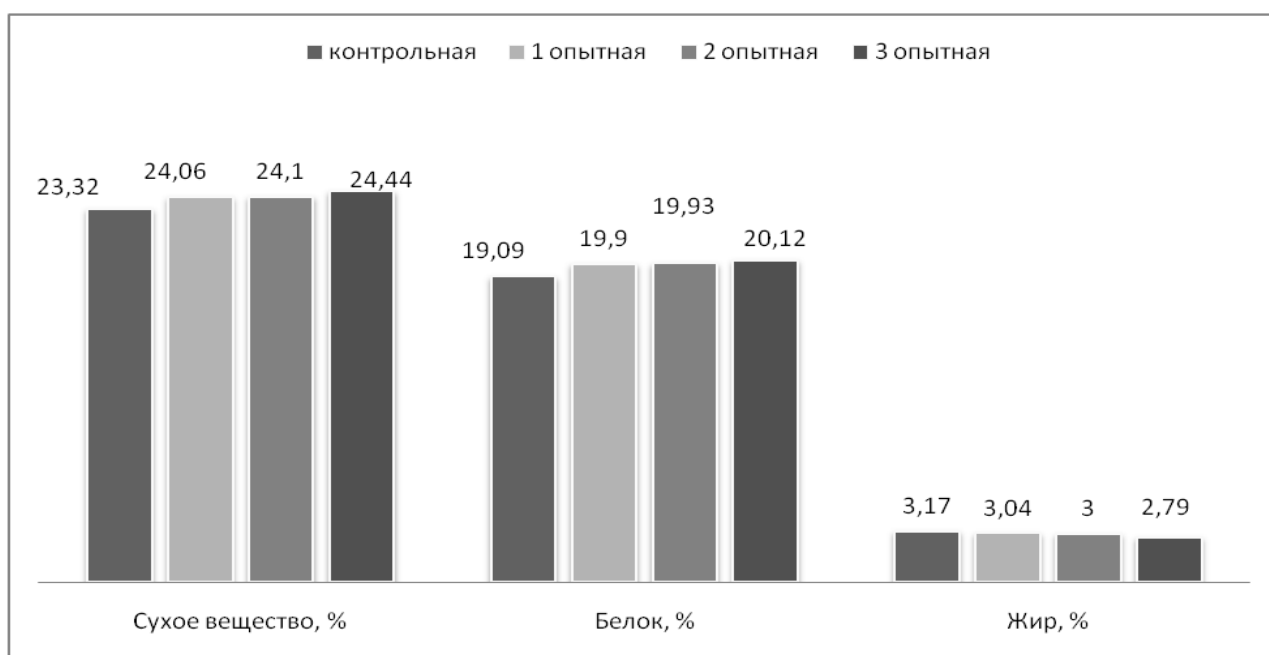


Рис. 2. Химический состав образцов грудной мышцы подопытной птицы в ходе опыта

При совместном использовании в рецептуре комбикормов пробиотика и двух антиоксидантов лучшими пищевыми свойствами отличались образцы белого мяса цыплят-бройлеров 3 опытной группы, у которых относительно аналогов из контрольной группы в образцах грудной мышц произошло увеличение концентрации сухого вещества на 1,12% ( $P < 0,05$ ), белка – на 1,14% ( $P < 0,05$ ) при одновременном снижении уровня жира – на 0,40% ( $P < 0,05$ ).

Другим важным показателем, характеризующим потребительские свойства птичьего мяса, служит биологическая ценность курятины, оцениваемый по белково-качественному показателю (БКП) образцов грудной мышцы (рис. 3).

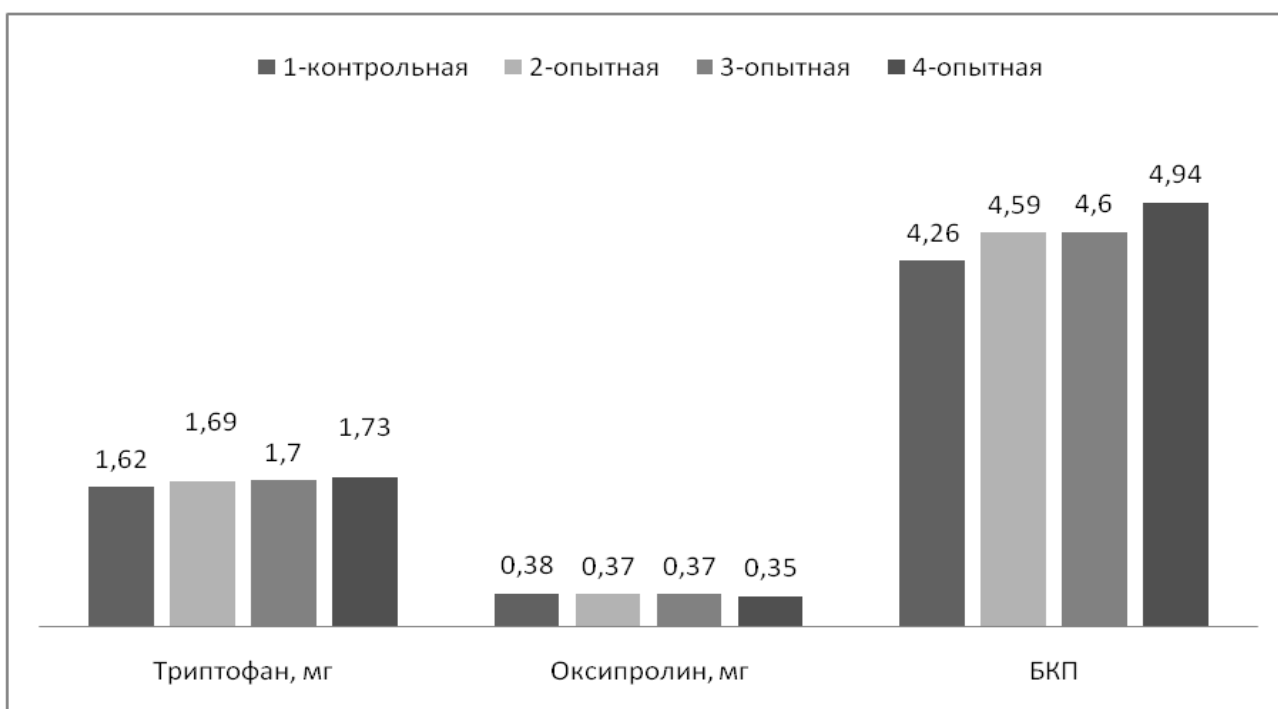


Рис. 3. Белково-качественный показатель образцов грудной мышцы птицы

Установлено, что за счет эффективности детоксикации токсикантов при совместном скормлении апробируемых препаратов против птицы контрольной группы у бройлеров 3 опытной группы в образцах грудной мышцы (белого мяса) произошло увеличение концентрации аминокислоты триптофана на 0,11% ( $P < 0,05$ ), что обеспечило достоверное ( $P < 0,05$ ) повышение величины БКП мяса – на 15,96%.

Наряду с этим, в образцах грудной мышцы бройлеров сравниваемых групп изучили концентрацию тяжелых металлов: цинка (рис. 4), свинца и кадмия (рис. 5).

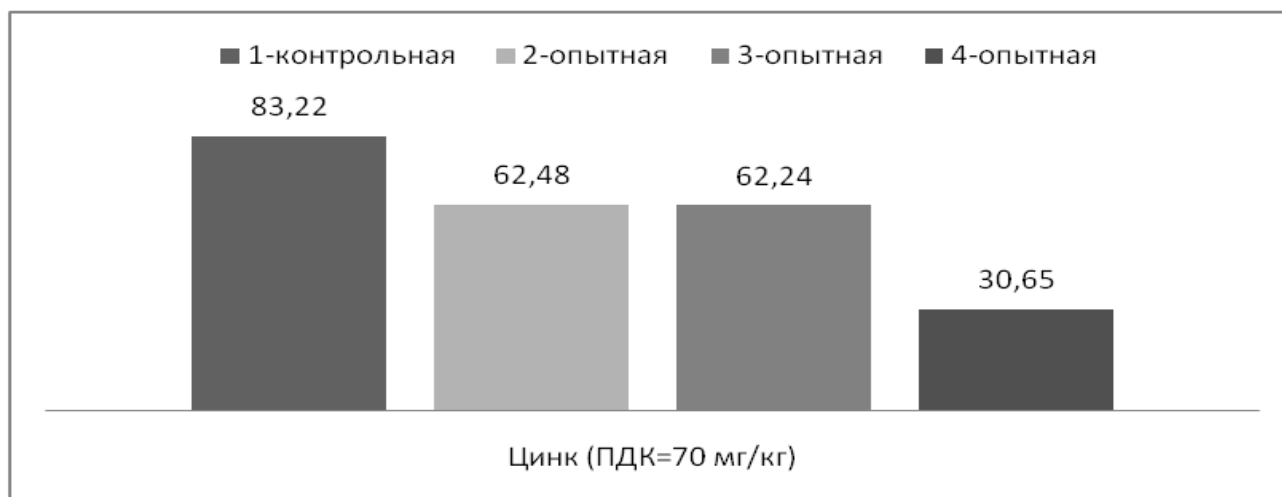


Рис. 4. Содержание цинка в образцах грудной мышцы птицы

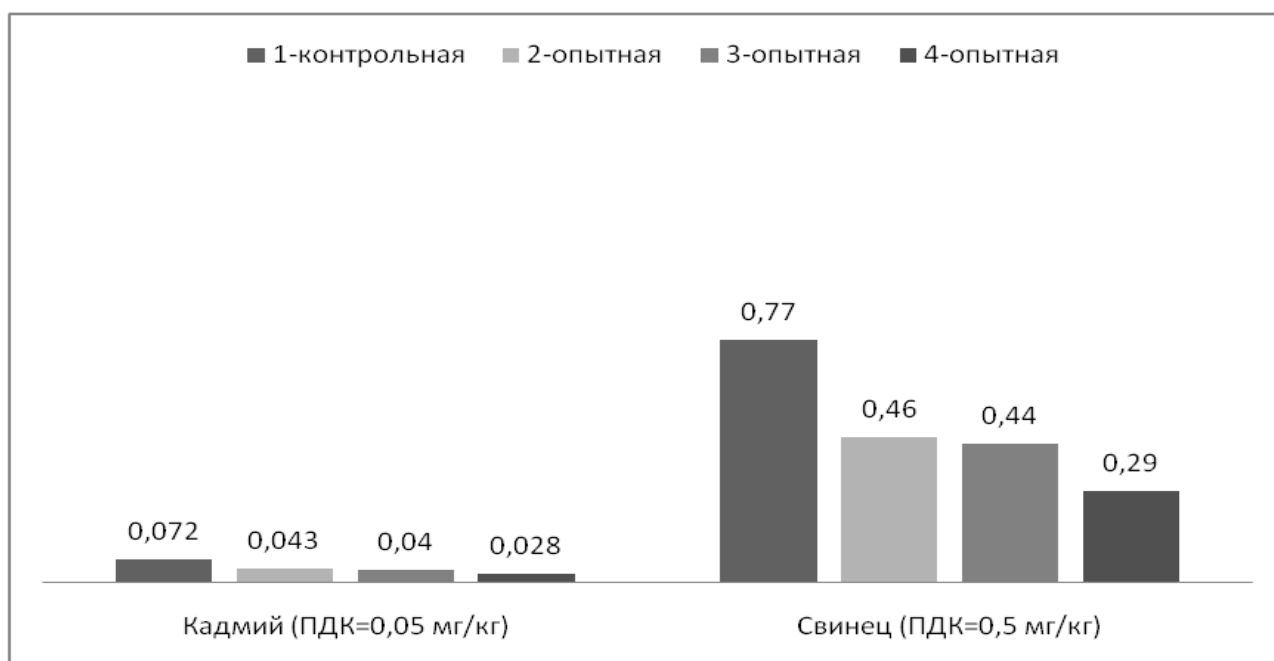


Рис. 5. Содержание кадмия и свинца в образцах грудной мышцы птицы

Установлено, что в ходе эксперимента процесс элиминации солей ТМ из-за синергизма действия пробиотика и препаратов антиоксидантов более эффективно проходил в организме мясной птицы 3 опытной группы. Благодаря этому у птицы указанной группы в образцах грудной мышцы содержалось меньше цинка – в 2,71 раза ( $P < 0,05$ ), кадмия – в 2,57 ( $P < 0,05$ ) и свинца – в 2,65 раза ( $P < 0,05$ ). Следует отметить, что уровень цинка, кадмия и свинца в образцах белого мяса птицы всех опытных групп был ниже значений ПДК.

Таким образом, для повышения мясной продуктивности, пищевой ценности и экологической безопасности мяса в условиях техногенной зоны РСО – Алалия в рационы цыплят-бройлеров с избыточным уровнем солей ТМ

целесообразно совместно включать пробиотик Бифидум СХЖ из расчета 5 доз на 200 голов, препараты селенита натрия в дозе 0,2 мг/кг корма и витамина Е в дозе 25 тыс. МЕ/т корма.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Темираев, Р.Б. Загрязнение тяжелыми металлами: как обезопасить свинину / Р.Б. Темираев, В.Р. Каиров, Э.С. Хамицаева, Т.К. Туаева // Комбикорма. – 2008. – № 4. – С. 34-35.
2. Sukhanova, S.F. Effect of antioxidants and probiotics on the indicators of natural resistance and peroxidation of lipids in poultry / S.F. Sukhanova, S.I. Kononenko, R.B. Temiraev, T.T. Tarchokov, Z.T. Baeva, L.A. Bobyleva, B.M. Shipshev / Journal of Pharmaceutical Sciences and Research. – 2018. – V. 10. – № 11. – P. 2969-2971.
3. Темираев, Р.Б. Как обезопасить молочные продукты от загрязнения тяжелыми металлами / Р.Б. Темираев, З.Т. Баева, У.И. Тезиев, А.А. Газдаров // Молочная промышленность. – 2009. – №5. – С. 73-74.
4. Кононенко, С.И. Физиолого-биохимический статус организма цыплят-бройлеров при совершенствовании технологии обработки кормового зерна / С.И. Кононенко, В.В. Тедтова, Л.А. Витюк Л.А., Ф.Т. Салбиева // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ, 2012. – №10(84).
5. Темираев, Р.Б. Способ повышения диетических качеств мяса и улучшения метаболизма у цыплят-бройлеров в условиях техногенной зоны РСО–Алания / Р.Б. Темираев, Ф.Ф. Кокаева, В.В. Тедтова, А.А. Баева, М.А. Хадикова, А.В. Абаев // Известия Горского государственного аграрного университета. – Владикавказ. – 2012. – Т. 49. – №4. – С. 130-133.
6. Столбовская, А.А. Способ повышения продуктивности и потребительских качеств мяса бройлеров при снижении риска афлатоксикоза / А.А. Столбовская, Р.Б. Темираев, А.А. Баева, Л.А. Витюк // Владикавказ. – 2013. – 184 с.
7. Vityuk, L.A. Assessment of the productivity of broiler chicken sunder and the heavy metal detoxication in the context of industrial pollution / L.A. Vityuk, A.A. Baeva, I.V. Kochieva, A.A. Stolbovskaya, S.I. Kononenko, A.V. Yarmoc, I.R. Tletseruk, L.A. Bobyleva, B.G. Tsugkiev, I.K. Sattsaeva // Pollution Research. – 2017. – V. 36. – № 4. – P. 748-754.
8. Цогоев, Н.Д. Использование экологически безопасных биопрепаратов в питании цыплят-бройлеров / Н.Д. Цогоев, Р.Б. Темираев, Н.А. Гагкоева, И.Т. Гибизова // Вестник МАНЭБ. – Владикавказ. – 2002. – №9. – С. 125-127.
9. Кизинов, Ф.И. Селенит натрия и витамин Е в кормлении цыплят-бройлеров / Ф.И. Кизинов, Р.Б. Темираев, Ф.Н. Цогоева, И.Т. Гибизова // Известия Горского государственного аграрного университета. – Владикавказ. – 2004. – Том 41. – С. 78-83.
10. Темираев, Р.Б. Способ повышения диетических качеств мяса и улучшения метаболизма у цыплят-бройлеров в условиях техногенной зоны РСО–Алания / Р.Б. Темираев, Ф.Ф. Кокаева, В.В. Тедтова, А.А. Баева, М.А. Хадикова, А.В. Абаев // Известие Горского государственного аграрного университета. – Владикавказ. – 2012. – Т. 49. – №4. – С. 130-133.
11. Тлецерук, И.Р. Способ улучшения эколого-пищевых качеств птичьего мяса / И.Р. Тлецерук, К.Б. Темираев, О.В. Туккаев, А.В. Абаев // Новые технологии. – Майкоп. – 2013. – № 3. – С. 128-134.



**ДЕЙСТВИЕ ГИДРОЛИЗАТА ХИТОЗАНА НА ПАТОГЕНЫ РОДА FUSARIUM**  
**THE ACTION OF CHITOSAN HYDROLYSATE ON THE PATHOGENS OF THE GENUS FUSARIUM**

Шагдарова Б.Ц., Карпова Н.В., Ильина А.В., Зубарева А.А., Варламов В.П.  
Shagdarova B.Ts., Karpova N.V., Il'ina A.V., Zubareva A.A., Varlamov V.P.

Россия, Институт биоинженерии, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук, shagdarova.bal@gmail.com

Защита растений от грибных возбудителей рода *Fusarium* является важной задачей современного сельского хозяйства. Грибы рода *Fusarium* - это почвенные грибы, которые могут вызвать корневую гниль: клубни картофеля, плоды томатов, зерна злаков и др [1]. Средства защиты растений в настоящее время могут иметь различное происхождение, предпочтительно применение соединений природного происхождения, обусловленное наименьшим воздействием на окружающую среду и отсутствием устойчивости к ним у фитопатогенных микроорганизмов. Таким соединением может быть хитозан, обладающий уникальными свойствами: низкой токсичностью, биodeградируемостью, мукоадгезивностью [2].

В данной работе изучали влияние низкомолекулярного гидролизата хитозана, полученного химической деполимеризацией азотной кислотой, а также гидролизата совместно с ионами серебра на метаболическую активность (МА) *Fusarium oxysporum*, *Fusarium culmorum*, *Fusarium solani*.

Исследовали влияние гидролизата хитозана на рост грибов на чашках Петри, для этого гидролизат хитозана вводили в расплавленный картофельно-декстрозный агар (КДА) в различных концентрациях от 0,5 до 2 мг/мл и переносили в чашки Петри. После застывания КДА диск диаметром 7 мм с суточной культурой грибов помещали в центр чашки Петри и инкубировали при температуре 25°C. Эксперимент завершали, когда мицелий гриба достигал края чашки Петри в контрольном варианте (без хитозана). Оценка проводилась с использованием модифицированного тетразолиевого метода, при котором количество активных НАДФ-Н-зависимых ферментов клеточной оксидоредуктазы, непосредственно связанных с физиологическим состоянием клеток, отображается за счет солей тетразолия. Количество образовавшегося формазана (фиолетовое окрашивание) оценивали по МА клеток, снижение интенсивности окраски указывало на повреждение грибковой клетки [3].

Изучение активности гидролизата хитозана по отношению к *F. oxysporum* по скорости роста мицелия показало, что на 7-е сутки роста культуры *F. oxysporum*, когда контрольный вариант мицелия гриба достигал краев чашки Петри, противогрибковая активность составляла от 70 до 83% при концентрации хитозана в КДА от 0,5 до 2 мг/мл (Рис. 1).

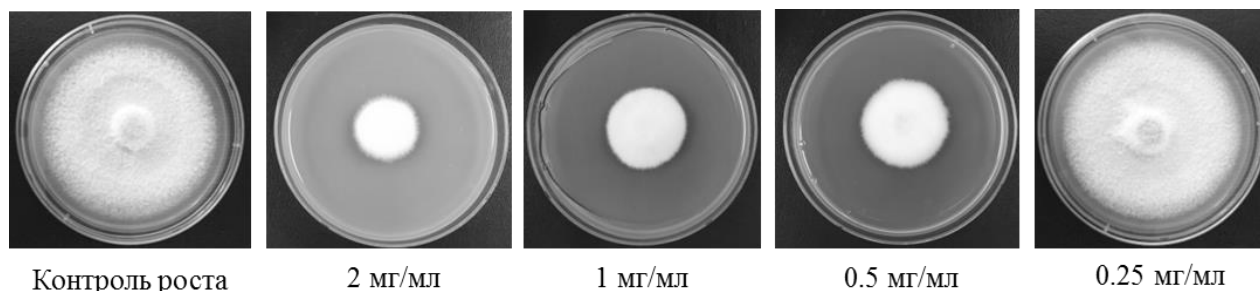


Рис. 1. Рост *F. oxysporum* на КДА после инкубации в течении 7 суток с различными концентрациями гидролизата хитозана.

При оценке МА модифицированным тетразолиевым методом было установлено, что МА *F. oxysporum*, *F. culmorum*, *F. solani* варьировала от 34 до 4% в концентрациях от 0,06 до 1 мг/мл гидролизата хитозана. При добавлении ионов серебра в концентрации 80 и 160 ppm в раствор хитозана с концентрацией 0,03 мг/мл МА составляла 10%, а при добавлении 320 ppm в раствор хитозана с концентрацией 0,0078 мг/мл МА составляла 35%.

Отчетное исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-016-00205

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Joshi R. A review of *Fusarium oxysporum* on its plant interaction and industrial use // Journal of Medicinal Plants Studies, 2018; Vol. 6. №3. P. 112-115
2. Хитозан: сб. ст. / ред. Скрябин К.Г., Михайлов С.Н., Варламов В.П. - М.: Центр "Биоинженерия" РАН, 2013. - 593 с.
3. Карпова Н. В., Шагдарова Б. Ц., Лялина Т. С., Ильина А. В., Терешина В. М., Варламов В. П. Влияние основных характеристик низкомолекулярного хитозана на рост фитопатогенного гриба *Botrytis cinerea* // Прикладная биохимия и микробиология, 2019, том 55, № 4, с. 386–395

### АДСОРБЦИЯ 4-НИТРОФЕНОЛА НА КСЕРОГЕЛЯХ ДИОКСИДА ТИТАНА, АКТИВИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ И УФ-ОБЛУЧЕНИЕМ

### 4-NITROPHENOL ADSORPTION ON TITANIUM DIOXIDE XEROGELS ACTIVATED BY SILVER AND UV-IRRADIATION

Шалыгина Е.С., Михаленко И.И.

Shalygina E.S., Mikhalenko I.I.

*Россия, Российский университет дружбы народов, imikhalenko\_ii@pfur.ru*

Проблема полноценной очистки производственных стоков от растворенных в воде органических веществ, в частности, удаление фенолов, является одной из наиболее важных и одновременно трудно решаемых. Нитрофенолы оказывают сильное раздражающее действие на слизистые оболочки и кожу человека, поражает центральную нервную систему, почки и печень. ПДК 4-нитрофенола в воде хозяйственно-питьевого водопользования согласно ГН 2.1.5.689-98 составляет 0,01 мг/л (2-ой класс опасности).

Наиболее результативным и быстрым методом очистки сточных вод от нитрофенолов является извлечение с использованием неорганических адсорбентов, среди которых наиболее интересны оксиды с развитой поверхностью, полученные по гелевой технологии. Важное значение приобретает изучение адсорбционной способности диоксида титана, хорошо известного фотокатализатора экологически важных реакций, и её изменения в зависимости от синтеза, состава сорбента и условий адсорбции, а главное УФ облучения. Добавление в  $\text{TiO}_2$  наночастиц благородных металлов и/или их катионов даже в очень малом количестве (менее одного процента) позволяет существенно увеличить его фотоактивность.

В данной работе было исследовано адсорбционное удаление 4-нитрофенола из кислого, нейтрального и щелочного водного раствора с использованием ксерогелей диоксида титана, полученных из разных  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  прекурсоров без и с добавлением в гель серебра.

**Гель-синтез образцов.** Были синтезированы органогели  $\text{TiO}_2$  из этоксида (**Et**), изопропоксида (**iPr**) и бутоксида (**But**) титана (все вещества ACROS Organics) в реакционной смеси с триэтиленгликолем и пропанолом-2 при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 10 минут. Органогели  $\text{TiO}_2$  представляли собой однородную, вязкую, прозрачную с желтоватым оттенком массу. Её разделили на две части для приготовления образцов без и с введением соли серебра. После высушивания при  $90 \times 5^\circ\text{C}$  (4 ч.) получили отвердевшие (полимеризованные) ксерогели желтоватого оттенка, которые затем подвергли термообработкам при  $125 \times 5^\circ\text{C}$  (1 ч.) и затем при  $450 \times 5^\circ\text{C}$  (3 ч). Порошки без Ag имели светло-жёлтый оттенок, а с Ag – сероватый оттенок.

**Тестирование адсорбции** 4-нитрофенола (4НФ) проводили при комнатной температуре с использованием метода спектрофотометрии (В-1200 Escoview) На **рис. 1** показаны спектры поглощения растворов 4-нитрофенола

разных концентраций увеличивающихся в ряду 8,4, 17, 25, 34, 42, 51, 59, 67, 76, 84 мкМ для кислой pH 4,48 (**а**) и щелочной pH 9,32 (**б**) среды. В раствор 4НФ были добавлены 0,1 М HNO<sub>3</sub> или 0,1 М NH<sub>4</sub>OH, а в нейтральный раствор с pH 7,12 был добавлен тот же объем воды. Значения экстинкции E (л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) равны 9 575 (аналитическая полоса 310 нм), 9 575 (400 нм) и 18130 (400 нм) для кислой, нейтральной и щелочной среды соответственно. Наблюдался длинноволновый сдвиг максимума поглощения 4-нитрофенола в области λ<sub>max</sub>=310 нм с увеличением концентрации раствора 4НФ при pH 4,48. Положение аналитических длин волн (λ<sub>max</sub>) немного изменялись в адсорбционных системах, но эти изменения не превышали 5-10 нм.

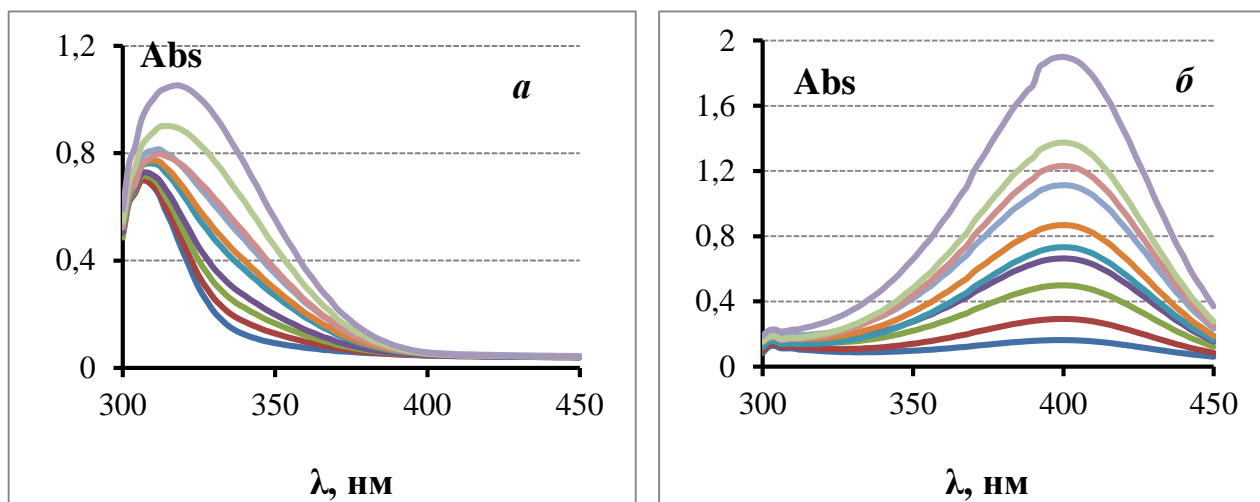


Рис. 1. Калибровочные спектры поглощения 4-нитрофенола в кислой (**а**) и в щелочной (**б**) средах

В адсорбционных системах содержалось 20 мг порошка сорбента и 10 мл раствора 4-нитрофенола (кислая, нейтральная и щелочная среды) одинаковой начальной концентрации. Предварительное облучение навесок сорбентов проводилось одновременно для образцов 1,2,3 (TiO<sub>2</sub> без Ag) и 5,6,7 (TiO<sub>2</sub> с Ag) прямо в бюксах на воздухе с использованием ртутной лампы с широкополосным спектром УФ-диапазона. Длительной экспозиции составляла 10 минут, после чего сразу же к образцам добавлялся раствор 4НФ. Степень извлечения 4НФ через 5 дней выдерживания в темноте адсорбционных систем рассчитывалась по убыли оптического поглощения A вещества в растворе с адсорбентом  $\beta\% = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \cdot 100\%$  (1). Аналогично определяли и гиббсовскую адсорбцию  $\Gamma = \frac{(c_0 - c) \times V}{m} = \frac{(A_0 - A) \times V}{E \times m \times \lambda}$  (2).

**Результаты.** В таблицах 1-3 для кислого, нейтрального и щелочного раствора 4-нитрофенола приведены адсорбционные характеристики ксерогелей TiO<sub>2</sub> и Ag-TiO<sub>2</sub> без и с УФ облучением сорбционного материала. Видно, что процент извлечение 4-НФ (β%) из кислого раствора значительно ниже, чем из нейтрального и щелочного раствора.

Таблица 1. Адсорбция и степень извлечения 4-нитрофенола из кислого водного раствора в присутствии образцов TiO<sub>2</sub> и Ag-TiO<sub>2</sub>, полученных гель-методом

Образцы		TiO <sub>2</sub>		TiO <sub>2</sub> с УФ облучением		Образцы		Ag-TiO <sub>2</sub>		Ag-TiO <sub>2</sub> с УФ облучением	
№	R	Γ мкМ/г	β %	Γ мкМ/г	β %	№	R	Γ мкМ/г	β %	Γ мкМ/г	β %
1	Et	1,89	6,1	2,73	10,2	4	Et	5,71	18,9	5,37	20,2
2	iPr	2,08	6,6	3,10	11,5	5	iPr	6,19	19,4	6,79	25,7
3	But	2,66	8,5	2,56	8,9	6	But	5,67	18,1	6,09	23,0

В кислой среде (табл.1) активность ксерогеля, допированного серебром, в 2 раза выше независимо от типа прекурсора – алкоксида титана  $Ti(OR)_4$ . УФ облучение немного, но увеличивает значения  $\beta$ .

Таблица 2. Адсорбция и степень извлечения 4-нитрофенола из нейтрального водного раствора в присутствии образцов  $TiO_2$  и  $Ag-TiO_2$ , полученных гель-методом

Образцы		$TiO_2$		$TiO_2$ с УФ обработкой		Образцы		$Ag-TiO_2$		$Ag-TiO_2$ с УФ обработкой	
№	R	$\Gamma$ мкМ/г	$\beta$ %	$\Gamma$ мкМ/г	$\beta$ %	№	R	$\Gamma$ мкМ/г	$\beta$ %	$\Gamma$ мкМ/г	$\beta$ %
1	Et	11,0	30,4	9,49	41,6	4	Et	12,1	36,5	17,8	59,7
2	iPr	11,2	31,6	12,3	38,5	5	iPr	12,8	37,6	17,1	56,6
3	But	9,79	28,6	11,2	37,0	6	But	11,9	34,6	16,3	54,5

В нейтральном растворе (табл.2) адсорбция 4НФ существенно выше по сравнению с кислой средой и извлечение достигает 60% с образцом 4. Имеется небольшая тенденция снижения  $\beta$  в ряду прекурсоров  $Et > iPr > But$  для сорбентов без и с УФ-активацией.

Для щелочной среде (табл.3) получены самые высокие значения степени извлечения 4-нитрофенола. Они не зависят от типа прекурсора  $TiO_2$  и составляют в среднем  $\beta=42\%$  без УФ- и  $\beta=50\%$  с УФ-активацией в случае образцов  $TiO_2$  без серебра. Для ксерогелей  $Ag-TiO_2$  значения  $\beta$  возрастают на 5-7% без УФ- и на 10-12% с УФ-обработкой оксида.

На рис. 2 сопоставлены процентные изменения гиббсовской адсорбции 4 НФ в разных средах для образцов гель- $TiO_2$  с разными прекурсорами, УФ-обработкой ( $\Gamma^*$ ) и без ( $\Gamma$ ), а также не содержащих (1) и содержащих серебро (2).

Таблица 3. Адсорбция и степень извлечения 4-нитрофенола из щелочного водного раствора в присутствии образцов  $TiO_2$  и  $Ag-TiO_2$ , полученных гель-методом

Образцы		$TiO_2$		$TiO_2$ с УФ обработкой		Образцы		$Ag-TiO_2$		$Ag-TiO_2$ с УФ обработкой	
№	R	$\Gamma$ мкМ/г	$\beta$ %	$\Gamma$ мкМ/г	$\beta$ %	№	R	$\Gamma$ мкМ/г	$\beta$ %	$\Gamma$ мкМ/г	$\beta$ %
1	Et	12,6	42,6	14,9	51,7	4	Et	13,4	46,8	16,8	62,9
2	iPr	12,2	43,8	14,5	52,1	5	iPr	14,0	47,8	16,8	63,7
3	But	12,0	41,4	13,8	51,0	6	But	13,0	46,2	16,5	61,0

Из рис.2 видно, что за исключением трех систем ( $Et1 N$ ,  $Et2 H^+$  и  $But1 OH^-$ ) изменения  $\Delta\Gamma$  положительные, следовательно активирующий эффект УФ облучения ксерогелей-сорбентов в адсорбции 4НФ весьма значительный и он зависит от типа прекурсора, среды и добавки к гель- $TiO_2$  серебра.

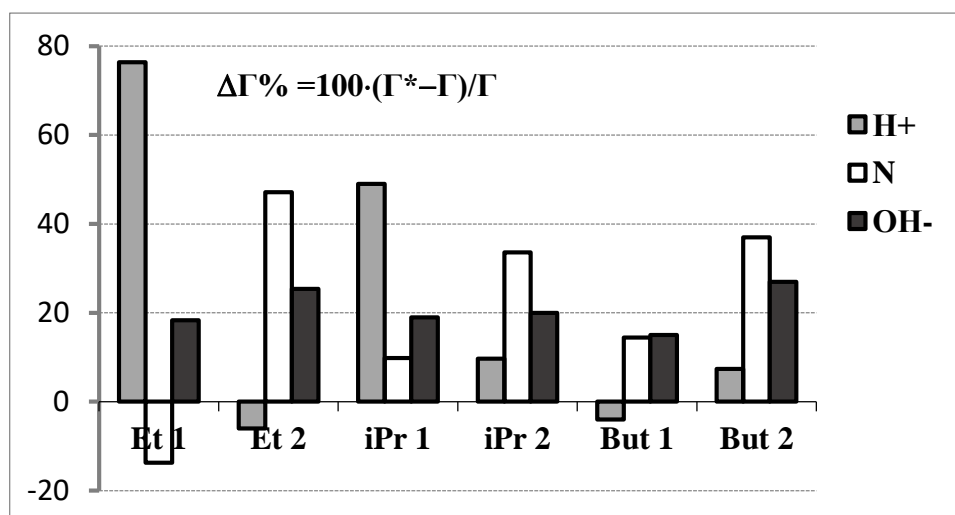


Рис.2. Изменение адсорбции 4-нитрофенола в условиях кислой ( $H^+$ ), нейтральной ( $N$ ) и щелочной ( $OH^-$ ) среды при использовании УФ обработки ксерогелей  $TiO_2$ , полученных из разных прекурсоров, не содержащих (1) и содержащих  $Ag$  (2). Ошибка определения  $\Delta\Gamma \sim 5\div 7\%$ .

Наиболее эффективно УФ-облучение сорбента  $TiO_2(Et)$  при адсорбции 4НФ из кислого раствора и с более низким эффектом у  $TiO_2(iPr)$ . Присутствие  $Ag$  в сорбентах с УФ-облучением увеличивает адсорбцию на ~40% в нейтральной среде, ниже в щелочной среде.

Данные адсорбционного эксперимента дополняют квантово-химические расчеты (*HyperChem 8.0.8*) состояния молекулы 4НФ, её теоретических спектров поглощения, а также экспериментальные ИК-фурье спектры адсорбированного 4НФ и РФА сорбентов.