



**Материалы
I научно-практической
конференции
с международным участием**

Новые технологии в материаловедении



Уфа
РИЦ БашГУ
2015 г.

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

*Материалы
I научно-практической конференции
с международным участием
(г. Уфа, 14 декабря 2015 г.)*

**Уфа
РИЦ БашГУ
2015**

УДК 620.1/.2
ББК 30.3
Н73

*Печатается по решению кафедры инженерной физики и физики материалов
инженерного факультета БашГУ.
Протокол № 4 от 14.12.2015 г.*

Редакционная коллегия

док.техн. наук, проф. **У.Ш.Шаяхметов** (отв. редактор);
канд. пед. наук, доцент **Г.С.Батршина** (отв. секретарь);
док. ф-м. наук, проф. **И.А.Фахретдинов**;
канд. ф-м. наук, доцент **А.В.Захаров**;
канд. ф-м. наук, доцент **А.Р.Хамидуллин**;
канд. ф-м. наук, доцент **В.В.Чудинов**;
канд.хим.наук, доцент **Р.М.Халиков**

Новые технологии в материаловедении: материалы I научно-практической
Н73 конференции с международным участием (г.Уфа, 14 декабря 2015 г.) / отв. ред.
У.Ш.Шаяхметов. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2015. – с.308
ISBN 978-5-7477-4002-0

В сборник включены тезисы и статьи научных исследований по композиционным материалам, физике и химии материалов, нанотехнологиям в материаловедении, некоторым вопросам минерального сырья, материалам и оборудованию в технологиях новых материалах, компьютерному моделированию технологических процессов, а также структура и анализ содержания профессиональных стандартов в области производства наноматериалов. Здесь представлены тематические и научные статьи сотрудников Башкирского государственного университета, отражающие научные исследования в области материаловедения и сопутствующих направлений за последние годы.

Предназначено для научных работников, преподавателей, аспирантов, студентов и специалистов, занятых разработкой новых технологий материалов.

УДК 620.1/.2
ББК 30.3

ISBN 978-5-7477-4002-0

© БашГУ, 2015

1. Уральский пояс яшм и начало цивилизации.

Каменный век насчитывает три периода: палеолит, мезолит, неолит (лит – камень), уходящие в прошлое от 2 миллионов лет до пяти тысяч лет. Каменные орудия труда и быта первоначально человеком использовались исключительно природного происхождения, и только в неолите человек научился обжигать глину и получать рукотворные керамические изделия. Камень, в особенности кремний и яшмы, как природная керамика, огонь и обожженная глина сыграли исключительную роль в историческом становлении человека и его умственном развитии. Не случайно пояс яшм на Урале совпадает с ареалом раннего развития цивилизации в Евразии (Аркаим и другие городища Южного Урала). Совершенствование технологии обжига, строительство специальных обжиговых печей, достижение высоких температур и близость месторождений яшм и малахита и послужили в III веке до нашей эры необходимыми условиями для открытия выплавки меди и, впоследствии, получения бронзы и изделий из бронзы.

Так же совершенствование печей для выплавки меди и бронзового литья при повышении температур привели к открытию выплавки железа из железных руд, так же встречающихся в Уральском поясе яшм. Таким образом, по крайней мере, на Южном Урале, гончарное производство, бронзовое производство и выплавка железа и литье изделий из железа и чугуна появились одно за другим в одном месте одновременно с бурным историческим развитием Евразийского нашего предка на Южном Урале. Совершенно не случайно на Южном Урале были открыты свыше 20 городищ начала II тыс. до н.э. с круговой планировкой и печами для керамического производства, печами для выплавки меди и бронзы, печами для выплавки стали, наиболее известны из которых Аркаим(1987г.) и Синташтинское поселение в районе пояса яшм. Археологи называют эти памятники "Страной Городов". Тогда как в Китае долгое время металлу предпочитался бамбук.



Рис. 1. Раскопки Аркаима. Печи для обжига



Рис.2. Печь для выплавки бронзы



Рис.3. Карта Страны городов

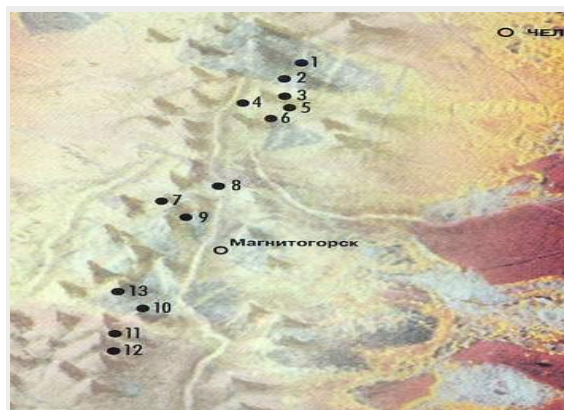


Рис. 4. Карта известных мест добычи яшм

Однако мнение о смене каменного века на бронзовый и затем на железный век является ошибочным. Никогда один материал не вытеснял другой, а дополнял, в виду своих особенностей в доступности минеральных ресурсов, добыче, производстве, изготовлении, обработке, эксплуатационных свойств, экологических и эстетических свойств. Соотношения в объемах производства со временем менялись по мере прорывных достижений в технологии и по мере истощения минеральных ресурсов. Но исключить один материал за счет другого полностью не возможно из-за различия эксплуатационных свойств. Например, кремневые или керамические ножи и скальпели могут быть в сто раз острее, чем стальные, за счет поверхностного натяжения металла, увеличивающего угол заточки. Владение таким кремневым ножом позволяло древнему человеку разрезать шкуры крупных животных. Получая доступ к мясу, семья может стать более многочисленной. Отсюда и появление городищ в поясе яшм.

В свете современных лингвистических и археологических исследований ряд ученых Индии и России склонны считать, что Страну Городов населяли Арии,- предки Славян. Их язык, орнаменты, предметы быта, архитектура жилищ и выплавка металлов, чуть ли не в каждом доме не относятся ни к Финно – Угорской, ни к Персидской, ни к Арабской, ни к Китайской культуре, а только к Арийско – Славянской культуре, которая с большим основанием может считаться родоначальницей всех Индо – Европейских культур.

Ни одно металлургическое производство не может обойтись без огнеупоров, сохраняющих свои свойства твердости при температурах плавления металла.

Мировое производство огнеупоров достигло 25-30 миллионов тонн в год.

2.Объемы производства стали, цемента и керамического кирпича как показатель темпов экономического развития государства.

В развитых странах и в странах БРИКС мощности по производству черных металлов загружены в последние годы не более чем на 70%. Это не связано с нехваткой руды, угля, газа или электроэнергии. Следовательно, в значительной мере зависит от спроса и потребления металла основными его потребителями. К ним относятся:

1.Строительная индустрия: стальные каркасы высотных зданий, арматура бетонных конструкций и фундаментов, кровля.

2. Машиностроение: автомобилестроение, станкостроение, железные дороги, локомотивы и подвижной состав.

3. Нефтяная и газовая отрасль: трубопроводы, запорная арматура, буровые вышки и оборудование, нефтяные платформы.

4. Кораблестроение: речные, морские, океанские суда торгового и нефтеналивного флота, военные корабли и подводные лодки.

5. Военная промышленность: танки, БМП, артиллерийские установки и стрелковое оружие.

6. Сельскохозяйственное машиностроение: производство тракторов, комбайнов, оборудование для первичной и вторичной обработки посевных площадей, продуктов земледелия и животноводства.

7. Приборостроение и производство бытовой техники, станки и оборудование легкой промышленности.

Для удовлетворения потребностей в самых разнообразных условиях эксплуатации в современной технологической культуре черной металлургии разработаны сотни сортов чугуна и тысячи сортов стали с самыми разнообразными эксплуатационными свойствами. Разработаны современные уникальные технологии производства, обеспечивающие получение металлов с нужными потребительскими качествами и с минимальными энергозатратами. Изделия из металла пронизывают все сферы производства, условий жизни и быта человека в развитых странах.

Благодаря широкому проникновению черных металлов в современную технологическую культуру и зависимости объемов производства только от спроса, динамика производства металлов отражает динамику состояния экономики и производства ВВП государства.



Рис.5.- Производство стали

2.1. Производство стали в первом полугодии 2015 г.

По данным Всемирной ассоциации стали (World Steel Association), мировое производство стали в первом полугодии 2015 года снизилось на 2% по сравнению с аналогичным периодом 2014 года (с 829,9 до 813 млн т.).

Из этого можно сделать вывод о замедлении темпов экономического роста в мире в целом.

Сокращение производства стали наблюдается в большинстве стран-лидеров, включая Китай, Японию, США, Южную Корею. Из 15 стран с наибольшей выплавкой стали рост продемонстрировали Индия (+4,2%), Бразилия (+2%), Иран (+4,5%). В России также зафиксирован небольшой рост производства стали (+0,8%). Значительное сокращение производства наблюдается на Украине (-27,2%), и по итогам полугодия эта страна уступила 10-е место в рейтинге Италии, в которой также снизилось производство стали (на -10,6%).

Таблица 1.

Топ-15 стран-производителей стали в первом полугодии 2015 года (тыс. тонн)

№	Страна	6 мес 2015	6 мес 2014	6 мес 2015/2014
1	Китай	409 971	415 370	-1,3%
2	Япония	52 635	55 239	-4,7%
3	Индия	44 957	43 133	+4,2%
4	США	39 857	43 611	-8,6%
5	Россия	35 713	35 418	+0,8%
6	Республика Корея	34 534	36 300	-4,9%
7	Германия	22 149	22 485	-1,5%
8	Бразилия	17 075	16 746	+2,0%
9	Турция	16 189	17 163	-5,7%
10	Италия	11 719	13 105	-10,6%
11	Украина	11 258	15 473	-27,2%
12	Тайвань	10 644	11 159	-4,6%
13	Мексика	9 256	9 652	-4,1%
14	Иран	8 372	8 015	+4,5%
15	Франция	8 166	8 305	-1,7%
Весь мир		813 045	829 935	-2,0%

Четвертый столбец дает нам показатели, коррелирующие с изменением темпов роста ВВП.

2.2. Производство керамики.

Объемы производства цемента и, в последнее время, керамического кирпича свидетельствуют об объемах жилищного и производственного строительства. Что так же является прямым свидетельством о экономическом состоянии и темпах роста экономики государства. Производство технической керамики свидетельствует о глубине проникновения научно технического прогресса в технологии производства материалов и машиностроения.

По итогам 2014 года производство керамического кирпича в России составило 7,4 млрд. усл. кирпичей. Отметим, что это рекордная отметка за последние 10 лет и, скорее всего, это не последний рекорд (в 2014-1 кв. 2015 гг. в России было запущено большое число проектов по выпуску керамического кирпича).

Производство керамического кирпича в России стабильно увеличивается. Так, в 2005 году объём производства составил 5 млрд. усл. кирпичей, в 2011 — 6,1 млрд. усл. кирпичей, в 2014 году — 7,4 млрд. усл. кирпичей.

По итогам 1 кв. 2015 года объём отечественного производства керамического кирпича составил 1,6 млрд. усл. кирпичей, что на 2% превышает уровень аналогичного периода 2014 года.

Столь высоким показателем способствует увеличение домостроения, в первую очередь малоэтажного: по итогам 2014 года населением было построено 84 млн. кв. метров общей площади, что на 20% выше уровня 2013 года.

Объём производства керамического кирпича в 2014 году увеличился в СЗФО (+18% к 2013 году), СКФО (+18%), ЦФО (+6%) и ПФО (+5%). В УФО объём производства остался на уровне 2013 года, а снижение зафиксировано в ЮФО (-6%), ДФО (-8%) и СФО (-2%).



Рис. 6. – Диаграмма роста производства керамического кирпича в России в миллиардах условных единиц. (Источник: Росстат, аналитика I-Marketing).

Таблица 2

Производство цемента в ведущих странах мира, млн. т

	Страны	2005 г.	2010 г.
1	Китай	1038	1800
2	Индия	217	220
3	США	100	92
4	Турция	42	60
5	Бразилия	36	59
6	Япония	69	56
7	Иран	65	55
8	Испания	48	50
9	Вьетнам	29	50
10	Россия	48	49
	Всего	2310	3413

Источник: U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2011.

Потребность в цементе в значительной степени определяется ростом промышленного производства и инвестиционной активностью в стране или регионе. Объемы производства (потребления) цемента наглядно показывают, где в настоящее время идет бурное строительство, – это Китай, а также страны Юго-Восточной и Центральной Азии.

Из таблицы 2 мы видим, что на протяжении пяти лет 2005-2010 гг Китай увеличил производство цемента почти в два раза и вышел на производство почти в 20 раз большего, чем США. К чему это привело мы видим в 2015 году – к опережению США по ВВП. В то же время в России наблюдался застой, который характеризуется как «нефтегазовая игла». За этот отрезок времени такие страны как Турция и Вьетнам обогнали Россию по производству цемента.

Заключение. Производство керамики и металлов определяет технологическую культуру, как на заре цивилизации, так и в наши дни. Является одним из важных, объективных показателей экономического состояния и развития государства.

УДК620.1/.2+666

О керамическом материаловедении

Шаяхметов У.Ш.

Интенсивное развитие новых отраслей науки и промышленности, таких как радиоэлектроника, полупроводниковая, атомная, авиационная, ракетная техника и ряд других, ставит большие и сложные задачи в создании совершенно новых конструкционных материалов. Отличительной особенностью большинства направлений новой техники является значительная интенсификация рабочих процессов, что практически всегда связано с ростом рабочих температур и давлений, ускорением энергетических превращений. В связи с этим к конструкционным композиционным материалам предъявляются требования высокой механической прочности, огнеупорности, термической, химической устойчивости и ряда других свойств. Кроме того, от ряда материалов требуются особые электрические, радиотехнические и другие свойства. Керамические материалы, применяемые в конструкциях ядерных реакторов, должны, например, обладать высоким поперечным сечением поглощения для широкого спектра нейтронов, высокой механической прочностью и термической устойчивостью. Для изоляционных покрытий космических кораблей, на поверхности которых температура при возвращении на землю через плотные слои атмосферы достигает до 7000°C, необходима высокая огнеупорность и высокая теплоизоляционная способность. Значительная роль в удовлетворении потребностей новой техники в конструкционных материалах принадлежит новому виду керамики, так называемой технической и специальной.

В ряде случаев керамика пришла на смену металлам и другим материалам. Это объясняется не только выбором нового материала, а превосходством, в определенных условиях службы, свойств технической керамики над ранее применявшимися материалами. Следует отметить, что понятие о керамике и керамических изделиях в современном понимании в принципе не согласуется с традиционным представлением о керамике как изделиях из глины или глиносодержащих материалов. По керамической технологии в настоящее время получают: металлокерамику (изделия порошковой металлургии), ферриты, титанаты, изделия из чистых окислов, керметы, карбиды,

нитриды, силициды и другие безглинистые материалы, без которой не мыслимо развитие новой техники.

Среди новых областей применения технической керамики - атомная техника (конструкционные и защитные материалы), ракетно-космическая техника (обтекатели, защитные оболочки и другие детали спутников), режущие инструменты (керамические резцы).

Технические керамические материалы отличаются от традиционной керамики прежде всего тем, что, за исключением стеатита, кордиерита и ряда других материалов, требуют специальной очистки или получения исходных сырьевых материалов химическим путем.

Развитие производства технической керамики привело к разработке новых процессов керамической технологии, таких как литье из пластифицированных масс, формование инжекционное, гидравлическое в газовой и твердо-газовой фазах. В последнее время изучаются такие методы, как формование методом импульсов высоких энергий (методом взрыва), спекание в ходе термических реакций, пропитка пористой керамики.

Спекание изделий технической керамики зачастую осуществляется в специальных газовых средах. Техническая керамика отличается от традиционной и тем, что она во многих случаях имеет бессиликатный химический состав. Иногда примеси оксида кремния являются причиной значительного изменения свойств, например, ферритов.

Некоторые изделия технической керамики в связи с применением их в ответственных конструкциях подвергают механической обработке, например шлифованию; при этом требуемая точность обработки достигает второго и третьего класса точности. В ряде случаев изготавливаются токарно-винторезные керамические детали, которые обрабатывают способами, принятыми в металлообработке. Часто керамические детали эксплуатируются в жестком контакте с металлическими; в связи с этим разработаны специальные методы соединения керамики с металлом.

Новые керамические материалы не обладают едиными свойствами. В одних материалах доминирует высокая химическая стойкость, в других - высокая термостойкость, огнеупорность, способность к защите от ядерного излучения. В большинстве случаев в них сочетается комплекс свойств, необходимых для их успешной эксплуатации.

В отличие от обычной керамики (например, строительной) и огнеупоров техническая керамика отличается небольшим тоннажем производства.

В развитии производства новых керамических материалов и методов их изготовления наметились два направления: создание комбинированных материалов, обладающих свойствами как одного, так и другого, и заимствование специфических технологических процессов из одной отрасли в другую. С этой точки зрения значительный интерес представляют керметы, сочетающие в себе ряд свойств керамики и металлов. Примером сочетания керамики с металлом является армирование керамических материалов металлической арматурой с целью повышения термостойкости и уменьшения хрупкости. Немаловажную роль играют керамические покрытия на металлах, значительно улучшающие службу последних.

По стекольной технологии получают керамические волокна и стеклокристаллические материалы. По технологии металлургического литья изготавливают высокоплотные литые огнеупоры. Быстрое развитие новых отраслей техники, работа со сверхвысокими скоростями, высокими температурами и давлениями предъявляют повышенные требования к конструкционным материалам. Поэтому большое теоретическое и практическое значение приобрели нитевидные

монокристаллы, полученные из различных окисных материалов. Нитевидные кристаллы используют в качестве армирующих материалов подобно тому, как это делается, например, в производстве стеклопластиков со стекловолокном.

Эмпирический подход к керамической технологии в прошлом объяснялся незнанием или слабым излучением сложных керамических систем. В настоящее время достаточное изучение строения и физико-химических особенностей твердых тел, поведения этих тел при нагревании, механизма и кинетики реакций позволяет рассматривать технологию технической керамики на значительно более высоком научном уровне.

За последние годы разработаны новые методы синтеза веществ и химических соединений, в том числе отличающихся неравновесным структурным состоянием, которое во многом определяет специфические свойства новых неорганических материалов, созданных на их основе. Произошел прорыв в области теории и технологии композиционных и наноструктурных материалов. Разработаны компьютерные методы моделирования структур материалов и процессов их формирования и разрушения. Созданы методики и приборы, позволяющие изучать структуру материалов на уровне атомного разрешения, а также анализировать их элементарный, изотропный и фазовый составы с большей точностью. В свою очередь, наличие современной аналитической базы обусловило получение сверх чистых бездефектных монокристаллов и поликристаллических материалов, используемых полупроводниковой технике и ядерной энергетике. Уже имеются методики и аппаратура для прецизионного определения различных физических свойств материалов в широком диапазоне параметров внешних воздействий. Наконец, в результате использования комплексных теоретических и прикладных исследований разработаны промышленные технологические процессы производства изделий из новых неорганических материалов, расширено и найдены новые области их применения как в традиционных, так и в передовых отраслях техники.

Известны выдающиеся ученые – металлурги, металлофизики, физико-химики, керамисты, основополагающие работы которых заложили в 20 веке фундамент современной науки о материалах. В число этих исследователей необходимо отнести М.В.Луговцева, З.И.Некрасова, В.А.Ефимова, заложивших научные основы металлургии черных металлов; В.Г.Кудрямова, В.Н.Гриднева, К.П.Булдина, М.П.Арбузова, разработавших теорию фазовых превращений в сталях и в сплавах; Е.О.Патона, Б.И.Медовара, И.И.Фрумина - создателей принципов современной электрометаллургии, технологии дуговой сварки и в целом науки о соединении металлов; И.Н.Францевича, И.М.Федорченко - основателей современной науки о порошковых и композиционных материалах; Г.В.Самсонова - создателя научной школы в области химии и технологии тугоплавких соединений; В.Н.Еременко, заложившего основы физической химии поверхностных явлений на границе твердое тело расплав и межфазных взаимодействий в гетерофазных системах; А.С.Бережного, П.П.Будникова, С.Г.Тресвятского - основателей научной школы в области физико-химии оксидной керамики и силикатных материалов; В.Е.Иванова - создателя научных основ вакуумной металлургии сверхчистых металлов; Н.Н.Давыденкова, Б.Д.Грозина, В.И.Трефилова, разработавших основы физической механики и физики прочности материалов; Б.Я.Пинеса, С.Д.Герцрикена, Я.Е.Ягузина, М.А.Кривоглаза, Л.Н.Ларикова - создателей современных представлений о дефектах и диффузионных процессах в твердых телах. Это далеко не полный перечень замечательных ученых, вклад которых современное материаловедение не оценим. С именем выдающегося ученого Г.В.Самсонова связана эпоха в становлении современного материаловедения тугоплавких соединений, как фундамента новейших композиционных материалов и

технологий. Такие материалы предназначены для работы в экстремальных условиях: при высоких температурах, давлениях, химически и радиационно-активных средах, в новейших инструментальных изделиях, а также в микроэлектронике.

Окончательно сформулировалось новое направление в материаловедении - создание и производства материалов различного назначения с применением фосфатных связующих. Многочисленные материалы этого класса все шире используются в народном хозяйстве, чему во многом способствовали исследования по получению фосфатных связующих и огнеупоров на их основе. Из всех видов вяжущих только фосфатные могут обеспечить огнеупором предельно высокие эксплуатационные качества: высокие температуры службы, термостойкость, сохранение размеров в процессе эксплуатации и т.д. Введение в состав огнеупорных масс в качестве жидкостей затворения фосфорсодержащих соединений позволяет отказаться от обжига при их производстве, так как формирование огнеупорной матрицы, прочно цементирующей заполнитель и на обеспечивающей изделием необходимое физико-технические свойства, происходит при умеренных температурах.

В настоящее время в значительных объемах выпускаются фосфатные плотные, легкие и ячеистые бетоны, клеящие огнеупорные растворы и легкие гранулированные заполнители (фосфозит). Выполненный комплекс работ по созданию рецептур технологии фосфатных композиций материалов различного назначения и освоение их промышленного производства имеет значительный научный и практический интерес.

Литература:

1. Физико-химические и технологические основы жаростойких цемента и бетонов // редактор академик И.В. Тананаев – Москва «Наука» 1986
2. Новая керамика // под общей редакцией академика АН УССР члена-корреспондента АН СССР П.П. Будникова // Стройиздат М. 1969
3. Неорганическое материаловедение: в 2-х т.: Энцикл. изд./ Нац. акад. наук Украины, Ин-т пробл. материаловедения им. И.Н. Францевича; под ред. Г.Г. Гнесин, В.В. Скорохода. - Киев: Наукова думка, 2008

СЕКЦИЯ I. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК66

Technology of alumina ceramics products

Shayakhmetov A.U., Xianhai Wang, Shayakhmetov U.Sh.
Bashkir state University, Ufa, Russia, rusairu@ufanet.ru
China

Bashkir state university with partners is working on the technology of alumina ceramics and has already produced many high quality products for the long-term use at high temperature.

The main products of this technology are ceramic rollers (Pic. 1), ceramic protection tubes, insulating tubes and other industrial ceramics that have superior properties such as high temperature tolerance, big bending strength and low coefficient of thermal expansion. These products are widely used in industrial kilns, for the electric heating pipes, for chemical analysis in thermocouple protection tubes and metallurgy, steel, glass and other industries.

Technical index	Code	Unit	HY-A	HY-B	HY-C
Alumina content		%	75	73	71
Water absorption		%	7	8	9.5
Bending strength		MPa	82	68	56
Bulk density		g/cm ³	2.6	2.5	2.4
Coefficient of thermal expansion		$\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	6	5.6	5.2
Maximum operating temperature		$^\circ\text{C}$	1300	1200	1160
Color scheme		/	Red	Blue	Colorless



Picture1. Technical data of the ceramic rollers

The composition of the ceramic protection tubes can be different and usually divided to corundum products with the Al_2O_3 content more than 99% and high aluminum products with the Al_2O_3 content more than 85%. The main technical characteristics are shown on the picture 2.

Technical index	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Alkaline substances	Density	Hardness	Water absorption	Flexura strength
Corundum	$\geq 99\%$	$< 0.2\%$	$< 0.1\%$	$< 0.1\%$	3.9g/cm^3	9M	$< 0.1\%$	$\geq 2000\text{ kgf/cm}^2$
High aluminum	$\geq 85\%$	$< 12\%$	$< 0.5\%$	$< 2.5\%$	2.6g/cm^3	7M	$< 0.2\%$	$\geq 1300\text{ kgf/cm}^2$

Picture 2. The main technical properties of the ceramic protection tubes.

Ceramic protection tubes and insulating tubes are shown on the pictures 3a and 3b.



Picture 3. Ceramic protection tubes – a, insulating tubes – b

Technology of reaction bonded silicon carbide (SiC) products.

Shayakhmetov A.U., Li Mingxin, Shayakhmetov U.Sh.
Bashkir state University, Ufa, Russia, rusairu@ufanet.ru
China

Bashkir state university with partners is working on the technology of reaction bonded silicon carbide and have already produced many high quality products for the long-term use in very high temperature.

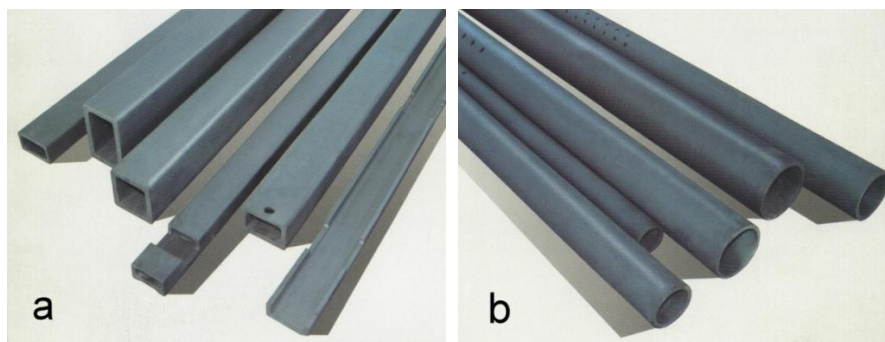
The products have superior properties such as high temperature tolerance, corrosion resistance, wear resistance, high bending strength and excellent thermal conductivity (Pic. 1). The products are widely used in industrial kilns, desulphurization equipments and large boilers as well as other fields such as metallurgical industry, machinery industry, electronic industry, chemical and oil industry, iron and steel, ceramics, paper making, mining industry, nuclear industry and national defense industry etc.

ITEM	UNIT	DATA
Max Temperature of Application	°C	1380°C
Density	g/cm ³	>3.02
Open Porosity	%	< 0.1
Bending Strength	Mpa	250 (20°C)
	MPa	280 (1200°C)
Modulus of Elasticity	GPa	330 (20°C)
	GPa	300 (1200°C)
Thermal Conductivity	W/m.k	45 (1200°C)
Coefficient of Thermal Expansion	K ⁻¹ × 10 ⁻⁶	4.5
Moh's Scale of Hardness		13
Acid Alkaline –proof		Excellent

Picture 1. Technical data of reaction bonded silicon carbide

SiC cross beams are widely used for the loading structure systems of tunnel kilns, shuttle kilns, roller hearth kilns and other industrial kilns (Pic. 2a). SiC cross beams have higher bending strength, oxidation resistance and there are no deformation even in very high temperature for long-term use. SiC cross beams are the most suitable kiln furnitures for sanitary wares and electrical porcelain applications.

SiC rollers are widely used for the high temperature sintering zone of the roller hearth kilns (Pic. 2b). The application includes household porcelains, sanitary ware, building ceramics and magnetic materials. SiC rollers have higher bending strength and there are no deformation for long-term use in very high temperature. The working life is more than 10 times of aluminum rollers.



Picture 2. SiC cross beams – a, SiC rollers – b

Расширение функциональных возможностей материалов с мембранным покрытием при производстве защитных изделий

Абдуллин И.Ш., Ибрагимов Р.Г., Вишневская О.В., Вишневский В.В., Николаева А.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

г. Казань,

olesya-zef@yandex.ru

Богатый ассортимент изделий из водонепроницаемых материалов с мембранным покрытием получил высокую популярность среди населения за счет своей многофункциональности. Сейчас трудно представить спецодежду для занятий экстремальными видами спорта и активного отдыха на природе без изделий, выполненных из материалов с мембранным покрытием, которые защищают от неблагоприятных погодных факторов. Все они должны соответствовать условиям эксплуатации и защитным свойствам материала, из которого они изготовлены.

Основные тенденции развития экономических отношений и жесткая конкуренция на мировом рынке требуют обеспечения должного качества выпускаемой продукции, что невозможно без совершенствования производственных процессов и внедрения наукоёмких технологий. Исходя из назначения, к технологии изготовления спецодежды предъявляются повышенные требования, прежде всего, к прочности и долговечности соединений, их конструкции и средствам их получения.

Важными потребительскими свойствами материалов с мембранным покрытием являются прочность, водоупорность и паропроницаемость. Эффективным способом повышения эксплуатационных свойств материалов является их модификация. Известно, что традиционные методы модификации текстильных материалов не позволяют комплексно улучшить характеристики свойств. Существующим недостатком традиционных методов является то, что изменение в заданную сторону одного параметра сопровождается ухудшением других. Известно, что модификация мембранных материалов неравновесной низкотемпературной плазмой (ННТП) имеет следующие преимущества: экологичность, отсутствие значительной температурной нагрузки; отсутствие воздействия агрессивных химикатов на обрабатываемые материалы. Ранее, было изучено влияние ННТП на прочностные и водоупорные свойства материалов с мембранным покрытием [1-3]. Данная работа посвящена изучению паропроницаемости различных материалов с мембранным покрытием до и после обработки ННТП.

В качестве объектов исследования были выбраны двухслойные мембранные материалы: ткань из 100% полиэстера с мембранным покрытием из ПТФЭ «Алова», ткань камуфляжная из полиэстера «Климат 3» и ткань плащевая из полиэстера «Климат 3+» с мембранным покрытием ПТФЭ.

Эксперименты выполняются на установке ВЧЕ плазмы пониженного давления, функциональная схема, которой описывается в [4]. Установление конкретных зависимостей выходных характеристик ткани от характеристик плазменной установки производится варьированием значений: расхода газа (G) от 0 до 0,08г/с, напряжения (U) от 2,5 до 5,5 кВт, рабочего давления газа (P) 24 Па и продолжительности обработки (τ) 3-7 минут при частоте генератора 13,56 МГц. В качестве плазмообразующего газа используется смесь газов аргона с пропаном-бутаном соотношении 70% и 30%.

Для определения закономерностей влияния ННТП на паропроницаемость мембранной ткани, был проведен ряд лабораторных испытаний по ГОСТ 22900-78.

На рис. 1-3 представлены результаты влияния ННТП на паропроницаемость материала с мембранным покрытием.

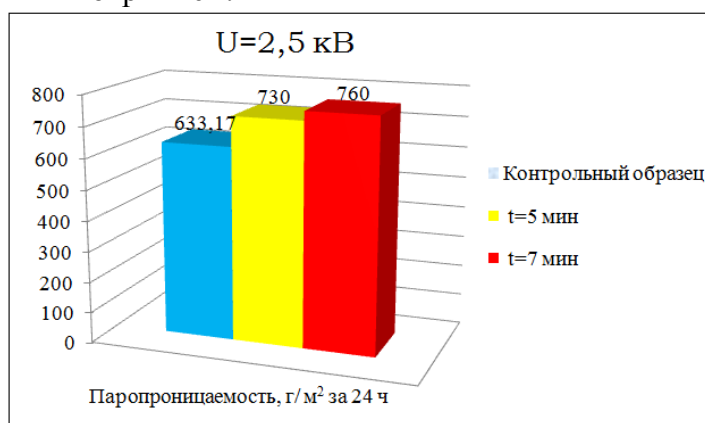


Рис. 1 – Диаграмма изменения паропроницаемости материала с мембранным покрытием «Алова» до и после обработки ННТП ($U=2,5$ кВ, $t=5-7$ мин).

После обработки ННТП, паропроницаемость материала с мембранным покрытием «Алова» максимально увеличилась на 20% в режиме $U=2,5$ кВ, $t=7$ мин. Повышение значения паропроницаемости материала с мембранным покрытием связано с воздействием ННТП на материал. При обработке в ННТП образец ткани заряжается отрицательно относительно плазмы. Отрицательный заряд поверхности создает потенциальный барьер, препятствующий попаданию на поверхность электронов, энергия которых меньше величины барьера. Вследствие этого возле поверхности образца, образуется слой положительного заряда, в котором нарушается условие квазинейтральности. Ионы, ускоряясь в электрическом поле слоя положительного заряда, приобретают дополнительную энергию. Происходит ионная бомбардировка поверхности материала, в результате энергия ионов, поступающая на поверхность, достаточна для разрыва связей в надмолекулярной структуре материала, что приводит к появлению свободной энергии и к конформационным изменениям молекул. Взаимодействие потоков заряженных частиц, поступающих на внешнюю поверхность из плазмы, а на внутреннюю – из объема пор и капилляров, в результате пробоя последних, приводит к конформационным изменениям в полимерных материалах, из которых изготовлены мембраны.

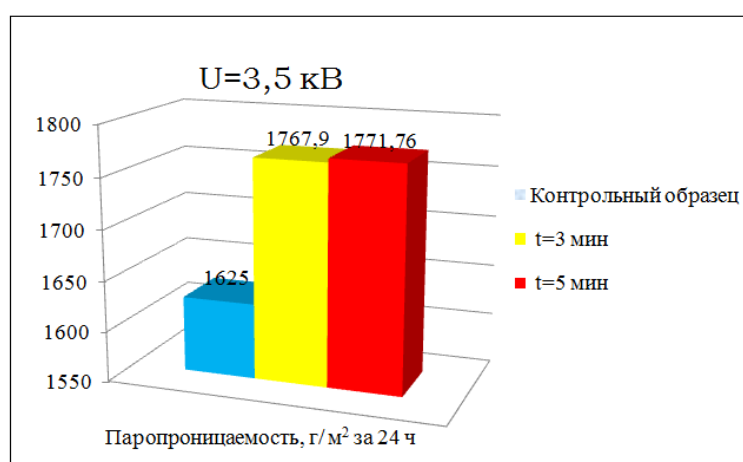


Рис. 2 – Диаграмма изменения паропроницаемости материала с мембранным покрытием «Климат 3» до и после обработки ННТП ($U=3,5$ кВ, $t=3;5$ мин).

После обработки ННТП, паропроницаемость камуфляжного материала с мембранным покрытием «Климат 3» максимально увеличилась на 9% в режиме $U=3,5\text{ кВ}$, $t=5\text{ мин}$ (Рис. 2).

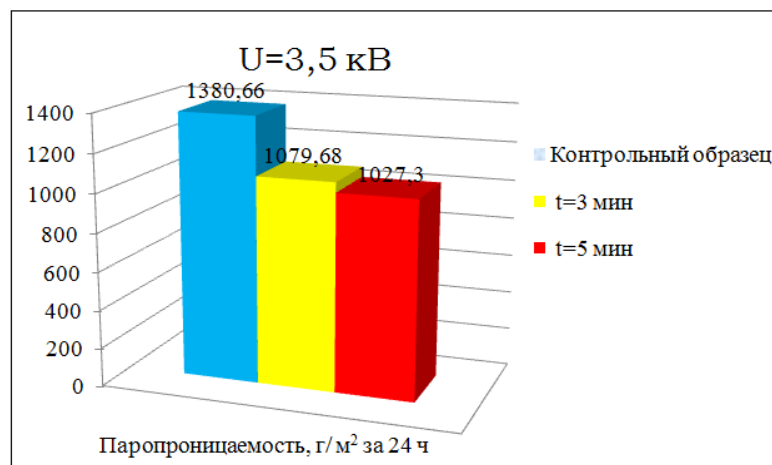


Рис. 3 – Диаграмма изменения паропроницаемости материала с мембранным покрытием «Климат 3+» до и после обработки ННТП ($U=3,5\text{ кВ}$, $t=3;5\text{ мин}$).

Снижение значения паропроницаемости после обработки ННТП плащевого материала с мембранным покрытием «Климат 3+» (Рис. 3), вероятно связано с особенностью материала, его необратимыми изменениями и деструкцией материала из-за воздействия ННТП. В данный момент ведется подбор режимов ННТП для обработки материала с мембранным покрытием «Климат 3+» и повышения его паропроницаемости.

В результате изучения влияния плазменной обработки на материалы с мембранным покрытием были получены основные результаты экспериментального исследования, в ходе которых было выявлено, что плазменная модификация позволяет получать материал с повышенными свойствами паропроницаемости для комфортной эксплуатации изделий из данного материала. Установлено, что паропроницаемость материала с мембранным покрытием «Алова» максимально увеличилась на 20% в режиме $U=2,5\text{ кВ}$, $t=7\text{ мин}$, паропроницаемость камуфляжного материала с мембранным покрытием «Климат 3» максимально увеличилась на 9% в режиме $U=3,5\text{ кВ}$, $t=5\text{ мин}$.

Литература:

1. Абдуллин И.Ш., Нефедьев Е.С., Ибрагимов Р.Г., Зайцева О.В., Вишневский В.В., Осипов Н.В. Регулирование эксплуатационных свойств тканей с мембранным покрытием// И.Ш. Абдуллин, Нефедьев Е.С., Р.Г. Ибрагимов, О.В. Зайцева, В.В. Вишневский, Н.В. Осипов / Вестник Казанского технологического университета. 2014. N 12.С. 34-36.
2. Абдуллин И.Ш., Ибрагимов Р.Г., Зайцева О.В., Вишневский В.В., Осипов Н.В. Современные ткани с мембранным покрытием// И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, О.В. Вишневская, В.В. Вишневский, Н.В. Осипов / Дизайн. Материалы. Технология. 2014. №5 (35). С 25-29.
3. Абдуллин И.Ш., Ибрагимов Р.Г., Вишневская О.В., Вишневский В.В., Осипов Н.В. Повышение прочности материалов с мембранным покрытием с помощью неравновесной низкотемпературной плазмы// И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов,

О.В.Вишневская, В.В.Вишневский, Н.В.Осипов/ Вестник Казанского технологического университета. 2014. N 16.С. 46-48.

4. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф. Высокочастотная плазменно – струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения. – Казань: Изд – во Казан. ун –та, 2000. –348 с.

УДК675.043.84

Получение огнестойких ПВХ-пластикатов с использованием магнийсодержащих антипиренов

Абдульмянова Д.Р.,Мазина Л.А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа

Полимерные рецептуры на основе поливинилхлорида, для повышения огнестойкости получаемых материалов, в частности, негорючих кабельных пластикатов, содержат различные антипирены. В настоящее время на некоторых предприятиях РБ ведутся работы по оптимизации рецептур негорючего кабельного ПВХ – пластиката за счет использования новых образцов модифицированного гидроксида магния. В этой связи в рамках совместной работы перед нами стояла задача изучения влияния образцов некоторых антипиренов марки «Фрамитекс», которые планируется использовать в кабельных пластикатах, на термоустойчивость и реологические свойства ПВХ.

Объектами исследования стали антипирены марки: Фрамитекс 03K1T, (гидроксид магния, обработанный 1 % жирной кислотой) и Фрамитекс 01B1T, (гидроксид магния, обработанный 1 % винилсиланом).

Образцы, модифицированного гидроксида магния по показателю «время термостабильности» обладают в отношении элиминирующего HCl незначительным акцептирующим действием.

Предварительно выявлено, что чистый гидроксид магния в широком интервале концентраций не влияет на скорость распада ПВХ в инертной и окислительной среде.

Изучение закономерностей процесса термического дегидрохлорирования ПВХ в атмосфере азота в присутствии модифицированных образцов антипиренов показало, что независимо от природы используемого модификатора антипирены оказывают незначительное влияние на скорость элиминирования HCl из поливинилхлорида.

В условиях термоокислительного распада жесткого ПВХ образец антипирена Фрамитекс 03K1T также инертен в отношении деструкции ПВХ, напротив введение в ПВХ образца антипирена Фрамитекс 01B1T заметно ускоряет скорость дегидрохлорирования полимера.

Аналогичный эффект наблюдается при термоокислительной деструкции ПВХ, пластифицированного 40 масс. ч./100 масс.ч. ПВХ. Гидроксид магния, модифицированный жирной кислотой не влияет на скорость термоокислительного дегидрохлорирования полимера. Гидроксид магния, модифицированный винилсиланом заметно ускоряет процесс распада пластифицированного ПВХ.

Возможной причиной ускоряющего влияния гидроксида магния, модифицированного винилсиланом на термоокислительную устойчивость поливинилхлорида, является подверженность последнего процессам окислительного распада с образованием органических продуктов, которые могут активировать термоокислительный распад полимера.

Полученные результаты необходимо учитывать при разработке полимерных рецептур огнестойких полимерных ПВХ-материалов, а именно предусматривать дополнительное введение стабилизаторов-антиоксидантов.

Показано, что образцы антипиренов, модифицированные жирной кислотой и винилсиланом в сравнении с чистым гидроксидом магния в меньшей мере ухудшают реологические свойства ПВХ-композиции по показателю текучести расплава.

В лабораторных условиях показано, что использование антипиренов марки Фрамитекс 03К1Т и Фрамитекс 03В1Т в полимерной рецептуре позволяет получить образцы кабельного пластика соответствующие требованиям технического условия предприятия. При этом модифицированные образцы антипиренов в сравнении с применяемыми антипиренами проявляют более высокую эффективность по повышению огнестойкости полимерного материала (показатель кислородный индекс) и по подавлению дымообразования (показатель максимальная оптическая плотность образующегося дыма).

УДК666.29

Влияние изменения состава на технологию и температурную область спекания массы керамической плитки

Ахметшина Г.Г.

*Башкирский государственный университет, г.Уфа,
ahmetka17@mail.ru*

В настоящее время производство керамической плитки осуществляется предприятиями керамической промышленности. Выпускаются керамические плитки различного назначения с высокими физико-техническими характеристиками по прочности, плотности, пористости, стойкости в агрессивных средах и т.д. Как известно, эти свойства формируются благодаря их исходному составу и технологических переделов, и зависят от температуры обжига. От исходного состава зависит также качество нанесения покрытия из глазури.

Используя оптический дилатометр с функциями ДТА, определения температуры спекания и плавления, а также дериватограф Q-1500 проведен комплексный термический анализ, изучены дилатометрия, процессы спекания и плавления материалов из используемых в технологическом процессе керамических масс производства керамической плитки предприятия ООО «Лассербергер». Изучено влияние вида и количества компонентов на физико-химические процессы при нагреве и спекании материалов.

Результаты исследований позволили предложить внести изменения в технологический процесс изготовления керамической плитки, как путем изменения ее исходного состава, так и температуры термической обработки (обжига). Дефицитные алюмосиликатные компоненты предложены заменить на Куль-Юрт-Тауский (г.Баймак) кварц-пиррофиллитовый минерал и Суракаевскую глину (Кугарчинский район) месторождения Республики Башкортостан.

Пиррофиллит (гидратированный алюмосиликат) представляет собой природный минерал, его химическая формула $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, кристаллохимическая – $Al_2(Si_2O_5)_2(OH)_2$. Химический состав различных видов использованных пиррофиллитовых пород (ПФ, ПФС и КПФС) [1,2] и суракаевской глины представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Химический состав пиррофиллитовых пород, %

Вид сырья	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	П.п.п
ПФ	66,95	0,77	25,07	0,57	0,14	0,06	2,22	4,8
ПФС	51,96	0,95	37,80	0,05	0,28	0,10	0,68	7,5
КПФС	81,80	-	14,22	-	0,35	0,45	1,01	2,5

Таблица 2

Химический состав суракаевской глины

Наим. пробы	Содержание оксидов в перерасчете на сухое вещество, %										Al ₂ O ₃ в прокаленном состоянии, %	Содержание свободного кварца %	Классификация сырья по ГОСТ 9169-75
	Потери при прокаливании	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃ общ	Na ₂ O+K ₂ O	Сумма			
Глинистое сырье участка 200 Суракай"	7,86	62,42	21,74	1,69	1,75	2,44	1,40	0,12	0,16	99,58	23,59	33,38	Полукислотное

Установлено, что изменение химического и минералогического составов не приводит к существенному изменению как технологического процесса производства, так и физико-технических свойств выпускаемых изделий. Температура спекания находится в пределах технических возможностей, термических агрегатов существующей линии производства керамической плитки. Проведенные исследования являются примером, использования местного минерального сырья в производстве керамической плитки, не уступающие по потребительским свойствам производимых в настоящее время с использованием дефицитных видов минерального сырья.

Литература:

1. Михайлова Н.А., Иванова А.В. Технологические свойства пиррофиллитовых пород Южного Урала//Геология, минералогия и технология пиррофиллитового сырья. Свердловск:УрО АН СССР, 1991. С.170-181.
2. Шаяхметов У.Ш., Мустафин А.Г., Амиров Р.А. Пиррофиллит и материалы на его основе. Научное издание. М. Наука. 2007 г. 168 с.

Формирование новых многофункциональных покрытий на основе алюминидов титана

Барабаш В.А., Демидик А.Н., Сироватка В.Л.

*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03142, Украина,
sirov78@ukr.net*

В последнее время возникла потребность в качественно новых материалах, предназначенных для эксплуатации в воздушной атмосфере при высоких температурах, а также в материалах, которые имеют не только высокие механические свойства и жаростойкость, но и ряд особых физических и служебных свойств.

Покрытия напыляли из порошка алюминидов титана, полученного с помощью гидрида титана со средним размером 40,3 мкм. Покрытия были нанесены на подложку из титанового сплава ВТ16 с помощью установки Днепр-5МА и установки плазменного напыления УПУ-3Д. Триботехнические испытания проводили при торцевом трении цилиндрического образца по кольцевому контртелу. В качестве контртела использовали титановый сплав марки ОТ-4 и нержавеющей сталь марки 07Х16Н6. Скорость скольжения была 0,5 м/с. Во всех случаях испытания проводили без смазочного материала при нагрузке $P = 3,12$ МПа в течение 20 минут.

Во время проведения анализа поведения материалов при трении можно сделать вывод, что в случае со сталью оно существенно отличается для разных материалов. В паре сталь с твердым покрытием на основе алюминидов титана и химически стойкие включения нитрида титана ($H_v = 20,5$ ГПа) и нитрида алюминия ($H_v = 12,5$ ГПа) не предрасположены к адгезионному взаимодействию с таким покрытием. Этому отвечают минимальные потери массы рассматриваемых объектов, которые контактируют в процессе трения. Причем, к износу в указанных парах трения в большей степени относится, главным образом, менее твердое стальное контртело. Поверхности дорожек трения в паре трения стальное контртело - покрытие после приработки имеют стабильный профиль без царапин, заеданий и выкрашиваний. При этом поверхность менее твердого контртела закономерно характеризуется более высокой шероховатостью. Эффект от наличия в структуре нитридов можно считать закономерным, поскольку покрытия из нитридов титана известны как износостойчивые, которые широко используются для снижения коэффициента трения рабочих поверхностей, например, режущего инструмента, в особенности при обработке стали. Это объясняется тем, что нитрид-титановые покрытия имеют высокую стойкость к диффузии и химическому взаимодействию с железом.

Для обеспечения максимального уровня жаростойкости в материалах системы Ti-Al вопрос фазообразования в условиях высоких температур, несмотря на большое количество исследований, остается ключевым для достижения максимального уровня жаростойкости в материалах данной системы. Испытание проводили в электропечи марки СНОЛ 2.3.1,3/11И2 при 900°C . Печь используется для проведения разных видов термообработки материалов в стационарных условиях. Общее время окисления в воздухе для всех образцов составляло 28 часов. Проведенные экспериментальные исследования на образцах титанового сплава марки ВТ-16 (10 мм в диаметре и 25 мм по высоте), на которые детонационным и плазменным методами были напылены полученные с помощью гидрида титана покрытия, показали, что покрытие - стойкое на

воздухе до 900 °С. На поверхности получается сплошной пласт из оксида алюминия, который защищает поверхность от следующего окисления на воздухе.

УДК678+62-63

Использование композита Cr-Cu для высокотемпературных подшипников скольжения

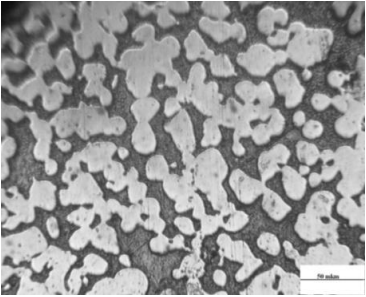
Бродниковский Н.П., Барабаш В.А., Демидык А.Н., Гринкевич К.Е.,
Рокитская Е.А., Фирстов С.А.

*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
г. Киев, brodnikovsky@ipms.kiev.ua*

Важным вопросом повышения технического уровня летательных аппаратов, их надежности, ресурса деталей и механизмов является увеличение качества узлов трения.

Перспективным подходом к созданию материала для подшипников трения, работающих при высокой температуре, является использование композиционных материалов, в которых пористый каркас из жаропрочного материала пропитан относительно легкоплавким металлом. Каркас воспринимает нагрузку и обеспечивает малый износ. Металл, которым пропитывают, должен обеспечивать смазывание поверхностей трения, снижение износа как подшипника, так и вала и предотвращать схватывание, как самый опасный при повышенных рабочих температурах механизм износа. Особенностью использования такого подхода для разработки высокотемпературных подшипников является необходимость подбора подходящего композита для работы в паре с заданным материалом вала. Разрабатываемые последнее время сверхтвердые жаропрочные композиционные материалы на основе карбида кремния более универсальны, но они сложны в получении материала и изготовлении изделия из него. Кроме того, подбор легкоплавкой составляющей для обеспечения смазывающего эффекта и предотвращения схватывания позволяет получить пару с лучшим комплексом триботехнических свойств.

При подборе пары для многокомпонентного, жаропрочного сплава на основе ниобия с удельным весом порядка 6,5 г/см³, работающего при 1000 °С, хорошие триботехнические свойства обеспечил подшипник из композита Cr-Cu (рис. 1, табл.).

 Рис. 1 – Структура композита Cr-30 об.% Cu. Световая микроскопия, светлая фаза хром.	Температура	20 °С		1000 °С	
	Скорость трения, м/с	0,21	0,84	0,21	0,84
	к _{трения}	0,21	0,14	0,25	0,17
	Износ, кг/м	6,9·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁷	1,4·10 ⁻⁶	8,6·10 ⁻⁷
	Напряжение при трении 4,5 МПа				

Хром при 1000 °С сохраняет достаточно высокую прочность, а медь при этой температуре намазывается на поверхность трения, обеспечивая снижение коэффициента трения и износа пары с увеличением скорости трения. Добавка в композит BN улучшила характеристики трения при комнатной температуре и ухудшила при 1000 °С.

УДК678

Утилизация дисперсных отходов механической обработки углепластиков для износостойких полимерных композитов

Вишняков Л.Р.¹, Мороз В.П.¹, Морозова В.Н.¹, Варченко В.Т.¹,
Бычков А.С.² Андреев А.В.³,

¹ *Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины,*
03680, г. Киев, ул. Кржижановского,
leonvich@materials.kiev.ua

² *Государственный научно-исследовательский экспертно-криминалистический*
центр МВД Украины

³ *Государственное предприятие «Антонов»*

Практически все детали из эпоксигуглепластиков подвергаются размерной механической обработке. Весьма актуальным является вопрос об использовании отходов механической обработки деталей из углепластика, так как накопление больших объёмов дисперсных отходов требует дополнительных площадей и загрязняет окружающую среду.

Цель работы состояла в определении возможности полезного использования дисперсных отходов механической обработки углепластиков при изготовлении «вторичных» полимерных КМ, в частности, для подшипников скольжения.

В качестве связующего композитов была использована эпоксидная смола ЭД-20 и отвердитель марки ПЭПА. Образцы изготавливали по безавтоклавной технологии при формовании под вакуумом. Массовое содержание наполнителя в таком «вторичном» композите составляло 10-20 %. Плотность образцов композита составляла 1,15-1,18 г/см³. Образцы композитов подвергали триботехническим испытаниям на специализированном стенде М-22.

Анализ полученных данных показал, что оптимальной долей наполнителя является 18 мас.%. Было установлено, что при скорости скольжения 0,5 м/с с увеличением нагрузки от 1,0 до 6,0 МПа на воздухе линейный износ пары трения уменьшился от 12,4 до 10,1 мкм/км, коэффициент трения плавно снизился с 0,6 до 0,19, а максимальная температура нагрева пары трения составила 93 °С. Существенно улучшаются триботехнические показатели при испытаниях пары трения с водной смазкой: при скорости 0,5 м/с и нагрузке 8,0 МПа коэффициент трения составил 0,18, а линейный износ 15,5 мкм/км.

Полученные данные позволяют рекомендовать «вторичные» износостойкие материалы для подшипников, работающих в водной среде, а также успешно решить вопросы утилизации отходов конструкционных углепластиков.

Экранирующие материалы для защитной одежды в электроэнергетике

Вишняков Л.Р., Коханая И.Н., Коханий В.А., Андриенко Е.М.

*Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины, 03680,
г. Киев, ул. Кржижановского,
leonvich@materials.kiev.ua*

Длительное воздействие электромагнитных полей большой интенсивности негативно влияет на состояние здоровья и работоспособность работников ремонтных служб в электроэнергетике. Персонал, который выполняет работы под напряжением, подвергается воздействию непосредственного действия электрического поля, действия токов смещения, которые могут протекать через тело человека, действия импульсных токов, возникающих в момент выравнивания потенциала тела человека и элементов электроустановки, действие магнитной составляющей электромагнитного поля.

Наиболее распространенным материалом для экранирующей одежды являются тканые или вязанные комбинированные полотна с включением в их организованную структуру тонких стальных проволок или проводящих углеродных нитей.

Главной характеристикой подобных материалов является экранирующая способность, определяемая величиной ослабления электромагнитного поля и рассчитываемая по коэффициенту экранирования

В результате электрических испытаний было установлено, что коэффициент экранирования и электрическое сопротивление зависят от структуры металлосоодержащего трикотажного полотна и количества стальных проволок в пучке нитей, образующих полотно. Наибольшие значения коэффициента экранирования (до 200) были получены на образцах, изготовленных на специализированных вязальных машинах 10 и 12 классов комбинированным переплетением типа "ластик". К практическому применению была рекомендована группа полотен на основе хлопчатобумажной пряжи линейной плотностью 50,8 текс (1 нить) и хлопчатолавсановой пряжи линейной плотностью 16,5 текс (2 нити). Такие комбинированные нити совместно с проволокой из нержавеющей стали диаметром 0,03 мм (2 проволоки) хорошо перерабатываются на трикотажных плосковязальных машинах типа ПВПЭМ.

В последние годы интенсивное развитие получили работы в области создания и использования углеродных волокнистых материалов для средств защиты от электромагнитных излучений в широком диапазоне частот. В углеродных волокнах можно создавать требуемый уровень электрофизических свойств за счет целенаправленного влияния на соотношение кристаллической и аморфной фаз в тонкой структуре углеродного волокна при их получении из гидратцеллюлозных волокон

Нашими исследованиями показано, что в токопроводящих защитных тканях для работы на электроустановках промышленной частоты необходимо использовать углеродные нити с удельным сопротивлением 750-800 Ом/м. При оптимизации состава и структуры электропроводящих тканей с целью экономии сырья и снижения трудоемкости были рекомендованы несколько типов тканей, в которых коэффициент экранирования превышает 100.

Мы разработали экранирующую ткань для защиты персонала при ремонтных работах без снятия напряжения в электроустановках от 110 до 750 кВ. и техдокументацию на нее.

Работы с целью совершенствования экранирующих материалов для различных условий эксплуатации и ремонта электроустановок продолжаются.

УДК62-63

Износостойкие сменные детали почвообрабатывающей сельхозтехники из бейнитного чугуна, полученные с применением прокатных модификаторов из порошковых смесей

Волощенко С.М., Гогаев К.А.
Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича
НАНУ, Киев,
tpp@ipms.kiev.ua

Модифицирование железоуглеродистых сплавов используется для оптимизации структуры и физико-механических свойств отливок и, в частности, для образования в чугунах графита шаровидной формы. Для этих целей разработано большое количество модифицирующих присадок и лигатур. Традиционно лигатуры для производства ВЧШГ, изготавливаются в виде слитков, которые перед употреблением дробятся. Размер частиц обусловлен объемом модифицируемого металла и составом модификатора. Мелкие порошковые фракции, образующиеся в процессе дробления, отсеиваются (до 15 % от массы исходного слитка). При выплавке лигатур всегда присутствует неоднородность по составу, связанная, как с ликвационными процессами, так и с различной степенью усвоения компонентов шихты при плавке.

В ИПМ разработана технология изготовления комплексных модификаторов методом прокатки из порошковых смесей различных вариантов [1,2], позволяющая получать композиции практически любых сочетаний компонентов при обеспечении точного состава. Это обеспечивает стабильность их действия при модифицировании железоуглеродистых сплавов в сравнении с модификаторами, получаемыми традиционными методами. Кроме того, процесс прокатки носит непрерывный характер и позволяет легко изготавливать модификаторы в промышленных масштабах.

Изготовленные указанным методом модификаторы были опробованы при изготовлении партии лемехов и лап культиваторов. Детали отливались, как в лабораторных так и в заводских условиях литейного цеха. Во всех случаях структура в отливках была представлена шаровидным графитом и перлитной металлической матрицей. После термообработки, представлявшей изотермическую закалку при температуре 320°C в течение 120 мин после аустенитизации при температуре 900°C детали устанавливались на плуги и культиваторы. Полевые работы с опытными деталями проводились в хозяйствах Киевской и Черкасской обл. в 2009-2011 гг. Вместе с литыми деталями для сравнения устанавливались серийные стальные лемехи и культиваторы. В таблице представлены данные по весовому износу опытных и серийных деталей в зависимости от наработки.

Деталь матер.	Масса до исп.,г	Масса после исп.,г	Износ		Наработка,га	Отн.износ на 1 га
			Г	%		
БВЧ, лапа	1320	1293	26,9	2	72	0,37
БВЧ, лапа	1350	1319	30,9	2,3	73	0,43
лапа сер.	1150	1020	130	11,3	21	6,19
БВЧ,лемех	4250	3635	615	14,47	75	8,2

БВЧ,лемех	4350	3598	752	17,29	80	9,4
Лемех сер.	4540	2855	1685	37,1	54	31,2

Суммарная наработка литых лемхов достигла 110 га, что соответствует лучшим зарубежным образцам без насадки при стоимости в 5-8 раз ниже.

Литература:

1. Волощенко С.М., Гогаев К.А., Радченко А.К. Комплексные модификаторы, изготавливаемые прокаткой порошковых смесей для железо-углеродистых сплавов. Порошковая металлургия, 2009, №1/2 – С.128-133.
2. Спосіб виготовлення модифікатора. Патент України №88530 від 26.10.09.

УДК621.762

Механические свойства сплава системы Al–Mg, полученного методами порошковой металлургии

Гогаев К.А., Воропаев В.С., Потипака Е.О.

*Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины,
г.Киев,
yegor2008@ukr.net.*

Алюминиевые промышленные сплавы системы Al–Mg образуют широкий класс конструкционных материалов. Эти сплавы поддаются деформационному и термическому упрочнению, имеют высокую прочность и пластичность при обработке давлением, хороший показатель свариваемости и высокое сопротивление коррозионному растрескиванию [1]. Алюминий магниевые сплавы (типа АМг2-АМг6) имеют высокую прочность и коррозионную стойкость, но они могут быть значительно упрочнены путем дополнительного легирования переходными металлами, которые образуют насыщенные твердые растворы на основе алюминия. Повышение содержания легирующих элементов возможно при использовании высоких скоростей охлаждения при кристаллизации расплава. Применение технологии получения порошков диспергированием расплава водой высокого давления с охлаждением расплава со скоростью $\geq 10^6$ К/с позволяет получать высоколегированные алюминиевые сплавы с уникальными свойствами. Использование этой технологии с дальнейшей консолидацией порошков Al-Mg сплавов методом экструзии и прокатки открывает перспективу создания новых высокопрочных конструкционных материалов. В данной работе получали сплавы диспергированием водой высокого давления, за технологией описанной в [2]. Данным методом получен сплав Al-11.6Mg-2.2Mn-0.6Zr. Порошок сплава был разделен на фракции путем просеивания порошка в ситовом анализаторе. В дальнейшем порошок был спрессован в брикеты и проведена экструзия при температуре 400 °С из диаметра 50 мм на прут диаметром 7 мм. Таким образом были изготовленные прутки из фракций (- 40),(- 63+40),(-100+63),(-160+100). Образцы исследовали на механические характеристики, данные которых представлены в таблице.

Фракция	$\sigma_{0.2}$	σ_B	$\delta_{\text{Общ.}}$	Ψ
	МПа	МПа	%	%
-40	577	598,6	0,44	3,22

-63+40	516	547,2	0,49	7,72
-100+63	153	304	21,13	42,65
-160+100	160	256,5	14,93	54,85

Полученные результаты показывают значительное влияние размера частиц порошка на механические свойства экструдированного материала. Образцы материала полученные из мелких фракций показывают высокую прочность, но с минимальной пластичностью. Такие данные обусловлены различием в скоростях охлаждения крупного и мелкого порошка и как следствие различным содержанием и величиной интерметаллидных включений в матрице.

Литература:

1. Добаткин В.И. / Гранулируемые алюминиевые сплавы. / В.И. Добаткин, Н.Ф. Аношкин. 3-е издание - М., 2001. - 351 с.
2. Пат. 66588 Украины. / Метод изготовления полуфабрикатов с алюминиевых сплавов/ О.Д. Нейков, О.В. Крайников, Ю.В. Мильман, 2005.

УДК678

Усовершенствование рецептуры негорючего кабельного ПВХ-пластиката

Залимова М.М., Мазина Л.А., Залимов Т.Р.

Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета
kafedrahim2012@mail.ru

Поливинилхлоридные пластикаты являются одними из самых распространенных полимерных материалов, применяемых для изготовления изоляции, оболочек и внутреннего заполнения кабелей. При этом требования к пожарной безопасности кабелей постоянно ужесточаются и в общем объеме выпускаемых промышленностью России кабельных пластикатов доля негорючих марок постоянно растет. В этой связи усовершенствование рецептуры кабельного пластиката НГП 40-32, улучшение его характеристик пожаробезопасности и снижение себестоимости для повышения конкурентоспособности на рынке является важной и актуальной задачей [3].

Для достижения поставленной цели исследовано влияние различных антипиренов на горючесть, дымообразующую способность и физико-механические характеристики кабельного ПВХ-пластиката марки НГП 40-32. Также изучено влияние некоторых пластификаторов на морозостойкость эксплуатационные свойства кабельного ПВХ-пластиката марки НГП 40-32.

В результате проведенных исследований установлено, что применение смесового антипирена, состоящего из 7,5 масс.ч. триоксида сурьмы и 2 масс.ч. бората цинка (на 100 масс.ч. ПВХ) позволяет снизить дымообразующую способность кабельного пластиката при соответствии показателя «горючесть по КИ» нормам технических условий. Снижение дымообразования при горении кабельного пластиката позволит значительно облегчить эвакуацию людей при пожаре.

Известно, что адипинаты являются эффективными пластификаторами ПВХ, обеспечивающими эластичность при низких температурах [1,2]. Однако один из наиболее дешевых и доступных - диоктиладипинат (ДОА), характеризуется достаточно высокой летучестью и мигрирует из ПВХ-пластиката с более высокой скоростью, чем диоктилсебагинат (ДОС). Это может значительно снизить срок службы кабеля.

Показано, что замена ДОС на диизоктиладипинат (ДИНА) обеспечивает соответствие кабельного ПВХ-пластиката НГП 40-32 установленным нормам, включая сохранение относительного удлинения при старении.

Также исследована эффективность замены дорогостоящей и высоковязкой эпоксидной смолы ЭД-20 на эпоксидированное соевое масло (ЭСМ), характеризующееся значительно меньшей вязкостью и сравнительно низкой ценой. Экспериментальные данные показывают, что замена ЭД-20 на ЭСМ приводит к некоторому улучшению морозостойкости ПВХ-пластиката. Кроме того, существенно облегчается дозировка эпоксисоединения из мерника в горячий смеситель.

Таким образом, усовершенствованная рецептура позволяет уменьшить дымообразующую способность кабельного пластиката НГП 40-32 в условиях тления и горения, снизить технологические затруднения при дозировке сырьевых компонентов, а также повысить рентабельность производства.

Литература:

1. Барштейн, Р.С. Кирилович. В.И., Носовский, Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. – М.: Химия, 1982. – 200 с.
2. ГОСТ 8728-88. Пластификаторы. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 12 с.
3. Статистика по пожарам в РФ за 2014 год по данным МЧС России – <http://www.01-news.ru>

УДК669.21.8

Металлизация и пайка сетчатых проволочных материалов на основе меди бессвинцовыми припоями

Красовский В.П., Вишняков Л.Р., Красовская Н.А., Коханый В.А.
*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАНУ,
03680, Киев-142, ул. Кржижановского, 3 Украина,
vitalkras@ipms.kiev.ua*

В различных областях техники широко используются медь и ее сплавы. Наряду с компактными материалами из меди нашли применение сеточные конструкции. Так, например, в системах молниезащиты полимерных композитов (углепластиков) в конструкциях летательных аппаратов и ветролопастей в качестве токоотводящих элементов используются, вязанопаяные сетчатые медные материалы [1].

Реализация токоотводящего эффекта позволяет регулировать процесс переноса тепловой и электрической энергии от места поражения углепластика молнией и зависит от состояния и свойств паяных контактов проволок. Во многих электротехнических и электронных технологических системах применяют металлизацию и пайку. Так, при создании проводящих соединений из проволочных объектов, важное значение имеет смачивание поверхности твердой фазы металлическим расплавом.

В качестве низкотемпературных припоев для пайки меди и ее сплавов, до последнего времени использовались сплавы на основе свинца. Такие припои обладают высокой жидко текучестью, являются высокотехнологичными, коррозионно-стойкими, удобными в эксплуатации. Однако на Европейском рынке применение свинца, в припоях начиная с 2006 г. запрещается.

Цель настоящего исследования – изучение смачивания компактных материалов на основе меди некоторыми важными в практическом отношении бессвинцовыми припоями, сравнение результатов по смачиванию с припоем ПОС-61, отработка режимов и условий металлизации и пайки материалов на основе меди.

Проводилось изучение смачивания компактных подложек из меди и бронзы расплавами легкоплавких бессвинцовых припоев при температурах 250–450 °С.

Смачивание припоями в интервале температур 250–350 °С несколько лучше смачивания ПОС–61. Краевые углы смачивания лежат в пределах 18–25° при 350 °С для припоев SAC и олово-висмут и 27° для припоя ПОС–61. Только стандартный припой О-2 на основе технического олова, имеет краевой угол смачивания на медной подложке несколько хуже, чем система олово-свинец (порядка 34° при 350 °С). Скорость растекания стандартных припоев SAC и О-2 по меди выше, чем припоя Sn-Pb.

Изучали смачивание подложек меди, предварительно отожженных в вакууме, расплавами Sn–39 мас. % Pb и Sn–8 мас. % Bi при 250 °С в вакууме и на воздухе. В случае исследования смачивание на воздухе измерение угла смачивания было затруднено из-за наличия оксидной пленки на припоях. Углы, оказавшиеся близкими к 90°, более точно измерить не удалось. Припой Sn-Bi показал хорошие результаты при смачивании меди и может быть рекомендован к использованию вместо стандартного припоя ПОС-61 при пайке медных образцов.

Для металлизации и пайки проволочных конструкций из меди и бронзы, можно, использовать бессвинцовые припои типа SAC (Sn–Ag4–Cu0,5) и CASTIN (Sn–Ag2,5–Cu0,7–Sb0,5). Перспективными, на наш взгляд, являются также сплавы на основе олово-висмут. Технологический процесс пайки медных сеток можно проводить в вакууме или на воздухе, используя стандартные флюсы.

Литература:

1. Vishnyakov L. R. Knitted wire mesh reinforced powder composite materials produced by rolling /Powder Metallurgy and Metal Ceramics.– 2014.– V.52, №9/10.– P.498-504.

УДК666.29

Износостойкие керамические материалы, используемые в измельчительном оборудовании

Кутрань Т.Н., Ковальчук В.В.

*Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины,
г.Киев, Украина.,
kutran1@ukr.net*

Интенсификация процесса дробления и измельчения, разработка новых конструкций измельчающих агрегатов, а так же повышение производительности уже существующих устройств, всегда остается актуальной задачей[1,2]. При этом эффективность измельчающих устройств в большинстве случаев определяется работоспособностью измельчающих элементов. К таким материалам предъявляется ряд иногда взаимоисключающих требований: высокая твердость, прочность, ударостойкость, коррозионная, абразивная, гидро- и газообразивная стойкость и др. Для установок с высокими окружными скоростями важное значение имеет плотность.

В последнее время в качестве перспективных рассматриваются износостойкие керамические материалы на основе карбида бора. В технологии спекания карбида бора существуют такие основные направления: спекание с использованием активирующих добавок [3-6]; реакционное спекание или горячее прессование композитов, основывающееся на реакции восстановления вводимых в шихту оксидов. [7-8].

Нами разработана новая технология получения высокопрочной керамики. Данная технология позволяет использовать дешевые порошки карбида бора абразивного назначения для изготовления крупногабаритных изделий. Исследования проведенные [7-8] показали, что в керамике $B_4C + MeB_2$, полученные методом реакционного горячего прессования, можно исключить аномальный рост зерен и получить мелкозернистую структуру с высоким уровнем механических свойств. Такая керамика даже при изготовлении крупногабаритных изделий имеет прочность на изгиб (600-800 МПа), что примерно в 2 раза выше, чем у “чистого”, дорогостоящего карбида бора.

В работе представлены результаты испытаний эрозионной и абразивной стойкости известных керамических материалов в сравнении с материалами на основе карбида бора, полученными в процессе опытного производства ИПМ НАН Украины.

Литература:

1. Хрущов М.М., Бабичев М.А. Абразивное изнашивание. - М.: Наука, 1972. 256 с.
2. Эрозия: Пер. с англ./Под ред. К. Прис. - М.: Мир, 1982. - 464 с.
3. F. Theveton, M. Bougoin. Pressureless sintering of boron carbide phase in boron rich solids, ed. D. Emin, T.L. Aseledge, C.L. Beckel, I.A. Howard, C. Wood. American Institute of Physics Conference Proceeding 140, New York. - 1986. - P. 51-58.
4. S. Dole, S. Prochazka. Densification and microstructure development in boron carbide// Ceram. Eng. Sci. Proc. - 1985. - 6. - P. 1151-1160.
5. D. D. Rader, Z. Zachariev. Structural and mechanical properties of activated sintered boron carbide-based materials// J. of Solid State Chemistry. - 1998. - 137. - P. 1-5.
6. L. S. Sigl. Processing and mechanical properties of boron carbide sintered with TiC // J. of Europe-an Ceram. Sic. - 1998. - 18. - P. 1521-1529.
7. О.Н. Григорьев, В.В. Ковальчук, В.В. Заметайло и др. Структура, физико-механические свойства и особенности разрушения керамики на основе карбида бора // Порошковая металлургия. - 1990. - №7. - С. 38-43.
8. Г.Г. Карюк, В.В. Ковальчук, А.И. Юнгаи др. Исследование фрикционных характеристик горячепрессованного материала на основе B_4C // Порошковая металлургия. - 1988. - №5. - С. 56-60.

УДК 675.043.84

Модернизация кабельного пластика марки О-40

Мазина Л.А., Залимова М.М., Залимов Т.Р.

Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета
kafedrahim2012@mail.ru

Высокий спрос на ПВХ обусловлен возможностью получения широкого ассортимента материалов и изделий, а также исключительным соотношением цена - производительность и доступностью сырья [1]. ПВХ обладает рядом достоинств: износостойчивость, механическая прочность, жесткость, небольшая масса, устойчивость к коррозии, химическому, атмосферному и температурному воздействию.

На основе этого полимера получают как "жесткие" материалы, так и пластифицированные "мягкие" - кабельные оболочки и изоляция, обувь, пленки для упаковки, шланги, покрытия для крыш и др. [1, 2].

На сегодняшний день с развитием промышленного производства пластмасс острой проблемой является загрязнение окружающей среды вредными и токсичными отходами, накопление которых растет в геометрической прогрессии и наносит значительный ущерб окружающей среде. Требования к экологической безопасности материалов и изделий возрастают, вводятся ограничения на применение вредных и опасных веществ в составе пластмасс, поэтому задача усовершенствования рецептуры кабельного пластика О-40 с получением нетоксичного материала является важной и актуальной. Одним из наиболее токсичных соединений, используемых в производстве кабельного пластика является стабилизатор трехосновной сульфат свинца (ТОСС), относящийся к 1 классу опасности [3].

Для решения поставленной задачи была исследована возможность замены диоктилфталата (ДОФ) на диоктилтерефталат (ДОТФ), а ТОСС на нетоксичный комплексный кальций-цинковый стабилизатор АрСтаб-КЦ-315 с подбором оптимального соотношения компонентов в рецептуре, обеспечивающей соответствие кабельного пластика О-40 требованиям ГОСТ 5960 [4].

Установлено, что замена ДОФ на ДОТФ не оказывает заметного влияния на физико-химические характеристики и морозостойкость кабельного пластика, при этом снижаются потери в массе при прогреве пластика, улучшается стойкость к старению, повышается термостабильность.

Подобрана оптимальная дозировка кальций-цинкового стабилизатора АрСтаб-КЦ-315 и эпоксидированного соевого масла, позволившая достичь значений термостабильности ПВХ пластика на уровне серийного образца, стабилизированного ТОСС. При этом отмечено снижение плотности, увеличение эластичности и морозостойкости кабельного пластика, а также улучшение технологичности при переработке ПВХ композиции.

Таким образом, модернизация рецептуры кабельного пластика О-40 с заменой наиболее опасных веществ на нетоксичные соединения позволяет значительно повысить экологическую безопасность при производстве пластика и эксплуатации кабелей.

Литература:

1. Барсамян, Г. Что добавить к ПВХ / Г. Барсамян // Пластикс. – 2010. – № 8. – С. 22-25.
2. Барштейн, Р. С. Пластификаторы для полимеров. – М.: «Химия», 1982. – 196 с.
3. Григорьян, А. Г. Производство кабелей и проводов с применением пластмасс и резин. – М.: «Энергоатомиздат», 1992. – 304 с.
4. ГОСТ 5960 –72 Пластикат поливинилхлоридный для изоляции и защиты оболочек проводов и кабелей. – М.: изд-во стандартов, 1972. – 28 с.

Композиционные материалы в полиграфии

Маликова А.Н., Низамутдинова А.Ф.

*Башкирский государственный педагогический университет имени М. Акмуллы,
г.Уфа,*

Malikova_1519@mail.ru, nizamutdinova-00@mail.ru

Надо признать, что уровень развития техники в большей степени зависит от наличия необходимых материалов. В прошлом создание нового прогрессивного материала становилось толчком к развитию техники и цивилизации. Недаром технический уровень развития цивилизации характеризуют видом материала. Они позволяют создавать в свое время наиболее передовые орудия и средства производства. Так был каменный век, бронзовый век, железный век. Настоящее время многие ученые называют «век композиционных материалов».

Композиционный материал, или композит - это вещество, состоящее из двух и более составляющих и обладающее новыми свойствами. Человек использовал их еще в древние времена. Изображения в эпоху первобытного общества использовались краски из минеральных красителей (охра, оксиды металлов), древесного угля, и растительных красителей, смешиваемых с жиром или кровью животных, либо водой. Клей необходимый для полиграфии придуман неандертальцами. Липкой древесной смолой они склеивали части своих орудий труда. Изобретенная бумага в 105 г. н. э. Цай Лунем использовалась около 2000 лет. В качестве сырья, которой было мочало, древесная кора, пенька и смолы. Вся история развития человечества связана с изобретением тех или иных композиционных материалов. Изобретались новые и усовершенствовались существующие материалы для полиграфии. В последующем они были созданы для изготовления заказов на производстве в том виде, который существует в наше время.

Таким образом, настоящее время называют «веком композиционных материалов». На каждого человека нашей планеты приходится по 56,6 кг бумаги и картона в год. Ежегодно на Земле производится 383 603 402 тонны бумаги и картона. Этого количества достаточно для того, чтобы каждому человеку досталось собрание сочинений Федора Достоевского в 14 томах, Антона Чехова - в 30 томах, 1 книга – Михаила Лермонтова, трехтомник Александра Грибоедова, 38 томов Николая Лескова, 20-томное издание "Библиотека приключений" и несколько брошюр с японскими кроссвордами. По аналитической оценке, в 2007 году в мире было произведено лакокрасочной продукции на 91,2 млрд. долл. Общий объем годового потребления красок в России составляет около 1 млн тонн. На импортные краски приходится около 170 тысяч тонн.

Действительно, в настоящее время доля полимерных композиционных материалов как никогда велика и с каждым годом растет. Бурное развитие современной техники требует все новых материалов с заранее заданными свойствами. Необходимы материалы со сверхвысокой прочностью, твердостью, жаростойкостью, влагостойкостью, коррозионной стойкостью, другими характеристиками и совместным сочетанием этих свойств. Ассортимент печатной продукции огромен: книги, журналы, брошюры, газеты, изобразительная продукция. Для изготовления печатной продукции требуются различные материалы, вырабатываемые другими отраслями промышленности: химической, текстильной, бумажно-целлюлозной. Основные материалы для печати:

- Бумага – это капиллярно-пористый волокнистый материал. Сырье для производства бумаги служат древесина, солома, хлопок, лен. Основным сырьем для производства печатных бумаг служит древесина, которая применяется либо в виде древесной массы, либо в виде целлюлозы.

- Печатная краска – это устойчивая коллоидная смесь, состоящая из двух основных компонентов: пигмента и связующего вещества, вспомогательных добавок, растворителей. Равномерно распределенных и стабилизированных в жидкой фазе связующего вещества.

Для полиграфического и упаковочного производства композиты широко используются во множестве материалов, сырья и полуфабрикатов. Лакокрасочные материалы, бумага самоклеющаяся, пленки, подложки, клеи (акриловый, воднодисперсионный, УФ-модифицированный, твердый, горячего расплава) являются необходимыми материалами для полиграфического производства. Клеящие композиции отличаются очень высокой прочностью склеивания и стойкостью в различных средах. Фенолоальдегидные смолы и композиции на их основе обладают рядом важных особенностей, а именно большей термостойкостью, хорошими адгезионными и клеящими свойствами.

Древнейшие методы, которые помогали делать бумагу, краску и клеи, в сочетании с современными материалами дает неоценимые преимущества в полиграфическом и упаковочном производстве. Новые изобретения дают толчок для развития техники и технологии специальных способов печати. Композиционные материалы прочно вошли в нашу жизнь, подчас абсолютно незаметно для нас.

Литература:

1. Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета / Е. В. Миронова, А. С. Затуловский, А. В. Косинская, С. С. Затуловский // Литые композиционные материалы на основе алюминиевого сплава для автомобилестроения. – 2006. — № 33.

2. История и причины создания композиционных материалов [Электронный ресурс] // URL: <http://p-km.ru/vvedenie-v-pkm/istoriya-i-prichiny-sozdaniya-kompozicionnyx-materialov.html>

3. История композиционных материалов [Электронный ресурс] // URL: <http://geektimes.ru/post/240596/>

4. Клеи: акриловый, воднодисперсионный, УФ-модифицированный, твердый, горячего расплава и Самоклеющаяся бумага // Журнал "Полиграфист и Издатель". – 2002. — № 6. [Электронный ресурс] // URL: http://publish.ruprint.ru/stories/5/38_1.php

5. Краска масляная композиционная [Электронный ресурс] // URL: <http://www.findpatent.ru/patent/241/2415897.html>

6. Основы полиграфического производства / Р.В. Матвеева, Г.Г. Трубникова, Д.А. Шифрина.-М.: Книга, лтд, 1994.-308 с

7. Первобытное искусство [Электронный ресурс] // URL: <http://www.mystic-chel.ru/primeval/culture/192.html>

8. Полимерные композиционные материалы (полимерные композиты, ПКМ) [Электронный ресурс] // URL: <http://p-km.ru/>

9. Развитие производства композиционных материалов [Электронный ресурс] // Официальный портал органов власти калужской области. URL: <http://www.admoblkaluga.ru/sub/min-industry/industry/compozit/>

10. Расходные материалы / Н.Н. Марогулова, С.И. Стефанов.-М.: Русский университет, 2002.-236 с

11.Что такое композиты?[Электронный ресурс] // Союз производителей композитов. URL:<http://www.uncm.ru/Page308.html>

12.Энциклопедия по печатным средствам информации / Г.Киппхан.-М.: Московский государственный университет печати, 2003.-1229 с.

УДК678

Технология композиционных материалов на основе полимеров

Мурсалыкова М.Т., Какимов М.М.

*Инновационный Евразийский университет г. Павлодар, Казахский
агротехнический университет имени С.Сейфуллина г. Астана,
maigul_85@mail.ru*

Пластическими массами или просто пластмассами называют композиционные материалы на основе полимеров.

Наиболее характерные особенности пластмасс: малый вес, хорошая химическая стойкость, высокие диэлектрические свойства, низкая теплопроводность и сравнительно большое термическое расширение. По прочности пластмассы уступают большинству сталей, но часто превосходят их по удельной прочности.

Несмотря на такие недостатки пластмасс, как умеренная прочность, невысокая теплостойкость, изменчивость свойств при изменении температурных и других условий, малая жесткость, они нашли широкое применение в промышленности.

Пластмассы разнообразны по назначению. В машино- и приборостроении их широко используют как конструкционные материалы, в других целях — для производства клеев, лаков и красок, в качестве материалов для технологической оснастки.

Пластмассы представляют собой смеси полимеров с другими веществами. Название «полимеры» происходит от греческих слов поли много, мерос часть. Согласно определению полимеры — это высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа одинаковых группировок (повторяющихся звеньев), соединенных химическими связями. Повторяющиеся звенья низкомолекулярного соединения образованы из мономера. Макромолекула — структурная единица полимера — представляет собой «гигантскую молекулу», которая по химическому строению характеризуется последовательными повторениями вдоль цепи одной и той же структурной группы — звена (мономера). Степень полимеризации измеряется числом звеньев.

Высокомолекулярные соединения с молекулярными массами $M = 500—10\,000$ называются полимерами, а с меньшими молекулярными массами - олигомерами. Принято считать, что к олигомерам относятся вещества с $M = 500—5000$. Это разделение по молекулярным массам условно, в ряде случаев к полимерам относятся соединения с молекулярной массой $M = 20\,000$ и выше (полиэтилен и др.).

В отличие от жестких молекул простых низкомолекулярных веществ, для линейных макромолекул полимеров характерна большая гибкость. В связи с этим можно сказать, что полимер формируется при синтезе лишь тогда, когда цепные молекулы имеют большое число звеньев.

В названии конкретного полимера вторая часть слова указывает на исходное вещество -мономер (полиэтилен, полистирол и др.) или на характерную группу атомов (полиамид и др.).

Если в макромолекулы объединены разные звенья, то такие полимеры называют сополимерами. Сополимеризация аналогична легированию сплавов, она изменяет свойства материалов.

Внутри полимерной цепи существует сильная ковалентная связь между атомами углерода, а также между атомами углерода и водорода. Между молекулами действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса и водородные связи, являющиеся по силе вторичными. Силы, связывающие цепи друг с другом, являются слабыми электростатическими.

При приложении нагрузки разрушение обычно вызывается отделением цепей друг от друга, а не разрывом цепей. Линейные цепи стремятся скользить относительно друг друга. Присутствие боковых цепей ограничивает это движение и изменяет прочность материала.

В зависимости от вида связей между молекулами полимеры подразделяют на термопластичные и термореактивные. Получение полимеров основано на реакциях полимеризации или поликонденсации.

Термопластичные полимеры. Эти материалы легко деформируются. Они могут многократно размягчаться при нагреве и твердеть при охлаждении без изменения свойств. Температура нагрева не должна быть слишком высокой во избежание разложения полимера.

Термореактивные полимеры. У этих полимеров при нагреве (а также по другим причинам) между линейными молекулами появляются химические связи, и полимер превращается в жесткое неплавящееся и нерастворимое вещество. Соединение линейных молекул химическими связями называют отверждением. До отверждения термореактивный полимер размягчается как термопластичный. После отверждения он остается жестким и неплавящимся.

Хотя рассмотренная классификация полимеров используется широко, разработка и получение различных новых полимеров со специфическими свойствами приводят к различным исключениям из этой классификации.

Например, полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы при нагреве не обладает вязкотекучестью, хотя термопластичность предполагает это; многие полимеры текут (деформируются) без воздействия тепла, просто при механическом давлении. Термореактивность означает отверждение при нагреве, однако силикаты, эпоксидные и полиэфирные смолы могут отверждаться и без тепла и т. д. Линейная структура означает, что полимерные цепи остаются линейными и после переработки. Сшитые полимеры образуются из линейных цепей. Они связываются необратимо во время переработки в трехмерную пространственную сетку. Это объясняет, почему полиэтилен может также становиться термореактивным, а полиэфиры и полиуретаны могут быть термопластичными.

Литература:

1. А.М. Пейсахов, А.М. Кучер. Материаловедение и технология конструкционных материалов: — Санкт-Петербург, Издательство Михайлова В, 2005 г.- 416 с.

2. Т. В. Чижилова, Б. А. Матюшкин. Технология конструкционных материалов: — Санкт-Петербург, КолосС, 2011 г.- 376 с.

**Малотоксичные азотсодержащие антиоксиданты
для пластифицированных поливинилхлоридных материалов**

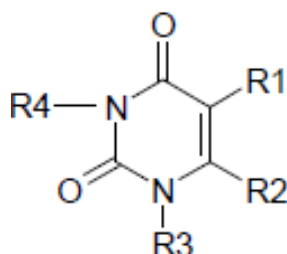
Рязанов К.С., Габитов И.Т.

Бакирский государственный университет, г. Уфа,

Kirillka92@outlook.com

Для ряда урацилов, в частности, 5-гидрокси-6-метилурацила и 6-метилурацила была установлена антиокислительная активность в реакциях радикально-цепного окисления изопропанола и 1,4-диоксана. В связи с этим представляет научный и практический интерес изучение влияния урацилов на термоокислительную деструкцию жесткого и пластифицированного поливинилхлорида.

Объектами исследования стали урацилы следующей общей формулы:



где R2=CH₃, R1=R3=R4=H – 6-метилурацил (I); R1=OH, R2=CH₃, R3=R4=H – 5-гидрокси-6-метилурацил (II); R1=OH, R2=R4=CH₃, R3=H – 5-гидрокси- 3,6-диметилурацил (III); R1=OH, R2=R3=R4=CH₃, R3=H – 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацил (IV). Изученные урацилы характеризуются низкой токсичностью и поэтому представляют потенциальный интерес для получения пластифицированных ПВХ-материалов пищевого и медицинского назначения.

Все урацилы в условии термической деструкции поливинилхлорида незначительно замедляют процесс дегидрохлорирования из полимерных композиций. Ингибирующее действие урацилов при термическом распаде ПВХ-композиций возможно связано с протондонорными свойствами используемых урацилов, а именно с наличием подвижных атомов водорода в гидроксильной группе и при атомах азота. В частности, протондонорные соединения, а именно, стеароилбензоилметан, бензойная кислота являются стабилизаторами ПВХ-композиций.

При введении урацилов в ПВХ в условиях термоокислительной деструкции приводит к заметному снижению скорости дегидрохлорирования полимера. Максимальное снижение скорости элиминирования HCl наблюдается при содержании урацилов 0,1мас.ч./мас.ч. ПВХ.

Еще больше урацилы влияют на скорость термоокислительной деструкции ПВХ пластифицированного диоктилфталатом, еще заметнее замедляя процесс деструкции полимера.

Как и в случае термоокислительной деструкции жесткого ПВХ зависимость скорости дегидрохлорирования ПВХ от содержания добавок имеет экстремальный характер. Максимальное снижение скороститермоокислительного распада полимера наблюдается при введении урацилов в концентрации 0,1 мас.ч./100 масс.ч. ПВХ. Дальнейшее увеличение содержания урацилов в композиции приводит к повышению скорости элиминирования хлористого водорода.

По ингибирующей эффективности в отношении термоокислительного дегидрохлорирования жесткого и пластифицированного ПВХ урацилы располагаются в ряд:

$$IV > III > II > I.$$

Механизм ингибирования процесса термоокислительного дегидрохлорирования пластифицированного ПВХ в присутствии урацилов заключается в защите ингибирующей добавки окислительного распада пластификатора, а стабильный пластификатор, в свою очередь, в результате "сольватационной стабилизации" замедляет распад полимера – известный эффект "эхо-стабилизации".

Ингибирующее влияние урацилов при распаде ПВХ также было установлено по показателю «время термостабильности» полимерной ПВХ-композиции, которая дополнительно содержит металлсодержащий акцептор HCl.

Таким образом, некоторые урацилы являются эффективными антиоксидантами процесса термоокислительного распада пластифицированного ПВХ, и соответственно могут быть использованы при получении ПВХ-пластиков пищевого и медицинского назначения.

УДК678

Влияние технологических параметров на формирование прочностных свойств алюмофосфатной композиции

Хайдаршин Э.А., Шаяхметов А.У., Третьякова В.С., Куланбаева З.М., Илекбаев Э.В.
Башкирский государственный университет, г.Уфа,
kulanbaeva94@mail.ru

Физико-технические свойства алюмофосфатной композиции определяются целым рядом факторов, влияющих на скорость процессов взаимодействия исходных компонентов и состав продуктов реакции. Основными из этих факторов являются активная поверхность дисперсной составляющей, концентрация и количество ортофосфорной кислоты, степень уплотнения формовочной смеси, скорость подъема температуры при отверждении вяжущего, а также конечная температура его термообработки. Значительное влияние оказывает также и минералогический состав глинозема на свойства композиции.

По сравнению с другими модификациями глинозема α -модификация наименее активна по отношению к ортофосфорной кислоте и, очевидно, что перечисленные выше факторы, определяющие скорость реакций на поверхности раздела фаз, наиболее существенно будут влиять на свойства композиции на основе α -глинозема. Учитывая это, характер воздействия основных факторов на свойства, с целью определения оптимальных значений технологических параметров при получении алюмофосфатной композиции, исследовался для системы на основе α -глинозема. Установленные значения $\sigma_{сж}$ фосфатных цементов на основе α -глинозема свидетельствуют о том, что прочность при сжатии алюмофосфатного цемента наибольшая при 80-88%-ной концентрации ортофосфорной кислоты. При исследовании влияния технологических параметров на прочность при сжатии концентрация ортофосфорной кислоты был зафиксирован и во всех опытах выдерживалась равной 80%. Созданная модель

исследования дает возможность качественно и количественно оценивать влияние каждого из исследуемых факторов на параметр оптимизации технологии, а ее адекватность свидетельствует о том, что другие факторы незначимо влияют на прочность алюмофосфатной композиции.

В результате проведенных исследований и анализа данных установлено, что процесс твердения алюмофосфатной композиции на основе α -глинозема необходимо производить при медленном нагревании. Более высокие значения прочности на основе α -глинозема получены при подъеме температуры в процессе его отверждения со скоростью не более $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$; α -глинозем необходимо подвергать помолу до значений $S_{\text{уд}}=6 \text{ м}^2/\text{г}$ и выше; уменьшение количества кислоты- затворителя при одновременном увеличении степени уплотнения формовочной массы в процессе формования изделий положительно сказывается на прочности алюмофосфатной композиции; прочность композиции имеет более высокое значение в области температур обработки при $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$.

Полученные данные использовались для выбора технологических параметров при изготовлении композиционных материалов на фосфатной связке с заданной прочностью, а также для прогнозирования прочности изделий с различным набором основных параметров. Алюмофосфатная композиция с содержанием 77% молотого α -глинозема ($S_{\text{уд}}=2,0 \text{ м}^2/\text{г}$) и 33% ортофосфорной кислоты ($\rho=1.69 \text{ г}/\text{см}^3$) использован для производства профилированных изделий, предназначенных для использования в термических агрегатах работающих при температурах до 1450 градусов. Трубчатые изделия формовались методом экструзии, набивкой и отверждались в сушильном шкафу при медленном подъеме температуры со скоростью $0,1 \text{ град}/\text{мин}$. Конечная температура их обжига составляла 750°C .

УДК666.29

Пенокерамические материалы строительного назначения

Третьякова В.С., Шаяхметов А.К.

Башкирский государственный университет, г. Уфа,

Valentina_19.11@mail.ru

Одним из перспективных направлений повышения эффективности строительной керамики является снижение плотности за счет создания пористой структуры материала. В настоящее время уменьшение плотности керамических материалов до $800\text{--}1200 \text{ кг}/\text{м}^3$ достигается путем увеличения пустотности изделий, а также введения выгорающих добавок в состав керамической массы.

Повышение эффективности строительных керамических материалов также связано с получением пенокерамических материалов на основе легкоплавких глин и оптимизацией технологических параметров, позволяющих получить изделия с высокими эксплуатационными характеристиками (прочности и теплопроводности).

Производство высокопористых стеновых и теплоизоляционных пенокерамического материала средней плотностью менее $800 \text{ кг}/\text{м}^3$ на основе легкоплавкого глинистого сырья, несмотря на их высокие теплозащитные свойства, не получило должного распространения. Причина этого - отсутствие теоретического обоснования процесса поризации керамических масс, разработанной технологии и соответствующего оборудования [1-6].

В данной работе приведена технология изготовления пеноматериала на основе Алексеевской глины и стеклобоя. Данный способ получения включает следующие технологические этапы: шликерную подготовку шихты с введением в нее на 0,5% вспенивателя, обезвоживание шихты с последующим формованием заготовок. Затем производится сушка до влажности 7%, прессование при давлении около 250 кг/м³, обжиг в роликовой туннельной печи со скорости нагрева 50-60°С/мин с выдержкой при 1000°С в течение 30 минут. Для прохождения процесса спекания заготовку вспенивают при 1155 °С в течение 45 минут. Охлаждение вспененного бруса производится со скоростью 60-80°С/мин до 500°С, затем перегружаются в леер, где производится их охлаждение со скоростью 0,5-0,6°С/мин до комнатной температуры и обрабатываются механическим способом.

Полученный пенокерамический материал имеет равномерную замкнутую пористостную структуру (рис.1), среднюю плотность - 600 кг/м³, коэффициент теплопроводности - до 0,15 Вт/м³, водопоглощение - не более 0,8% и пределом прочности при сжатии - не менее 30 кг/см².

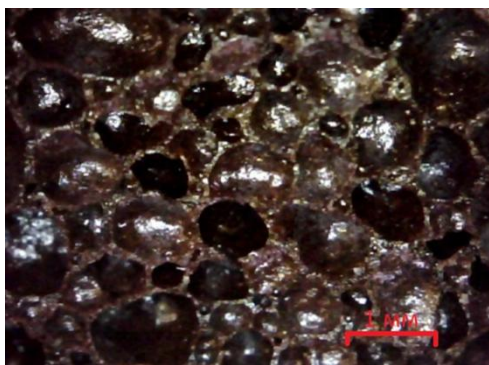


Рис.1. Макроструктура пенокерамики



Рис.2. Внешний вид пенокерамики

Таким образом, путем использования сырьевого материала Республики Башкортостан, а именно Алексеевской глины получен теплоизоляционно-конструкционный пенокерамический материал (рис.2) с высокими теплотехническими характеристиками и создана технология его промышленного производства для использования предприятиями не только строительного комплекса, но и других отраслей промышленности.

Литература:

1. Баранов И.М. Свойства и производство безобжиговой пенокерамики.// Строительные материалы. 2011. С. 74-76.
2. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных материалов.// Стройиздат 1980. С. 56.
3. Гузман И.Я. Химическая технология стекла и металлов.//Металлургия. М. 1971. С. 208.
4. Полубояринов Д.Н., Попильский Г.Я. Практикум по технологии керамики и огнеупоров.// Стройиздат, 1972. С. 352.
5. Кочетков В.А., Ревенок Т.В., Кочеткова Е.А. Разработка технологии производства высокопористого стеклокристаллического материала на основе легкоплавких глин. // Сборник научных трудов института строительства и архитектуры МГСУ.
6. Хресина В.В., Черепанов Б.С. Исследование процесса вспенивания в обжиге стеклокристаллических масс.// Стекло и керамика, № 6. 1981. С. 13-14.

Технология безобжиговых керамических трубчатых изделий

Шаяхметов У.Ш., Хайдаршин Э.А., Третьякова В.С., Хисматуллин М.Г.
Бакирский государственный университет, г.Уфа,
valentina_19.11@mail.ru

Разработка и производство керамических материалов различного назначения с применением фосфатных связующих является сформировавшимся направлением в материаловедении. Керамические композиты на фосфатных связующих с разнообразными наполнителями, в основном оксидными, используются в производстве новых материалов. Так, например, материалы на основе корунда, муллитокорунда и алюмосиликатов на фосфатных связках нашли широкое применение прежде всего как керамический материал огнеупорного назначения. Много работ [1-17] посвященных исследованию физико-химических процессов, определяющие структуру таких материалов при нагревании в широком интервале температур (до 1800°C) и определяющих кинетику формирования структуры и деформационные характеристики при высоких температурах [18-24].

Несмотря на достижения последних лет в области создания керамических материалов по безобжиговой технологии, вопросы исследования составов, технологии получения и использования изделий, а также изучения их отдельных свойств различными авторами рассмотрены недостаточно. Мало работ посвященных технологии производства профилированных керамических изделий на фосфатных связующих [25-27].

Авторами данной работы исследованы кинетика твердения, процессы формирования структуры при нагреве до 1600°C и изучены физико-технические характеристики корундовых, муллитокорундовых и алюмосиликатных материалов на фосфатных связующих, разработана технология производства трубчатых изделий на их основе.

По результатам исследований кинетики твердения установлены температурные интервалы формирования структуры составов трех видов трубчатых масс. Твердение композиций на алюмофосфатной связке 1, 3 и 7 (рис.1) происходит при температурах 90°C и выше за счет взаимодействия Al_2O_3 с H_3PO_4 и образования гидроалюмофосфатов. Составы 2, 4, 5, 6 и 8 на алюмосиликофосфатной и алюмохромфосфатной связках приобретают технологическую прочность уже при комнатной температуре, что связано, очевидно, со взаимодействием фосфорной кислоты с имеющимся в алюмосиликатных минералов активных форм кремнезема, глинозема и хромофосфатной связки с образованием силико-, алюмо- и алюмохромофосфатов.

Технологическую прочность составы 1, 3 и 7 приобретают после термообработки в течении более 2 часов при температурах выше 110°C, а составы 2, 4, 5, 6 и 8 – в интервале 90-160°C (рис. 2).

В результате исследований установлены технологические режимы сушки и термообработки (обжига) трубчатых изделий в производственных условиях, что находится в интервале 120-160°C (в течении до 48 часов с учетом времени подъема температуры до конечного значения) и 700°C (24 часа), соответственно.

Прочность при сжатии материала профилированных трубчатых изделий после термической обработки при 700°C составляет, не менее, МПа: корундовых – 40,

муллитокорундовых – 30, алюмосиликатных – 20; температура начала высокотемпературной деформации, соответственно, °С - 1650, 1550, 1350.

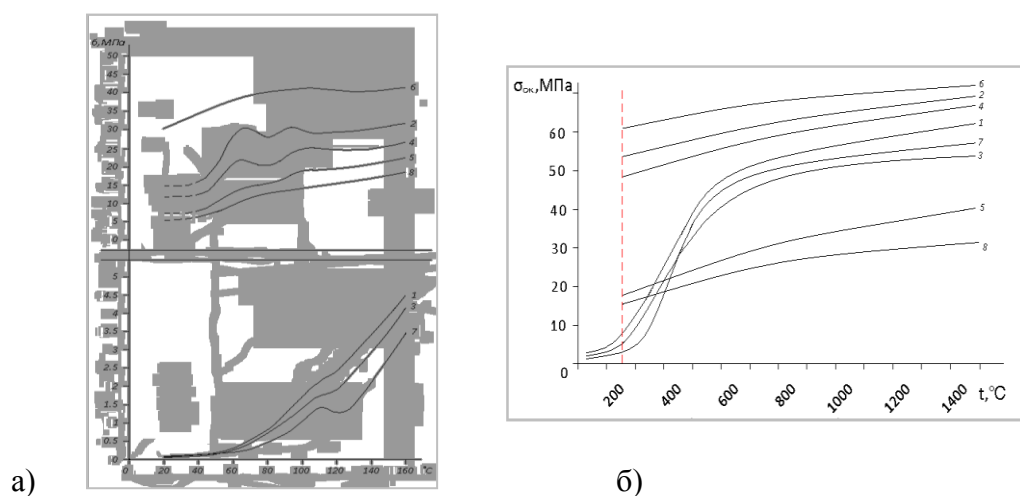


Рис.1. Кривые структурообразования при нагреве характерные для композиций на основе корунда, муллитокорунда и алюмосиликатов на алюмофосфатной (1, 3, 7), алюмосиликатной (2, 4, 5, 8) и алюмохромофосфатной (6) связках в температурной области до 160°С (а) и выше (б)

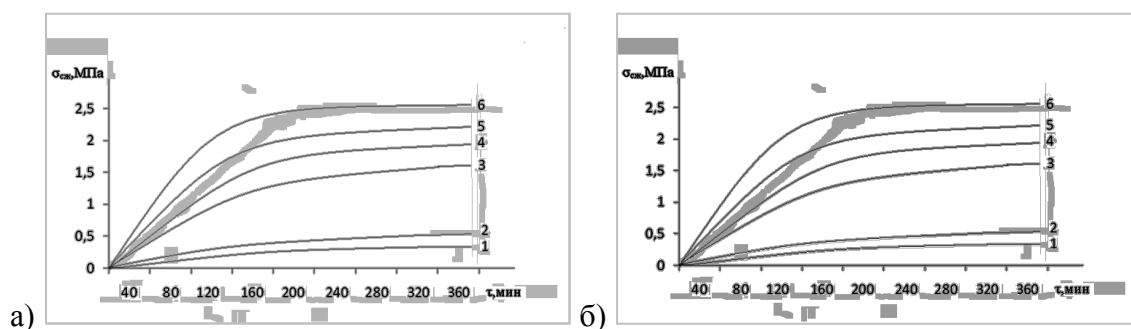


Рис.2. Кривые кинетики твердения при нагреве характерные для композиций на основе корунда, муллитокорунда и алюмосиликатов на алюмофосфатной (при температурах, °С : 1-20, 2-80, 3-110, 4- 120, 5-150, 6-160) (а), алюмосиликатной и алюмохромофосфатной (при температурах, °С : 1-20, 2-30, 3-40, 4-50, 5-90) (б) связках

По разработанной технологии организовано производство профилированных изделий со сложной конфигурацией как внутренних, так и внешних поверхностей и больших размеров с высокой точностью, при относительно низких температурах обжига.

Литература:

1. Голышко-Вольфсон С.Л., Сычев М.М., Судакас Л.Г., Скобло Л.И. Химические основы технологии фосфатных связок и покрытий. – Л.: Химия, 1968. – 191с.
2. Копейкин В.А., Рашкован И.Л., Танаев И.В. О механизме твердения фосфатных вяжущих. – М.: Химия, 1976. – 140 с.
3. Kingery W.D. Fundamental study of phosphate bonding in refractories // J. Amer. Ceram. Soc. 1950. V. 33. N.8. P.239-250.

4. Gonzalez F.I., Halorman I.W. Reaction of orthophosphoric acid with several forms of aluminum oxide // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1980. V.59. N.7. P.727-731.
5. Новые цементы. / Под редакцией А.А.Пашенко. - Киев: Будівельник, 1978. - 220 с.
6. Копейкин В.А., Климентьева В.С., Красный Б.Л. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих. - М.: Металлургия, 1986. - 104 с.
7. Физико-химические и технологические основы жаростойких цементов и бетонов. / Под редакцией И.В.Тананаева. – М.: Наука, 1986. - 189 с.
8. Chvatal T. The position of refractory phosphate bonding today // Sprechsaal Keram. Glas. Baustoffe. 1975. V.108. P.82-89.
9. O'Hara M.I., Duda J.I., Sheets H.D. Studies in phosphate bonding // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1972. V.51. N.7. P.590-595.
10. Grover S.E., Jeong S.Y., Wagh A. et al. Low-temperature synthesis of berlinite-bonded alumina ceramics // Proc. Am. Cer. Soc. 1999.
11. Roy R., Agrawal D.K., Srikanth V. Acoustic wave stimulation of low temperature ceramic reactions: the systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}$ // J. Mater. Res. 1991. V.6. N.11. P.2412-2416.
12. Cassidy I.E. Phosphate Bonding then and now // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1977. V.56. N.7. P.640-643.
13. Singh D., Wagh A., Knox L. Low-temperature setting phosphate ceramics for stabilizing DOE problem low-level mixed waste // Proc. Waste Management Conf. 1994. P.1853-1857.
14. Moorlag C. Chemically bonded composite sol-gel ceramics: a study of alumina-phosphate reaction products. – Canada: Univ. Brit. Colum. 2000. - 97 p.
15. Singh D., Wagh A., Tlustochowicz M. et al. Phosphate ceramics process for macroencapsulation and stabilization of level debris wastes // Waste Management. 1998. V.18. P.135-143.
16. Wagh A. Chemical bonded phosphate ceramics. – Amsterdam et al.: Elsevier, 2004. – 284 p.
17. Wagh A.S., Jeong S.Y. Chemically bonded phosphate ceramics. I. A dissolution model of formation // J. Amer. Ceram. Soc. 2003. V.86. P.1838-1844.
18. Копейкин В.А., Петрова А.П., Рашкован И.Л. Материалы на основе металлофосфатов. - М.: Химия, 1976. - 200 с.
19. Будников П.П., Хорошавин Л.Б. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках. - М.: Металлургия, 1971. -192 с.
20. Сычев М.М. Неорганические клеи. – Л.: Химия, 1986. -152 с.
21. Судакас Л.Г. Фосфатные вяжущие системы. – СПб: РИА «Квинтет», 2008. – 260 с.
22. Шаяхметов У.Ш. Фосфатные композиционные материалы и опыт их применения. – Уфа: РИЦ «Старая Уфа», 2001. - 150 с.
23. Extrusion in ceramics / Ed. F. Händle. – Berlin: Springer, 2009. - 413 p
24. Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С., Шаяхметов У.Ш. Оксидная керамика: спекание и ползучесть. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. -584 с.
25. Шаяхметов У.Ш., Усманов С.М., Мурзакова А.Р. и др. Технология экструзии наноструктурированных керамических масс на вакуумном поршень-прессе // Вестник Башкирского университета. 2014. Т.19. №1. С.348-352.
26. Байназарова Р.А., Хайдаршин Э.А., Третьякова В.С. Технология сложнопрофильных изделий из нанокерамических масс // Тез. докл. V Всерос. конф. «Химия и технология новых веществ и материалов». – Сыктывкар: КНЦ УрО РАН, 2015. С.72-73.

27. Патент RU 2013154712 А от 20.06.2015. Линия для изготовления профильных изделий из керамики / Шаяхметов У.Ш. и др.

УДК666.29

Технология приготовления пластичных керамических масс для формования экструзией

Шаяхметов У.Ш., Хайдаршин Э.А., Муртазина Э.Ж., Ахметшина Г.Г.
Башкирский государственный университет, г. Уфа,
rusairu@ufanet.ru

В технологии приготовления жидких, пластичных и порошкообразных масс для изготовления разных видов новой керамики применяют как традиционные методы, широко используемые в массовом производстве огнеупоров, фарфора и фаянса, так и новые, специально разработанные или приспособленные с учетом специфических свойств исходных материалов или формуемых изделий [1].

В зависимости от выбранных в процессах спекания условий синтеза новых керамических материалов можно использовать методы подготовки керамических масс по принципиально различным схемам. Известно, во-первых, приготовление керамических масс непосредственно из измельченных до заданных размеров зерен исходных материалов и, во-вторых, способы, когда все или часть материалов предварительно спекаются для синтеза необходимых кристаллических фаз, стекловидной фазы заданного состава (фриттование) или их сочетания (приготовление спека).

Первый метод при наличии исходных материалов необходимого состава проще, и его применение в производстве связано с небольшими затратами.

Второй метод характеризует двухстадийный процесс спекания: в первой стадии происходит спекание исходных кристаллических компонентов, а при необходимости и стекловидных фаз, а во второй – спекание сформованных изделий. Этот способ сложен и дорог, и потому его применяют в тех производствах, где без предварительного синтеза кристаллических фаз нельзя обеспечить в процессе обжига изделий заданный фазовый состав керамического материала.

Для формования изделий методом выдавливания пластифицированной смеси из мундштуков заданной конфигурации применяют приготовленные различными способами пластичные массы. Как химический состав разных типов керамических масс, так и дисперсность отдельных их компонентов определяются формой и размерами изготавливаемых изделий, а также предъявляемыми к ним требованиями и специфическими особенностями их формования.

Нами для приготовления пластичных масс на основе тонкомолотого глинозема и неорганических связующих были использованы корундовые, муллитокорундовые, муллитовые и шамотные зернистые наполнители, а в качестве модифицирующих добавок (пластификаторов), огнеупорная глина, каолин и бентонит. Тонкодисперсный глинозем мокрого помола, наполнители соответствующего состава и дисперсности и пластификатор перемешивали с неорганической связкой, и с добавлением воды доводя до 15-20% влажности пластичных масс. В промышленных условиях полученную массу, неоднородную по содержанию воды, а иногда и отошающих материалов, гомогенизировали и вакуумировали в двухвальных шнековых вакуум-прессах. Для большей однородности массу обрабатывали в вакуум-прессе 2-3 раза. Вакуумная

обработка массы обеспечивает более высокую прочность керамических изделий, повышенные диэлектрические характеристики, большую стойкость в агрессивных средах.

Применяли их для изготовления цилиндрических или другой сложной конфигурации профилированных изделий с последующей механической обработкой. Профилированные изделия с более жесткими допусками в размерах формовали путем выдавливания масс с пониженной влажностью через мундштук поршневого гидравлического пресса под давлением до 30 МПа. Загруженную в пресс массу до прессования подвергали предварительному вакуумированию. Для этого пластичную массу, полученную из смесителя, делили на куски с размерами сопоставимыми диаметром цилиндра поршень-пресса. Высокое содержание в массе разбавленного неорганического связующего обеспечивало более равномерное его распределение между компонентами композиции, а предварительное разделение массы на части перед прессованием способствовало быстрому ее вакуумированию в камере гидравлического вакуум-пресса.

При изготовлении некоторых видов изделий влажность массы, выдавливаемой через мундштук на поршень - прессе, сближали с влажностью гранулированных масс, прессуемых на штемпельных прессах.

Нами использовано пластическое формование фосфатных изделий основанное на свойствах формовочных масс (после смешения порошковых компонентов с фосфатным связующим) образовывать пластическую тестообразную массу (с добавкой и без добавки глинистых материалов), способную под влиянием приложенных внешних сил к пластическому течению[2]. При использовании фосфатных материалов в качестве жаростойких присутствие глинистых материалов даже в небольшом количестве является недопустимым. Поэтому в технологии пластического формования использовали безглинистые массы, пластифицированные тем или иным видом фосфатного связующего. В производстве фосфатных керамических изделий способ пластического формования в основном использовался при изготовлении керамических трубок различного назначения (для изоляции нагревателей, для термических агрегатов, в ТЭНах). Для изготовления этих изделий методом выдавливания (или экструзии) применяли поршневые прессы требующие периодической остановки, отвода поршня и ввода закладной массы в цилиндр пресса, что снижает их производительность. Однако поршневые прессы имеют и преимущества: в них устраняют дефекты структуры, связанные с подачей массы вращающимися лопастями; они позволяют создать значительно большее давление в массе, в то время как в шнековых прессах давление обычно не превышает 0,5-1,0 МПа. Использовали горизонтальную протяжку изделий, можно и вертикальную, в зависимости от длины, диаметра и толщины стенки (в принципе горизонтальную применяют для всех видов сплошных массивных изделий, вертикальную – для формования полых изделий с относительно тонкими стенками с тем, чтобы собственный вес изделия – сырца препятствовал его искривлению при выходе массы из мундштука). При высоком качестве масс и влажности изделия можно формовать и на прессах горизонтальной вытяжки.

Формование изделий осуществляли с учетом того, что при всех методах выдавливания в формуемой массе, особенно в выходной части пресса, возникает сложное напряженное состояние (в сужающемся переходе к мундштуку и самом мундштуке). Эти напряжения могут вызвать отрыв слоев или «расслаивание» в выталкиваемой из пресса массе и привести к внутренним напряжениям в самом материале, ведущим к появлению трещин на дальнейших стадиях технологического процесса (при сушке и обжиге).

Экструзионный способ производства изделий из пластичных масс с использованием фосфатного связующего через выходное отверстие мундштука заданного профиля освоен на установке, разработанной в лаборатории кафедры ИФ и ФМ БашГУ. В качестве рабочего органа для выдавливания пластифицированной массы использовали пресс поршневого типа. Тщательно приготовленная формовочная масса на основе огнеупорной глины неорганических порошковых компонентов, воды, фосфатного связующего и пластификаторов укладывали в приемный бункер экструзионной установки для последующего выдавливания ее через различных типов-размеров мундштуки с помощью поршня. Способом мундштучного прессования на вакуумпрессах освоена технология производства керамических трубчатых изделий и разработаны технологические регламенты. При этом технологическая схема (рисунок) производства деталей керамических изделий экструзионным способом включает следующие операции:

1. Приготовление пластичной формовочной массы осуществляется путем дозирования исходных компонентов в смесительное оборудование и перемешивания их с вводимой H_3PO_4 в течение 3 минут, пока она не станет однородной по структуре и цвету. Для приготовления массы используется раствор H_3PO_4 70%-концентрации ($\rho=1,55 \text{ г/см}^3$).

2. Формование керамических трубок заготовок осуществляется в следующей последовательности:

- укладка приготовленной пластичной массы в приемный контейнер экструзионной установки;
- выдавливание из уложенной формовочной массы керамических трубок заготовок длиной до 2000 мм через мундштук с отверстием заданного профиля.

3. Сушка керамических трубок заготовок:

- укладка сформованных трубок-заготовок на подложку и последующая их сушка в сушильном шкафу по режиму: нагрев до температуры 200°C со скоростью 5°C в мин.; выдержка при 200°C в течение 2 часов.

4. Изготовление деталей керамических изделий из высушенных керамических трубок заготовок:

- на отрезном станке с алмазным диском нарезаются детали керамических трубок, размерами и длиной указанными в регламенте;

5. Термообработка деталей керамических изоляторов:

- укладка деталей на керамическую подложку с температурой не ниже 700°C ;
- установка керамической подложки с деталями в обжиговую печь с последующей термообработкой по режиму;
- подъем температуры до 700°C со скоростью 2°C/мин. ;
- выдержка при 700°C – 1 час.



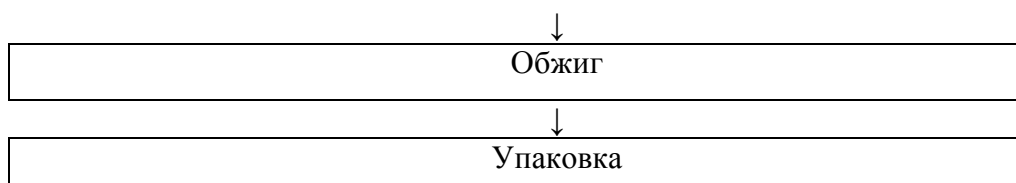


Рис. Технологическая схема производства деталей керамических трубчатых изделий

Контроль качества изоляторов осуществляется в соответствии с разработанными регламентами на их производство.

Созданная технология приготовления пластических керамических масс на неорганических фосфатных связках использована для организации способа производства профилированных изделий методом экструзии через мундштук поршневого гидравлического пресса.

Литература:

1. Будников П.П., Булавин И.А., Выдрик Н.С. и др. Новая керамика. –М.: «Издательство литературы по строительству», 1969. - 312 с.
2. Шаяхметов У.Ш. Фосфатные композиционные материалы и опыт их применения. – Уфа: РИЦ «Старая Уфа», 2001. - 176 с.

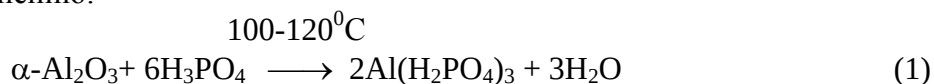
УДК678

Структурообразование при нагреве и свойства композиции $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$

Шаяхметов А.У., Хайдаршин Э.А., Хамидуллин А.Р. Шаяхметов У.Ш.
Бакирский государственный университет, г.Уфа,
aidar_kh_r@mail.ru

Как известно, твердение и температурные превращения алюмофосфатной композиции на основе α -глинозема зависят от его кислотности $x=\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, скорости подъема температуры при термообработке. При нагреве со скоростью 2,5 град/мин схема термических превращений композиции на основе Al_2O_3 ($S=6\text{ м}^2/\text{г}$) и 85%-й H_3PO_4 отличается от схемы термических превращений того же цемента при нагреве со скоростью 5 град/мин [1].

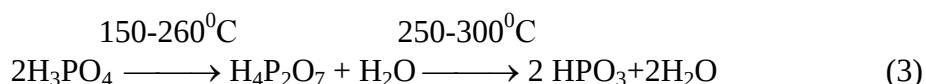
В целом, реакцию фосфорной кислоты с α -глиноземом при температурах 100-300 $^{\circ}\text{C}$ можно рассматривать [2] как процесс, в котором ионы Al^{3+} растворяются в кислоте. Процесс протекает ступенчато, путем транспортировки реагента к поверхности, реакции на поверхности и транспортировки продуктов от поверхности. Первоначально образуется растворимый однозамещенный фосфат алюминия по уравнению:



Однозамещенный фосфат способен вновь реагировать с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:
выше 100 $^{\circ}\text{C}$



При температурах выше 100 $^{\circ}\text{C}$ ортофосфорная кислота переходит в пиро- и метаформы:



Следовательно, при непрерывном нагреве избыток глинозема взаимодействует при температурах выше 150°C с пирофосфорной, ортофосфорной и метафосфорной кислотами. В реальных условиях процессы взаимодействия компонентов в цементе являются неравновесными, поэтому схема протекания реакции, их последовательность и многообразие зависят от скорости нагрева, pH среды (молярного отношения $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$) удельной поверхности и степени активности глинозема. При непрерывном нагреве со скоростью более 10 град/мин новообразованные фосфаты алюминия могут остаться рентгенаморфными до 1000°C , только при температуре 1100°C и выше на рентгенограммах проявляются линии AlPO_4 , а в интервале $1100\text{-}1250^\circ\text{C}$ еще и линии $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Однако, кинетика процесса показывает, что после одночасовой выдержки на воздухе при 600°C рентгенографически обнаруживаются $\text{AlPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ – $3,295\text{\AA}$, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3(\text{B})$ – $5,50$; $3,76\text{ \AA}$; после 900°C на рентгенограммах содержатся очень слабые линии AlPO_4 и $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$.

На рентгенограммах, снятых после нагревов до 600 , 1020 и 1300°C содержатся широкие и интенсивные полосы при углах 2θ менее 15 градусов, что свидетельствует о наличии в составе значительного количества стеклофазы. При температурах 1020 и 1300°C на рентгенограммах содержатся линии $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$: и AlPO_4 - (формы C): $4,06$; $3,16$; $2,87$; $2,508$; $1,95$; $1,54\text{ \AA}$, (рис.1) интенсивность которых значительно выше после термообработки при 1500°C .

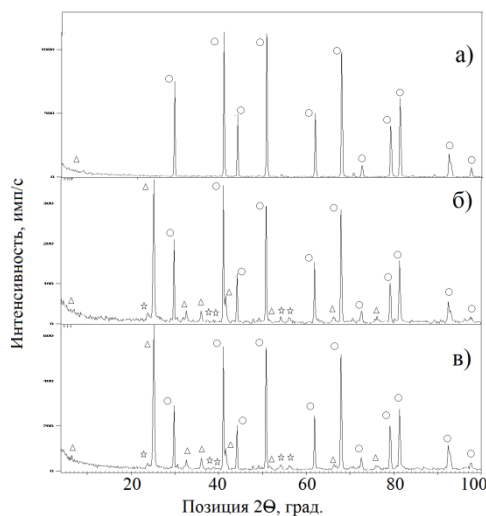


Рис. 1. Рентгенограммы: а) глинозем; б) продукт химической реакции глинозема с фосфатным связующим при термообработке 1300°C ; в) продукт химической реакции глинозема с фосфатным связующим при термообработке 1400°C .

Обозначения: ○ – Al_2O_3 ; Δ – AlPO_4 ; ☆ – $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$

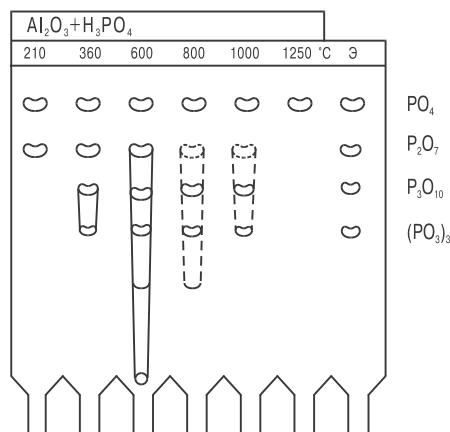


Рис. 2. Хроматограммы композиции α - Al_2O_3 - H_3PO_4 (Т:Ж=2:1).
Температуры термообработки указаны на рисунке

В целом, результаты изучения композиции α - Al_2O_3 - H_3PO_4 (Т:Ж=2:1) [3,4], можно представить в виде схемы (рис. 3).

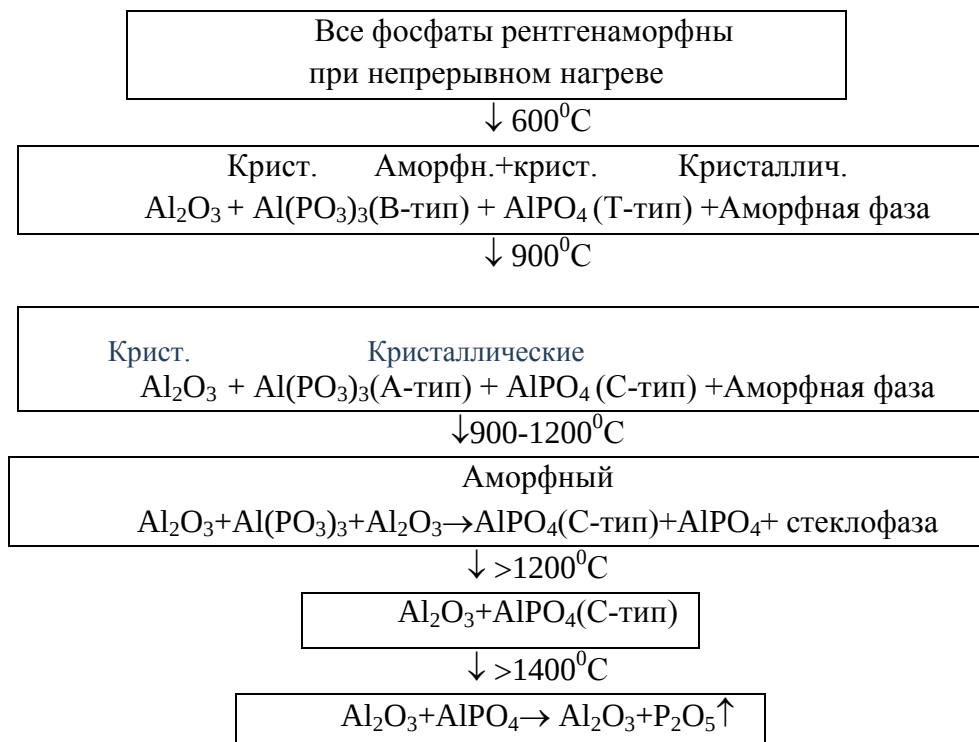
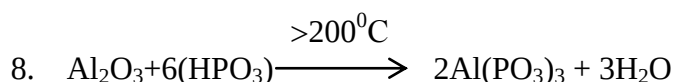
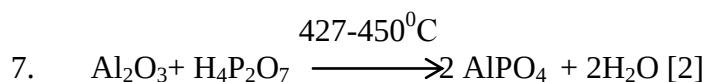
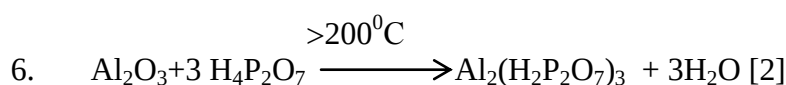
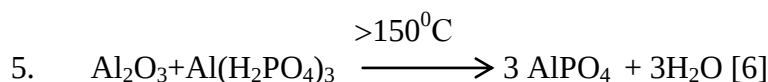
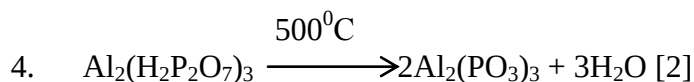
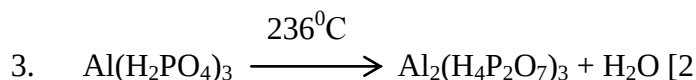
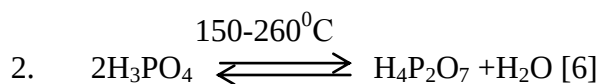
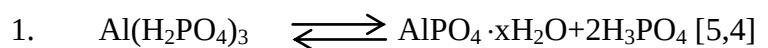


Рис.3 Схема основных термических превращений в системе α - Al_2O_3 - H_3PO_4 (Т:Ж=2:1)

Результаты бумажнохроматографического анализа показывают (рис.2), что при 210⁰С в составе цемента содержатся орто- и пирофосфаты, а при 360⁰С кроме того еще и сложные поли- и метафосфаты. Состав фосфат-анионов наиболее сложный при 600⁰С, по мере дальнейшего повышения температуры, количество видов фосфат-анионов уменьшается; однако метафосфат-анионы, наряду с орто- и пироформами обнаруживаются до 1000⁰С. На хроматограммах проб, прокаленных в течение 1 ч при 1250⁰С, содержится пятно только ортофосфат-иона.

236⁰С



Рассмотренные процессы твердения и структурообразования, а также физико-механические характеристики затвердевшей композиции оказывают определенное влияние на формирование свойств при нагреве алюмофосфатных формовочных масс. Значительный интерес представляет информация о свойствах композиционных материалов на алюмофосфатных связках и в частности в материалах на основе оксида алюминия. Как правило, массы с ортофосфорной кислотой проявляют более высокую прочность по сравнению с составами на ФС. Свойства формовочных смесей представляют интерес и в технологическом плане как определяющие способ формирования изделий [7,8]. Примером может быть производство профилированных изделий из формовочных масс на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ с использованием различных наполнителей в виде корунда, муллитокорунда, муллита и алюмосиликатов, а также модифицирующих добавок в виде огнеупорной глины и бентонита. В технологическом плане ортофосфорная кислота может быть заменена на алюмохромофосфатное связующее. В общем случае, такие формовочные алюмофосфатные массы можно характеризовать как совокупность полидисперсных частиц (тонкодисперсный порошок оксида алюминия, в сочетании с крупнозернистыми наполнителями), окруженных оболочками диффузионного слоя различной толщины. В данном случае стабильность системы определяется величиной и свойствами диффузионных оболочек. Выпускаемые промышленностью дисперсии оксида алюминия содержат более 80 % частиц с радиусом > 2 мкм, поэтому система глинозем- ортофосфорная кислота относится к микрогетерогенным, грубодисперсным системам /Пашенко/. Для пластично-вязких суспензий таких систем характерна седиментационная неустойчивость. Используемый в работе молотый глинозем с удельной поверхностью не менее $2 \text{ м}^2/\text{г}$ также обладает этим свойством.

Образование коагуляционной структуры в композиционных материалах на основе композиции глинозем-ортофосфорная кислота возможно при определенной концентрации структурообразующих элементов - критической концентрации

структурообразования (ККС). Коагуляционная структура = $f(\text{тмг}_{\text{кр.}}, \text{зернистый наполнитель}_{\text{кр.}}, \text{цементирующее связующее}_{\text{кр.}})$. Структурообразующими элементами исследуемой алюмофосфатной формовочной массы являются частицы α -глинозема, отличающиеся строением и формой при разном гранулометрическом составе и фосфорный ангидрид и вода. Деформационные свойства концентрированных коагуляционных структур, определяемые величиной сил межмолекулярного взаимодействия в системе, зависят от числа контактов частиц и схем их сцепления. В свою очередь, число контактов и схемы сцепления частиц, образующих коагуляционную структуру, зависят от формы кристаллов дисперсной фазы.

С увеличением количества дисперсной фазы в начале (от 40 %) наблюдается незначительный рост пластической прочности исследуемой системы (Рис. 4). В этот период благодаря наличию контактов между структурообразующими элементами происходит образование коагуляционной сетки. Процесс завершается при критической концентрации структурообразования. В дальнейшем наблюдается значительное упрочнение смеси за счет дополнительного количества структурообразующих элементов, которые как бы наполняют и усиливают образованную пространственную коагуляционную сетку, о чем свидетельствует резкое увеличение предельных значений прочности. При концентрации структурообразующих элементов меньше ККС алюмофосфатные формовочные смеси достаточно подвижны, но седиментационно неустойчивы. С увеличением количества дисперсной фазы выше критического значения формовочные смеси из тонкомолотого оксида алюминия становятся малоподвижными; сплошность им можно придать другими технологическими способами в процессе формования. Значение критической концентрации структурообразования, соответствующее величине прочности твердения $10 \cdot 10^{-4}$ МПа, равно 52%. Она в исследуемых формовочных смесях различна и зависит от удельной поверхности твердой части и плотности жидкости затворения.

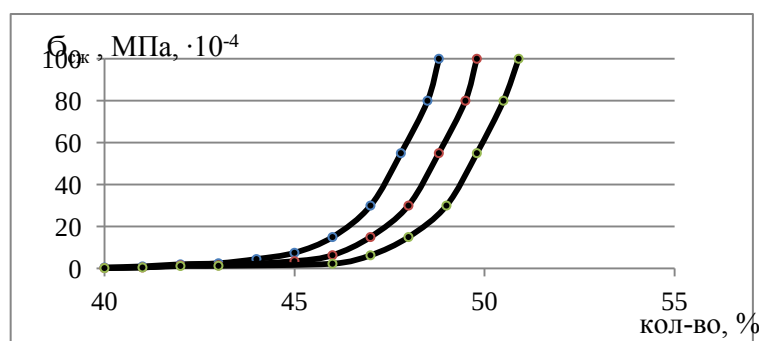


Рис.4. Зависимость прочности твердения от концентрации дисперсной фазы α - Al_2O_3 в формовочных смесях.

С увеличением дисперсности глинозема его суспензии в ортофосфорной кислоте становятся более подвижными, значение предельного напряжения прочности понижается. Это можно отнести за счет уменьшения числа контактов между твердыми частицами и более полного развития оболочек дисперсионной среды. Зависимость, приведенная на рис. 5, характеризует изменение пластической прочности суспензии α -глинозема в 80%-ной ортофосфатной кислоте. При этом концентрация дисперсной фазы в системе составляла 51%.

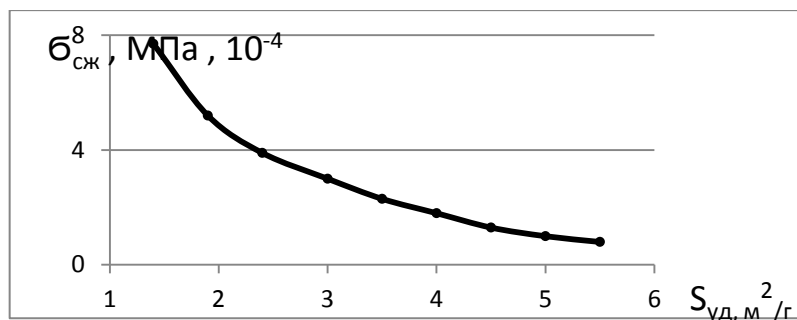


Рис.5. Зависимость сущности при сжатии формовочной смеси от удельной поверхности α - Al_2O_3 .

Физико-химические свойства дисперсионной среде, используемой для приготовления алюмофосфатной формовочной массы на фосфорной кислоте, существенным образом изменяются в зависимости от ее концентрации. С разбавлением кислоты значения ККС системы увеличивается благодаря уменьшению толщины прослойки дисперсионной среды в участках коагуляционного сцепления (рис.6а). Это подтверждается обратно пропорциональной зависимостью ККС исследуемой системы от плотности ортофосфорной кислоты (рис.6б).

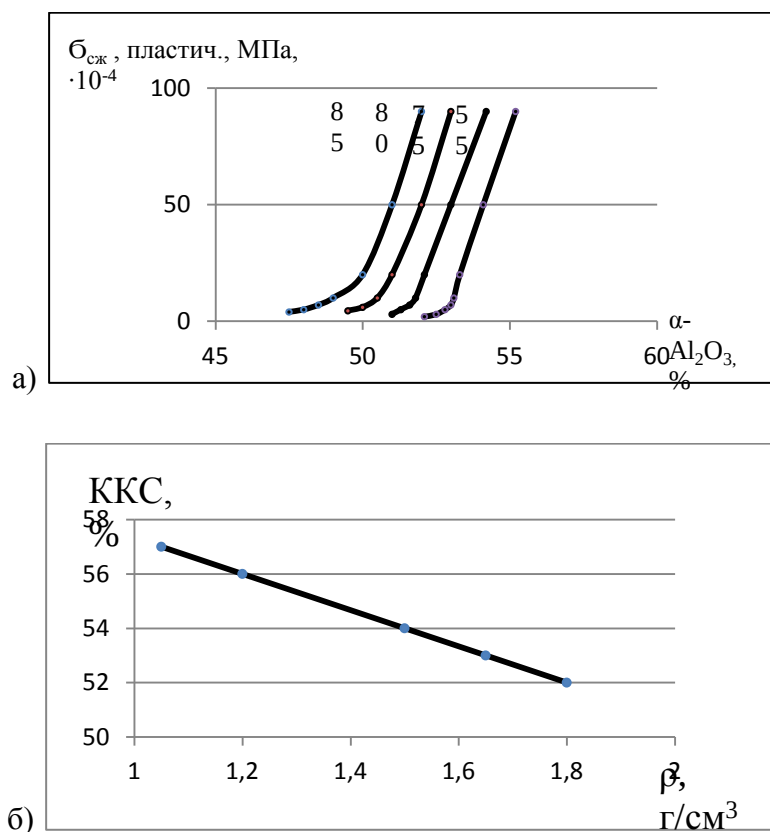


Рис.6. Зависимость пластической прочности твердения и ККС формовочной смеси от количества, концентрации (а) и плотности фосфатной кислоты (б).

Из полученных данных следует, что процесс коагуляционного структурообразования в алюмофосфатных формовочных смесях и деформационные свойства смесей определяются модификационным составом глинозема, его дисперсностью, а также количеством и концентрацией ортофосфатной кислоты. Эти факты необходимо учитывать при приготовлении алюмофосфатной формовочной

массы определенной консистенции. Исследования по кинетике структурообразования суспензий α -глинозема в ортофосфорной кислоте разных концентраций показали, что независимо от концентрации кислоты при 25°C коагуляционные структуры суспензий остаются неизменными во времени. Изменения значений пластической прочности при сжатии не наблюдается и при увеличении реакционной поверхности α -глинозема. Это еще раз подтверждает отсутствие взаимодействия α -глинозема с ортофосфорной кислотой при нормальной температуре.

Данные о кинетике твердения системы альфа-оксид алюминия-фосфорная кислота независимо от количества и дисперсности порошка, концентрации кислоты и времени выдержки система не упрочняется (Рис.7). Этому подтверждение – как известно, композиции на основе неактивных форм глинозема, как правило, отвердевают при нагревании. В связи с этим практический интерес представлял изучение структурообразования системы в процессе нагрева. Исследуемые суспензии цилиндрических формах нагревали в сушильном шкафу при скорости подъема температуры 0,5°C в 1 мин. После определенного времени выдержки в шкафу образцы охлаждали в эксикаторе и затем определяли их пластическую прочность.

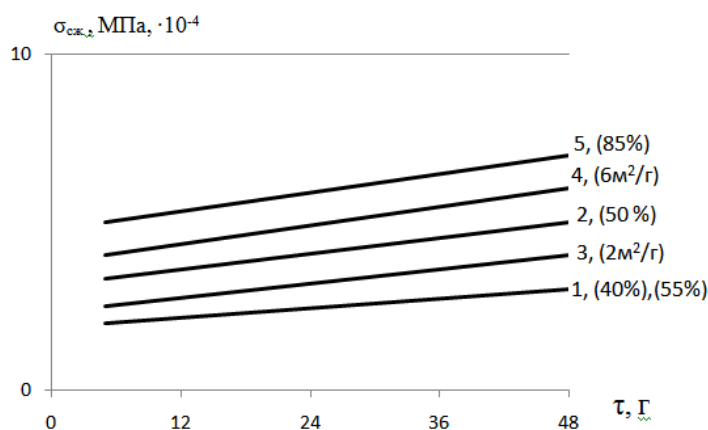


Рис.7. Кинетика твердения системы α - Al_2O_3 – H_3PO_4 в зависимости от количества (1,2), дисперсности (3,4) оксида и концентрации кислоты(5,1) .

Для суспензии α -глинозема в 80%-ной ортофосфатной кислоте в течение 320 мин до 180°C увеличение пластической прочности незначительно, несмотря на то что при температурах более 120°C в ней, по данным рентгенофазового анализа, образуется некоторое количество кристаллов кристобалитовой формы ортофосфата алюминия и варисцита. Значительное повышение предела прочности системы наблюдается при температуре выше 180°C. Затвердевает суспензия при температурах 200-220°C. До затвердевания в интервале температур 100-200°C из нее удаляется примерно 25% влаги, что возможно как вследствие появления некоторого количества свободной влаги в результате взаимодействия компонентов смеси и образования фосфатов алюминия, так и за счет концентрирования несвязанной ортофосфорной кислоты. Затвердевание смеси в интервале температур 200-220°C сопровождается интенсивным ее обезвоживанием и, очевидно, вызвано дегидратацией гидроалюмофосфатов. При скорости подъема температуры 2°C в 1 мин характер структурообразования суспензии несколько иной. В интервале 100-180°C наблюдается не увеличение, а некоторое уменьшение значений пластической прочности (рис.8), что объясняется вспучиванием смеси за счет интенсивного влагоудаления. Количество влаги, удаляющейся в интервале температур 100-150°C, в этом случае несколько больше, чем при медленном нагревании. Дегидратация после 200°C менее интенсивна, что свидетельствует о

преимущественно связанном характере влаги в затвердевшей смеси. Итак, твердение алюмофосфатного цемента на основе α -глинозема объясняется возникновением и развитием кристаллизационной структуры, связанной с образованием гидроалюмофосфатов и последующим их обезвоживанием. Для образования прочной структуры композиции важно обеспечить равномерное удаление влаги при твердении цемента.

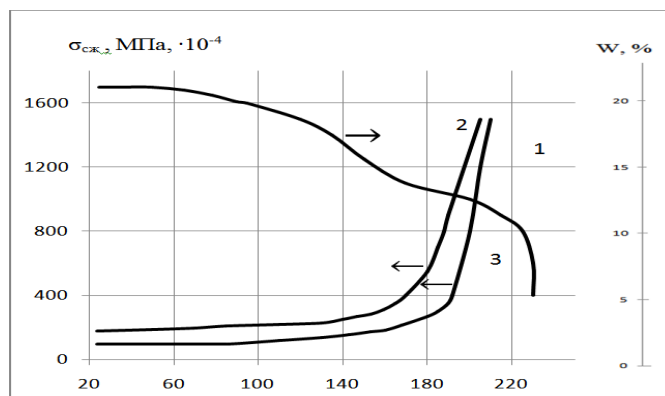


Рис.8. Структурообразование композиции α - Al_2O_3 – H_3PO_4 при дисперсности α - Al_2O_3 $2\text{ м}^2/\text{г}$ (1) и $6\text{ м}^2/\text{г}$ (2) и влагоотдачи $2\text{ м}^2/\text{г}$ (3).

Механическая прочность цементного камня зависит от чрезвычайно большого числа физико-химических и технологических факторов, но основным показателем, определяющим прочность системы в целом, является прочность кристаллического скелета, формирующего структуру.

Одним из основных технологических процессов, влияющих на структурные характеристики затвердевшей массы, является формование. Способ и режим формования определяют степень уплотнения формовочной смеси, а это сказывается на физико-химических процессах взаимодействия компонентов, а также на такой важной структурной характеристике, как пористость, ибо пористая структура дисперсного тела обусловлена процессами газообразования и в значительной степени вовлеченным в систему воздухом. Количество последнего можно значительно уменьшить при правильном режиме формования.

В свою очередь, способ формования определяется консистенцией формовочной смеси, ее структурно - механическими свойствами. Полученные нами зависимости пластической прочности алюмофосфатных формовочных смесей от концентрации дисперсной фазы (см.рис.4) дают возможность оценивать их формовочные свойства. Так при прочности формовочной массы $<10\text{--}15\text{ г/см}^2$ или в случае концентраций дисперсной фазы меньших ККС смеси отличаются подвижностью, их можно уплотнять вибрированием. Смесями с прочностью пластической массы $>15\text{ г/см}^2$ сплошность можно придать прессованием. Причем каждому значению прочности соответствует определенное «критическое» значение давления формования, выше которого из тощей смеси отжимается жидкая фаза или формование с помощью созданного инструмента не возможно, а пластичные смеси с высокой степенью дисперсной фазы начинают течь подобно вязким жидкостям и соответственно изделия не держат форму.

Алюмофосфатные композиции чаще всего уплотняются вакуумированием и выбором вида формовки - экструзией, набивкой или тромбованием, т.е. применение нашли преимущественно высококонцентрированные суспензии глинозема в ортофосфарной кислоте. Это вызвано стремлением к уменьшению расхода кислоты, а

также к повышению плотности системы. Учитывая это обстоятельство, образцы для исследования физико-механических свойств алюмофосфатных цемента готовились из концентрированных суспензий α - и товарного глинозема в 55-65%-ной ортофосфорной кислоте. Гранулометрический состав порошков указан ранее и выдержан примерно одинаково.

С целью максимального приближения системы глинозем-кислота к двухкомпонентной, т.е. с целью удаления воздушных включений, формование экструзией вели при малых скоростях подъема давления – 0,2 МПа/сек. Давление прессования соответствовало «критическому», его определяли началом движения формовочной массы. В этом случае жидкая фаза наиболее полно заполняет пространство между твердыми частицами дисперсной фазы, и при условии удаления вовлеченного воздуха пластическое тело уплотняется максимально. В подобном случае возникает возможность создания гидравлических условий, и передача давления осуществляется равномерно по всему объему.

При формовании образцов или изделий из различных по свойствам формовочных смесей стремились к равноценному их уплотнению. С этой целью готовились массы одинаковой консистенции. Консистенцию формовочной смеси оценивали по значению прочности формовочной массы и регулировали количеством жидкой фазы – кислоты.

При одинаковом предельном напряжении сдвига различных формовочных смесей значения их критического давления формования равны между собой; очевидно, в спрессованном образце образуются равные по толщине оболочки дисперсной среды. Таким образом, соблюдение условия прочность = const для формовочных смесей дает возможность достичь равноценного уплотнения опытных образцов, формируемых из различных масс.

Для исследования физико – механических свойств алюмофосфатных цемента, полученных на основе разных полиморфных форм глинозема из смесей, составы которых приведены в табл., прессовались образцы цилиндрической формы с размерами $d=h=20$ мм. Пластическая прочность формовочных смесей составляла 257-260 г/см², давление прессования при постоянной скорости его подъема соответствовало «критическому» и составляло 190 кг/см².

Отформованные образцы твердели при медленном подъеме температуры по выбранному температурному режиму. Если для обычных строительных цемента и бетонов важно изучить процессы их твердения и коррозионной стойкости, то для алюмофосфатных композиций, используемых преимущественно для получения изделий огнеупорного назначения, необходимо исследование процессов, происходящих при их нагреве до высоких температур.

Фазовый состав алюмофосфатных систем зависит от температуры их обработки. С изменением фазового состава изменяются физико-механические свойства цемента, т.е. $\sigma_{сж}=f(T^{\circ}C)$. Для определения этой функциональной зависимости механическую прочность алюмофосфатных систем ($\sigma_{сж}$) определяли на нескольких этапах термообработки. Охлаждение образцов перед механическими испытаниями проводили в условиях, исключающих их регистрацию, а следовательно, и понижение прочности вследствие регидратации. Наибольшее значение $\sigma_{сж}$ наблюдаются в области низких температур до 200⁰C. Однако после термообработки при низких температурах цементы не стабильны, они оплывают, поглощая влагу из воздуха. Следует отметить, что разрушение образцов, обработанных при температурах ниже 200⁰C, нельзя назвать чисто хрупким, оно сопровождается как бы высокоэластичным оседанием, что характерно для коагуляционно-кристаллизационных структур. Согласно данным петрографического анализа, в этих образцах, наряду с кристаллическими новообразованиями, есть и аморфные, или подобные обволакивающие кристаллы.

Поскольку в процессе поликонденсации водосодержащих фосфорнокислых соединений образуются полимеризованные соединения, структуру рассматриваемых образцов можно представить аналогичной жестким кристаллическим полимерам, аморфная фаза которых находится в высокоэластичном состоянии.

При дальнейшем поликонденсации у образцов высокоэластичность исчезает, и это соответствует минимуму механической прочности структуры. Последующее повышение температуры способствует кристаллизации аморфных новообразований и возникновению кристаллизационной структуры, что вызывает вторичный рост прочности. Композиции на основе α -глинозема свойственно равномерное нарастание прочности с повышением температуры от 200 до 900°C независимо от вида глинозема (рис.9). Схватывание этой системы - процесс значительно более медленный, наступает он в интервале температур 200-220°C.

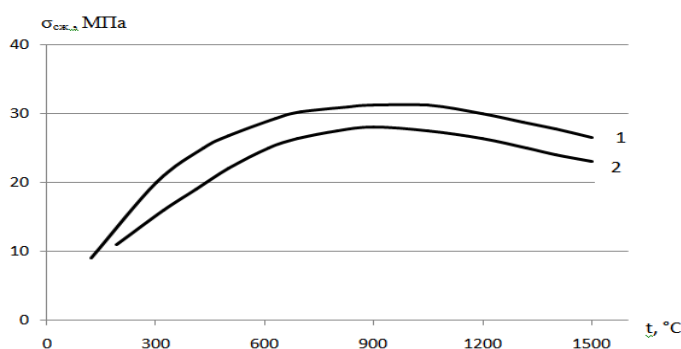


Рис.9. Влияние температуры на прочность при сжатии композиции α - Al_2O_3 - H_3PO_4 на основе α - Al_2O_3 (1) и технического (2).

Качественный фазовый состав композиции на основе α -глинозема присутствием уже при 120°C высокотемпературной формы ортофосфата алюминия - фосфокристаллита. Очевидно, что это обстоятельство положительно сказывается на прочности системы. О количестве фосфорнокислых соединений в алюмофосфатных системе можно ориентировочно судить по содержанию P_2O_5 в формовочных массах. Судя по количеству фосфорного ангидрида в системе состава 4 меньше по сравнению с составами 2 и 3. Вместе с тем прочность при сжатии алюмофосфатного цемента на основе α -глинозема более чем в 1,5 раза выше. Очевидно, это является следствием различной растворимости дисперсных фаз исследуемых смесей, которые растворяясь в кислоте, образуют алюмофосфатные растворы различной степени перенасыщения. По данным [15], с увеличением перенасыщения и продолжительности его существования увеличивается срастание кристаллов возникающей фазы и увеличивается вероятность возникновения внутренних напряжений. Поэтому наибольшая прочность развивающейся структуры соответствует некоторой оптимальной (промежуточной) степени перенасыщения, которая, надо полагать, имеет место в композиции.

Влияние структуры на прочность огнеупоров сводится в основном к влиянию пористости. От момента затвердевания наиболее резкое увеличение пористости алюмофосфатных систем наблюдается (до 300°C), что вызвано дегидратацией гидроалюмофосфатов (табл.). Пористость системы не изменяется в области температур 300-1200°C, что свидетельствует об окончании процесса поликонденсации до 300°C. Для системы характерно падение прочности, так же, как и микротвердости в интервале 1000-1400°C. Одновременно в этой же температурной области несколько возрастает

пористость, что, по-видимому, вызвано возгонкой P_2O_5 . У всех цементов преобладает открытая пористость.

Для оценки термической стойкости алюмофосфатных композиций использован наиболее простой в технологическом решении и наиболее часто встречающийся при характеристике термостойких материалов метод теплосмен. Оценивалась также термостойкость по потере прочности образцов при сжатии после первой теплосмены.

В работе [9] показано, что при наличии в исходных массах H_3PO_4 , обладающей свойством и поверхностно-активного вещества, способствует уменьшению упругих деформаций после формования изделий, в результате чего их плотность повышается. Этому одновременно может способствовать и процесс формирования новых кристаллических и аморфных фаз, образующихся в результате реакции между оксидами и жидкостью затворения. Например, повышенная плотность обеспечивает фосфатному огнеупору с корундовым наполнителем высокую химическую стойкость по отношению к расплавам солей [10]. Такой огнеупор имеет плотность от 3,20 до 3,34 г/см³ (для обжигового корундового огнеупора 3,08-3,18 г/см³) и повышенную металлоустойчивость (глубина проникновения металла 2-4 мм, против 7-10 мм у обжигового). Истираемость значительно выше, чем у специальных сортов керамических материалов. В смесях, содержащих H_3PO_4 и Al_2O_3 , изменение линейных размеров образцов находится в зависимости от содержания P_2O_5 . При его увеличении уменьшается усадка и при температуре 1750⁰С она составляет всего 0,6-0,8% [10].

Представляет интерес влияние структуры на высокотемпературную деформацию композиционного материала на алюмофосфатной связке под стандартной нагрузкой. Ее можно регулировать видом и количеством фосфатного связующего. Например, введение вместо H_3PO_4 алюмохромфосфатного связующего приводит к повышению этого показателя за счет снижения содержания P_2O_5 в массе и направленного процесса кристаллизации ортофосфата алюминия. Исследование деформационных свойств, состава на основе H_3PO_4 и белого электрокорунда в зависимости от концентрации и количества кислоты показало [10], что наиболее высокими температурами деформации обладают составы с 70 и 85% кислоты.

Одним из основных показателей, обеспечивающих огнеупорам длительность службы, является термическая стойкость [9]. Показано, что фосфатные огнеупорные бетоны и изделия из них имеют повышенную термическую стойкость. Например, фосфатный корундовый композиционный материал имеет термическую стойкость до 50 теплосмен (1300⁰С-вода), а традиционный обжиговый - 1-2 теплосмены. В тех же условиях шамотный огнеупор выдерживает 5-6 теплосмен, а изделия на ортофосфорной кислоте более 100. Объяснить эти явления, опираясь на известные положения зависимости термической стойкости от прочности материала, его теплопроводности, модуля упругости, пока не удается.

Представляет интерес график зависимости прочности и термической стойкости образцов корундовых композиций [11], предварительно обожженных при 1300⁰С, от содержания в них фосфатного ангидрида (рис. 10), из которого видно, что увеличение фосфатного компонента ведет к монотонному повышению прочности и лишь на начальном этапе (при содержании до 4% P_2O_5) термической стойкости, что является явным отклонением от принятых представлений. Следует отметить, что изделия из нетермостойкого диоксида циркония при введении в состав исходной массы фосфатного связующего по устойчивости к теплопередачам могут соперничать с кордиеритовой керамикой.

Можно полагать, что высокая термостойкость композиции обусловлена образованием тонкого слоя переходного состава в результате химического взаимодействия порошковой части и фосфатного связующего, разделяющего зерна

наполнителя и матрицу (цементный камень). Этот слой, очевидно, способствует релаксации возникающих в изделии напряжений в связи с колебанием температур. Одновременно следует учитывать, что фосфатные изделия имеют меньший коэффициент термического расширения и пониженный модуль упругости, чем керамические близкого химического состава и структуры [9].

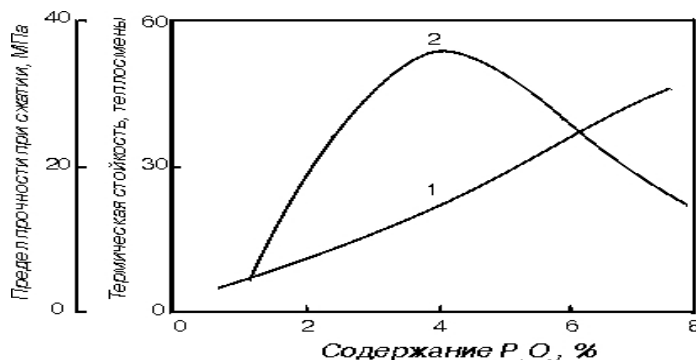


Рис. 10. Зависимость термической стойкости (1) и предела прочности при сжатии (2) фосфатной композиции от содержания P_2O_5 [11]

При повышенных температурах в фосфатных огнеупорах имеет место улетучивание P_2O_5 и разрушение фосфатного цемента. В этих условиях наблюдается одновременно формирование «вторичной» керамической связки, обеспечивающей сохранность изделий и возможность их эксплуатации. Из корундовых композиций на фосфатных связках при нагревании возгоняется P_2O_5 , при нагреве до температуры $1600^{\circ}C$ количество P_2O_5 уменьшается в 2-3 раза [12]. Степень возгонки зависит от вида Al_2O_3 . В композициях из технического глинозема P_2O_5 возгоняется интенсивнее, чем из электрокорунда [13]. К тому же композиции из технического глинозема с фосфорной кислотой твердеет и спекается лучше, чем электрокорунд с кислотой.

Теплопроводности фосфатных огнеупорных материалов и керамики, содержащей значительное количество аморфной фазы, близки [9]. Теплопроводность корундовых, муллитокорундовых, муллитовых алюмосиликатных (высокоглиноземистых) композиций на фосфатных связующих существенно ниже, чем у аналогичных обжиговых изделий, что объясняется свойствами фосфатов алюминия. Кроме того, снижению теплопроводности способствуют наличие в фосфатной матрице мельчайших пор и микротрещин, образующихся при удалении механической и конституционной воды при нагревании, низкопроводных фосфатных пленок, обволакивающих частицы из керамического наполнителя.

Известно [13], что длительность службы керамических материалов при высоких температурах определяется деформацией ползучести (крипом), приводящей к образованию полостей и последующему разрушению материала. Это касается и композиционного материала на фосфатной связке.

Проведены исследования по изучению ползучести (крипа) композиционных материалов с различными наполнителями [14], на примере керамических огнеупорных масс на основе высокоглиноземистого заполнителя и алюмофосфатного связующего с учетом технологических параметров их изготовления и условий испытания. Показано, что огнеупорный фосфатный бетон по ползучести примерно «эквивалентен» шамотному кирпичу. Значительное влияние на ползучесть оказывает содержание Al_2O_3 в бетоне. Образцы бетона с заполнителем, содержащим 35% Al_2O_3 , разрушались через 20 мин при температуре $1400^{\circ}C$ под нагрузкой 0,2 МПа, а ползучесть образцов с содержанием 65% Al_2O_3 в три раза меньше ползучести бетона с заполнителем,

содержащим 48% Al_2O_3 . Установлены температурные интервалы работы и высокотемпературные эксплуатационные характеристики алюмофосфатных композиций.

Результаты исследований структурообразования алюмофосфатных композиций при нагреве и изучения их физико-технических характеристик в температурном интервале до 1600°C легли в основу производства корундовых, муллитокорундовых, муллитовых алюмосиликатных трубчатых изделий по безобжиговой технологии.

Литература:

1. Новые цементы / Под редакцией А.А. Пащенко. - Киев: Будівельник. 1978. - 220 с.
2. Тимашев В. В., Володина С. Н. К вопросу о химизме процессов твердения и структурообразования алюмофосфатного цемента. - Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1983. Вып. 128. С. 134 -143.
3. Карпинос Д.М., Михашук Е.П., Амиров Р.А., Шаяхметов У.Ш. Физико-химические процессы, протекающие в нитридных и оксиднитридных композициях на фосфатных связующих при нагревании // Порошковая металлургия, 1982. № 5. С. 50 – 54.
4. U.Shayachmetov and Ion Dranca. Use of method of thermal analusis in studying ceramic materials on the basis of Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 , SiC and inorganic binders. J. Thermal Anal. Cal., V. 64, 2001. P. 1153-1161.
5. Gonzalez F. I. And Halorman I. W. Reaction of orthophosphoric Acid with several forms of Aluminum Oxide. – Amer. Ceram. Soc. Bull, 1980, v. 59, № 7, p. 727 – 731, 738.
6. Постников Н. Н. Термическая фосфатная кислота. -М.: Химия, 1970. -303 с.
7. Ничипоренко С.П. Основные вопросы теории обработки и формирования керамических масс. -Киев, Изд-во АН УССР, 1960.
8. Ребиндер П.А. – В сб. «Физико-химическая механика дисперсных структур». М., «Наука», 1966.
9. Копейкин В.А., Румянцев П.Ф. Некоторые аспекты химической технологии фосфатных материалов // В кн.: Физико-химические и технологические основы жаростойких цементов и бетонов. М.: Наука, 1986. С.73-83.
- 10.Шаяхметов У.Ш. Фосфатные композиционные материалы и опыт их применения. –Уфа: РИЦ «Старая Уфа», 2001. – 176 с.
- 11.Салманов Г.Д., Гуляев В.Ф., Александров Г.Н. Некоторые исследования высокотемпературного бетона на алюмофосфатной связке. Жаростойкие бетоны. Под ред. Д.т.н. К.Д.Некрасова. 1964. С. 72-102.
- 12.Питак Н.В., Анисимова Т.А. Огнеупоры. 1969. №3. С.27-33.
- 13.Хорошавин Л.Б. и др. Труды ВостЮ. Изд-во «Металлургия». 1970. Вып. 10 С.156-163.
- 14.Оксидная керамика: Спекание и ползучесть: учеб. пособие по курсу «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов /В.С. Бакунов, А.В. Беляков, Е.С. Лукин, У.Ш. Шаяхметов, под ред. В.С. Бакунова /Министерство образования и науки РФ,- М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007.-584 с.
- 15.Сегалова Е.Е., Ребиндер П.А.-В сб. «Новое в химии и технологии цементов». М., Госстройиздат, 1962.

Композиционные материалы на основе суракаевской глины

Шаяхметов А.К., Хисматуллин М.Г., Муртазина Э.Ж., Огребов А.А., Мазитов И.Ф.
Бакирский государственный университет, г.Уфа,
alvin.93@bk.ru

Суракаевская глина месторождения Республика Башкортостан (Кугарчинский район) представляет интерес в качестве сырья для производства штучных керамических изделий. Как известно, в настоящее время она используется в производстве керамической плитки. Представляет интерес ее использование в огнеупорных композициях для изготовления штучных огнеупорных изделий. Для установления возможности использования суракаевской глины в производстве керамических изделий работающих при высоких температурах и под воздействием нагрузки, исследованы физико-химические процессы, происходящие в композициях при нагреве до 1600°C, и изучены их физико-механические свойства. Химический и зерновой составы использованного исходного сырья – суракаевской глины приведены в таблицах 1 и 2. Как видно из таблиц, содержание Al_2O_3 в сырье не превышает 22%, а максимальный размер зерна - не более 0,5 мм.

Таблица 1

Химический анализ суракаевской глины

Наим. Пробы	Содержание оксидов в перерасчете на сухое вещество, %										Al_2O_3 в прокаленном состоянии, %	Содержание свободно-го кварца, %	Классификация сырья по ГОСТ 9169-75
	Потери при прокаливании	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3 общ	Na_2O+K_2O	Сумма			
Глинистое сырье участка "Суракай"	7,86	62,42	21,74	1,69	1,75	2,44	1,40	0,12	0,16	99,58	23,59	33,38	Полукислое

Таблица 2

Зерновой состав суракаевской глины

№ проб и вырабо ток	Зерновой состав по ГОСТ 21216.2.-93					Пластичность по ГОСТ 21216.1-93			Классификация сырья по ГОСТ 9169-75
	Размер фракции, мм					Нижняя граница текучести, %	Границы раскатыва ния, %	Число пластичности, %	
	Содержание фракций, %								
	0,5-0,06	0,06- 0,01	0,01- 0,005	0,005- 0,001	Менее 0,001				
Глинистое сырье участка “суракай”	16,36	3,45	14,96	8,8	56,43	40,05	23,16	16,89	Среднедисперс ное Среднепластич ное

Для проведения технологических экспериментов были выбраны составы содержащие шамотный порошок, суракаевскую и стандартную огнеупорную глину, каолин. Использована молотая (менее 10 мкм) суракаевская глина, предварительно термообработанная при температурах 110-150°С. Технология получения штучных огнеупорных изделий (таблица 3) изучена на трех составах. Первый состав традиционный, с использованием стандартной огнеупорной глины, второй и третий составы на суракаевской глине. В качестве связующего взята 55%-ная фосфорная кислота.

Таблица 3

Составы композиционных материалов

	Состав 1	Состав 2	Состав 3
Шамот 1÷3 мм(*)	-	30%	30%
Шамот < 1мм	60%	45%	50%
Шамот ТМ	-	10%	10%
Суракаевская глина	-	15%	10%
Каолин	20%	-	-
Огнеупорная глина	20%	-	-
H ₃ PO ₄	12%	12%	12%

Методами комплексного термического, рентгенофазового, ИК-спектрального анализов и спекаемости предварительно изучены суракаевская глина и система суракаевская глина – фосфатная связка, на основании результатов, которых изучена деформация под стандартной нагрузкой, ползучесть, высокотемпературная прочность, термическое расширение и определены предельные значения температуры применения композиционных материалов составов 1 и 2.

Установлено, что спекание чистой суракаевской глины происходит при температуре 1200°С, а размягчение при 1220°С. Это подтверждается результатами термического анализа, т.е. на кривой ДТА наблюдается эндотермический эффект в температурной области 1200-1300°С с минимумом при 1250°С. Однако, суракаевская глина на фосфатной связке в температурном интервале до 1500°С не спекается и не наблюдается образование фосфатного стекла. Температура начала деформации под нагрузкой композиций составляет 1160°С (состав 2) и 1250°С (состав 3). Ползучесть их в течение 12 часов при температурах 1150°С (состав 2) и 1200°С (состав 3) не превышает 1% и составляет 0,2 и 0,3% соответственно. Коэффициент линейного термического расширения в температурном интервале 20-1100°С составляет 4,3 и 4,5×10⁻⁶ град⁻¹ соответственно для составов 2 и 3. Прочность при температуре 1100°С составляет 30% от первоначального значения. Долговечность, определяемая деформацией под стандартной нагрузкой, усадкой и сохранением высокотемпературной прочности при температуре 1200°С составляет не менее 16 часов (усадка не более 1%).

По результатам исследований для изготовления штучных огнеупорных изделий выбран состав 3, как имеющий наиболее оптимальные физико-технические характеристики. Определены его физико-технические характеристики после термообработки образца при 1100°С. Прочность при сжатии составляет не менее 35 МПа, пористость не более 15%, термостойкость не менее 100 теплосмен (800° - воздух).

Результаты исследований (на примере состава 3) легли в основу технологии изготовления керамических штучных изделий с температурой применения до 1250°С. Показана возможность организации производства шамотных изделий с использованием суракаевской глины взамен огнеупорной глины, а также показана возможность замены традиционных кордиеритовых изделий используемых в термических агрегатах, на изделия из разработанного состава. В частности организовано опытное производство керамических колодок по ГОСТ 390-96 для предприятий машиностроения.

УДК66

Технология изготовления легковесных изделий на химических связующих

Шаяхметов А.У., Шайбеков Р.Р., Янгалина А.М., Илекбаев Э.В., Муфазалова А.С.
Башкирский государственный университет, г.Уфа,
rusairu@ufanet.ru

Шамотный легковес – один из видов огнеупорных изделий, применяемых в промышленном и бытовом строительстве. Шамотные легковесные огнеупоры изготавливают в основном способом вспенивания массы и способом выгорающих добавок, первый из них наиболее распространен. Он позволяет получать изделия с меньшей средней плотностью, чем при способе выгорающих добавок. Именно пенным способом производят наиболее пористые шамотные материалы — ультралегковесные, однако получаемая пеномасса характеризуется весьма низкой структурной прочностью и требует мягкого и продолжительного режима сушки, удлиняя весь производственный цикл. Большое водосодержание пеномасс создает значительные усадочные деформации, искажающие геометрические размеры изделий. Для придания им точных размеров необходимы обрезка и шлифовка, отходы от которых достигают 60 %. Весь процесс занимает много времени, трудоемок и связан с большим расходом электроэнергии и топлива. Традиционные шамотные легковесные изделия с кажущейся плотностью от 1,3 до 0,4 г/см³ нашли широкое применение в печестроении и других областях высокотемпературной техники.

Предложена химическая технология изготовления шамотных легковесных изделий марок ШЛ-1,3; ШЛ-1,0 и ШЛ-0,9 на основе молотого шамота, каолина и огнеупорной глины не уступающие по техническим характеристикам выпускаемые промышленностью легковесных изделий. В лабораторных условиях разработаны составы композиций и на их основе изготовлены цилиндрические изделия (рис.1 и 2) разной плотности (от 1067,6 до 1300 кг/м³).

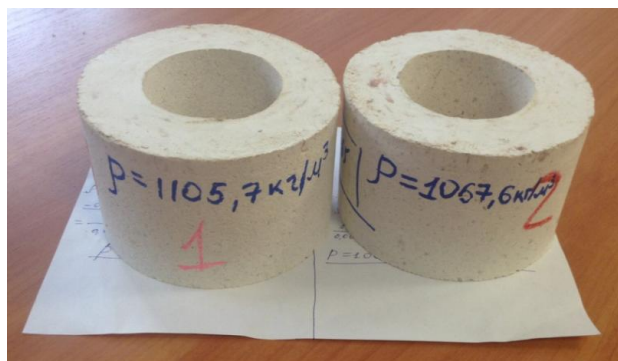


Рис 1. Шамотный легковес (цилиндр) с плотностью 1105,7 и 1067,6 кг/м³.

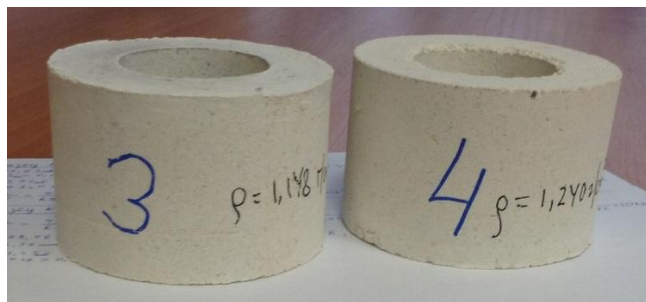


Рис 2. Шамотный легковес(цилиндр), с плотностью 1148,9 и 1240,8 кг/м³.

Исследованы физико-химические процессы формирования структуры при нагреве методами РФ, ИК-спектрального анализа и электронной микроскопией. Определены физико-технические свойства разработанных шамотных легковесных композиций на химических связках. Изучены деформационные, высокотемпературные прочностные характеристики, определены зависимости плотности пористости и прочности от технологических параметров (содержания исходных компонентов, модифицирующих добавок, вида связки и т.д). Установлено, что прочность пористого теплоизоляционного материала зависят от температуры нагрева и после 700°C имеет значение не менее 10 МПа.

Изготовленная в полупромышленных условиях партия изделий предложена к внедрению. Показана также возможность изготовления различных типоразмеров и особо сложных изделий теплоизоляционного назначения. В настоящее время ведутся работы по снижению удельного веса изделий (до 400 кг/м³) с сохранением требуемой механической прочности.

УДК666.29

Температурная деформация и ползучесть термостойкой керамики

Шаяхметов У.Ш, Гурьянова В.Р., Баймухаметов В.И., Яппаров А.М., Нигматуллина Л.Р.
Башкирский государственный университет, г. Уфа.

Активно ведутся работы по исследованию и созданию керамических композиционных материалов (КМ) на нанодисперсных фосфатных связующих (ФС). Основные их преимущества в том, что они сохраняют постоянство объема, обеспечивают высокие эксплуатационные свойства до температур их спекания, это позволяет прогнозировать специфические технические свойства, а также осуществлять выбор оптимальных составов в зависимости от конкретных условий их службы [1].

Были получены экспериментальные результаты, которые доказывали, что нанодисперсные неорганические связки снижают температуру спекания керамического композита из различных высокоогнеупорных оксидов и тугоплавких соединений. Это объясняется тем, что наносвязки, имеющие высокую удельную поверхность (до 1000 м²/г), обеспечивают высокую степень их распределения на поверхности наполнителей матрицы композита и формирования высокотемпературных характеристик. Такая технология дает значительную экономию энергоресурсов при производстве композиционной технической керамики различного назначения [2].

Главным критерием определения свойств КМ, является исследование деформации материалов во времени в поле действия небольших механических усилий. Масштаб времени может быть различным - от секунд до десяти лет и более. Фактически ползучесть и долговечность являются показателями, характеризующие поведение материала под нагрузкой вплоть до разрушения в стационарных условиях высоких температур.

Изучению деформации керамических и огнеупорных материалов на основе ZrO_2 посвящены работы [3-8]. В литературе отсутствуют сведения о ползучести материалов на основе двуокиси циркония и ФС. В работе были проведены исследования деформации композиций $Si_3N_4-ZrO_2-H_3PO_4$.

На рисунке 1 показаны кривые деформации композиции $ZrO_2-14\text{мас.}\%H_3PO_4$ под нагрузкой 0,2 МПа при нагревании. Независимо от вида ZrO_2 , на кривых наблюдается перегиб при температурах около 1100°C .

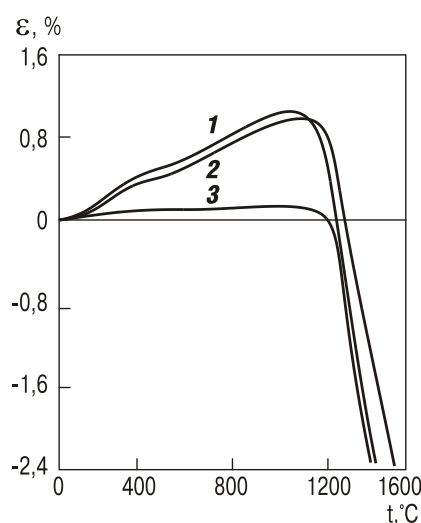


Рис.1 Кривые деформации под нагрузкой 0,2 МПа образцов состава $ZrO_2-14\text{мас.}\%H_3PO_4$, скорость нагрева по ГОСТ 25040-81.

- 1 - ZrO_2 стабилизирована Y_2O_3 ($t_{обр.}=300^\circ\text{C}$);
- 2 - ZrO_2 моноклинная ($t_{обр.}=300^\circ\text{C}$);
- 3 - ZrO_2 стабилизирована Y_2O_3 ($t_{обр.}=1320^\circ\text{C}$)

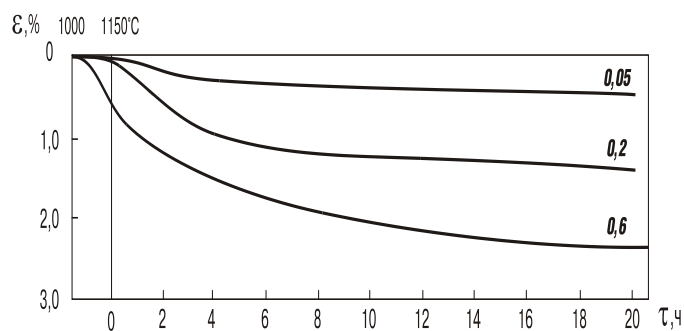
Деформация при температурах выше 1150°C обусловлена процессом спекания. На спекание при этих температурах накладывается деформация сжатия, под влиянием фазового перехода моноклинного ZrO_2 в тетрагональную форму, при котором объем его уменьшается на 0,2%.

Деформация ползучести образцов системы $Si_3N_4-ZrO_2-H_3PO_4$, независимо от модификации системы ZrO_2 (моноклинная, кубическая – стабилизированная CaO или Y_2O_3 , частично или полностью стабилизированная) при нагреве выше $1070-1100^\circ\text{C}$ обусловлена механизмом, который определяется вязким течением связки и смещением зерен относительно друг друга (т.е. механизмом проскальзывания зерен), сопровождаемым спеканием. Кривые ползучести при температурах $1150, 1300$ и 1500°C приведены на рис.2 (а, б и в).

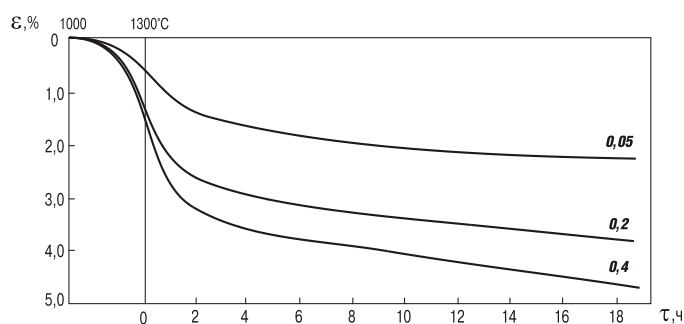
В данной системе длительность первого этапа ползучести образцов зависит от температуры и составляет от 5 (рис.2.-а, кривые для 0,05 и для 0,2 МПа; рис.2-б; рис.2-в, кривая для 0,05 МПа) до 18 ч (рис. 2-а, кривая для 0,6 МПа). Затем скорость стабилизируется, она зависит от нагрузки и в температурном интервале $1100-1500^\circ\text{C}$ не превышает 0,15 %/ч.

При 1150⁰С скорость ползучести под нагрузкой 0,2 МПа составляет около 0,02%/ч (рис. 2, а).

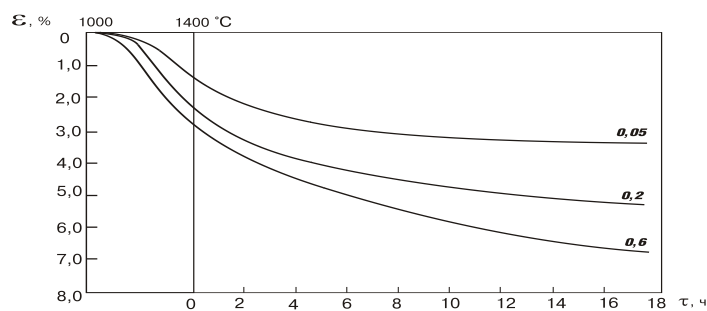
В интервале температур (800-1050⁰С) ползучесть обусловлена другим механизмом, в котором основную роль при ползучести также играет механизм проскальзывания зерен. Скорость ползучести с ростом температуры и нагрузки увеличивается.



а)



б)



в)

Рис. 2. Ползучесть композиции состава $ZrO_2-H_3PO_4$ при температурах, ⁰С: 1150 (а), 1300 (б) и 1500 (в) под нагрузкой: значения нагрузок указаны на кривых (МПа)

Термообработка при температурах 1000-1300⁰С придает КМ сравнительно более стабильную структуру при нагреве. В случае повышения температуры обработки до температур испытаний на ползучесть или несколько выше ее на 50-100⁰С, в них могут произойти процессы, приводящие к стабилизации фазового состава, в частности в процессе испытаний (если при термообработке достигнуто равновесное состояние в

структуре КМ), что обуславливает характер закономерностей ползучести, приближающийся к обжиговым КМ.

В результате исследований было выявлено наличие трех температурных интервалов деформирования в КМ на ФС, обусловленных тремя доминирующими механизмами ползучести: в интервале до 1000-1050⁰С – проскальзывание по границам зерен, с повышением температуры до 1300⁰С – вязкое течение, обусловленное наличием стеклофазы в цементирующей части материала, а при температурах более 1300⁰С - механизм деформации определяется диффузионно-вязким течением поликристалла. Это одна из особенностей КМ на ФС.

Литература:

1. Копейкин В.А., Румянцев П.Ф. Некоторые аспекты химической технологии фосфатных огнеупорных материалов. -В кн.: Физико-химические и технологические основы жаростойких цементов и бетонов. -М.: Наука, 1986. С.73-83.
2. Шаяхметов У.Ш. Фосфатные композиционные материалы и опыт их применения. Уфа: РИЦ «Старая Уфа», 2001. 176с
3. Полубояринов Д.Н., Бакунов В.С. Исследование ползучести керамики из чистых окислов при высоких температурах // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. №3. С.374-379.
4. Kingery W.D. High temperature technology. - N.Y. –Toronto -London, 1959, 356 p.
5. Деформация сжатия сверхпластичной керамики на основе тетрагонального поликристаллического ZrO₂ стабилизированного Y₂O₃: роль зернограницных фаз. Compressive deformation behaviour of super plastic Y-TZP-based ceramics: Role of grain boundary phases Ishi J.L., Zhu G.Q.Lait. R. // J. Eur. Ceram. Soc [бывш. Int. J. High Technol. Ceram.] – 1997. –17, N6. –с. 851-858.
6. Ползучесть керамики из оксида алюминия, диоксида циркония и упроченного диоксидом циркония оксида алюминия. Creep behavior of alumina, zirconia and zirconia – toughened alumina / Chevalier J., Olagnone, Fantozzig, Gros H. // J. Eur. Ceram. Soc. [бывш. Int. J. High Technol. Ceram.] – 1997. –17, N6. –с. 859-864.
7. Превращение под воздействием динамических напряжений и деформирование текстуры при одноосном сжатии керамики на основе ZrO₂. Dynamic stress-induced .../ Subhash Cr., Nematnasser s. // J. Amer. Ceram. Soc. –1993. –76, N7. –с.153-165.
8. Процессы ползучести в двухфазных электроплавленных огнеупорах / Дудукаленко В.В. // Надеж. и неупруг. деформир.конструкций. –Куйбышев, 1990. – С.133-139.

Determining the Forming Pressures in the Extrusion of Ceramic Bodies with the Help of the Benbow-Bridgwater Equation Using the Capillar Check

F. Handle, F. Laenger, J. Laenger
Mühlacker, Germany,
f.haendle@haendletransfer.de

Keywords: extrusion, forming pressures, rheology, Capillar Check.

For the extrusion of high-viscosity, stiff ceramic bodies characterized by yield strength and wall slippage, pressures ≤ 300 bar are necessary in some cases to press the ceramic bodies through the shaping tool, which consists of the pressure head and die, hereinafter referred to as the nozzle. For the production of extrudates, like, for example, honeycomb structures, pellets, multihole tubes for liquid filtration, it is important to determine these pressures empirically or calculate them in advance so as to adequately design the extruder chosen for pressure generation.



Fig. 1 Capillar Check with measurement barrel and connected pressure transducer

1. Introduction

As developers of extruders for technical ceramics, the authors have set themselves the objective of testing the Benbow-Bridgwater equation developed by Benbow and Bridgwater [1,2] and referred to in the following as BBE for the case of a conical round nozzle, and to explore the suitability of the BBE for use in the field as well as any limitations. The Capillar Check [3] developed by the German company ECT was used as an instrument for analysis (Fig. 1). A conical round nozzle with a diameter of 4,9 mm was used as nozzle, a typical alumina body with 85 mass-% Al_2O_3 with 12 mass-% water was chosen as ceramic body, to which 2,3 mass-% methyl cellulose and 0,9 mass-% lubricant were added.

2. Basic principles of the Benbow- Bridgwater equation (BBE)

For the extrusion of a ceramic body, the BBE assumes that the total pressure loss p or the pressure that must

be applied to press the body through the nozzle is made up of the sum of two components. First the deformation Δp_u [bar], and second the length Δp_l [bar] (Fig. 2).

This means that first work has to be done by the ram or the screw of the extruder to "deform" the body prior to it entering the die (extensional flow) and before it begins flowing or sliding through the die. Δp_u is the pressure needed by the extensional flow as a function of the flow velocity to get through the conical inlet into the nozzle. Δp_l is the pressure that the the body dominated by the block flow and wall slippage requires to get through the cylindrical outlet.

The deformation factor Δp_u , see eq. 1 and eq. 2, is dependent on the extrusion velocity v [mm/s] with an exponent m [-] and a material constant σ_0 [bar], which describes the behaviour of the body in extensional flow. To be precise, σ_0 represents the initial stress for inner flow in

extensional flows. Moreover the deformation factor contains the parameter α [bar/(mm/s)], which describes the velocity dependence of the deformation factor.

The deformation factor is complemented with a logarithmic term ($\ln A_0/A$) which represents the cross-sectional change on the transition between the barrel and die or measurement cylinder [1, 2]; the authors have termed it in works and publications "shaping factor".

Precisely like the deformation factor, the length factor Δp_l (eq. 2) contains the extrusion velocity v with exponent n [-] and also a variable p [bar/(mm/s)] that describes the velocity dependence. In contrast to the deformation factor, the length factor is also dependent on a material constant τ_0 [bar], however, this describes the yield or slide point [4-6]. It is therefore the initial stress for sliding at the walls of a nozzle.

In addition comes the length-diameter ratio of the measurement cylinder to the nozzle ($4L/D$) [1, 2]:

$$p = \Delta p_u + \Delta p_l \quad (\text{eq. 1})$$

$$p = (\sigma_0 + \alpha \cdot v^m) \cdot \ln \frac{A_0}{A} + (\tau_0 + \beta \cdot v^n) \cdot \frac{4 \cdot L}{D} \quad (\text{eq. 2})$$

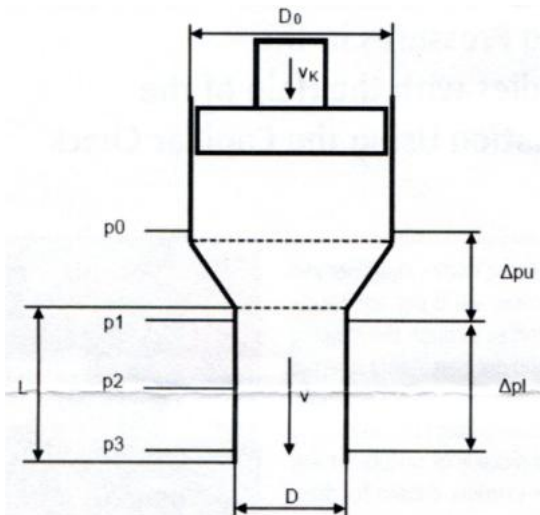


Fig. 2 Schematic showing the Capillar Check with piston diameter D_0 and measurement cylinder with diameter D



Fig.3. Measurement cylinder with a diameter of 30 mm.

In Fig. 2, the test set-up is shown schematically with all relevant variables. On the left side, the four pressure transducers p_0 to p_3 are indicated, on the right side are the two pressure factors Δp_u and Δp_l of the BBE.

Tab.1. Determined Benbow-Bridgwater parameter

	[bar]	T, [bar]	a , [bar/mms ⁻¹]	P, [bar/mnvs ⁻¹]	$\ln (A_0/A)$	4UD
Measurement cylinder 1	9,28	0,448	1,329	0,059	0,31	29,34
Measurement cylinder 2	4,00	0,450	0,144	0,024	1,69	58,68
Round nozzle	-	-	-	-	3,93	8,16

3. Series of tests

3.1 Test procedure

The series of tests are conducted with the Capillar Check. This is a piston extruder and rheometer for pressures up to 200 bar, which has been designed for tests with ceramic bodies.

For the first two series of tests, two 300-mm-long measurement cylinders with a diameter of 15 mm and 30 mm are used. The two measurement cylinders are each fitted with three pressure transducers (Fig. 3). As the Capillar Check also enables the determination of the axial pressure p_0 [bar] with measurement of the piston force, i.e. a total of four pressure variables are determined, it is possible to determine the deformation factor Δp_u and the length factor Δp_l for the BBE. The test setup was chosen to measure Δp_u and Δp_l directly – no Bagley correction – and to simulate a practice-oriented arrangement of the nozzle system.

The variables Δp_u and Δp_l are accordingly differential pressures that can be determined from the absolute values of the pressure transducers.

$$\Delta p_u = p_0 - p_1 \quad (\text{eq. 3})$$

$$\Delta p_l = p_1 - p_3 \quad (\text{eq. 4})$$

The first two series of tests served to determine the Benbow-Bridgwater parameters σ_0 , τ_0 , α , β (Tab. 1) – and later the two exponents m and n .

In the third series of tests, the total pressures calculated according to BBE were compared with the values determined in the first two series of tests

In this series of tests, as already mentioned, a round nozzle (diameter 4,9 mm, length 10 mm) is used, with is attached directly to the piston extruder. Here, owing to space restrictions, only one pressure transducer can be used at the nozzle.

Important here is the total pressure Δp_{ges} determined by the pressure transducer as in the further procedure from the data obtained in the first two test series, a conclusion must be drawn regarding the pressure in the round nozzle with the help of the BBE. Here the measurements of the total pressure in the round nozzle serve as comparison for the calculated values of the round nozzle.

An attempt is therefore made to predict the pressure in the 4,9-mm nozzle with the help of the BBE.

3.2 Measured data

In Tab. 2-4 the measured data and the values derived from these are shown, in each case for the measurement cylinders with 30 mm, 15 mm and the round nozzle.

Tab. 2 Measurement cylinder 1: 30 mm

DO [mm]	D1 [mm]			
35	30			
v_K [mm/min]	ΔP_u [bar]	Δp_L [bar]	v [mm/s]	Q [mm ³ /s]
25	3,2	13,2	0,57	400,88
50	3,3	15,2	1,13	801,76
100	4,0	18,0	2,27	1603,52
150	4,0	19,5	3,40	2405,28
200	4,5	21,2	4,54	3207,04
250	5,5	22,3	5,67	4008,80

Tab. 3 Measurement cylinder 2: 15 mm

DO [mm]	D1 [mm]			
35	15			
v_K [mm/min]	ΔP_u [bar]	Δp_L [bar]	v [mm/s]	Q [mm ³ /s]
25	7,9	31	2,27	400,88
50	8	33	4,54	801,76

100	9,5	36	9,07	1603,52
150	7,3	44	13,61	2405,28
200	12	54	18,15	3207,04
250	13	58	22,69	4008,80

Here from the measured axial pressure p_0 and the three pressure transducers, the deformation factor Δp_u and the length factor Δp_l result. In addition when the piston velocity v_K [mm/min] is known, the extrusion velocity v [mm/s] and the throughput rate Q [mm³/s] of the body can be determined.

Tab. 4 Round nozzle 4,9 mm

DO [mm]	D1 [mm]		
35	4,9		
v_K [mm/min]	Δp_{ges} [bar]	v [mm/s]	Q [mm ³ /s]
25	28	21,26	400,88
50	30	42,52	801,76
100	36	85,03	1603,52
150	37,5	127,55	2405,28
200	40	170,07	3207,04
250	40,5	212,59	4008,80

3.3 Test assessment

In the following, the assessment for measurement cylinders 1 and 2 (30 mm, 15 mm diameter) and the round nozzle are examined with the help of the BBE.

3.3.1 Deformation factor Δp_u (measurement cylinder 1)

The deformation factor Δp_u is determined with the first part of eq. 1.

$$\Delta p_u = (\sigma_0 + \alpha \cdot v^m) \cdot \ln \frac{A_0}{A} \quad (\text{eq. 5})$$

To determine the parameters and material constants σ_0 and α , the deformation factor Δp_u is plotted versus the extrusion velocity v . In Fig. 4, the deformation factor is shown for the measurement cylinder with a diameter of 30 mm; measured data (Tab. 2).

3.3.2 Length factor Δp_l (measurement cylinder 1)

The length factor Δp_l follows from the second part of the eq. 1 and eq. 2.

$$\Delta p_l = (\tau_0 + \beta \cdot v^n) \cdot \frac{4 \cdot L}{D} \quad (\text{eq. 6})$$

As for the deformation factor, the parameters and material constants were determined with the help of a linear approximation. In Tab. 1, the Benbow-Bridgwater parameters are shown for all test series. In Fig. 4-5, the deformation factors or length factors for measurement cylinder 1 are plotted versus the velocity.

3.3.3. Measurement cylinder 2

The values for σ_0 , α , v , τ_0 and β result for measurement cylinder 2 in the same way as for measurement cylinder 1. As the diameter of the measurement cylinder 2 is only half the size as that of measurement cylinder 1, naturally other values result for the geometry-dependent terms $[(\ln A_0/A), 4L/D]$. Moreover, it is striking that the pressure level is higher by a factor of two compared to measurement cylinder 1 on account of the higher degree of deformation (Fig. 6-7), and the measurement data in Tab. 3.

Fig. 6 and Fig. 7 show the deformation factor and length factor of measurement cylinder 2.

All values determined for constants, parameters and geometric variables are shown in Tab. 1. It is striking that the rheological value τ_0 (yield point) [4-6] is identical for

measurement cylinders 1 and 2. In contrast to this, the material constant σ_0 characterizing the extensional flow deviates in the case of the two measurement cylinders. Therefore one cannot assume a rheological value; the same applies to α and β . For this reason, it is not possible to calculate the round nozzle with the BBE.

For such cases, Benbow-Bridgwater provides an analytical variant of eq. 2 with the following form:

$$p = \ln \frac{A_0}{A} \cdot f(v) + \frac{4 \cdot L}{D} \cdot g(v) \quad (\text{eq. 7})$$

The two velocity-dependent functions $f(v)$ and $g(v)$ being derived according to the method described in Section 3.3.4.

Tab. 5 Exponents

	m	N
Measurement cylinder 1	0,210	0,229
Measurement cylinder 2	0,184	0,277

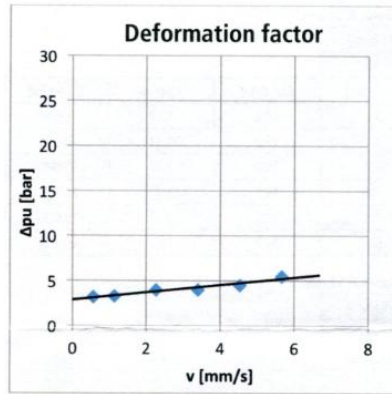


Fig. 4 Deformation factor for measurement cylinder 1

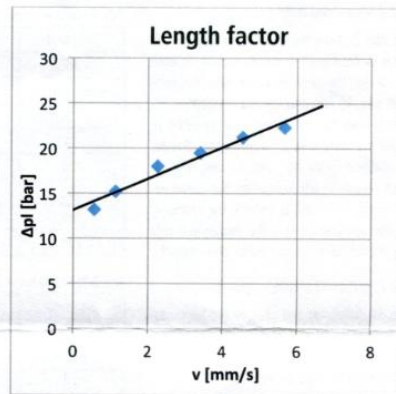


Fig. 5 Length factor for measurement cylinder 1

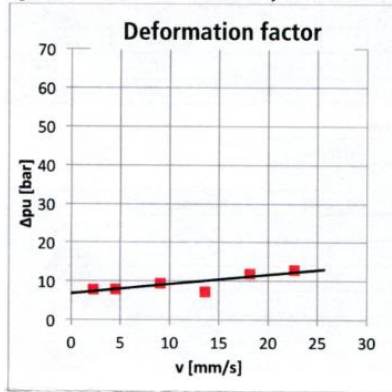


Fig. 6 Deformation factor for measurement cylinder 2

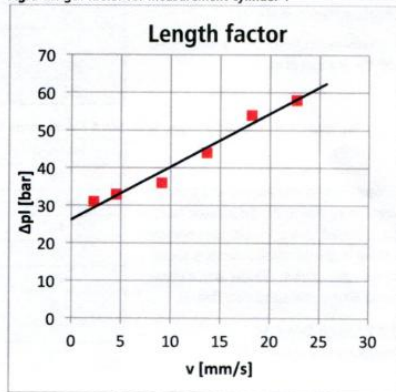


Fig. 7 Length factor for measurement cylinder 2

3.3.4 Transformation to round nozzle

To draw a conclusion on the pressure in the round nozzle using the data from the two measurement cylinders, it is necessary to eliminate the geometric dependences in the BBE. Here for the deformation factor and the length factor, the functions $f(v)$ and $g(v)$ are introduced.

These are shown as follows:

$$f(v) = \frac{\Delta p_u(v)}{\ln \frac{A_0}{A}} = \sigma_0 + \alpha \cdot v^m \quad (\text{eq. 8})$$

$$g(v) = \frac{\Delta p_l(v)}{4 \frac{L}{D}} = \tau_0 + \beta \cdot v^n \quad (\text{eq. 9})$$

The functions $f(v)$ and $g(v)$ are shown graphically in Fig. 8-11 for measurement cylinders 1 and 2.

Here the geometrically independent pressure values can be approximated based on a regression with the help of the power function shown in the figure.

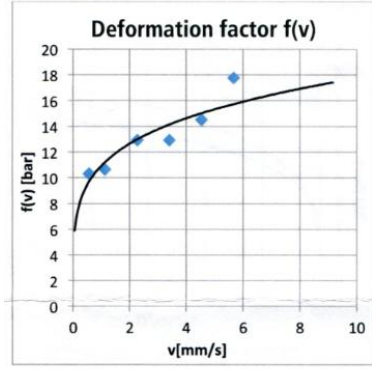


Fig. 8 Measurement cylinder 1: $f(v)$

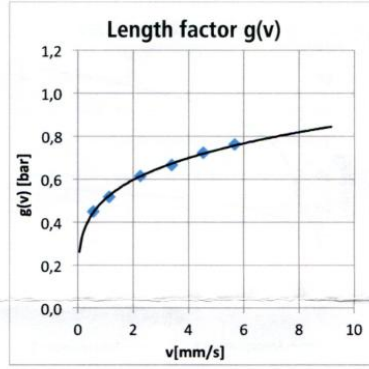


Fig. 9 Measurement cylinder 1: $g(v)$

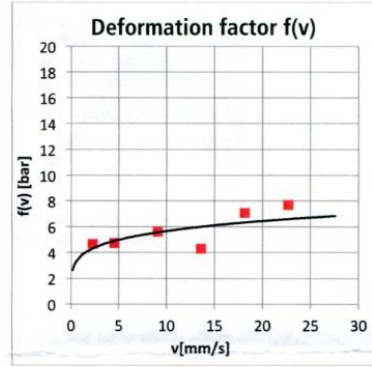


Fig. 10 Measurement cylinder 2: $f(v)$

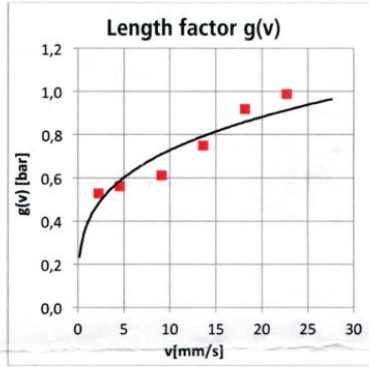


Fig. 11 Measurement cylinder 2: $g(v)$

From the power functions, the two exponents n and m can be determined (Tab. 5). With the elimination of the geometric data of the measurement cylinder, these functions show the behaviour of the bodies as a function of the extrusion velocity.

To be able to draw conclusions for the round nozzle, the geometric-dependent terms of the round nozzle are inserted into eq. 8 and eq. 9 and resolved for Δp_u and Δp_l . In this way, a scale-down is performed for measurement cylinder 1 and measurement cylinder 2 to the geometry of the round nozzle.

Fig. 12 and Fig. 13 show for Δp_u and Δp_l the pressures calculated from the two measurement cylinders for the round nozzle; these are shown in blue and red in Fig. 12-13. To compare the measured pressures of the round nozzle with the calculated pressures from the measurement cylinders, according to BBE the deformation and length factors must be added (Fig. 14).

It is clear that the measured pressures of the round nozzle (green measured points) lie between the pre-calculated values based on the two measured cylinders.

The deviation to measurement cylinder 2 (red) is small and seems to be acceptable for field practice. The values for measurement cylinder 1 (blue) deviate by a factor of 1.5, that is a non-acceptable deviation for field practice.

The reason for this lies in the fact that the a_0 is measured too high by a factor of two in measurement cylinder 1. As Chapter 2 indicates, o_0 describes in the deformation factor the behaviour of the body on extensional flow. At low speeds this leads to a steep rise in the blue

curve (Fig. 14), which ultimately causes the large deviation. For measurement cylinder 1, the extensional flow is not fully developed on account of the lower degree of deformation ($\ln A_0/A$) and the starting value σ_0 for the extensional flow appears too high. Such low degrees of deformation do, however, occur frequently in practice, e.g. in the extrusion of slugs for insulators. To make an accurate preliminary calculation, a geometrically similar measurement arrangement also has to be chosen for the measurement cylinder.

"Geometric" means in this case the similarity of the measurement cylinder to the nozzle to be calculated, which applies especially to the inlet and outlet conditions.

In addition, Tab. 1 shows wide scatter for the values characterizing the body and test setup σ_0 , a , p , n , m . In the estimation of an unknown nozzle, this can lead to considerable deviations.

Only for τ_0 – also interpreted as the slippage point – [4-6] is the same value measured. For this reason, the function $g(v)$ is almost the same for the two measurement cylinders (Fig. 13). For $g(v)$ and Δp_l of the cylindrical die exit flow, the values for p lie only a little apart so that a prediction for the exit of the nozzle to be calculated with this method should bring values that are usable in the field.

Here it is obviously a plug flow [4], which depends primarily on the wall slippage velocity. As [6] shows, the slippage a_0 and accordingly the wall slippage velocity are relative to the yield point as follows.

$$a_0 \sim \frac{1}{\tau_0} \quad (\text{eq. 10})$$

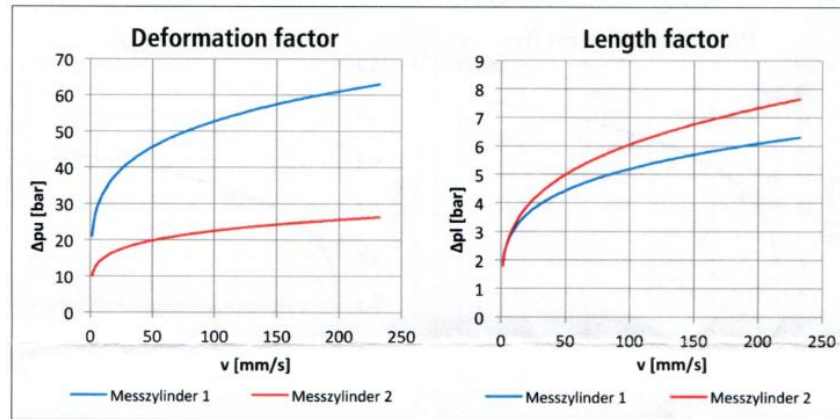


Fig. 12-13 Δp_u and Δp_l of measurement cylinders 1 (blue) and 2 (red)

In other words: with a plug flow, with a correctly measured slippage point or yield point, a lot of information can be obtained. With extensional flow in the Δp_u range, or in the case of complex inlets for honeycomb dies, on account of the complex determination of σ_0 , considerable uncertainties can be expected in the prediction of Δp_u .

4. Conclusion and outlook.

The presented test, with the help of BBE to generate the functions $f(v)$ for deformation and $g(v)$ for the outlet of a nozzle or for the length factor, functions providing there is geometric similarity between the measurement cylinder and the nozzle to be calculated.

While the outlet function $g(v)$ allows larger L/D band widths, on account of the flow dominated by the wall slippage and the good measurability of the yield point τ_0 [4-6], this appears difficult to realize in the case of the deformation function $f(v)$.

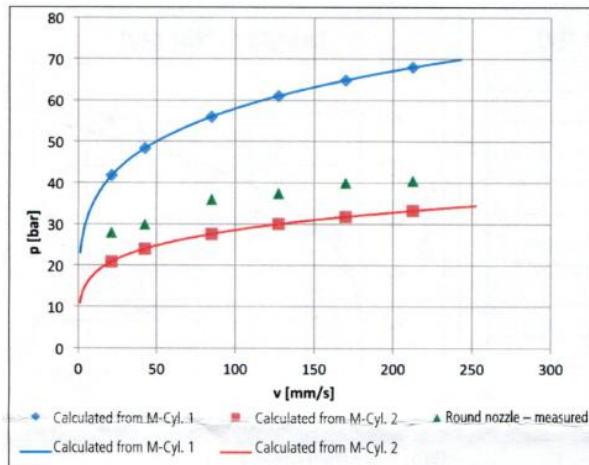


Fig. 14 Comparison of the calculated pressures from measurement cylinders 1 and 2 (M-Cyl. 1; M-Cyl. 2) with the measured pressures of the round nozzle

Already in the case of conical deformation zones are inlet effects, as well as the formation of extensional flow so severe (eq. 8), that the function does not describe the flow adequately.

Complementary tests [7] such as visual observations or FEA models etc. are necessary to enable a step-by-step approach towards the real flow curve. Computer simulation models have the advantage that with the variation of different parameters an understanding of the flow can be obtained iteratively.

For more complex geometries like nozzles with upstream strainer

plates, in addition, knowledge of the wall slippage velocity as a function of the shear stress [6] is necessary as otherwise the boundary conditions are not available for solving the Navier-Stokes differential equation on which the computer simulation model is based.

It can be assumed that for complex flow geometries, like honeycombs for example, the BBE in the form currently known to us cannot return sufficiently accurate predictions for the pressure curve of a press tool flow. In view of the further research, i.e. on the refinement and extension of the BBE at the Department of Chemical Engineering & Biotechnology at Cambridge University/GB, it can be presumed that in future even for complex geometries predictions in respect of the expected pressure can be obtained with acceptable certainty.

Parallel to this, however, it is necessary to develop processes to detect the relevant material parameters such as viscosity, wall friction, etc. with acceptable accuracy and at lower expense than up to now.

References:

1. Benbow, J. J.; et al.: Prediction of paste extrusion pressure. Amer. Ceram. Soc. Bull. 68 (1989) [10] 1821-1824.
2. Benbow, J.J.; Bridgwater, J.: Paste flow and extrusion. Oxford 1992.
3. ECT: Company News: Capillar Check - a unique device.
4. Damianou, Y.; et al.: Cessation of viscoplastic Poiseuille flow with wall slip. J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics **203** (2014) 24-37.
5. Windhab, E.: Untersuchungen zum rheologischen Verhalten konzentrierter Suspensionen. VDI-Fortschrittsberichte, Reihe 3, No. 118.
6. Laenger, F.: Wall slippage of ceramic extrusion bodies. cfi/Ber. DKG 86 (2009) [9] E32-E36.
7. Wilmot, R. B.; et al.: Characterisation and design of wax-based hard metal extrusion processes. 17th Plansee Seminar, 2009. Department of Chemical Engineering & Biotechnology, University of Cambridge/GB, Ceratizit AG/AT, ICE Strömungsforschung GmbH/AT, Department of Mineral Resources & Petroleum Engineering, Universität Leoben/AT.

Использование двухфазной системы экстрагентов для извлечения флавоноидов из плодовых оболочек гречихи.

Апаева А.В., Ямансарова Э.Т., Куковинец О.С., Абдуллин М.И.
Бакирский государственный университет, г. Уфа,
a.apaeva-anastasia@mail.ru

Растительное сырье, используемое в производстве фитопрепаратов, содержит обширный комплекс биологически активных веществ различной полярности, извлечения которых в полной мере не удастся достигнуть с помощью традиционных методов экстракции. Как показывают исследования, в шроте часто остается большое количество БАВ, которые могут служить основой для производства лекарств и биологически активных добавок пище. В связи с этим, имеется необходимость рационального использования растений, совершенствования и разработки новых ресурсосберегающих комплексных технологий переработки лекарственного растительного сырья, обеспечивающих максимальное извлечение БАВ [1].

Анализ литературных данных по биологическому составу плодовых оболочек гречихи позволяет сделать вывод о том, что данное растение является перспективным для извлечения из них суммы флавоноидов. Поскольку запасы гречихи в РБ значительны, и учитывая высокую фармакологическую активность ее экстрактов, представлялось интересным исследовать оптимальные условия экстракции фенольных соединений.

Шелуха, наряду с зеленой массой гречихи является важным источником флавоноидов, в первую очередь рутина. Использование в качестве экстрагента 70%-ного водного этанола не позволяет полностью извлечь эту группу соединений, так как в плодовых оболочках гречихи присутствуют фенольные соединения, растворимые в малополярных растворителях.

Для решения этой проблемы оказалось возможным использование экстрагента, состоящего из нескольких ограниченно смешивающихся между собой жидкостей (чаще всего гидрофильного и гидрофобного характера). Наиболее важной особенностью так называемой «двухфазной экстракции» является то, что за одну технологическую стадию из растительного сырья извлекаются как липофильные, так и гидрофильные биологически активные вещества, которые можно разделить в зависимости от растворимости, либо использовать в комплексе [2].

Исследовано влияние природы спирта на извлечение флавоноидов. Было установлено, что выходы экстрактов различных групп биологически активных веществ различаются в зависимости от применяемого экстрагента.

Для шелухи гречихи флавоноиды эффективнее оказалось извлекать смесью 70%-ный изопропиловый спирт – хлороформ в соотношении 1:1. В этом случае наблюдается разделение фаз и больший выход флавоноидов в спиртовой фазе – 5,1%.

Литература:

1. Каухова И. Е. Теоретические и экспериментальные основы разработки эффективных ресурсосберегающих технологий лекарственных средств растительного происхождения: автореф. дис. д-ра фармац. наук. – СПб., 2007. – 48 с.
2. Пономарев В. Д. Экстрагирование растительного сырья – М.: Медицина, 1976. – 210 с.

Подбор оптимальных условий выделения флавоноидов из зеленой массы гречихи при облучении ультразвуком

Апаева А.В., Ямансарова Э.Т., Куковинец О.С., Абдуллин М.И.
Бакирский государственный университет, г. Уфа,
a.apaeva-anastasia@mail.ru

Традиционные методы экстракции представляют собой большую группу методов выделения биологически активных веществ из растительного или животного сырья, известную с давних времен и приведшую впоследствии к созданию новых, передовых методов, использующих принципиально иные подходы.

Широкое применение в фармации нашел ультразвук, используемый при растворении, получении эмульсий, суспензий, изготовлении микрогранул, стерилизации и фонофорезе, производстве ампул, т.е. там, где ультразвук непосредственно контактирует через жидкую фазу с молекулой вещества.

В настоящее время реализуется способ экстракции рутина из нее с помощью 70%-ного водного этанола с последующей кристаллизацией тригидрата рутина из водного раствора.

На сегодняшний день основным источником получения рутина в фармацевтической промышленности являются бутоны софоры японской, однако промышленная сырьевая база указанного растения в РФ отсутствует. Потребность в данном препарате удовлетворяется за счёт импорта (Бразилия, Германия, Китай), что не выгодно с экономической точки зрения. На наш взгляд, к перспективным источникам получения флавоноидных препаратов, в том числе рутина, можно отнести гречиху посевную (*Fagopyrum sagittatum* Gilib.), широко культивируемую как ценная пищевая культура в РФ. Трава гречихи применяется при тех же показаниях, что и витамин Р: для лечения гипо- и авитаминозов, при геморрагических диатезах, гипертонической болезни (совместно с препаратами, снижающими кровяное давление), для лечения ревматизма, скарлатины, кори, сыпного тифа, а также для профилактики и лечения поражений сосудов, рентгено- и радиотерапии, лучевой болезни [1].

Целью данной работы являлся подбор оптимальных условий выделения флавоноидов из зеленой массы гречихи при облучении ультразвуком. В качестве экстрагента использовали 70%-ный водный этанол. Генерирование ультразвука осуществляли на приборе «Ультразвуковой генератор И10-1.5» (рабочая частота 22 КГц, насадка – волновод).

Изучали зависимость содержания флавоноидов в экстракте от времени облучения и от соотношения сырье-экстрагент.

Установлено, что максимальный выход флавоноидов наблюдается при облучении в течение 120-150 секунд. Это в 90 раз быстрее, чем при традиционном способе экстракции. Кроме этого оказалось, что облучение ультразвуком позволяет повысить содержание флавоноидов с 7,5 до 9%.

Далее было определено оптимальное соотношение сырья к экстрагенту (так называемый гидромодуль). Было показано, что оптимальным является гидромодуль 1:30. Использование этого фактора позволяет повысить выход до 22%.

Литература:

1. Rutin and flavonoid contents in three buckwheat species *Fagopyrum esculentum*, *F. Tataricum*, and *F. Homotropicum* and their protective effects against lipid peroxidation. // P. Jiang, F. Burczynski.

Влияние канальных трещин на разрушение волокон в материале с однонаправленной структурой

Боровик В.Г.

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев-142, Украина,
v_borovik@inbox.ru*

В научно-техническом сообществе укоренилось представление о конструкционном материале (КМ) как о веществе в твердом состоянии. Основным признаком КМ принято считать химический (фазовый) состав. Это представление лежит в основе большинства разработок КМ. Например, конструкционную керамику рассматривают как материал состоящий из частиц тугоплавких соединений, металлы – как сплавы с некоторым химическим и фазовым составом, а композиты – как смесь компонентов.

Одним из основных свойств КМ являются сопротивление разрушению (СР). Вязкость разрушения, работа разрушения являются количественными характеристиками СР материала. Увеличение СР эквивалентно снижению склонности материала к концентрации напряжений и хрупкости. Для большинства материалов существуют условия, в которых они разрушаются хрупко. Устранение причин хрупкого разрушения является важной задачей при разработке КМ.

При разработке КМ желательно понимать какой признак материала в наибольшей степени определяет СР. Очевидно, что концентрация напряжений в окрестности дефекта, от которого происходит разрушение, не зависит от химического состава материала. Простая смесь компонентов также не обеспечивает материалу высокого СР. Например, раковина моллюска имеет вязкость разрушения в 3000 раз выше, чем минерала кальцита, из которого она состоит более чем на 95%. Очевидно, что СР определяется другими признаками материала.

На основе анализа КМ биологического происхождения предложена формулировка главного признака, определяющего максимальное СР: наличие в материале механизмов неупругого сдвига только в одном направлении. В элементе конструкции это направление совпадает с направлением максимальных нормальных напряжений. При разработке КМ, эта формулировка главного признака позволяет сконцентрировать наше внимание на механизмах сдвига по границам существенно неравноосных несущих элементов структуры с целью снижения коэффициента интенсивности напряжений (КИН) на дефектах/трещинах и максимизации поглощения энергии на различных стадиях деформирования и разрушения. Ключевым параметром механизмов реализации главного признака является напряжение неупругого сдвига.

Механически био-подобную волокнистую структуру материала можно получить, например, прессованием пучков волокон (проволоки) при их пластическом деформировании. Поровое пространство такого материала образовано каналами с сечениями в виде гипоциклоиды. Эти каналы можно рассматривать как канальные трещины. Границы волокон между фронтами смежных канальных трещин представляют собой поверхности взаимного сдвига волокон при их деформировании и разрушении. Размеры канальных трещин однозначно определяются степенью деформации пучка.

Исследовано влияния канальных трещин на разрушение волокон в этих материалах. В результате моделирования разрушения волокна методом конечных элементов установлено, что существует оптимальное значение когезионной прочности

границы волокна, обеспечивающее поглощение максимальной энергии. Этот оптимум соответствует также существенному снижению КИН для трещины в волокне. Положение оптимума является практически линейной функцией характерного размера канальной трещины и напряжения неупругого сдвига на границе волокна.

УДК541+547

Расчет энергетических параметров нитробензола методом теории функционала плотности

Гайнетдинов В.Р., Мухаметов А.А.

Бакирский государственный педагогический университет им М.Акмиллы, г.Уфа
V@dzon912@yandex.ru

Метод теории функционала плотности широко применяется для расчётов в физике твёрдого тела с 1970-х годов. Теория функционала плотности (англ. density functional theory, DFT) - метод расчёта электронной структуры систем многих частиц в квантовой физике и квантовой химии. В частности, применяется для расчёта электронной структуры молекул и конденсированного вещества. Является одним из наиболее широко используемых и универсальных методов в вычислительной физике и вычислительной химии[1].

Целью данной работы является расчет заряды на атомах в молекуле нитробензола ($C_6H_5NO_2$) в единицах заряда электрона и расчет частоты ИК-спектр молекулы нитробензола.

Основной метод исследования - ограниченный метод Хартри-Фока заряды на атомах в молекуле нитробензола в единицах заряда - DFTB3LYP/6-31G.

Атом	Заряд	Атом	Заряд
Кислород (1)	-0.289	Углерод (8)	-0.169
Азот (2)	0.0797	Углерод (9)	-0.188
Кислород 3	-0.289	Водород (10)	0.235
Углерод (4)	0.299	Водород (11)	0.235
Углерод (5)	-0.173	Водород (12)	0.207
Углерод (6)	-0.173	Водород (13)	0.206
Углерод (7)	-0.188	Водород (14)	0.207

Рис.1. Заряды на атомах нитробензола ($C_6H_5NO_2$)

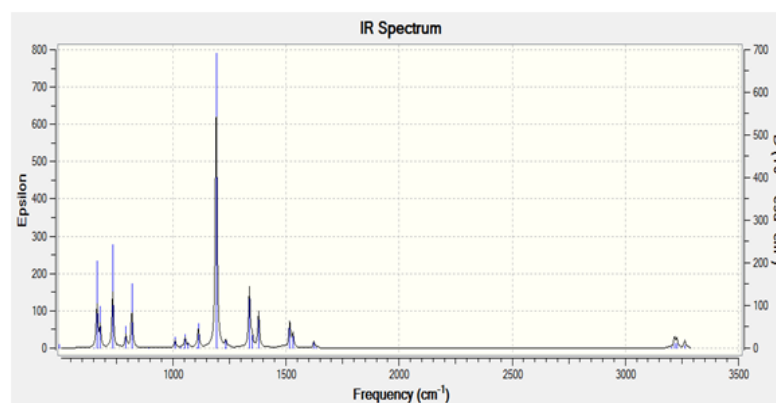


Рис.2. Частоты ИК-спектр молекулы нитробензола

В работе был проведен расчет зарядов на атомах молекуле нитробензола. Составили таблицу частот ИК-спектра молекулы нитробензола. В расчётах квантовой химии одним из распространённых является вид обменного функционала, называемый BLYP (Becke, Lee, Yang, Parr). Еще более широко распространено приближение B3LYP, которое основано на гибридном функционале, в котором обменная энергия рассчитывается с привлечением точного результата, полученного методом Хартри-Фока.

Литература:

1. Шкловский А.Г., Береговой А.В. Теория функционала плотности для атомов и простых молекул. Монография Белгород, 2014.

УДК539

Оптимизация геометрической структуры молекулы

Гайнетдинов В.Р., Мухамадиев И.Р., Яковлев А.О.

Баширский государственный педагогический университет им М.Акмиллы, г.Уфа
V@dzon912@yandex.ru

Электронные спектры - молекулярные спектры, обусловленные квантовыми переходами из одного электронного состояния молекулы в другое. Переходы, при которых происходит поглощение кванта электромагнитного излучения, образуют электронный спектр поглощения. Переходы, сопровождающиеся испусканием излучения, образуют электронный спектр испускания. Электронные спектры расположены, как правило, в видимой и ультрафиолетовых областях спектра, они являются ценным источником сведений о строении молекул и межмолекулярных взаимодействиях[1,2].

Целью данной работы является проведение геометрической оптимизации молекулы ($C_6H_4O_2$).

Основной метод исследования - метода функционала плотности- opt b3lyp/3-21g.

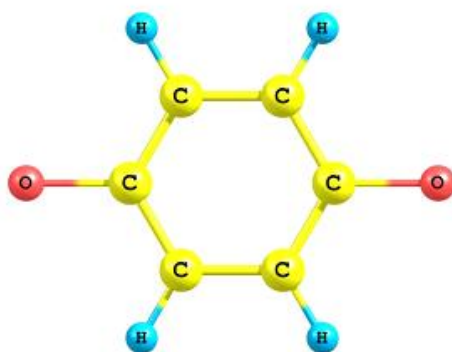


Рис.1. Трехмерное изображение молекулы ($C_6H_4O_2$)

Атомы	Заряды, в элементарных электрических зарядах
C1	-0,1951
C2	-0,1951
C3	0,381
H4	0,230
C5	0,381
C6	-0,195
H7	0,230
C8	-0,195
H9	0,230
H10	0,230
O11	-0,451
O12	-0,451

Рис.2. Заряды атомов(C₆H₄O₂)

$E_{\text{HOMO}} = -7,22$ (эВ) – энергия верхней занятой молекулярной орбитали

$E_{\text{LUMO}} = -3,55$ (эВ) – энергия нижней вакантной молекулярной орбитали

В данной работе была проведена оптимизация молекулы методом теории функционала плотности. Выполнили оптимизацию геометрии молекул путем минимизации потенциальной энергии взаимодействий. Данный процесс проходил за шесть шагов оптимизации. Значение энергии на первом и последнем шагах: $E_1 = -10320,38$ (эВ), $E_2 = -10322,25$ (эВ). В процессе оптимизации пространственная структура молекулы незначительно изменилась. Дипольный момент молекулы равен нулю, так как заряды скомпенсированы.

Литература:

1. Свердлова О.В., Электронные спектры в органической химии, 2 изд., Л., 1985.
2. Ельяшевич М.А., Атомная и молекулярная спектроскопия, М., 1962.

УДК669

Сплавы с эффектом памяти формы на примере Ti-Ni

Гулемова Л. Р., Мельникова А. Я.

Башкирский государственный университет, г. Уфа,
meln-alena@yandex.ru

Первые работы, связанные с исследованием эффекта памяти формы, относятся к 40-м годам, когда Г.В. Курдюмовым и его сотрудниками был открыт новый тип мартенситных превращений – так называемые термоупругие мартенситные реакции, лежащие в основе эффекта памяти формы. В дальнейшем экспериментальное и теоретическое изучение эффекта памяти формы нашло отражение в других работах отечественных исследователей – И.И. Корнилова, О.К. Белоусова, В.А. Лихачев, Е.З. Винтайкина и многих других. [4, с 3]

Главным событием, которое дало начало обширным разработкам в прикладной области, стало открытие эффекта памяти формы в никелиде титана (TiNi). Интенсивные исследования этих сплавов проводились в U.S. Naval Ordnance Laboratory в конце 50-х-начале 60-х годов. Они были инициированы поиском немагнитных и коррозионно-стойких материалов, обладающих малым удельным весом, большой прочностью и способностью работать при высоких температурах. В то же время изучалось температурочувствительное демпфирование механических и звуковых колебаний, высокую способность, к которому они проявляли. Сплавы различных

составов были объединены общим названием NITINOL. Продолжение исследований дало возможность обнаружить, что никелид титана, как и другие известные к тому времени сплавы, обладает эффектом памяти формы. С этого момента количество предложений использования материалов с эффектом памяти формы увеличилось, и продолжает расти до сих пор. [3]

Рассмотрим более подробно сплав с эффектом памяти формы- Ti-Ni.

Никелид титана-сплав эквиатомного состава имеет температуру плавления 1240-1310°C, плотность 6,45г/см³. [2,с 20]

Таблица 1

Температуры начала и конца прямого и обратного мартенситного превращений, °C

Состав	Обработка	Мн	Мк	Ан	Ак
50Ti- 50Ni	Исходный	10	0	25	35
	1000 °C, 14 ч	0	-10	10	20
	600 °C, 25ч	-35	-50	5	20

Мы рассмотрели более подробно диаграмму состояния Ti-Ni. В системе образуются 3 химических соединения: Ti₂Ni, TiNi, TiNi₃. Основу сплавов нитинол составляет промежуточная фаза TiNi (рис.1), которая имеет кубическую объемно-центрированную решетку, структуру B₂ типа CsCl. Ti-Ni кристаллизуется из жидкости при температуре 1310 °C.

При температуре ниже 630 °C TiNi эвтектоидно распадается на смесь 2 фаз Ti₂Ni+TiNi₃. Ti образуется при температуре 1640 °C и существует в двух кристаллических модификациях: α-Ti с гексагональной плотноупакованной решёткой, β-Ti с кубической объёмно-центрированной упаковкой, температура полиморфного превращения α↔β 883 °C. Максимальная растворимость Ni в (α-Ti) равна 0,2% (ат.), в (β-Ti)-8%(ат.). Ni образуется при температуре 1455 °C, структура решетки: кубическая гранецентрированная. Максимальная растворимость Ti в (Ni) достигает 13,9%(ат.) при 1304 °C и снижается при уменьшении температуры.

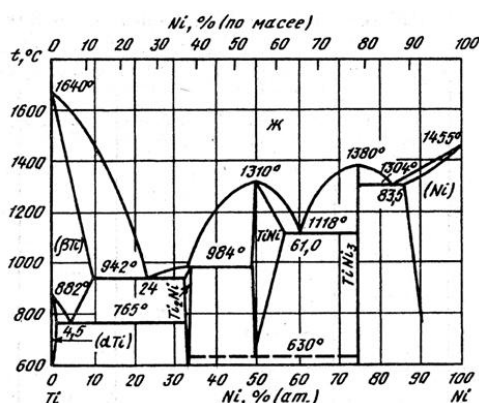


Рисунок 1 - Диаграмма состояния системы Ti-Ni

С середины 70-х годов сплавы Ti-Ni привлекли внимание в качестве новых специальных материалов. В настоящее время рассматривается возможность использования эффекта памяти формы во многих отраслях промышленности, поэтому важным фактором стала экономичность производства сплавов. В связи с этим стало желательно вместо дорогих сплавов Ti-Ni использовать сплавы на основе Cu.

Мы составили таблицу сравнительных физико-механических характеристик сплавов с ЭПФ систем Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni и Ti-Ni.

Таблица 2

Сравнение физико-механических характеристик сплавов с ЭПФ
систем Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Ti-Ni

Свойство	Ti-Ni(50% Ni)	Cu-Al-Ni(14-14,5% Al, 3-4,5% Ni)	Cu-Zn-Al(38,5-41,5% Zn, неск. % Al)
Плотность, кг/м ³	6,4-6,5	7,1-7,2	7,8-8,0
Электропроводность, 10 ⁶ См/м	1-1,5	7-9	8-13
Предел прочности, МПа	800-1000	700-800	400-700
Относительное удлинение, %	40-50	5-6	10-15
Максимальная А _н , °С	120	200	150
Обратимая деформация, %	8	5	6
Максимально допустимый нагрев(короткое время), °С	400	300	160
Температурный гистерезис превращения	~30	~35. Легирование сплава марганцем уменьшает гистерезис	~10
Температура плавления	1240-1310°С		950-1020°С
Электро сопротивление	С ростом числа циклов максимальное значение увеличивается более чем в 5 раз		
Термоциклирование	До 10000 циклов. Термоциклирование приводит к накоплению дефектов, двойников, пор и т.п., которые можно устранить только высокотемпературным отжигом	400 циклов до разрушения при напряжении 167МПа и t=24°С и 830 при 208 МПа и t= 55°С. Плотность дислокаций увеличивается, а деформация скольжением уменьшается.	903 цикла. Этот сплав более пригоден, чем остальные сплавы на основе меди, для практического применения в условиях циклического нагружения. Однако использовать стоит только при низких напряжениях. Плотность дислокаций увеличивается, а деформация скольжением уменьшается.
Степень восстановления формы	С увеличением числа циклов степень восстановления уменьшается до некоторого значения. Увеличение степени деформации от 6-8% приводит к уменьшению степени восстановления формы на 10-15%.		
Ударная вязкость	При комнатной температуре:		

	$a_n=380 \text{ Дж/м}^2$, при -80 и -196°C : $a_n=55 \text{ Дж/м}^2$ и $a_n=8-12 \text{ Дж/м}^2$ соответственно.		
Разрушение	Может быть деформирован до разрушения на 50%. Разрушение является вязким.	После деформации на 2-3% происходит интеркристаллическое разрушение, обусловленное концентрацией напряжений на границах зерен.	Интеркристаллическое разрушение затруднено.
Усталостные свойства	Число циклов до разрушения превышает 10^7 при напряжении 480 МПа.	Низкие усталостные свойства.	Число циклов до разрушения 10^5 .
Твердость	Интенсивное разупрочнение происходит при нагреве выше 500°C . Легирование Al, Si, Fe, Co, Mn, Cu, Mo приводит к повышению твердости.		При температуре $454-468^\circ\text{C}$ у сплава значительно повышается твердость.
Коррозионная стойкость	Стойкость Ti-Ni в морской воде превосходит сталь НУ100. Сплав обладает высокой стойкостью в 20%-ном растворе соляной кислоты и растворах солей, но не стоек в царской водке, плавиковой и азотной кислотах.		Существуют проблемы, особенно в отношении коррозионной стойкости под напряжением.
Жаростойкость	Скорость окисления возрастает при 1000°C .	Сплав меди с алюминием отличается высокой жаростойкостью.	Сплав меди с цинком уступает по жаростойкости.
Демпфирующие способности	Высокая способность к демпфированию звуковых и механических колебаний.	Важным свойством сплавов на основе меди является высокая демпфирующая способность при температурах ниже Mn, что обеспечивает возможность их применения для демпфирования звука и уменьшения вибраций.	
Старение	При 523K и 623K в β -фазе сплава протекает процесс старения, который подразделяется на 2 стадии.	В сплавах данной системы развиваются процессы старения при больших концентрациях Al, что приводит к нестабильности проявления эффекта памяти формы.	

Температура превращения	Температура превращения не изменяется.	Температура превращения в сплавах на основе меди чрезвычайно чувствительна к составу. Температура превращения уменьшается с увеличением концентрации Al. При увеличении Ni температуры превращения смещаются в сторону более низких температур.	
Упругая анизотропия	2	13	15
Кристаллическая структура исходной фазы	DO ₃ B ₂	DO ₃	B ₂
Обрабатываемость давлением	Хорошая обрабатываемость. Никелид титана подвергают обработке давлением в интервале температур 700 – 900°C. Нагрев до более высоких температур опасен из-за сильного окисления и образования хрупкого газонасыщенного поверхностного слоя.	Является хрупким. Обработка этих сплавов при комн. температуре трудна.	Эти сплавы с содержанием алюминия до 4% хорошо обрабатываются давлением.
Пластичность	Сплавы Ti-Ni в большей степени, чем сплавы на основе меди, удовлетворяют условию высокой пластичности(100 МПа).	Низкая пластичность(600 МПа).	В этих сплавах, в которых дислокации движутся легко, высокая пластичность обусловлена легкостью релаксации напряжений на границах зерен(200МПа).
Зерна	Мелкозернистая структура	В сплавах на основе меди легко происходит рост зерен, зерна имеют большие размеры (порядка 1мм). Успешно измельчают введением Ti.	В сплавах на основе меди легко происходит рост зерен, зерна имеют большие размеры(порядка 1мм). Прекращают рост зерен введением ванадия.
Температурный диапазон превращения, °С	-200- 110	-140-100	-180-200
Дегградация		Характеризуются сравнительно быстрой дегградацией свойств эффекта	

		памяти формы
Влияние термообработки		С увеличением как температуры, так и времени отжига все критические температуры возрастают, причем влияние температуры отжига более существенно, чем времени выдержки.

На основании данной таблицы, мы сделали вывод:

1) Ti-Ni – сплав с высокими техническими и физическими показателями. Хотя практически данные сплавы незаменимы, высокая стоимость сплава мешает широкому внедрению его в промышленность.

2) Сплавы на основе меди являются более выгодными с точки зрения экономичности. Но в то же время они нуждаются в решении многих проблем: интеркристаллическое разрушение, плохая обрабатываемость давлением, изменение температуры превращения в результате эксплуатации.

Решить данные проблемы можно легированием данных сплавов. Так, с увеличением содержания циркония в сплаве Ti-Ni, растет гистерезис между прямым и обратным мартенситными превращениями. Добавление иттрия существенно повышает пластичность сплавов, способствуя сохранению эффекта памяти формы. [5]

Введение Ti в сплав Cu-Al-Ni предотвращает образование трещин при литье и прокатке, создает мелкозернистую структуру, улучшает пластическую деформацию в холодном состоянии. С увеличением содержания никеля в сплаве Cu-Al-Ni повышается коррозионная стойкость. Введение V в сплав Cu-Zn-Al подавляет рост кристаллитов, становится возможным пластическая деформация в холодном состоянии. [1, с 131]

Литература:

1. Бледнова Ж.М., Степаненко М.А., Научно-образовательный курс “Роль сплавов с эффектом памяти формы в современном машиностроении” Краснодар, 2012г.,-69стр.
2. Калинин Б. А., Физическое материаловедение, том 5 “ Материалы с заданными свойствами”, Москва, 2008г.
3. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др ”Сплавы с эффектом памяти формы”, под ред. Фунакубо Х.: Пер. с японского- М.: Металлургия, 1990. - 224с.
4. Патент RU 2100468.
5. Петров А.А, диссертация на тему “Функциональные свойства никелида титана при термомеханических воздействиях, характерных для активных устройств”,2014г.

УДК669

Влияние термоциклирования под нагрузкой в температурном интервале мартенситных превращений на свойства сплава Ti50Ni50

Дацкевич М.А., Мельникова А. Я.
Башкирский государственный университет, г.Уфа,
meln-alena@yandex.ru

На сегодняшний день сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ) используется в медицине, космосе, добывающей промышленности, производстве всевозможных температурных датчиков и приводов и т.п. К таким сплавам относятся сплавы на

основе Ti–Ni, Mn–Cu, Cu–Zn, Cu–Al, Fe–Mn и другие [1]. Сплавы с ЭПФ из-за термоупругого мартенситного превращения имеют уникальные способности, называемые эффектом памяти формы и эффектом пластичности превращения.

Как известно, мартенситные превращения происходят и в сталях. Так в чем же разница между мартенситными превращениями сплавов в сталях и сплавах с ЭПФ? Отличительной чертой мартенситных превращений сплавов с ЭПФ является то, что увеличение доли новой фазы происходит за счет роста кристаллов, а не путем увеличения их количества [2]. Также важной особенностью этого класса превращений является то, что прямое превращение из аустенитной фазы в мартенситную происходит путем зарождения и роста мартенситных кристаллов, а обратное превращение происходит путем обратного движения межфазной границы.

Науке важно не только узнать все основные физико-химические свойства данных сплавов, но и способы изменения параметров данных свойств. Так к основным способам управления термоупругими мартенситными превращениями можно отнести изменение химического состава и изменение напряжения. Напряжение может быть изменено, как путем активного приложения внешней нагрузки, что приводит к увеличению температур мартенситных переходов, так и путем создания внутренних напряжений. Если внутренние напряжения ориентированы, то в сплаве проявляется эффект обратимой памяти формы (самопроизвольное обратимое деформирование при изменении температуры) и эффект тренировки (возрастание величин эффектов пластичности превращения и памяти формы при многократных термоциклах под постоянной нагрузкой) [3].

Нельзя забывать и о влиянии термической обработки на свойства сплавов. Существует несколько видов термической обработки: отжиг, закалка, отпуск, нормализация, термоциклирование. Рассмотрим последнее поподробнее.

Важной особенностью термоциклической обработки (ТЦО) является то, что в процессе обработки осуществляется многократное прохождение структурных и фазовых превращений в металлах и сплавах. Таким образом, ТЦО следует считать как процесс термического воздействия, осуществляемого посредством непрерывного циклического изменения температуры и сопровождающегося многократными структурными или фазовыми превращениями в обрабатываемом материале при нагревах и охлаждениях с заданной скоростью. Также известно, что при термоциклической обработке под нагрузкой таких сплавов, как никелид титана, в них усиливается эффект «памяти» формы или «реверсивной памяти». Влияния постоянной нагрузки и термической обработки на данные сплавы играют важную роль в современной металлообработке. С их помощью можно изменять необходимые по условиям параметры: определенные структурные, фазовые и напряженные состояния. В зависимости от этих параметров изменяются и свойства сплавов. Так, например, при ТЦО в сплаве никелида титана усиливается эффект «памяти» формы, а при внутреннем ориентированном напряжении в сплаве проявляется эффект обратимой памяти и эффект тренировки. Именно поэтому целью исследования данной работы стала тема изменения свойств сплава TiNi при термоциклировании под нагрузкой в температурном интервале полного прямого и обратного мартенситных превращений. В данной работе рассматривались конкретно сплав никелида титана, термоциклическая обработка и постоянная силы 50МПа и 200МПа.

Итак, рассмотрев влияния термоциклической обработки и постоянного напряжения на свойства сплавов, мы можем утверждать, что они играют важную роль в современной металлообработке. С помощью них можно изменять необходимые по условиям параметры: определенные структурные, фазовые и напряженные состояния. В зависимости от этих параметров изменяются и свойства сплавов. Взяв данные

способы влияния за основу, мы разработали таблицу 1. - Исследование влияния термоциклирования под нагрузкой в температурном интервале мартенситных превращений на свойства сплава Ti50Ni50.

Таблица 1

Изменение свойств сплава TiNi при термоциклировании под нагрузкой в температурном интервале полного прямого мартенситного превращения	
Зависимости $\varepsilon(T)$, полученные при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой 50 МПа через температурный интервал мартенситных превращений	
	Рис. 1 Зависимости $\varepsilon(T)$, полученные при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой 50 МПа через температурный интервал мартенситных превращений
На рис. 1 представлены зависимости деформации от температуры, полученные при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой через температурный интервал мартенситных превращений. Рассматривая данный график, наблюдаем, что при охлаждении происходит реализация эффекта пластичности превращения, а при нагреве реализация эффекта памяти формы. [4]	
Зависимости $\varepsilon^{III}(N)$ и $\varepsilon^{III\Phi}(N)$, полученные при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой через температурный интервал мартенситных превращений.	
	Рис.2. Накопление деформации под нагрузкой при охлаждении (сплошная линия) и устранение ее при нагреве без нагрузки (пунктирные линии)
Эффектом пластичности превращения (ε^{III}) (сверхпластичности) называется способность материала накапливать деформацию, даже при весьма малых напряжениях, во время прохождения мартенситного превращения, которое сопровождается резким снижением сопротивления пластическому деформированию (рис. 4). Таким образом, в закреплённых и напряжённых изделиях напряжения уменьшаются, нередко до нуля, при охлаждении до МК. Возвращаемая деформация может достигать от 20-30% до 100%. Этот эффект можно проиллюстрировать следующим образом. Образец из сплава с ЭПФ при температуре выше A_{Σ}^{σ} (в аустенитном состоянии) нагружается силой P (рис.2) и затем охлаждается. В интервале температур $(M_{\Sigma}^{\sigma} - M_{\Sigma}^{\sigma})$ наблюдается интенсивное накопление деформации ε^{III} в результате прямой мартенситной реакции. После снятия нагрузки деформация ε^{III} сохраняется. При последующем нагревании деформированного образца в интервале температур $(A_{\Sigma}^{\sigma} - A_{\Sigma}^{\sigma})$ деформация ε^{III} устраняется, что является демонстрацией ЭПФ. [5]	
Нагрузка =50МПа	Нагрузка =200МПа

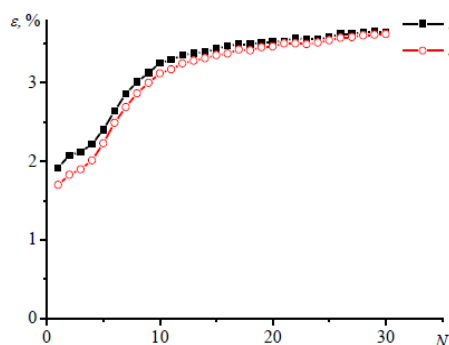


Рис.3 - $\varepsilon^{\text{III}}(N)$ и $\varepsilon^{\text{IIF}}(N)$, полученные при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой 50 МПа через температурный интервал мартенситных превращений

Как мы можем увидеть, на рис.3 существует возрастание величин ε^{III} и ε^{IIF} с увеличением числа циклов, то есть наблюдается так называемый "эффект тренировки". Полученные результаты показали, что во всех циклах величина $\varepsilon^{\text{III}} > \varepsilon^{\text{IIF}}$, то есть в каждом цикле некоторая деформация ε_n не восстанавливается, и как результат при повторяющихся термоциклах происходит накопление пластической деформации в каждом цикле. Величину, накопленной пластической деформации $\varepsilon_{\text{пл}}$ вычисляли как сумму величин ε_n за предыдущие циклы. При напряжении 50 МПа величина ε_n значительно меньше величины $\varepsilon_{\text{ф}}$, и её изменение с увеличением номера термоцикла незначительно влияет на вид зависимости $\varepsilon^{\text{III}}(N)$. Вид зависимости $\varepsilon^{\text{III}}(N)$ в этом случае, главным образом, определяется изменением величины $\varepsilon_{\text{ф}}$.

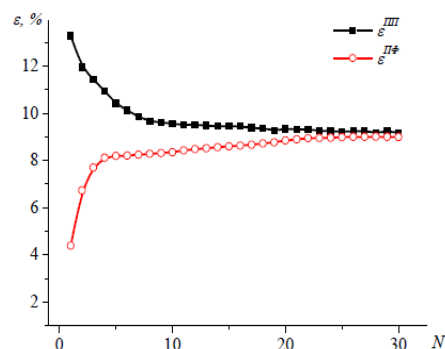


Рис. 4 - Зависимости $\varepsilon^{\text{III}}(N)$ и $\varepsilon^{\text{IIF}}(N)$, полученные при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой 200 МПа через температурный интервал мартенситных превращений

Увеличение действующей нагрузки привело к изменению вида зависимости $\varepsilon^{\text{III}}(N)$ (Рис. 4). Заметим, что при термоциклировании под нагрузкой 50 МПа (Рис.3) величина ε^{III} возрастает с числом циклов, а при термоциклировании под действующим напряжением 200 МПа величина ε^{III} снижается. Величина эффекта памяти формы - ε^{IIF} при увеличении числа теплосмен, как и случае действующего напряжения 50 МПа увеличивается.

Величина же ε^{III} представляет собой сумму обратимой фазовой - $\varepsilon_{\text{ф}}$ и пластической деформации, накопленной в текущем термоцикле - ε_n . В случае действующего напряжения 200 МПа в первых циклах величина ε_n превышает величину $\varepsilon_{\text{ф}}$, вследствие деформационного упрочнения с увеличением номера термоцикла величина ε_n значительно снижается, а $\varepsilon_{\text{ф}}$ возрастает с меньшей скоростью, поэтому сумма $\varepsilon_{\text{ф}} + \varepsilon_n$ с циклами уменьшается, а это, естественно, снижает значение величины ε^{III} .

$\varepsilon_{\text{пл}}(N)$ и $\varepsilon_n(N)$, полученные при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой 50 МПа через температурный интервал мартенситных превращений.

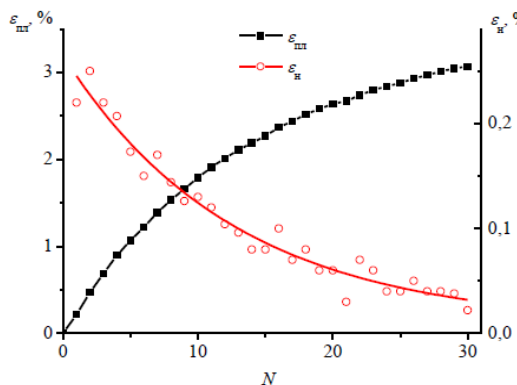


Рис. 5- $\varepsilon_{\text{пл}}(N)$ и $\varepsilon_n(N)$, полученные при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой 50 МПа через температурный интервал мартенситных превращений.

На рис. 5 представлены зависимости $\varepsilon_{\text{пл}}(N)$ и $\varepsilon_n(N)$. Мы видим, что величина недовозврата падает с увеличением номера термоцикла. Уменьшение величины недовозврата, а, следовательно, снижение скорости накопления пластической деформации связано с упрочнением сплава. Но даже после большого количества цикла накопление пластической деформации не становится равной нулю, а

происходит с постоянной скоростью до разрушения образца.

Изменение $\Delta\rho/\rho(N)$ при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой через температурный интервал мартенситных превращений.

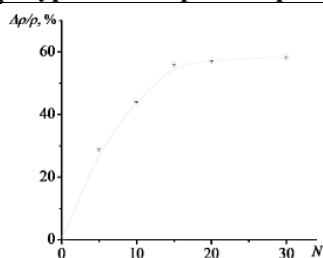


Рис.6 - Зависимость $\Delta\rho/\rho(N)$, полученная при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой 50 МПа через температурный интервал мартенситных превращений

На рис. 6 представлена, полученная зависимость $\Delta\rho/\rho(N)$. Видно, что удельное электросопротивление меняется нелинейно, основное изменение происходит в начальных циклах, а затем сопротивление изменяется очень слабо. Так как изменение удельного электросопротивления связано с увеличением плотности дефектов, можно утверждать, что и плотность дефектов при большом количестве циклов меняется незначительно

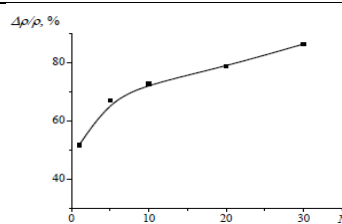


Рис.7 - Изменение $\Delta\rho/\rho(N)$ при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой 200 МПа через температурный интервал мартенситных превращений

Увеличение напряжения приводит и к изменению зависимости изменения удельного электросопротивления $\Delta\rho/\rho(N)$ от числа циклов (Рис. 7). Основное изменение электросопротивления также происходит за начальные циклы, но затем рост удельного электросопротивления происходит с постоянной скоростью. В то же время величина накопленной пластической деформации к тридцатому циклу возросла более чем в десять раз. Причиной этого является то, что наблюдаемое увеличение удельного электросопротивления связано с увеличением общей плотности дефектов, которая слабо зависит от величины напряжения, тогда как накопление пластической деформации связано с дефектами, образовавшихся вследствие появления вариантов мартенсита, сдвиг которых сонаправлен с действующей нагрузкой.

Изменение свойств сплава TiNi при термоциклировании через температурный интервал неполного прямого перехода

Поскольку при термоциклировании сплава TiNi в интервале температур неполного прямого перехода лишь часть материала претерпевает мартенситные переходы при теплосменах, то объем сплава условно можно разделить на две части.

Первая часть – это объемы, претерпевающие мартенситные превращения, для удобства назовем их «превращающиеся» объемы.

Вторая часть – это оставшиеся объемы сплава, которые при термоциклировании не испытывают мартенситного перехода и остаются в аустенитном состоянии, такие объемы условно назовем «аустенитными».

Рост мартенситной пластины сопровождается пластической деформацией, что приводит к увеличению плотности дислокаций, как в «превращающихся» объемах, так и в аустенитных объемах сплава, не испытывающих фазового перехода. Увеличение плотности дефектов в «превращающихся объемах» не зависит от объемной доли этих объемов и имеет место уже на начальных этапах прямого превращения. В «превращающихся» объемах изменение кинетики мартенситных переходов такое же, как если бы весь объем сплава испытывал мартенситные переходы при термоциклировании в полном интервале температур. Полученные данные указывают на то, что плотность дефектов на разных этапах прямого перехода меняется одинаково, но неоднородно. [6]

Зависимости $\epsilon(T)$, полученные при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой МПа через неполный температурный интервал мартенситных превращений

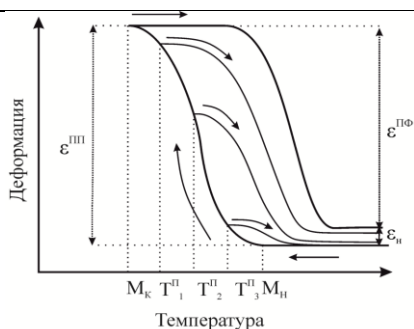


Рис. 8 - Схема определения температур ТП1, ТП2, ТП3 при термоциклировании в неполном температурном интервале прямого мартенситного превращения.

Образец сплава Ti50Ni50 нагревали до Т1, когда весь объём сплава находился в аустенитной фазе, нагружали напряжением, начинали охлаждать, затем по кривой деформации определяли начало прямого превращения, и продолжали охлаждение до температуры ТП1, ТП2 или ТП3, после чего опять нагревали до Т1. Были получены зависимости $\epsilon(T)$ при термоциклировании под постоянным напряжением 50 МПа и 200 МПа через 0,25, 0,5 и 0,75 доли температурного интервала прямого превращения.

Нагрузка = 50 МПа

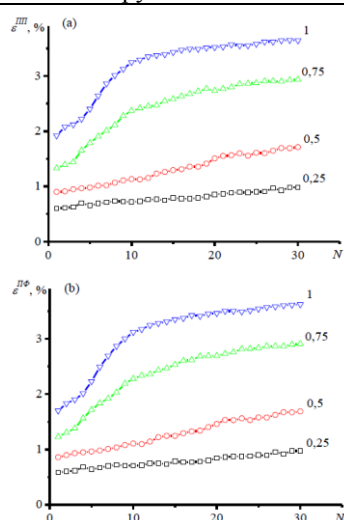


Рис.9 - Зависимости $\epsilon^{ПП}(N)$ (а) и $\epsilon^{ПФ}(N)$ (б), полученные при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой 50 МПа через различную долю температурного интервала прямого мартенситного превращения. Цифрами у кривых указана доля температурного интервала прямого мартенситного превращения.

Снижение доли температурного интервала, реализуемого во время охлаждения, приводит к снижению величин эффектов пластичности превращения и памяти формы (Рис.9). Снижение величин $\epsilon^{ПП}$ и $\epsilon^{ПФ}$ в первую очередь связано с уменьшением доли материала, испытывающего мартенситные превращения. Однако, на рис. 8 видно, что с увеличением числа термоциклов величины $\epsilon^{ПП}$ и $\epsilon^{ПФ}$ при термоциклировании через полный температурный интервал и через 0,75 доли температурного интервала возрастают значительно быстрее, чем при термоциклировании через 0,5 и 0,25 доли температурного интервала. Это связано с тем, что Причиной наблюдаемого роста величин $\epsilon^{ПП}$ и $\epsilon^{ПФ}$ ("эффекта тренировки") являются остаточные напряжения, величина которых в свою очередь зависит от плотности дефектов.

Нагрузка = 200 МПа

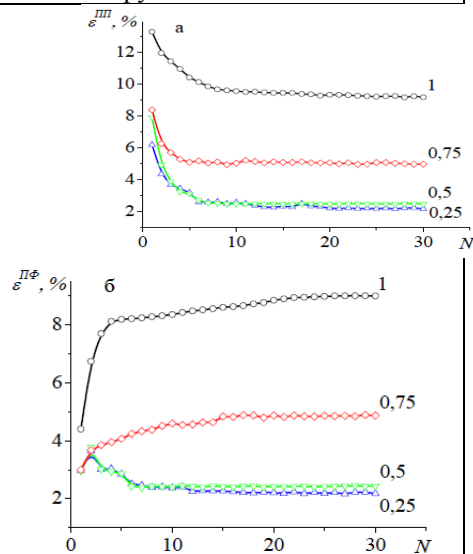


Рис.10 - Зависимости $\epsilon^{ПП}(N)$ (а) и $\epsilon^{ПФ}(N)$ (б), полученные при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой 200 МПа через различную долю температурного интервала прямого мартенситного превращения. Цифрами у кривых указана доля температурного интервала прямого мартенситного превращения.

Как и в случае термоциклирования под нагрузкой 50 МПа, в случае термоциклирования под нагрузкой 200 МПа снижение доли температурного интервала прямого мартенситного превращения приводит к снижению величин $\epsilon^{ПП}$ и $\epsilon^{ПФ}$ (Рис.10).

$\epsilon_{пл}(N)$ полученные при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой через неполный температурный интервал мартенситных превращений

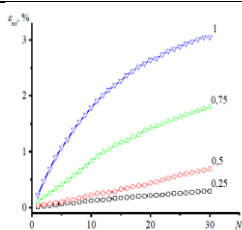
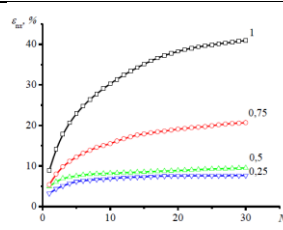


Рис.11 -Изменение $\epsilon_{пл}$ при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой 50 МПа через различную долю температурного интервала прямого мартенситного превращения. Цифрами у кривых указана доля температурного интервала прямого мартенситного превращения

Видно, что при снижении доли температурного интервала прямого превращения происходит значительное снижение величины пластической деформации.



На рис. 12 представлены зависимости $\epsilon_{пл}(N)$, полученные при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой 200 МПа через различную долю температурного интервала прямого мартенситного превращения

Видно, что, как и в предыдущем случае, уменьшение доли температурного интервала прямого мартенситного превращения приводит к значительному снижению величины пластической деформации.

Изменение $\Delta\rho/\rho(N)$ при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой через температурный интервал мартенситных превращений.

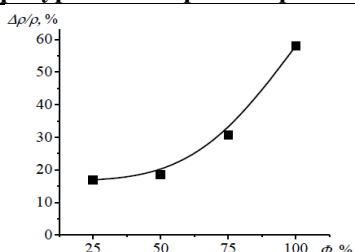


Рис. 13 - Зависимость $\Delta\rho/\rho(\Phi)$ для сплава Ti50Ni50, изменение удельного электросопротивления измеряли после 30 термоциклов под нагрузкой 50 МПа через различную долю температурного интервала прямого мартенситного превращения

Видно, что изменение удельного электросопротивления нелинейно зависит от доли температурного интервала прямого превращения и основной рост происходит при увеличении доли температурного интервала выше 0,5.

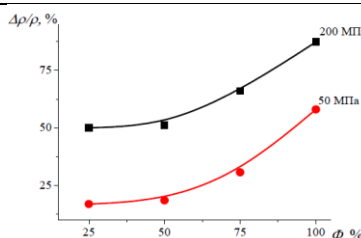


Рис.14 - Изменение удельного электросопротивления для сплава Ti50Ni50 - $\Delta\rho/\rho(\Phi)$ после 30 термоциклов под нагрузкой 50 МПа и 200 МПа через различную долю температурного интервала прямого мартенситного превращения

Видно, что вне зависимости от значения действующего напряжения качественный вид зависимости $\Delta\rho/\rho(\Phi)$ сохраняется. При этом снижение доли температурного интервала прямого мартенситного превращения до 0,5 приводит к значительному снижению величины $\Delta\rho/\rho$.

Изменение свойств сплава TiNi при термоциклировании через температурный интервал неполного обратного перехода

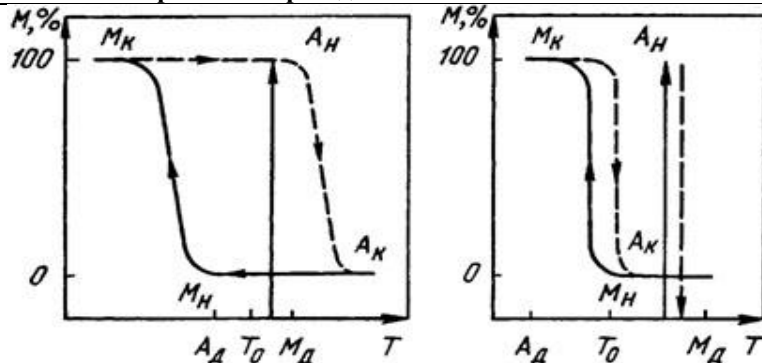


Рис.15 –Зависимость фазового состава сплава от температуры: а – широкий гистерезис; б – узкий гистерезис

При охлаждении материала из аустенитного состояния мартенсит начинает образовываться при некоторой температуре M_n . При дальнейшем охлаждении количество мартенситной фазы увеличивается, и полное превращение аустенита в мартенсит заканчивается при некоторой температуре M_k . Ниже этой температуры термодинамически устойчивой остается только мартенситная фаза.

При нагреве превращение мартенсита в аустенит начинается при некоторой температуре A_n и полностью заканчивается при температуре A_k . При полном термоциклировании получается гистерезисная петля. Ширина гистерезисной петли по температурной шкале $A_k - M_n$ или $A_n - M_k$ может быть различной для разных материалов: широкой или узкой (рисунок 15, а и б)

При термоциклах в интервале температур неполного обратного перехода дефектная структура «мартенситных» областей не меняется, однако в них происходит переориентация мартенситных кристаллов, что вызывает уменьшение «упругой энергии».

Таким образом, полученные результаты показали, что при термоциклировании в интервале температур неполного обратного перехода, сплав условно может быть разделен на два объема – один «превращающийся», в котором происходят мартенситные превращения при теплосменах, и второй «мартенситный», который при теплосменах остается в мартенситном состоянии. При термоциклировании в «превращающемся» объеме происходит накопление плотности дефектов, что приводит к уменьшению температур мартенситных переходов и изменению их последовательности. Дефектная структура «мартенситного» объема не меняется при теплосменах, однако происходит переориентация существующих

мартенситных кристаллов. Полученные результаты подтвердили, что в процессе обратного перехода происходит разупрочнения сплава за счет релаксации дефектов.

Зависимости $\epsilon(T)$, полученные при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой 50 МПа через температурный интервал мартенситных превращений

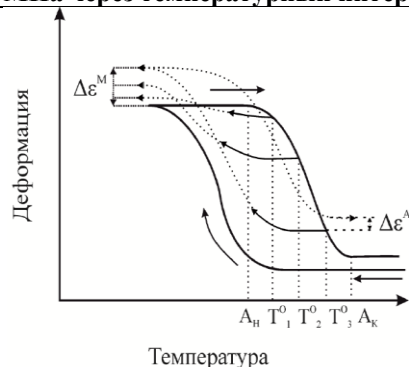


Рис. 16 - Схема определения температур TO_1 , TO_2 , TO_3 при термоциклировании в неполном температурном интервале обратного мартенситного превращения

Были получены зависимости $\epsilon(T)$ при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под напряжением 50 МПа через 0,25, 0,5, 0,75 и 0,94 доли температурного интервала обратного превращения. По зависимостям $\epsilon(T)$ вычислили величины изменения деформации при максимальной температуре термоцикла - $\Delta\epsilon^A$ и изменения деформации при температуре 30 °С- $\Delta\epsilon^M$, как показано на рис. 16.

Зависимости $\Delta\epsilon^M(N)$, полученные при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой 50 МПа через различную долю температурного интервала обратного мартенситного превращения

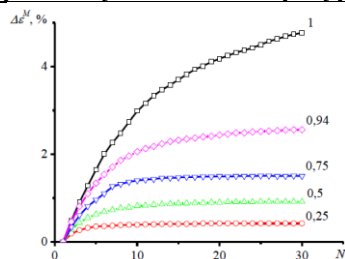


Рис. 17 - Зависимости $\Delta\epsilon^M(N)$, полученные при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой 50 МПа через различную долю температурного интервала обратного мартенситного превращения. Цифрами у кривых указана доля температурного интервала обратного мартенситного превращения.

На рис.17 представлены зависимости изменения деформации при температуре 30°С от номера термоцикла. Видно, что чем меньше была доля обратного мартенситного превращения, тем меньше величина $\Delta\epsilon^M$. Изменение величины $\Delta\epsilon^M$ может быть связано как с возрастанием величины фазовой деформации, так и с накоплением пластической деформации.

Изменение $\Delta\epsilon^A(N)$ при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой 50 МПа через различную долю температурного интервала обратного мартенситного превращения

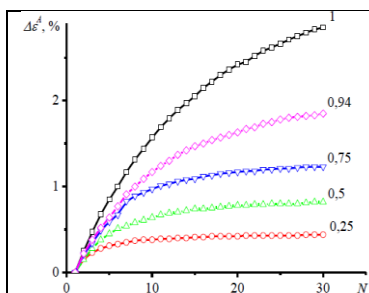


Рис. 18 - Изменение $\Delta\epsilon^A(N)$ при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой 50 МПа через различную долю температурного интервала обратного мартенситного превращения. Цифрами у кривых указана доля температурного интервала обратного мартенситного превращения

Видно, что с уменьшением доли температурного интервала обратного мартенситного превращения величина $\Delta\epsilon^A$ падает.

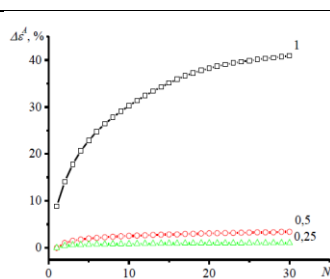


Рис. 19 -Изменение $\Delta\epsilon^A(N)$ при термоциклировании сплава Ti50Ni50 под нагрузкой 200 МПа через различную долю температурного интервала обратного мартенситного превращения. Цифрами у кривых указана доля температурного интервала обратного мартенситного превращения.

Видно, что зависимость величины $\Delta\epsilon^A$ от доли температурного интервала обратного превращения стала ещё более значительной. Так как величина $\Delta\epsilon^A$ в первую очередь связана с накоплением пластической деформации, то выход скорости изменения величины $\Delta\epsilon^A$ на значение близкое к нулю свидетельствует о том, что материал упрочнился настолько, что накопление пластической деформации практически прекращается. Это происходит тем быстрее, чем меньше была доля температурного интервала обратного мартенситного превращения. При этом нулевого значения скорость изменения величины $\Delta\epsilon^A$ достигает только при термоциклировании через долю температурного интервала меньше 0,75. Следовательно, во время обратного мартенситного превращения происходит разупрочнение сплава. Чем больше доля обратного мартенситного превращения, тем в большей степени происходит разупрочнение сплава и тем больше пластическая деформация может быть накоплена в следующем термоцикле, в основном разупрочнение происходит на завершающем этапе обратного мартенситного превращения.

Итак, были сделаны выводы:

1. При охлаждении сплава Ti50Ni50 при термоциклировании под нагрузкой через температурный интервал мартенситных превращений наблюдается эффект пластичности превращения ($\epsilon^{ПП}$), проявляющийся как способность сплава накапливать большую неупругую деформацию при охлаждении под напряжением, а при нагреве эффект памяти формы ($\epsilon^{ПФ}$), проявляющийся как способность сплава восстанавливать неупругую деформацию даже в присутствии противодействующих сил.

2. У сплава Ti50Ni50 при термоциклировании под малой нагрузкой (50 МПа) увеличиваются такие величины, как $\epsilon^{ПП}$ и $\epsilon^{ПФ}$ и накапливается необратимая деформация, то есть наблюдается "эффект тренировки". Помимо этого, с каждым последующим циклом снижается температура реализации эффектов пластичности превращения и памяти формы.

3. Если увеличивать действующую нагрузку во время термоциклирования сплава никелида титана под постоянным напряжением через температурный интервал мартенситных превращений (в нашем случае с 50 МПа до 200 МПа), то получаем значительное возрастание величины накопленной пластической деформации и величины $\epsilon^{ПФ}$.

4. Именно во второй половине температурного интервала прямого мартенситного превращения при термоциклировании через неполный температурный интервал прямого мартенситного превращения происходит основное накопление пластической деформации, а также увеличение плотности дефектов и изменение величин $\epsilon^{ПП}$ и $\epsilon^{ПФ}$.

Итак, как мы видим, влияние постоянной нагрузки и термической обработки велико для сплавов с ЭПФ. Мы можем сказать, что в процессе термоциклирования сплава Ti50Ni50 через температурный интервал мартенситных превращений под

постоянным напряжением в образце накапливается необратимая деформация, при этом изменяются величина и температура $\epsilon^{ПФ}$. Что касается влияния термоциклирования в интервале температур неполного прямого мартенситного перехода на функциональные свойства сплава TiNi, то можем сказать, что накопление необратимой деформации происходит в основном на конечной стадии данного мартенситного перехода.

Литература:

1. Лихачев, В.А. Эффект памяти формы / В.А. Лихачев, С.Л. Кузьмин, З.П. Каменцева. – Л. : Изд. ЛГУ, 1987. – 216 с.
2. Хачин, В.Н. Никелид титана: структура и свойства / В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. – М.: Наука, 1992. – 160с.
3. Влияние термоциклирования в диапазоне фазовых превращений B2 – B19' на микроструктуру и механические свойства УМЗ сплава Ti49.8Ni50.2 / А.А. Чуракова, Д.В. Гундеров, А.В. Лукьянов, Ю.А. Лебедев // Письма о материалах. – 2013. – Т.3. – С. 166 – 168.
4. Механические свойства материалов с эффектом памяти формы при сложном термературно-силовом воздействии и ортогональном нагружении: монография / под ред. И. Н. Андропова. – Ухта : УГТУ, 2010. – 191 с.
5. Лабораторный практикум. Исследование характеристик и свойств сплавов с памятью формы [Текст] : учеб. пособие / И.Н. Андронов [и др.]. – Ухта : УГТУ, 2012. – 63 с.: ил.
6. Функциональные свойства структурно неоднородных сплавов с памятью формы на основе TiNi /Диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук /Реснина Н.Н./Санкт-Петербург–2015. –308 с.

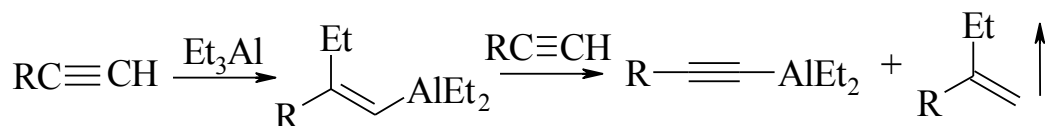
УДК546

Взаимодействие 2,2-диметил-1,3-диоксолана с 1-гептинилдиэтилалюминием

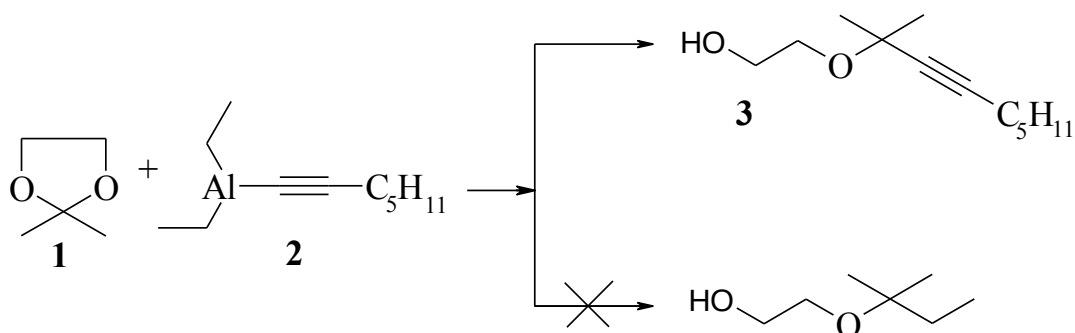
Дехтярь Т. Ф.

*Бакирский государственный университет Стерлитамакский филиал,
г. Стерлитамак,
dekhtyartf@mail.ru*

Нами изучено расщепление 2,2-диметил-1,3-диоксолана (1) 1-гептинилдиэтилалюминием (2). Последний может легко быть получен по реакции триэтилалюминия с двойным избытком алкина.



R=C₅H₁₁



Установлено, что 1-гептинилдиэтилалюминий селективно реагирует с диоксоланом **1**, образуя в углеводородной среде пропаргильный эфир **3** с выходом 66 %. Проведение реакции в среде хлористого метилена приводит к значительному увеличению выхода оксиэфира **3**, тогда как каталитические количества комплексов переходных металлов заметного влияния на ход реакции не оказывают.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что взаимодействие происходит с участием исключительно алкинильной группы алюминийорганического реагента **2** и не сопровождается какими-либо трансформациями тройной связи.

Описываемая реакция открывает удобный подход к производным труднодоступных высших пропаргилкарбинолов, находящих применение в органическом синтезе и является примером восстановительного алкинилирования циклических кеталей с помощью алюминийорганических соединений.

УДК546

Протонирование дикето-формы урацила

Дремина А.А., Хамитов Э.М.

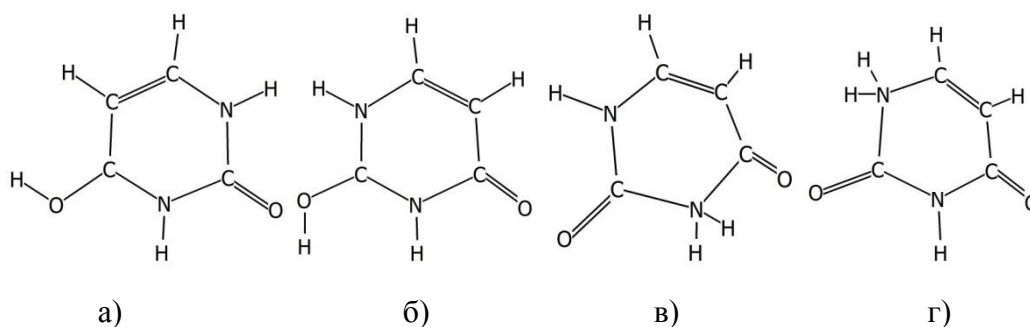
Башкирский государственный университет, Уфа,

dremina_aa@mail.ru

В настоящей работе проведено исследование газофазного протонирования нуклеотида РНК - урацила. Известно, что урацил [1, С.32][2, С. 120][3, С. 1124][4, С. 64][5, С. 27] теоретически может существовать в нескольких таутомерных формах. На основании данных ЯМР и УФ спектроскопии показано, что в кислой среде урацил находится в дикето-форме. Однако, и в такой форме есть несколько возможных мест для протонирования.

Квантово-химическим методом TPSS/6-311+G(d,p) проведена оптимизация четырех предполагаемых структур (рисунок 1) в вакууме, а также с учетом растворителей (воды и диметилсульфоксида).

Рисунок 1. Возможные протонированные структуры урацила.



Для каждой структуры были найдены теплоты образования по следствию из закона Гесса, представляющие собой относительные величины. Данные представлены в таблице ниже:

Таблица 1

UH ⁺	ΔH _{отн} , кДж	ΔH _{отн} , кДж	ΔH _{отн} , кДж
	В вакууме	Растворитель – вода	Растворитель – диметилсульфоксид
А	0,00	0,00	0,00
Б	39,50	28,64	26,39
В	105,90	96,04	94,55
Г	134,38	108,96	108,13

Таблица 1. Относительные энтальпии образования возможных протонированных структур.

Известно, что устойчивость структуры зависит от ее теплоты образования. Чем ниже значение энтальпии образования, тем устойчивее структура. Следовательно, на основании вышесказанного можно сделать вывод о том, что при протонировании вероятнее всего образуется структура а, независимо от растворителя. Растворитель незначительно влияет только на величину энтальпии.

Литература:

1. Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г. Синтез, модификации и биологическая активность урацилов. Уфа: Гилем, 2013. С. 176.
2. Чувашов Д.А., Чернышенко Ю.Н., Мустафин А.Г., Талипов Р.Ф. Исследование особенностей строения комплексов 5-гидрокси-6-метилурацила с янтарной кислотой методами квантовой химии // Башкирский химический журнал. 2007. Т. 14, № 1. С. 119-123.
3. Хамитов, Э.М. Гимадиева А.Р., Фаттахов А.Х., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. Таутомерия 5-амино-6-метилурацила в рамках модели неспецифической гидратации // Вестник Башкирского университета. 2010. Т. 15, вып. 4. С. 1124-1126.
4. Борисова Н.С., Кутлугильдина Г.Г., Зимин Ю.С., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г. Окислительная деструкция арабиногалактана и его комплексообразование с урацилами // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57, № 9. С. 62-66.

5. Гимадиева А.Р., Мышкин В.А., Мустафин А.Г., Чернышенко Ю.Н., Борисова Н.С., Зимин, Ю.С., Абдрахманов И.Б. Получение и антигипоксическая активность комплексов производных урацила с дикарбоновыми кислотами // Химико-фармацевтический журнал. 2014. Т. 48, вып. 2. С. 25-28.

УДК539+69

К проблеме долговечности материалов

Захаров А.В.

Бакирский госуларственный университет, г.Уфа

Долговечность является одним из основных эксплуатационных свойств материалов. Определяется как динамика внутренних химических связей как в локальных областях материала, так и интегрально по локальным участкам во всей конструкции или изделии, приводящие к резкому снижению локально и интегрально прочностных свойств, к невозможности дальнейшей эксплуатации и к катастрофическому разрушению конструкции или изделия. Имеет много факторную и много уровневую структуру. Можно выделить главные из них. Это факторы температуры, механического напряжения (растяжение, сжатие, сдвиг, кручение), скорость изменения механического воздействия, цикличность температурного и механического воздействия, действие электрического, магнитного, электромагнитного поля, звука, ультразвука. В любом случае долговечность или потеря долговечности связаны с процессом перехода материала изделия в равновесное состояние под действием приложенных термодинамических сил (внешних факторов). Время долговечности отсчитываются с момента начала действия внешних факторов до проявления одного из этапов перестройки химических связей и определяется вообще говоря не однозначно. Например, долговечность нити накала лампочки можно определить как время службы до перегорания нити или ее разрушения. Долговечность металла парового котла высокого давления мы не можем определять временем его разрушения, а ограничиваем этапом накопления микротрещин, в результате чего прочность металла падает и становится близкой к максимальным нагрузкам. То есть ограничиваемся временем начала роста микротрещин. Для котлов атомных реакторов долговечность должна определяться этапом, предшествующим появлению микротрещин, а именно этапом активного зарождения дислокаций или дилатонов в кристаллитах и их скоплению на границах зерен, или этапом быстрого роста размеров зерен кристаллитов. Из приведенного примера можно сделать вывод о наличии трех структур, влияющих на долговечность: 1. Появление и динамика дислокаций или дилатонов, 2. Рост зерен и накопление энергии дислокаций на границах зерен, 3. Возникновение микротрещин в плоскостях межзернистого пространства. Соответственно, рассмотрение на первом уровне возможно только на основе квантовомеханической теории твердого тела, на втором уровне описание возможно на основе феноменологических законов, в которых микроскопические законы проявляются как макроскопические с экспериментальным определением параметров формул долговечности, на третьем уровне расчеты основаны на классических законах механики сплошной среды.

Однако времена нарастания процессов на трех уровнях различны в зависимости от скорости и интенсивности включаемых внешних воздействий. Так при температурах, близких к температуре плавления, или при натяжениях(давлениях)

близким к пределу упругости или к пределу вязко упругой прочности, внутри кристаллических зерен интенсивно растет число дислокаций или дилатонов, за счет чего они быстро накапливаются на границах зерен. Время диффузии дислокаций на границы зерен становится второстепенным фактором и долговечность будет определяться скоростью роста дислокаций, то есть процессами первой структуры. При наличии дислокаций и относительном их постоянстве (слабый рост и слабая диффузия на границы зерен), долговечность будет определяться процессами термодиффузии дислокаций. То есть структурами второго уровня или формулой Больцмана - Аррениуса [1.с 91]

Данный термодиффузный механизм роста размеров кристаллов в керамических изделиях изложен в монографии [2.100с.] Не менее обширное исследование различных материалов: металлов, полимеров, керамики под руководством С.Н. Журкова, показали, что формула долговечности [3.С.78-82],[4.С3343-3349]

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{-\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}} \quad (1)$$

является универсальной для различных материалов и графики, соответствующие формуле долговечности Журкова представляют собой пучок прямых в осях $\ln(\tau)$ – $\sigma\epsilon$ наклоном, зависящем от температуры и энергии активации U_0 .

Мы предлагаем к рассмотрению теорию образования дислокаций - дилатонов в монокристалле, один из вариантов которой был предложен А.В. Захаровым и Г.Ф. Шитиковой в 1998 г [5.С2-38]. В основу положена гипотеза С.Н. Журкова о том, что в монокристалле под действием напряжений упругие константы, определяемые химическими силами взаимодействия атомов в кристалле становятся функциями координат и локально испытывают значительное уменьшение. локальные области изменения энергии связи С.Н. Журков предложил называть дилатонами. Дилатоны образуют некоторую периодическую структуру и имеют форму, отражающую симметрию кристалла. В изотропных средах они имеют гексагональную форму, а в вольфраме - форму параллелепипедов. Видимые в электронный микроскоп проекции дилатонов на поверхность образца называются дислокациями.

На феноменологическом уровне энергия связи атомов в кристалле, усредненная по группе атомов, может описываться непрерывной функцией координат и времени $\psi(x,t)$. Она описывается уравнением типа Гинзбурга - Ландау для энергии спаривания электронов сверхпроводимости под действием обмена фононами [6. С.215-240]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \kappa^2 \Delta \psi(x, t) + \alpha (T - T_{cl}) \psi(x, t) + \beta \psi(x, t)^2 \cdot \psi(x, t) \quad (2)$$

В отличие от теории сверхпроводимости в теории твердого тела обменное взаимодействие осуществляют кванты электромагнитного взаимодействия электронов посредством ионов решетки при любом типе химической связи. Тип химической связи проявляется в константах взаимодействия в уравнении М.М. Боголюбова [7. с.282-314], или в длине волны обменных квантов для вандер вальсовских сил [8.С.255-258].

К уравнению (2) добавим уравнение деформации в так называемой релятивистской форме, которое является точным как для деформации трехмерных тел, так и оболочек:

$$T_{ik} = E((\psi(x, t)^2) * g_{ik}(x, t) + G((\psi(x, t)^2) * R_{ik}(x, t) \quad (3)$$

Здесь $T_{i, k}$ - релятивистский тензор натяжений; $g_{i, k}(x, t)$ - метрический тензор равный сумме единичного тензора и тензора деформаций; $R_{i, k}(x, t)$ - тензор

кривизны оболочки; $E(\psi(x, t)^2) = E_0 \cdot (1 - A \cdot \psi(x, t)^2 - B \cdot \psi(x, t)^4)$ модуль Юнга, $G(\psi(x, t)^2) = G_0 \cdot (1 - A \cdot \psi(x, t)^2 - B \cdot \psi(x, t)^4)$ - константы изгиба.

Система (2) -(3) имеет решения в виде временного роста дилатонов гексагональной формы в соответствии с законом, показанным в монографии [2], которая хорошо согласуется с экспериментом.

Литература:

1. Потапова Л.Б., Ярцев В.П. Механика материалов при сложном напряженном состоянии. Как прогнозируют предельные напряжения? М. Машиностроение -1 2005г.
2. Андрианов Н.Т., Лукин Е.С. Термическое старение керамики. М. Металлургия 1979г.
3. Журков С.Н. Проблема прочности твердых тел//Вестник АН СССР.-1957.- №11.
4. Журков С.Н. К вопросу о физической основе прочности// ФТТ.-1980.-Т.22.- №11.
5. Захаров А.В., Шитикова Г.Ф. О разрушении тонкой окисной пленки на грани $\langle 1,0,0 \rangle$ α -железа. Баш. ГПИ г. Уфа 1998г. Деп. ВИНТИ.
6. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц Теоретическая физика Том IX. М. Наука 1978г.
7. М.М. Боголюбов Метод квазисредних в статистической механике. Избранные труды. Том 3. М. Наука 1978г.
8. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц Теоретическая физика Том IX. М. Наука 1978г.

УДК546+543

Расчет геометрических параметров и конформационный анализ 5-гидроксиурацила и 5,6-дигидроксиурацила в качестве продуктов окисления цитозина

Ильина М.Г.¹, Хамитов Э.М.²

¹Баширский государственный университет, г. Уфа,
margarita.kondrova@yandex.ru

²Уфимский институт химии РАН, г. Уфа,
khamitovem@gmail.com

Гидроксиурацилы являются известными фрагментами урациловых оснований ДНК. Одним из наиболее значимых генотоксических факторов окружающей среды, действующих на ДНК, являются реактивные формы кислорода (РФК). РФК возникают под действием ионизирующей радиации, под влиянием химических мутагенов и канцерогенов, а также при реакциях аэробного клеточного метаболизма. Исследованиями последних лет показано, что наиболее чувствительными генетическими мишенями при действии РФК на ДНК являются основания гуанина и цитозина, а продуктами их повреждения - 8-оксогуанин (8-гидроксигуанин), 5-гидроксицитозин, 5-гидроксиурацил и гликоли цитозина и урацила. Образование окисленных оснований в ДНК является наиболее важным биомаркером повреждений реактивными формами кислорода, ведущим к возникновению точечных мутаций при репликации.

Целью настоящей работы является поиск устойчивых состояний молекул 5-гидроксиурацила и 5,6-дигидроксиурацила.

В связи с этим были проведены квантово-химические расчеты для различных конформаций молекул 5-гидроксиурацила [1, С. 47][2, С. 60-61][3, С. 26-27][4, С. 485][5, С.20, 35, 145][6, С. 576][7, С. 1909-1911][8, С. 1712][9, С. 1125] и 5,6-дигидроксиурацила (рис.1) на уровне DFT с использованием функционала B3LYP в сочетании с базисным набором 6-31G(d). Рассчитано распределение значений торсионного угла Н-О-С-С по частоте появления (рис.2) для 5-гидроксиурацила и торсионных углов Н-О-С-С для 5,6-дигидроксиурацила (рис.3). Была проведена симуляция молекулярной динамики на уровне теории DFT с использованием функционала B3LYP в сочетании с базисным набором 6-31G(d) в программе TeraChem¹ при температуре 2000⁰С.

Рис.1. Геометрические характеристики таутомерных конформеров 5-гидроксиурацила и 5,6-дигидроксиурацила, полученные методом B3LYP/6-31G(d) в газовой фазе

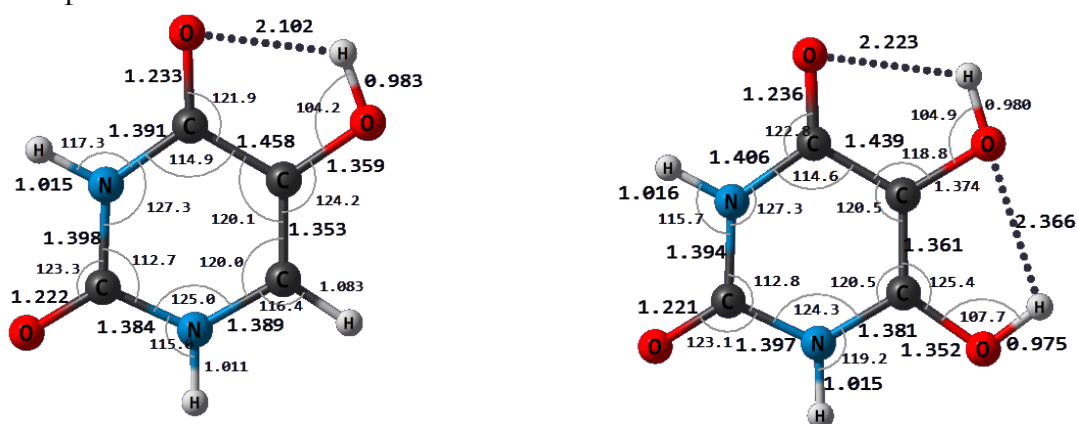
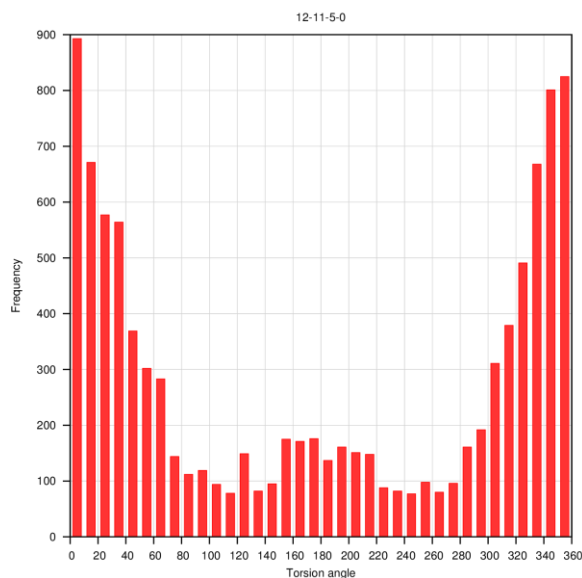
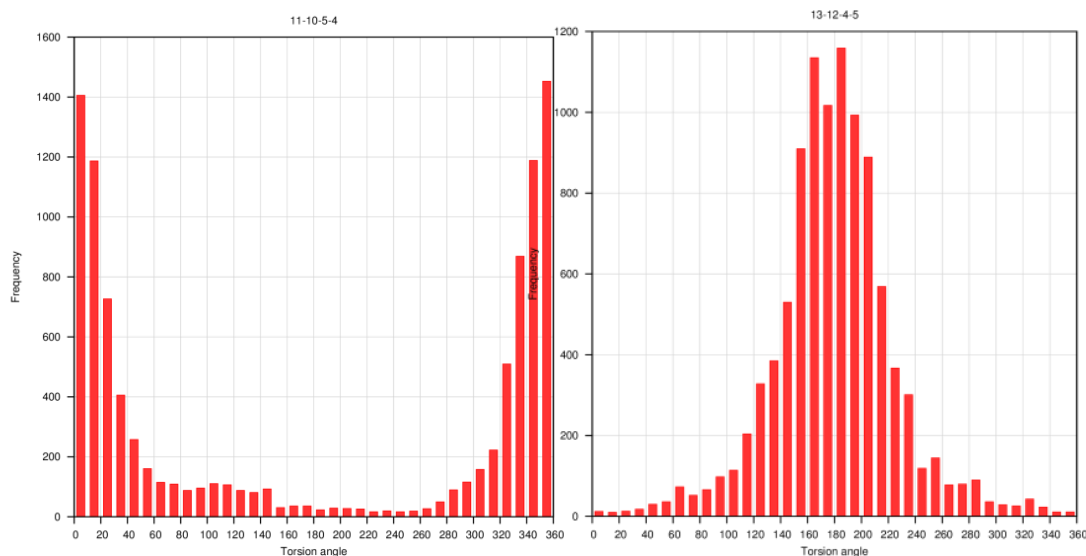


Рис.2. Зависимость частоты появления торсионного угла Н-О-С-С для 5-гидроксиурацила



¹ Расчеты были проведены на кластерном суперкомпьютере Enterprise ГУП ИНХП РБ

Рис.3. Зависимость частоты появления торсионных углов Н-О-С-С для 5,6-дигидроксиурацила



Примененный нами подход позволяет выйти за рамки классического конформационного анализа. Вместо релаксированного сканирования с заморозкой координат, мы можем проводить симуляцию всех взаимодействий. Данный подход упрощает процесс конформационного анализа, но в тоже время обеспечивает более полными и надежными данными. Были обнаружены устойчивые конформации 5ОНУ и 5,6-diОНУ, величины торсионных углов, которых равны $\varphi=0^0$ и $\varphi_1=0^0$, $\varphi_2=180^0$ соответственно.

Работа выполнена при поддержке проекта №4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности.

Литература:

1. Борисова Н.С., Королева И.П., Зимин Ю.С., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г. Спектрофотометрическое исследование взаимодействия урацилов с яблочным пектином и продуктами его окисления // Химия и химическая технология. 2013. Т. 56, вып. 3. С. 46-50.
2. Борисова Н.С., Тимербаева Г.Р., Зимин Ю.С., Мустафин А.Г. Взаимодействие пектинов с 4- и 5-аминосалициловыми кислотами // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34, вып. 4. С. 59-64.
3. Гимадиева А.Р., Мышкин В.А., Мустафин А.Г., Чернышенко Ю.Н., Борисова Н.С., Зимин, Ю.С., Абдрахманов И.Б. Получение и антигипоксическая активность комплексов производных урацила с дикарбоновыми кислотами // Химико-фармацевтический журнал. 2014. Т. 48, вып. 2. С. 25-28.
4. Гимадиева А.Р., Мышкин В.А., Мустафин А.Г., Чернышенко Ю.Н., Фаттахов А.Х., Абдрахманов И.Б., Толстикова Г.А. 5-Амино-6-метилурацил - перспективный антиоксидант пиримидиновой структуры // Доклады Академии наук. 2013. Т. 448, вып. 4. С. 484-486.
5. Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г. Синтез, модификации и биологическая активность урацилов. Уфа: Гилем, 2013. С. 176.

6. Мустафин А.Г., Гимадиева А.Р., Фаттахов А.Х., Абдрахманов И.Б. Синтез новых пиримидиновых нуклеозидов // Вестник Башкирского университета. 2010. Т. 15, вып. 3. С. 575-577.

7. Терентьев А.О., Борисова Н.С., Хамитов Э.М., Зимин Ю.С., Мустафин А.Г. Экспериментальное и квантово-химическое исследования взаимодействий 6-метилурацила с янтарной и фумаровой кислотами // Журнал физической химии. 2014. Т. 88, вып. 12. С. 1908-1913.

8. Фаттахов А.Х., Лобов А.Н., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. Способ синтеза C(5)-аминопроизводных урацила // Вестник Башкирского университета. 2012. Т. 17, вып. 4. С. 1710-1714.

9. Хамитов, Э.М. Гимадиева А.Р., Фаттахов А.Х., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. Таутомерия 5-амино-6-метилурацила в рамках модели неспецифической гидратации // Вестник Башкирского университета. 2010. Т. 15, вып. 4. С. 1124-1126.

УДК546

Факторы стабилизации N3-аниона урацила посредством внедрения различных заместителей в 5 или 6 положение пиримидинового кольца

Ильина М.Г.¹, Хамитов Э.М.²

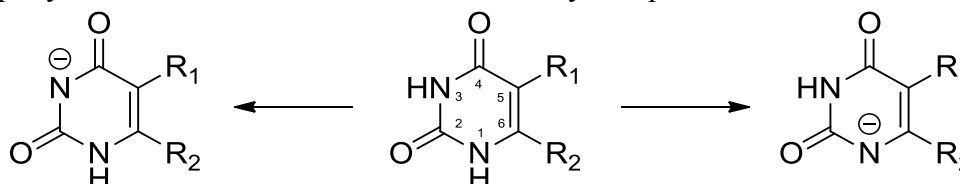
¹Башкирский государственный университет, г. Уфа,

margarita.kondrova@yandex.ru

²Уфимский институт химии РАН, г. Уфа,

khamitovem@gmail.com

Урацил и тимин, являясь компонентами нуклеиновых кислот, играют незаменимую роль в живой природе. Найдено, что существенно более устойчивыми являются делокализованные анионные формы (N1 и N3), которые можно представить как продукт кислотной диссоциации дикето-таутомера по N-H связи:



В данной работе были рассчитаны относительные энергии для различных производных урацила, замещенных в 5 или 6 положении с одинаковыми заместителями.

Табл. 1. Относительные энергии N3-анионов 5- или 6-замещенных производных урацила по отношению к N1-анионам соответствующих соединений

Соед.	N3-анион	Соед.	N3-анион
5NH ₂ U	35,47	6NH ₂ U	71,36
5BrU	49,06	6BrU	32,12
5ClU	49,08	6ClU	65,26
5FU	44,73	6FU	75,39

5CH ₃ U	47,08	6CH ₃ U	51,34
5NO ₂ U	68,82	6NO ₂ U	30,71

Были проведены квантово-химические расчеты для 5- или 6-замещенных анионов урацилов [1, С. 47][2,С. 60-61][3,С. 26-27][4,С. 485][5, С.20, 35, 145][6,С. 576][7, С. 1909-1911][8, С. 1712][9, С. 1125] на уровне DFT с использованием функционала TPSS в сочетании с базисным набором aug-cc-pVTZ.

В качестве тестового набора соединений были выбраны NH₂U, BrU, ClU, FU, CH₃U и NO₂U, в которых заместители располагали сначала в 5, затем в 6 положение (табл. 1.).

Таким образом, установлено, что:

1) находясь в 6 положении, заместитель оказывает влияние сильнее, чем когда находится в 5 положении;

2) в анионе N3 заместитель оказывает влияние значительнее, чем в анионе N1

3) можно установить следующий ряд относительной устойчивости производных в зависимости от заместителей для 5-замещенных производных: NH₂<F<CH₃<Br<Cl<NO₂, для 6-замещенных производных: NO₂<Br<CH₃<Cl<NH₂<F.

Работа выполнена при поддержке проекта №4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности.

Литература:

1. Борисова Н.С., Королева И.П., Зимин Ю.С., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г. Спектрофотометрическое исследование взаимодействия урацилов с яблочным пектином и продуктами его окисления // Химия и химическая технология. 2013. Т. 56, вып. 3. С. 46-50.
2. Борисова Н.С., Тимербаева Г.Р., Зимин Ю.С., Мустафин А.Г. Взаимодействие пектинов с 4- и 5-аминосалициловыми кислотами // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34, вып. 4. С. 59-64.
3. Гимадиева А.Р., Мышкин В.А., Мустафин А.Г., Чернышенко Ю.Н., Борисова Н.С., Зимин, Ю.С., Абдрахманов И.Б. Получение и антигипоксическая активность комплексов производных урацила с дикарбоновыми кислотами // Химико-фармацевтический журнал. 2014. Т. 48, вып. 2. С. 25-28.
4. Гимадиева А.Р., Мышкин В.А., Мустафин А.Г., Чернышенко Ю.Н., Фаттахов А.Х., Абдрахманов И.Б., Толстиков Г.А. 5-Амино-6-метилурацил - перспективный антиоксидант пиридинового строения // Доклады Академии наук. 2013. Т. 448, вып. 4. С. 484-486.
5. Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г. Синтез, модификации и биологическая активность урацилов. Уфа: Гилем, 2013. С. 176.
6. Мустафин А.Г., Гимадиева А.Р., Фаттахов А.Х., Абдрахманов И.Б. Синтез новых пиридиновых нуклеозидов // Вестник Башкирского университета. 2010. Т. 15, вып. 3. С. 575-577.
7. Терентьев А.О., Борисова Н.С., Хамитов Э.М., Зимин Ю.С., Мустафин А.Г. Экспериментальное и квантово-химическое исследования взаимодействий 6-метилурацила с янтарной и фумаровой кислотами // Журнал физической химии. 2014. Т. 88, вып. 12. С. 1908-1913.
8. Фаттахов А.Х., Лобов А.Н., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. Способ синтеза C(5)-аминопроизводных урацила // Вестник Башкирского университета. 2012. Т. 17, вып. 4. С. 1710-1714.

9. Хамитов, Э.М. Гимадиева А.Р., Фаттахов А.Х., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. Таутомерия 5-амино-6-метилурацила в рамках модели неспецифической гидратации // Вестник Башкирского университета. 2010. Т. 15, вып. 4. С. 1124-1126.

УДК546

Анализ ароматичности урацила и его производных при помощи EL-индексов

Ильина М.Г.¹, Хамитов Э.М.²

¹Башкирский государственный университет, г.Уфа,

margarita.kondrova@yandex.ru

²Уфимский институт химии РАН, г.Уфа,

khamitovem@gmail.com

Ароматичность – одна из важнейших и наиболее плодотворных концепций химии, которая позволяет адекватно оценивать структуру, стабильность и реакционную способность многих молекул. Ароматичность имеет квантовую природу, так как невозможно объяснить ароматичность с позиций классической структурной теории и теории резонанса.

Целью данной работы является определение индексов эллиптичности связей (EL-индексов) на примере молекулы урацила[1, С. 47][2,С. 60-61][3, С. 26-27][4, С. 485][5, С.20, 35, 145][6,С. 576][7, С. 1909-1911][8, С. 1712][9, С. 1125]. Не стоит путать ароматичность с делокализацией электронов. В молекулах урацила и его производных появляется явно выраженная тенденция к делокализации электронов и образованию единой сопряженной электронной структуры. Делокализация и сопряжение – необходимые, но недостаточные условия ароматичности.

Квантово-химические расчеты урацила были выполнены в приближении теории функционала плотности в сочетании с базисным набором тройного валентного расщепления с добавлением диффузных и поляризационных функций 6-311+G(d, p). Индексы эллиптичности связи рассчитывались при помощи программного пакета AIMAll15.05.18² по следующей формуле:

$$EL = 1 - \frac{\sum \alpha |\varepsilon_i - \varepsilon_{ref}|}{n}$$

$$\alpha = \frac{2}{(EL_0 - EL_S)^2 + (EL_0 - EL_D)^2}$$

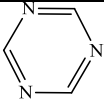
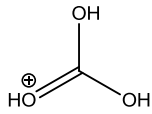
Также были рассчитаны эллиптичности связей модельных соединений (по аналогии с индексами делокализацииНОМА). Результаты представлены в табл.1.

Таблица1

Эллиптичности связей (R_S , R_D , and R_{OV} Å) модельных соединений

Связь	Структ. формула	EL_S	Структ. Формула	EL_D	Структ. Формула	EL_O	A
C-C	H_3C-CH_3	0.000	$H_2C=CH_2$	0.339		0.200	33,80

²Расчеты выполнены на кластерном суперкомпьютере Enterprise ГУП ИНХП РБ

C-N	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$	0.034	$\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$	0.242		0.135	92,23
C-O	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	0.011	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	0.093		0.176	58,75

В данной работе рассматривали эллиптичность связи в качестве меры ароматичности структуры. К примеру, были рассчитаны индексы ароматичности бензола и его $\text{EL}=1$. В данной работе была рассчитана эллиптичность связей для урацила и составляет $\text{EL}=0.7$, что говорит о меньшем сопряжении в сравнении с бензолом.

Работа выполнена при поддержке проекта №4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности.

Литература:

1. Борисова Н.С., Королева И.П., Зимин Ю.С., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г. Спектрофотометрическое исследование взаимодействия урацилов с яблочным пектином и продуктами его окисления // Химия и химическая технология. 2013. Т. 56, вып. 3. С. 46-50.
2. Борисова Н.С., Тимербаева Г.Р., Зимин Ю.С., Мустафин А.Г. Взаимодействие пектинов с 4- и 5-аминосалициловыми кислотами // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34, вып. 4. С. 59-64.
3. Гимадиева А.Р., Мышкин В.А., Мустафин А.Г., Чернышенко Ю.Н., Борисова Н.С., Зимин, Ю.С., Абдрахманов И.Б. Получение и антигипоксическая активность комплексов производных урацила с дикарбоновыми кислотами // Химико-фармацевтический журнал. 2014. Т. 48, вып. 2. С. 25-28.
4. Гимадиева А.Р., Мышкин В.А., Мустафин А.Г., Чернышенко Ю.Н., Фаттахов А.Х., Абдрахманов И.Б., Толстиков Г.А. 5-Амино-6-метилурацил - перспективный антиоксидант пириимидиновой структуры // Доклады Академии наук. 2013. Т. 448, вып. 4. С. 484-486.
5. Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г. Синтез, модификации и биологическая активность урацилов. Уфа: Гилем, 2013. С. 176.
6. Мустафин А.Г., Гимадиева А.Р., Фаттахов А.Х., Абдрахманов И.Б. Синтез новых пириимидиновых нуклеозидов // Вестник Башкирского университета. 2010. Т. 15, вып. 3. С. 575-577.
7. Терентьев А.О., Борисова Н.С., Хамитов Э.М., Зимин Ю.С., Мустафин А.Г. Экспериментальное и квантово-химическое исследования взаимодействий 6-метилурацила с янтарной и фумаровой кислотами // Журнал физической химии. 2014. Т. 88, вып. 12. С. 1908-1913.
8. Фаттахов А.Х., Лобов А.Н., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. Способ синтеза C(5)-аминопроизводных урацила // Вестник Башкирского университета. 2012. Т. 17, вып. 4. С. 1710-1714.

9. Хамитов, Э.М. Гимадиева А.Р., Фаттахов А.Х., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. Таутомерия 5-амино-6-метилурацила в рамках модели неспецифической гидратации // Вестник Башкирского университета. 2010. Т. 15, вып. 4. С. 1124-1126.

УДК621+669

Исследование влияния химико-термических обработок на механические свойства пористых материалов из волокон малоуглеродистой стали

Кириченко О.В., Бродниковский Н.П., Аскарлов Р.М., Валеева И.К.
*Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины,
03142, Киев, ул. Кржижановского, 3,
olegkirichenko@meta.ua*

Объекты исследования - образцы базового материала в виде цилиндров диаметром 15, высотой 10 мм и пористостью 50-90 %, изготовленные прессованием и спеканием волокон стали марки Ст. 10. Цель работы – выполнить термодиффузионное насыщение базовых образцов углеродом (цементация), хромом и никелем, их последующую закалку и отпуск; определить и сравнить механические характеристики базовых образцов и образцов после химико-термических обработок.

Цементацию образцов проводили в твердом карбюризаторе из активированного древесного угля, при температуре 900 °С, регулируя содержание углерода в волокнах временем выдержки. Диффузионное хромирование базового материала осуществляли при температуре 1180 °С в засыпке, состоящей из порошка хрома, глинозема и хлористого аммония. Диффузионное никелирование включало пропитку образцов водным раствором сернокислого никеля, сушку и спекание при температуре 1050 °С.

В результате цементации, закалки и отпуска базового материала получены пористые материалы из закаленных волокон сталей, которые по химсоставу соответствуют сталям марок Сталь 60 и У 8. При испытании на сжатие они имеют, например, при пористости 70 % в 10, а при пористости 80 % в 8 раз более высокие значения условного предела текучести по сравнению с базовым материалом (рис. 1).

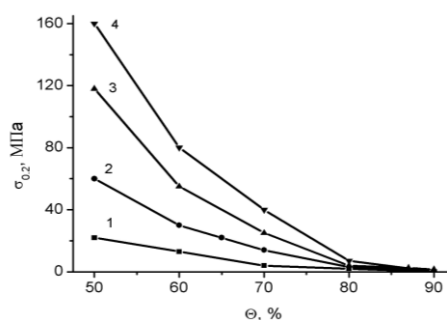


Рис.1. Зависимость условного предела текучести при сжатии ($\sigma_{0,2}$) от пористости (Θ) материалов: 1 – базовый материал; 2 – то же после термодиффузионного никелирования и хромирования; 3 – то же после термодиффузионного никелирования, хромирования, цементации, закалки и отпуска; 4 – то же после цементации, закалки и отпуск

Путем твердофазного контактного диффузионного никелирования с последующим газовым контактным диффузионным хромированием, цементации, закалки и отпуска базового материала получены новые пористые материалы из волокон легированной стали, % (мас.): 1,5-12,0 Ni; 7,0-39,0 Cr; 0,52-1,20 C. Их условный предел текучести при сжатии в 4-6 раз превышает этот показатель для базового материала.

Высокая эффективность различных видов химико-термических обработок, основанных на переносе легирующих элементов в виде летучих химических

соединений через газовую фазу или пропитке исходного материала раствором соответствующей соли с последующей термообработкой обусловлена спецификой структуры пористых материалов волокнистого строения – непрерывным поровым пространством, соответственно, высокой проницаемостью для газов и хорошими капиллярными свойствами для жидкостей. Изменение химического состава пористого волокнутого материала происходит не только на его поверхности, как у плотных материалов, но и в его значительной части или даже всего объема. Разработанные материалы могут быть использованы для изготовления фильтров, демпферов и пламягасителей, работающих в экстремальных условиях.

УДК544+665

Новые закономерные и корреляционные взаимосвязи физико-химических свойств антиокислительных присадок для реактивных топлив

Колчина Г.Ю.¹, Бахтина А.Ю.², Мовсумзаде Э.М.²

¹*Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета,
г.Стерлитамак,
kolchina.gyu@mail.ru*

²*Уфимский государственный нефтяной технический университет, г.Уфа*

Антиокислительные присадки (ингибиторы окисления) вводят только в гидроочищенные топлива, поскольку при гидрогенизационной обработке из топлив удаляются природные антиокислители — гетероатомные соединения. Для повышения химической стабильности гидрогенизационных топлив (РТ, Т-8В, Т-6) антиоксиданты вводят в топлива на местах производства. В России для этих целей применяют присадку Агидол-1 (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол) по ТУ 38 5901237-90 в концентрации 0,003-0,004 % (мас. доля). В таких концентрациях он полностью предотвращает окисление гидрогенизационных топлив, в том числе при повышенных температурах (до 150-160 °С).

Большие деформации валентного угла, увеличение длины связи соединения С-789 приводят к возникновению сильного напряжения и, как следствие, к повышению его реакционной способности. Механизм действия ингибиторов окисления заключается в том, что они взаимодействуют с радикалами $ROO^{\cdot}$ и $R^{\cdot}$ через центры электрофильной атаки – для ионола и НГ-2246 через кислород, для ОМИ и С-789 через азот, вследствие чего концентрация радикалов уменьшается с прекращением цепной реакции.

Способность антиокислительных присадок эффективно тормозить окисление топливных фракций (а также глубокоочищенных масел) объясняется тем, что находящиеся в них соединения почти полностью деактивируют образующиеся с малой скоростью радикалы, приводя к активному обрыву окислительных цепей в начале их зарождения, что продлевает индукционный период окисления фракции. По результатам исследований наибольшая установленная в исследовании эффективность ингибитора С-789 обусловлена высокой активностью ингибитора в реакции с пероксидными радикалами и отсутствием для образующегося радикала реакций продолжения цепей окисления. Добавление присадок к топливу в ходе окисления позволяет снизить расход кислорода на реакцию. Образование гидроперекисей при этом резко тормозится, а образовавшиеся гидроперекиси разрушаются. Присадки не способны ингибировать процесс окисления при введении их в топливо в развившейся автокаталитической стадии. Они оказываются сравнительно эффективными только при добавлении в

исходное топливо перед началом окисления. При температурах выше 160-180°С действие присадок быстро уменьшается и при более высоких температурах оно становится неэффективным.

Литература:

1. Колчина Г.Ю., Полетаева О.Ю., Александрова А.Ю. Квантово-химическое исследование антиокислительных присадок для реактивных топлив // Международная научно-практическая конференция: Теоретические и прикладные вопросы образования и науки. Тамбов, 2014. С. 80-82.

2. Movsumzade E.M., Poletaeva O.Yu., Kolchina G.Yu. Mechanism of action of antioxidant additives for hydrocarbons // DGMK Conference, Germany, 2014. P. 189-195.

3. Полетаева О.Ю., Колчина Г.Ю., Александрова А.Ю., Мовсумзаде Э.М., Мухаметзянов И.З. [Исследование влияния геометрического и электронного строения молекул антиокислительных присадок на эффективность их действия в топливе // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.](#) 2015. Т. 58. [N 6.](#) С. 3-6.

УДК546

Химия вольфрама в окружающей среде

Кукушкина Т.В.

*Самарский государственный технический университет, г. Самара,
tanya-10_94@mail.ru*

Вольфрам - это металл матового серебристого цвета с самой высокой температурой плавления из любого чистого металла.

Вольфрам является более устойчивым к ГРП, чем алмаз, и гораздо тверже стали. Это самый тугоплавкий металл. Он обладает уникальными свойствами, такими как прочность и способность выдерживать высокие температуры - это делает его идеальным для многих коммерческих и промышленных предприятий.

Распределение W в природе в последние десятилетия получило достаточно надежную количественную характеристику. По распространенности на Земле вольфрам занимает 26-е место.

Вольфрама, как свободного элемента, в природе нет. Известно 20 вольфрамовых минералов. Его наиболее распространенные минералы- это шеелит, или вольфрамата кальция (CaWO_4) и вольфрамита, или железа и марганца вольфрамата (Fe , MnWO_4). Обилие вольфрама в земной коре около 1,5 частей на миллион. Это один из наиболее редких элементов.

Крупнейшими производителями вольфрама в мире являются Китай, Россия, Португалия.

Все вольфрамовые месторождения имеют магматическое или гидротермальное происхождение. В процессе охлаждения магмы происходит дифференциальная кристаллизация, поэтому шеелит и вольфрамит часто обнаруживаются в виде жил, там, где магма проникала в трещины земной коры.

Физические свойства

Вольфрам является жесткие хрупкие диапазоны твердое тело цвет изменяется из серо-стального до почти белого цвета. Его точка плавления является самой высокой из любого металла, 3,410 ° С (6,170 ° F) и его точка кипения около 5900 ° С (10,600 ° F).

Плотность вольфрама около 19,3 грамма на кубический сантиметр. Вольфрам проводит очень хорошо электрический ток.

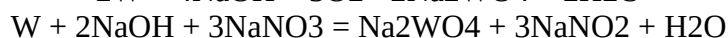
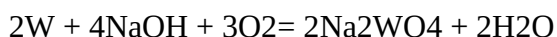
Химические свойства

Вольфрам является относительно неактивным металлом. Он не взаимодействует с кислородом при комнатной температуре.. Вольфрам нелегко реагирует с кислотами, хотя он растворяется в азотной кислоте или водной средой.



Часто вольфрам реагирует с материалами, которые не вступают в реакцию с любой кислотой в отдельности. При высокой температуре вольфрам соединяется с серой, селеном и теллуром, с азотом и бором, с углеродом к кремнием. Некоторые из этих соединений отличаются большой твердостью и другими замечательными свойствами.

Реагирует с расплавленными щелочами в присутствии окислителей:



Антропогенные источники поступления вольфрама в окружающую среду

Вольфрам может поступать в окружающую среду при добыче вольфрамовых руд, их обогащении и переработке, пылевыделение и концентрация аэрозоля конденсата достигает весьма значительных величин. В составе производственной пыли имеются высокодисперсные и даже ультрамикроскопические фракции. Также антропогенным источником поступления вольфрама являются сточные воды металлургических предприятий.

Одна из причин появления вольфрама в атмосферном воздухе — загрязнение промышленными выбросами и выпадение радиоактивных осадков в виде оксидов вольфрама.

Применение вольфрама

Вольфрам широко используется для нитей накаливания ламп старого образца, но их производство было остановлено во многих странах. Это произошло потому, что они являются очень неэнергоэффективными; они производят гораздо больше тепла, чем света.

Вольфрам имеет самую высокую температуру плавления из всех металлов. Вольфрам и его сплавы используются как дуговые сварные электроды и нагревательные элементы в высокотемпературных печах.

Основные химические взаимодействия вольфрама в биосфере

Все минералы вольфрама слабо растворимы и поэтому отличаются низкой мобильностью в гипергенных условиях. (WO_4^{2-}) как и комплексные соединения вольфрама, может легко переноситься в специфических геохимических условиях среды. В почве вольфрам мигрирует преимущественно в виде вольфрамат-иона, а также хелатных соединениях. Миграция вольфрама осуществляется в окислительно-нейтральной и щелочной средах. В кислой среде подвижность вольфрама ничтожно мала.

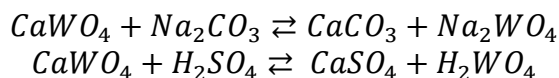
WO_4^{2-} анион образует устойчивые комплексы, известные в виде минералов группы вольфраматов, среди которых наиболее растворимы соединения с щелочноземельными элементами. Ещё большей растворимостью обладают соединения WO_4^{2-} с щелочными элементами, которые наряду с щелочноземельными образуют переходные формы вольфрама в системе почва – растение. Поэтому более низкие темпы поглощения вольфрама на кислых почвах можно расценивать как результат того, что растения извлекают преимущественно анионную форму вольфрама (WO_4^{2-}). В

более кислых условиях эта форма становится менее доступной растениям, так как образуется малорастворимая вольфрамовая кислота (H_2WO_4).

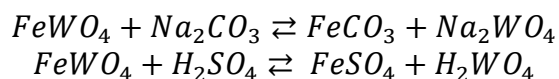
Несмотря на высокую оценку произведения растворимости шеелита ($1,6 - 9 \cdot 10^{-9}$, 13,3 г/л при $t = 25^\circ C$), и особенно высокую $NaWO_4 - 730$ г/л и значительный переход в H_2O , коэффициент водной миграции вольфрама в грунтовых водах невелик $n \cdot 10^{-3}$, т.е. вольфрам весьма слабый водный мигрант в зоне гипергенеза месторождений. Причина этому – интенсивное сорбционное осаждение вольфрама гипергенными новообразованиями из слабокислых и нейтральных вод, характерных для его месторождений. Его сорбируют гидроокислы железа, марганца, а также соли кальция. Кроме этого, вольфрам частично осаждается из вод в виде малорастворимых вольфраматов и вольфрамитов. Благоприятными для миграции вольфрама являются щелочные натриевые воды. Он накапливается в озерных водах с увеличением уровня общей минерализации.

Поведение W в подземных водах, вне связи с рудными районами изучено слабо; оценка среднего содержания 0,1 мкг/л. Основной причиной появления вольфрама в водах является разложение его минералов. Шеелит $CaWO_4$: разложение шеелита в зоне гипергенеза происходит в результате растворения, а так же щелочного и кислотного разложения. Произведение растворимости шеелита колеблется в пределах $1,6 - 9 \cdot 10^{-9}$. С возрастанием температуры растворимость шеелита уменьшается.

Разложение вольфраматов в зоне гипергенеза осложняется их взаимодействием с отдельными компонентами подземных вод. Для условий подземных вод из реакций разложения шеелита наиболее вероятны реакции его содового и сернокислого разложения:



Разложение вольфрамита происходит сложнее. В зоне гипергенеза вольфрамит разлагается с образованием гидроокислов железа, тунгстита и меймацита. Основным процессом разложения вольфрамита в зоне гипергенеза является окисление. Окисление вольфрамита при взаимодействии с подземными водами должно осложняться содовым и сернокислым разложением:



Химическое взаимодействие вольфрама в окружающей среде определено слабо, ввиду его относительно малой распространенности и подвижности в биосферных и техногенных условиях.

Литература:

1. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7-е, пер. и доп. В трех томах. Том 2. Органические вещества. Под ред. засл. деят. науки проф. Н.В. Лазарева и докт. мед. наук Э.Н. Левиной. Л., "Химия", 1976.
2. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: В 6 кн./ Под редакцией Э.К. Буренкова. – М.: Экология, 1997. – Кн.5: редкие d – элементы. – 576 с.
3. Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах (в связи с геохимическими поисками месторождений) М.: Недра, 1973. 296с.
4. Смирнов А.А. Биогеохимические особенности концентрации вольфрама в растениях Шерловогорского горно-рудного района (Читинская область) // Наш край. Сборник статей/ под ред. О. В. Корсуна: ЗабГГПУ – Чита, 2007. – С. 87-89

Влияние степени деформации и вида прокатки ленты из порошка титана на его свойства при циклическом нагружении

Луговской Ю.Ф., Назаренко В.А., Воропаев В.С., Коваль А.Ю.

Институт проблем материаловедения НАН Украины ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина.

lugovskoi u@ ukr.net

Создание конструкционных материалов на основе порошков титана с использованием интенсивных пластических деформаций является важной теоретической и прикладной задачей.

Цель работы - исследование влияния степени и вида прокатки на свойства титановых спеченных порошковых материалов при циклическом нагружении.

Материалы для исследования получали путем симметричной и асимметричной прокатки листовых заготовок из титанового порошка ПТЭС (порошка титанового электролитического среднего) с диаметром частиц 200 мкм. После симметричной и асимметричной прокатки с деформацией 70% получали беспористые ленты толщиной 0,35, а после симметричной прокатки с деформацией 83% получали ленту толщиной 0,2 мм с химическим составом соответствующим технически чистому титану ВТ1-0. Из заготовок вырезали образцы поперек прокатки.

Модуль упругости E материалов определяли путем возбуждения в образцах постоянного сечения изгибных резонансных колебаний [1]. Сопротивление усталости материалов определяли при резонансных изгибных колебаниях указанных образцов на 2 форме колебаний, частоте 2,4 кГц на электродинамическом вибростенде по методике [2].

Усталостные изломы наблюдали в растровый микроскоп Jeol.

Установлено, что:

1. Модуль Юнга E ленты прокатанной с деформацией 83% составил 119 ГПа, со степенью деформации 70% $E=97,4$ ГПа (асимметричная прокатка) и $E=94,7$ ГПа (симметричная прокатка), т.е. близок к значениям этой величины для литых титановых сплавов.

2. Предел выносливости при изгибе (на базе 10^7 циклов) материала после деформации 83% составил 330 МПа, после деформации 70% он составил 190 МПа (асимметричная) и 140 МПа (симметричная прокатка). При этом в последнем случае отмечена низкая скорость роста усталостной трещины.

3. На усталостных изломах образцов всех материалов установлены расслаивающие трещины преимущественно в зонах долома под действием сдвиговых напряжений в вершинах трещин, плотность которых возрастает при переходе от асимметричной к симметричной, а также с уменьшением степени деформации при симметричной прокатке.

Литература

1. Кузьменко В.А. Звуковые и ультразвуковые колебания при динамических испытаниях материалов/ - Киев: Изд-во АН УССР, 1963. - 152 с.

2. Луговской Ю.Ф. Методика усталостных испытаний композиционных материалов при изгибе полученных электронно-лучевым испарением/ Проблемы специальной электрометаллургии – 1987. - №4. - С.61-65.

Упругость, усталость и фрактография прокатанного титана BT1-0

Луговской Ю.Ф., Назаренко В.А., Коваль А.Ю.

*Институт проблем материаловедения НАН Украины ул. Кржижановского, 3, г.
Киев, 03680, Украина.*

lugovskoi_u@ukr.net

Известно, что методы интенсивных пластических деформаций активно используются для упрочнения титановых сплавов [1, 4]. Одним из таких методов является прокатка.

Цель работы - исследование влияния степени холодной прокатки на упругость, усталость и усталостные изломы титана BT1-0 полученного электронно - лучевой плавкой.

Материалы для исследования получали путем прокатки листовых заготовок BT1-0 от толщины 10 до 0,15 мм. Кроме того, исследовали титановую ленту BT1-0 в состоянии поставки толщиной 0,1 мм, вдоль и поперек прокатки.

Модуль упругости E материалов определяли путем возбуждения в образцах постоянного сечения изгибных резонансных колебаний [2]. Сопротивление усталости материалов определяли при резонансных изгибных колебаниях указанных образцов на 2 форме колебаний, частоте 2,4 кГц на электродинамическом вибростенде по методике [3].

Фото усталостных изломов получали на растровом электронном микроскопе Jeol.

Установлено, что холодная прокатка титанового листа BT1-0 толщиной от 10 до 0,15 мм приводит к:

1. Уменьшению модуля Юнга E ленты вдоль прокатки со 102 до 84...86 ГПа, а поперек прокатки - со 113 до 88...90 ГПа. Аномально низкий модуль титановой ленты толщиной 0,1 мм - $E=74$ ГПа вдоль прокатки, очевидно, обусловлен накоплением дефектов кристаллической решетки после деформации 99%.

2. Повышению предела выносливости при изгибе (на базе 10^7 циклов) со 190 до 290 МПа, т.е. более чем на 50%.

3. Расслоениям на усталостных изломах образцов, степень которого увеличивается с ростом деформации при прокатке более 97 %.

Литература:

1. Валиев Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М. : Логос, 2000. – 272 с.

2. Кузьменко В.А. Звуковые и ультразвуковые колебания при динамических испытаниях материалов/ - Киев: Изд-во АН УССР, 1963. -152 с.

3. Луговской Ю.Ф. Методика усталостных испытаний композиционных материалов при изгибе полученных электронно-лучевым испарением/ Проблемы специальной электрометаллургии – 1987. - №4. - С.61-65.

4. Терентьев В.Ф. Циклическая прочность субмикро- и нанокристаллических металлов и сплавов (обзор)//Нові матеріали і технології у металургії та машинобудуванні. 2010. - №1. – С.8-24.

Изучение антиокислительной активности фуллерена C₆₀.

Любимова К.С., Хусаинова Э.В., Шарипова Г.М., Сафарова И.В., Герчиков А.Я.
Бакирский государственный университет, г.Уфа
k.lyubimova93@mail.ru

Исследование антиокислительной активности фуллеренов является одним из наиболее развивающихся областей в современной химии и биохимии[1,2]. Основной задачей в изучении фуллеренов в качестве ингибиторов в процессе жидкофазного радикально-цепного окисления органических соединений является определение их количественных кинетических характеристик.

В лабораторных условиях кинетику реакции изучали манометрическим методом на примере модельной реакции инициированного окисления 1,4-диоксана по скорости поглощения кислорода в стандартных условиях: T=348 К, скорость инициирования $V_i=2 \cdot 10^{-7}$ М/с, инициатор - азодиизобутиронитрил (АИБН). В ходе эксперимента измеряли поглощение кислорода и вычисляли его концентрацию в отдельные моменты времени.

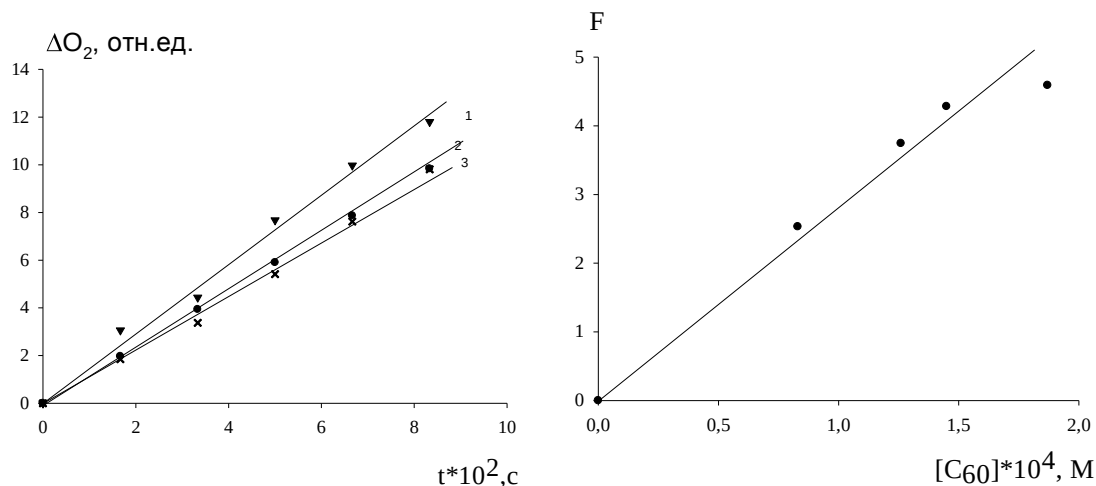


Рис. 1 Кинетические кривые поглощения кислорода эффективности при окислении 1,4- диоксана в присутствии фуллерена C₆₀.

Рис. 2 Зависимость параметра ингибирования от концентрации C₆₀.

$V_i=2 \cdot 10^{-7}$ М/с, 348К

$V_i=2 \cdot 10^{-7}$ М/с, 348К

1-без добавки, 2- $0,415 \cdot 10^{-4}$ М, 3- $1,26 \cdot 10^{-4}$ М

На основании спрямлений в координатах уравнения

$$F = \frac{V_0}{V} - \frac{V}{V_0} = \frac{fk_7[C_{60}]}{\sqrt{2k_6 \cdot V_i}}$$

определена эффективная константа скорости ингибирования $fk_7 = 1,03 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Работа выполнена при поддержке проекта №4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности.

Литература:

1. Ю.Н. Биглова, В.А. Крайкин, В.В. Михеев, С.А. Торосян, С.В. Колесов, А.Г. Мустафин, М.С. Мифтахов Журнал структурной химии 2013, Т. 54, №4, стр. 674
2. Research into methanofullerenes with various substitution degrees by UV spectroscopy Yuliya N. Biglova, Ahat G. Mustafin, Vladimir A. Kraikin and Mansur S. Miftakhov New J. Chem., 2013,37, 1358-1363

УДК546

Структурные изомеры бис- и разнолигандных аминокислотных комплексов Co(II)

Михалевич А.П., Берестова Т. В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа,
anuta91pit@yandex.ru

Известно, что соединения Co(II) с бидентатными N,O-лигандами представляют собой устойчивые октаэдрические комплексы [1]. Однако определение состава и структуры, образующихся при этом геометрических изомеров представляет собой сложную задачу.

С целью изучения структурных изомеров аминокислотных комплексов Co(II) с бис-хелатными лигандами, были получены комплексы с gly(**1,4**), S-ala(**2**) и R,S-val(**3**) на основе методики [2], а так же были синтезированы комплексы gly(**1,4'**) по методике, описанной в литературе [3].

Комплексы были исследованы методом ИК-спектроскопии на Фурье-спектрометре FTIR-8400S (Shimadzu) в диапазоне 800-4000 см⁻¹ (Таблица 1).

Таблица 1

ИК-характеристики комплексов **1-4** и **1,4'**

Соединение	Выход, %	Полосы поглощения функциональных групп, (см ⁻¹)			
		$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\nu(-\text{CH}, \text{CH}_3)$	$\nu_{s,as}(-\text{NH}_2)$
глицин (glyH)	-	1608	1412	2923	3125; 3180
валин (R,S-valH)	-	1595	1418	2961	3126
аланин ((S)-alaH)	-	1593	1410	2854; 2924	3078
[Co(gly) ₂ (H ₂ O) ₂] (1) [2]	76	1608 1603	1391; 1387; 1359	2925; 2916; 2852; 2849	3213; 3308; 3300; 3255
[Co(gly) ₂ (H ₂ O) ₂] (1) [3]	22	1610; 1600	1392	2926; 2934	3267; 3272
[Co(S-ala) ₂ (H ₂ O) ₂] (2)	95	1653 1647	1393 1387	2926; 2919; 2858; 2852	3267; 3259;

					3236
[Co(R,S-val) ₂ (H ₂ O) ₂] (3)	99	1647; 1616; 1651	1393; 1381	2972 2961	3132 3137
[Co(gly) ₃] (4) [2]	35	1645; 1611	1395; 1381;1358	2968 2979	3134 3238
[Co(gly) ₃] (4') [3]	23	1615; 1601	1393; 1372	2926: 2915	3228; 3236

Установлено, что комплексы образуются в виде структурных изомеров октаэдрической формы, что соответствует литературным данным [4].

Показано, что в зависимости от pH среды в реакции образуются разные структурные изомеры для комплексов **4** и **4'**, в то время как для комплексов **1** такая зависимость не выявлена (Таблица).

Литература:

1. D. D. Stamenovic, S. R. Trifunovic // J. Serb. Chem. Soc. 2002. 67(4). P. 235–240.
2. M. Markovic, N. Judas, J. Sabolovic // Inorg.Chem. 2011. № 50. P. 3632-3644
3. Берестова Т.В., Амантаева Г.Ю., Мифтахова Г.В., Кузина Л.Г., Массалимов И.А. // Вестник ТвГУ, 2015, № 2. С.118-124
4. M. Strasak, J. Majer// Inorg.Chem. 1983. № 70. P. 231-236

УДК533.275

Емкостные свойства полиимидных пленок

Муллагалиев И. Н., Салихов Р.Б.

Бакирский государственный университет, г. Уфа,

ilnur9409@mail.ru

В последнее время наибольшее распространение получили электронные датчики влажности на основе органических полимерных пленок, электрическая емкость и проводимость которых зависит от внешних условий [1-3].

Полиимид находит применение во многих областях производства, например, в датчиках для измерения пульсаций давления (акустического происхождения). Тонкие (толщиной менее микрона) полиимидные пленки применяются в качестве оптических окон в источниках синхротронного излучения. Самоклеющаяся лента в виде рулонов, используется для высоковольтной и высокотемпературной изоляции электрических цепей. Основным преимуществом полиимида при их использовании в датчиках влажности является его обратимая абсорбция, то есть процесс поглощения и последующего выделения воды.

В данной работе на стеклянную пластину со слоем ИТО методом центрифугирования формируется пленка полиимида из раствора. Полученный слой подвергается полимеризации путем нагрева до 150С в течение 20-25 мин. Толщина полученной полимерной пленки достигает 3 мкм. Сверху на полимерный слой наносится алюминиевый электрод методом термического распыления в вакуумной камере на установке ВУП 5.

Тонкая алюминиевая пленка имеет достаточно большую пористость, размером превосходящую молекулу воды, что позволяет молекулам воды свободно попадать на полиимидную плёнку и защищает от инородных веществ с более крупной атомной

структурой. При попадании паров воды на полиимидную пленку, её диэлектрическая проницаемость возрастает, что приводит к увеличению емкости полученной конденсаторной структуры. Увеличение емкости структуры объясняется диффузией молекул воды через тонкий слой металлического электрода в микропоры на поверхности полиимидной пленки. Из-за высокой диэлектрической проницаемости воды происходит значительный рост емкости структуры. Была исследована зависимость емкости полученных структур от относительной влажности воздуха. Крутизна характеристик в полученных нами пленочных структурах изменялась в пределах 1.0 - 1.2 пФ/ %.

К достоинствам полученных абсорбционных датчиков влаги на основе полиимидных пленок следует отнести линейную зависимость емкости от относительной влажности, малый гистерезис (не более 1-2 %), высокую крутизну характеристик и небольшую постоянную времени.

Литература:

1. Салихов Р.Б., Лачинов А.Н., Рахмеев Р.Г., Гадиев Р.М., Юсупов А.Р., Салазкин С.Н. Химические сенсоры на основе нанополимерных пленок // Измирительная техника. – 2009. – №4. – С. 62-64.
2. Салихов Р.Б., Лачинов А.Н., Рахмеев Р.Г. Транспортный слой на границе раздела двух сред // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34. – №11. – С. 88-94.
3. Гадиев Р.М., Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Рахмеев Р.Г., Салихов Р.Б., Юсупов А.Р. Аномально высокая проводимость вдоль интерфейса двух полимерных диэлектриков // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 90. – №11. – С. 821-825.

УДК541.6+678

Полимерные пленки и транзисторы на их основе

Муллагалиев И. Н., Сафаргалин И. Н., Салихов Р.Б.
Башкирский государственный университет, г. Уфа,
ilnur9409@mail.ru

Полимерная электроника – это современное междисциплинарное направление науки и технологии, связанное с созданием новых электронных устройств, базовыми элементами которых являются органические тонкопленочные (полевые) транзисторы и фотовольтаические ячейки. На их основе разрабатываются новые поколения интегральных микросхем, солнечных батарей, сенсоров. Тонкие пленки полианилинов (PANI), C60 и фуллеренпроизводных активно используются в качестве транспортного слоя в органических полевых транзисторах. Изучение механизмов транспорта заряда в тонких органических пленках и отработка технологии получения полимерных слоев с повышенной проводимостью [1-3] – необходимые условия для развития органической электроники.

В данной работе изучены вольтамперные характеристики органических полевых транзисторов, созданных на основе тонких пленок модифицированных PANI, фуллерена и его производных. Для изготовления транзисторов были использованы стеклянные пластины с омическим контактом в виде ИТО. На слой ИТО методом центрифугирования наносился слой полиимидной пленки, который использовался в качестве подзатворного диэлектрика. Сверху были нанесены алюминиевые электроды методом термического распыления в вакуумной камере на установке ВУП 5. В области

зазора одной партии образцов между электродами в 50 мкм наносилась пленка С60 или его производных методом центрифугирования из раствора, другая была заполнена исследуемым полимером PANI методом термического распыления из эффузионной ячейки Кнудсена. Длина цилиндрической камеры 25 мм, внутренний диаметр 4 мм, а рабочая температура варьировалась в диапазоне 400-650 К. Температура распыления 500-550К, обеспечивает максимальную проводимость пленки полианилина. Кроме того, часть образцов была изготовлена на основе полианилиновых пленок, нанесенных центрифугированием из раствора.

Получены и проанализированы выходные и передаточные вольтамперные характеристики. Электрические характеристики полученных структур, были измерены при комнатной температуре по схеме с общим истоком. Зависимости имеют нелинейный характер во всем диапазоне приложенных к затвору напряжений. Для полианилина и фуллерена ток стока увеличивается при положительном и отрицательном потенциале на затворе, соответственно. Следует отметить, что отсутствует типичный для большинства полевых транзисторов участок насыщения тока. Полученные зависимости характерны для нормально открытого полевого транзистора, т.е. канал проводимости, формируется изначально в процессе изготовления образца.

Литература:

1. Salikhov R. B., Lachinov A. N., Rakhmeyer R. G. Mechanisms of conductivity in metal-polymer-Si thin film structures //Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2007. – Т. 467. – №. 1. – С. 85-92.
2. Салихов Р.Б., Лачинов А.Н., Рахмеев Р.Г. Транспортный слой на границе раздела двух сред // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34. – № 11. – С. 88-94.
3. Гадиев Р.М., Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Рахмеев Р.Г., Салихов Р.Б., Юсупов А.Р. Аномально высокая проводимость вдоль интерфейса двух полимерных диэлектриков // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 90. – № 11. – С. 821-825.

УДК66

Разработка путей повышения эффективности производства изопрена по «диоксановому» методу в присутствии цеолитов группы состава $\text{Na}^+_x(\text{H}_2\text{O})_y[\text{Al}_a\text{Si}_b\text{O}_c]$

Пасько П.А.¹, Вакулин И.В.¹, Мустафина З. Н.¹, Латыпова Э.Р.¹, Вакулина А.И.²

¹Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

²УОР №1, г. В.Пышма, Россия,

pasko.pav62@gmail.com

Методами квантовой химии и молекулярной динамики изучена возможность повышения селективности образования 4,4-диметил-1,3-диоксана реакции Принса, который является ключевым полупродуктом в синтезе изопрена по «диоксановому» методу.

Нами рассмотрена стабилизации переходного состояния (ПС) этой реакции на цеолитах состава $\text{Na}^+_x(\text{H}_2\text{O})_y[\text{Al}_a\text{Si}_b\text{O}_c]$ с порами различного сечения (табл. 1, рис. 1). Показано, что стабилизация ПС реакции образования 1,3-диоксана становится наиболее выгодной на цеолитах с размерами пор 6.08 - 7.72 Å. Очевидно, что в этом случае ПС

может помещаться внутрь поры цеолита и стабилизироваться за счет межмолекулярных взаимодействий со всей внутренней поверхностью поры.

При диаметре поры меньше 6.08 Å, ПС уже не способно помещаться внутрь и стабилизируется только частично за счет взаимодействия с поверхностью цеолита. В случае цеолитов с большим диаметром пор межмолекулярные взаимодействия могут осуществляться с фрагментом внутренней или внешней поверхности поры.

Таблица 1

Зависимость энергии адсорбции переходных состояний от диаметра пор цеолитов, кДж/Моль

Цеолит	d, Å	Этилен	Пропилен	Бутен-1	Изобутилен	Транс-2-бутен
ANA	4.21	-11,8	-12,4	-13,3	-12,9	-16,5
NAT	4.52	-13,2	-13,9	-15,5	-15,2	-15
TON	5.71	-30,8	-21,1	-23	-21,1	-25,7
MTW	6.08	-29,2	-33,6	-38,6	-31,7	-37,1
LOS	6.36	-34	-40,8	-44,1	-45,5	-43,7
EUO	7.00	-32,1	-36,8	-41	-42,7	-40,9
MEL	7.72	-27,7	-32,6	-36,6	-36,3	-36,5
MEI	8.06	-24,9	-27,3	-30,4	-31	-30,4
KFI	10.67	-27	-28,9	-28,3	-29,3	-29,7

Такой характер стабилизации ПС свидетельствует о возможности повышения селективности образования 1,3-диоксанов по реакции Принса в присутствии цеолитов с размером пор от 6.08 до 7.72 Å.

Зависимость энергии стабилизации $TS_{1,3-D}$ от диаметра пор цеолитов группы $Na^+_x(H_2O)_y[Al_aSi_bO_c]$

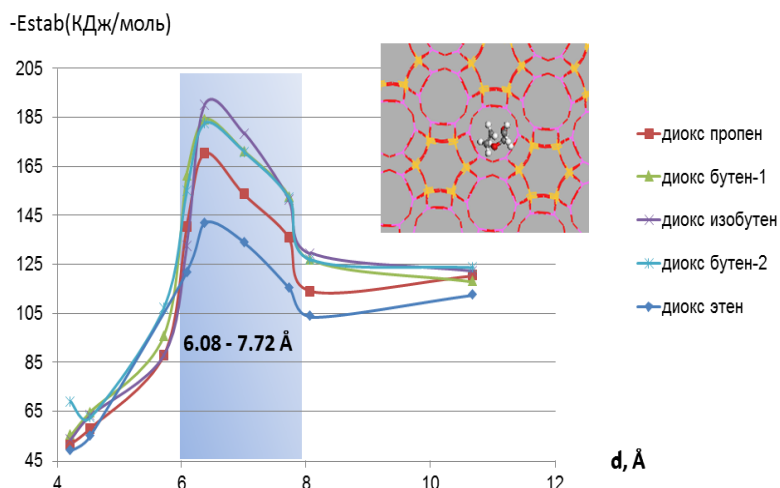


Рис.1. Стабилизация переходного состояния реакции образования 1,3-диоксанов в присутствии цеолитов группы $Na^+_x(H_2O)_y[Al_aSi_bO_c]$

Разработка путей повышения эффективности производства изопрена по «диоксановому» методу в присутствии цеолитов группы состава $\text{Ca}_x[\text{H}_2\text{O}]_y\text{Al}_a\text{Si}_b\text{O}_c$

Пасько П.А.¹, Вакулин И.В.¹, Мустафина З.Н.¹, Латыпова Э.Р.¹, Вакулина А.И.²

¹Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

²УОР №1, г. В.Пышма, Россия,

pasko.pav62@gmail.com

Методами квантовой химии и молекулярной динамики изучена возможность повышения селективности образования 4,4-диметил-1,3-диоксана реакции Принса, который является ключевым полупродуктом в синтезе изопрена по «диоксановому» методу.

Нами рассмотрена стабилизация переходного состояния (ПС) этой реакции на цеолитах состава $\text{Ca}_x[\text{H}_2\text{O}]_y\text{Al}_a\text{Si}_b\text{O}_c$ с порами различного сечения (табл. 1, рис. 1). Показано, что стабилизация ПС реакции образования 1,3-диоксана становится наиболее выгодной на цеолитах рассмотренной группы с размерами пор 6.04 - 7.37 Å. Очевидно, что в этом случае ПС может помещаться внутрь поры цеолита и стабилизироваться за счет межмолекулярных взаимодействий со всей внутренней поверхностью поры.

При диаметре поры меньше 6.04 Å, ПС уже не способно помещаться внутрь и стабилизируется только частично за счет взаимодействия с поверхностью цеолита. В случае цеолитов с большим диаметром пор межмолекулярные взаимодействия могут осуществляться с фрагментом внутренней или внешней поверхности поры.

Таблица 1

Зависимость энергии адсорбции переходных состояний от диаметра пор цеолитов, кДж/Моль

Цеолит	d, Å	Этилен	Пропилен	Бутен-1	Изобутилен	Транс-2-бутен
PAR	4,21	-12,3	-15,4	-17,2	-16	-16,9
GIS	4,97	-12,9	-14	-14,7	-15,5	-15,3
EPI	5,47	-20,9	-22,8	-25,6	-20,3	-22
LAU	6,04	-33	-36,1	-27,7	-26,1	-26,4
LEV	7,1	-29,3	-34,5	-38,5	-38,5	-35,7
CHA	7,37	-26,2	-30,7	-33,8	-34,4	-34,4

Такой характер стабилизации ПС свидетельствует о возможности повышения селективности образования 1,3-диоксанов по реакции Принса в присутствии цеолитов рассмотренной группы с размером пор от 6.04 до 7.37 Å. В случае цеолитов состава $\text{Ca}_x[\text{H}_2\text{O}]_y\text{Al}_a\text{Si}_b\text{O}_c$ с увеличением реагирующего алкена значение диаметра также возрастает от 6.04 Å (этилен и пропилен) до 7.1 Å (алкены C_4)

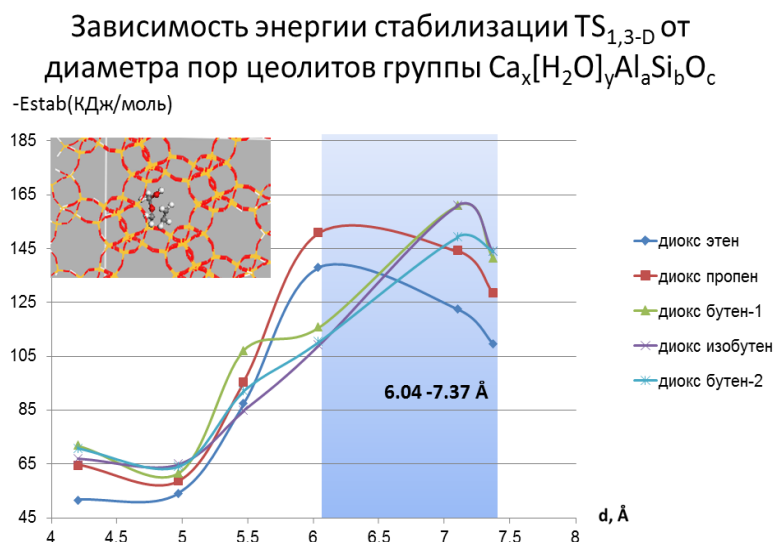


Рис.1. Стабилизация переходного состояния реакции образования 1,3-диоксанов в присутствии цеолитов группы $Ca_x[H_2O]_yAl_aSi_bO_c$

УДК66

Разработка путей повышения эффективности производства изопрена по «диоксановому» методу в присутствии цеолитов группы состава $Al_aP_bO_c$

Пасько П.А.¹, Вакулин И.В.¹, Мустафина З. Н.¹, Латыпова Э.Р.¹, Вакулина А.И.²

¹Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

²УОР №1, г. В.Пышма, Россия,

pasko.pav62@gmail.com

Методами квантовой химии и молекулярной динамики изучена возможность повышения селективности образования 4,4-диметил-1,3-диоксана реакции Принса, который является ключевым полупродуктом в синтезе изопрена по «диоксановому» методу.

Нами рассмотрена стабилизация переходного состояния (ПС) этой реакции на цеолитах состава $Al_aP_bO_c$ с порами различного сечения (табл. 1, рис. 1). Показано, что стабилизация ПС реакции образования 1,3-диоксана становится наиболее выгодной на цеолитах рассмотренной группы с размерами пор 7.33-7.75 Å. Очевидно, что в этом случае ПС может помещаться внутрь поры цеолита и стабилизироваться за счет межмолекулярных взаимодействий со всей внутренней поверхностью поры.

При диаметре поры меньше 7.33 Å, ПС уже не способно помещаться внутрь и стабилизируется только частично за счет взаимодействия с поверхностью цеолита. В случае цеолитов с большим диаметром пор межмолекулярные взаимодействия могут осуществляться с фрагментом внутренней или внешней поверхности поры.

Таблица 1

Зависимость энергии адсорбции переходных состояний от диаметра пор цеолитов, кДж/Моль

Цеолит	d, Å	Бутен-1	Транс-2-бутен	Этилен	Изобутилен	Пропилен
APC	4,23	-76,91	-85,27	-63,95	-78,16	-72,31
ATV	4,74	-70,64	-71,47	-64,79	-69,80	-65,2
ATO	5,74	-94,88	-94,46	-105,75	-79,42	-77,33
AEI	7,33	-153,4	-152,98	-109,09	-152,98	-129,16
AFT	7,75	-155,07	-152,57	-113,69	-158,42	-129,16
AET	8,41	-113,27	-112,44	-84,43	-98,64	-95,3

Такой характер стабилизации ПС свидетельствует о возможности повышения селективности образования 1,3-диоксанов по реакции Принса в присутствии цеолитов рассмотренной группы с размером пор от 7.33 до 7.75 Å. Для цеолитов состава $Al_aP_bO_c$ этот диаметр практически не зависит от алкена, максимум эффекта достигается при значении 7.75 Å

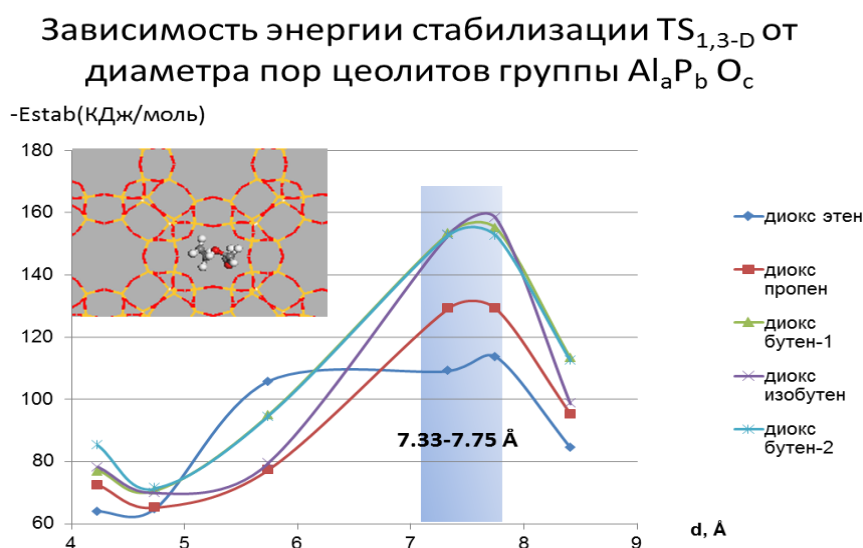


Рис.1. Стабилизация переходного состояния реакции образования 1,3-диоксанов в присутствии цеолитов группы $Al_aP_bO_c$

УДК535

Особенности электрической проводимости органических спиновых стекол с хаосом химического состава

Петров А.М., Доломатов М.Ю.

Баширский государственный университет, г. Уфа,
petrovnanochemistry@gmail.com

Высококипящие углеводородные фракции, такие как нефтяные битумы, каменноугольные смолы, пеки и другие находят применение как изоляционные и электропроводящие материалы в зависимости от их свойств и состава. Знания об электрофизических свойствах таких объектов и их изменении в ходе эксплуатации позволяют предсказать их долговечность и надежность. Эти материалы при

нормальных условиях проявляют свойства классических диэлектриков: электропроводность при нормальных условиях составляет $10^{-13} - 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ [1].

Ряд признаков, в том числе g-фактор, близкий к g-фактору свободного электрона, концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) свыше 10^{18} спин/г и зависимость магнитной восприимчивости от температуры, позволяет рассматривать высококипящие углеводородные фракции как многокомпонентные органические спиновые стекла (МОСС), состав которых распределен случайным образом [1].

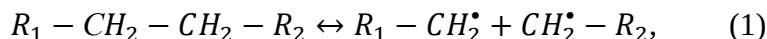
Установлено, что МОСС обладают рядом особенностей электрической проводимости:

1) Значительным ростом электропроводности, вызванным ростом температуры, сопровождающийся фазовым переходом “диэлектрик-полупроводник” в области температур 40-120°C в зависимости от физико-химических свойств образца [1-3];

2) Существованием температурного гистерезиса электропроводности [1, 2];

3) Корреляцией роста электропроводности и увеличения концентраций парамагнитных центров, симбатно изменяющихся при повышении температуры [1-3].

Как следует из изложенных данных, рост электропроводности, инициированный температурным воздействием, сопровождается увеличением концентрации парамагнитных центров, которыми являются частицы с неспаренным спином - стабильные свободные радикалы и классифицируется как фазовый переход “диэлектрик-полупроводник”. Генерация стабильных свободных радикалов в МОСС, на наш взгляд, происходит за счет гомолитического разрыва углерод-углеродных связей, ослабленных сопряжением с ароматическими фрагментами молекул асфальтосмолистых веществ, которые формируют парамагнитную фазу, в результате процесса (1):



где R_1 и R_2 – полициклические ароматические фрагменты или бензольные ядра, $R_1 - \dot{C}H_2$, $\dot{C}H_2 - R_2$ – стабильные свободные радикалы.

Энергии разрыва таких связей достаточно низка и может достигать 40 кДж/моль [4].

Интенсивный рост электропроводности МОСС с увеличением температуры и малая величина энергии активации электропроводности [1] объясняются, по-видимому, тем, что на дне зоны проводимости МОСС появляются дополнительные энергетические уровни, создаваемые акцепторными примесями спинсодержащих частиц свободных радикалов.

Таким образом, МОСС представляют собой активные диэлектрики, переходящие в состояние полупроводника в области температур порядка 40-120°C в зависимости от объекта исследования.

Литература:

1. Петров А.М., Долوماتов М.Ю., Рыжиков О.Л., Бахтизин Р.З., Хайрудинов И.Р. Особенности температурной зависимости электропроводности в многокомпонентных органических спиновых стеклах // Материаловедение. 2015. № 10. С. 3-8.

2. Долوماتов М.Ю., Петров А.М., Рыжиков О.Л., Бахтизин Р.З. Электрофизические свойства асфальтосодержащих аморфных органических материалов // Материаловедение. 2015. № 2. с. 15-18.

3. Долوماتов М.Ю., Шуткова С.А., Кавыев А.Г., Юсупова Э.А., Гордеев В.Н., Челноков Ю.В. Особенности электропроводности и свойств аморфных полупроводников на основе асфальтенов // Электротехнические и информационные комплексы и системы. 2013. № 3. с. 109-114.

4. УнгерФ.Г., АндрееваЛ.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природасмолиасфальтенов. Новосибирск: Наука, 1995 - 192 с.

УДК538

Исследование ловушечных состояний электроактивных полимеров в термодинамически неравновесных условиях

Пономарев А.Ф.¹, Воробьев А.Ю.¹, Лачинов А.Н.².

¹Бирский филиал Башкирского государственного университета, г.Бирск

²Башкирский государственный педагогический университет им. М.Акумлы, г.Уфа
aleks.vorobjev89@yandex.ru

К числу активно изучаемых в настоящее время диэлектрических материалов относится полидифениленфталид (ПДФ) – полимер из класса полиариленфталидов, с шириной запрещенной зоны 4,2 эВ. В этом материале обнаружено множество интересных эффектов, таких как, чувствительность к влиянию электрических и магнитных полей, давлению, состоянию окружающей атмосферы, состояние высокой проводимости и др. [1]. Обычно предполагается, что в кривых ТСТ/ТСД каждому энергетическому уровню электрически активных дефектов соответствует свой пик тока. Но, как было показано в работе [2], в запрещенной зоне ПДФ имеет место квазинепрерывное распределение центров захвата носителей заряда. Поэтому возможна ситуация, в которой температурная зависимость токов ТСТ/ТСД имеет вид ряда частично перекрывающихся пиков. Такое перекрытие может быть настолько существенным, что различить близкие пики практически невозможно. В связи с этим, для определения параметров ловушечных состояний в диэлектриках типа полидифениленфталид было предложено использовать метод измерения вольтамперных характеристик в термодинамически неравновесных условиях [3]. Поэтому представляет интерес поведение имеющихся в ПДФ групп ловушек при различных температурах и их влияние на инжекционные токи. Исходя из теории монополярной инжекции для токов, ограниченных объемным зарядом, возможно оценить время теплового освобождения заряда из ловушек t_e . Считая, что образец находится в диэлектрическом состоянии, расчет производился по приближенной формуле из [1]:

$$t_e = 10^{-11} \exp \frac{E_c - E_t}{kT}.$$

В данной формуле ($E_c - E_t$) соответствует величине глубины залегания ловушки относительно дна зоны проводимости. Произведён расчет для двух групп ловушек глубиной $E_1 = 1,06$ эВ и $E_2 = 2,4$ эВ. Результаты проиллюстрированы рис.1.

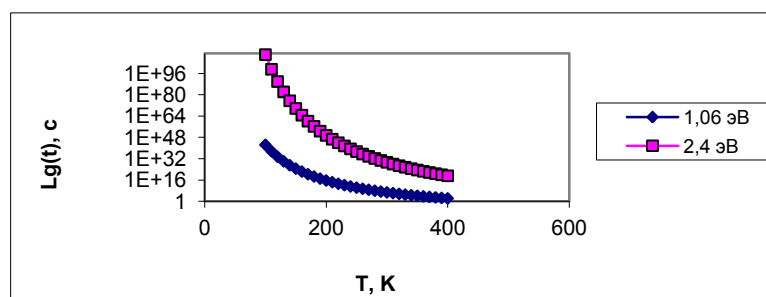


Рис.1. Зависимость времени теплового освобождения заряда из ловушек от температуры

Исходя из расчета, время освобождения заряда из ловушек при комнатной температуре для двух групп ловушек отличается приблизительно на 20 порядков. Очевидно, что это оказывает существенное влияние на характер влияния этих ловушечных групп на величину протекающего через образец тока.

Литература

1. Лачинов А.Н., Воробьева Н.В., УФН. 2006.Т.17. Вып.12.С.1249.
2. Лачинов А.Н., Корнилов В. М., Загуренко Т. Г., Жеребов А. Ю. // ЖЭТФ.- 2006.- Т.- 129. -В. 4,- С. 728-734
3. А.Ф. Пономарев, А.Ю. Воробьев, А.Н. Лачинов, Материалы XIII Международной конференции «Физика диэлектриков», Том 1 – Санкт-Петербург, 2014 – с. 47

УДК621

Способ подготовки поверхности для плазменной обработки

Райский В.В., Доценко И.Н.

Башкирский государственный университет, г.Уфа

Плазменное покрытие представляет собой один из перспективных способов обработки поверхностей деталей машин, которое способно качественно изменить любую поверхность в ее свойствах и практически в любом, желаемом разработчиком, направлении.

Однако, качественное нанесение плазменного покрытия очень зависит от того, как для этого подготовлена обрабатываемая поверхность. Поэтому встает важная задача – надлежащим образом подготовить поверхность детали для качественного нанесения плазменного покрытия.

Предлагаемый способ подготовки поверхности для плазменного покрытия включает механическую обработку с одновременным воздействием ультразвуковых колебаний и статического давления, при этом максимальное значение амплитуды ультразвуковых колебаний устанавливают на (18-20)% больше радиуса минимального размера частиц напыляемого материала. Это позволяет повысить качество покрытия за счет повышения прочности его сцепления с основой и обеспечить однородность свойств покрытия при заданных условиях обработки.

Известен способ плазменного напыления [5, с.57], заключающийся во введении в плазменную струю, генерируемую в дуговом плазматроне, частиц наносимого материала с последующим направлением потока на обрабатываемую поверхность. В результате того, что частицы наносимого материала в определенной степени оплавляются, разгоняются и соударяются с поверхностью, происходит формирование покрытия.

Главным недостатком этого способа является невысокая величина прочности сцепления частиц с поверхностью, которая находится обычно в пределах от 10 до 50 МПа. С целью повышения прочности сцепления покрытия с основой применяют предварительные методы обработки поверхности основы.

Известен также способ подготовки поверхности [3, с.2], включающий подготовку поверхности обдувкой электрокорундом и нанесение газотермического покрытия, по которому перед обдувкой электрокорундом проводят поверхностное пластическое деформирование дробеструйным методом шариками из высокопрочной стали, диаметр шариков составляет (2 - 3) мм, а удельная энергия воздействия на поверхность при дробеструйной обработке составляет (10^5 - 10^6) Дж/м² при удельном времени воздействия на поверхность (0,1-0,3) мин/см².

Недостатком этого процесса являются невысокие адгезивные свойства покрытия, обусловленные отсутствием переходной зоны между основой и покрытием.

Кроме того, известен способ подготовки поверхности детали [4, с.2] перед нанесением покрытия газотермическим напылением, включающий электромеханическую обработку поверхности детали инструментом при давлении (50-80) кГс/см² с пропусканием электрического тока в месте контакта до оплавления и перемещения инструмента, при этом обработку проводят инструментом с профилем, обеспечивающим при контакте обработку 1/4 поверхности детали, а перемещение осуществляют возвратно-поступательно в плоскости, перпендикулярной к обрабатываемой поверхности с периодическим отключением электрического тока. Электрический ток отключают перед началом движения инструмента вверх. Электрический ток также отключают после контакта инструмента с поверхностью.

Однако, локальное оплавление влечет за собой структурные превращения, что в свою очередь приводит к ослаблению прочностных свойств материала обрабатываемой детали.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому способу является способ нанесения покрытий [1, с.1], включающий предварительную механическую обработку поверхности изделия в течение (1-2) секунд и нанесение порошкового материала с одновременной механической обработкой напыленных слоев, при котором механическую обработку осуществляют при давлении (50-300) Н с одновременным воздействием ультразвуковых колебаний частотой (16 - 20) кГц и амплитудой колебаний (10 - 80) мкм.

Недостатком здесь является небольшая величина адгезии и существенные колебания значений этой величины, что снижает качество нанесенного покрытия.

Задачей, на решение которой направлена предлагаемая работа, является повышение качества покрытия, за счет повышения прочности сцепления его с основой и обеспечение однородности свойств покрытия при заданных условиях обработки.

Поставленная задача достигается тем, что в предлагаемом способе подготовки поверхности для плазменного покрытия, включающем механическую обработку с одновременным воздействием ультразвуковых колебаний и статического давления, в отличие от перечисленных, создают гарантированную переходную зону в поверхности путем внедрения частиц материала покрытия в основу.

Максимальное значение амплитуды ультразвуковых колебаний устанавливают на (18-20)% больше радиуса минимального размера частиц напыляемого материала.

Свойства поверхности с внедренными в нее частицами покрытия будут более близки к свойствам частиц покрытия, чем свойства необработанной поверхности.

При последующей плазменной обработке поверхность с равномерно внедренными в нее частицами покрытия обеспечит более интенсивное протекание физико-химических процессов, ответственных за прочность сцепления.

Это происходит за счет химической активности основы, обеспечиваемой высоким уровнем пластической деформации и большей поверхностью контакта частиц покрытия, внедренных в основу, а также за счет усиления анкерного эффекта микронеровностей поверхности, присущей данному методу. Установленное

соотношение амплитуды ультразвуковых колебаний и размера частиц напыляемого материала сводят к минимуму число холостых ударов инструмента по поверхности и гарантируют формирование переходной зоны. Механическое воздействие инструмента непосредственно на поверхность, а не на частицы, нежелательно. Это ведет не к формированию переходной зоны, а к наклепу.

Основное назначение ультразвуковой гидроабразивной обработки – очистка, упрочнение и удаление заусенцев и других поверхностных дефектов. При выполнении указанной операции заготовку помещают в камеру с гидроабразивной средой, а ультразвуковые волны излучаются в раствор. Цель излучения в раствор – кавитационное разрушение заусенцев и дополнительная их обработка абразивными зернами. При возникновении акустических течений зерна абразива и детали из-за различной плотности и размеров получают неодинаковые скорости. При взаимном проскальзывании абразивных зерен и деталей происходит снятие заусенцев.

В отличие от гидроабразивной обработки, где ультразвуковые колебания передаются жидкости, в которой находятся абразивные частицы, в заявляемом способе ультразвуковые колебания при одновременном статическом давлении передаются частицами порошка покрытия. При этом инструмент играет роль молота, статически воздействуя на частицы порошка покрытия и периодически ударяя по ним, внедряет частицы в поверхность. Организация такого процесса позволяет получить однородную и равномерную переходную зону, содержащую частицы порошка покрытия, высокие шероховатость поверхности и степень пластической деформации, вследствие чего и увеличивается адгезионная прочность и выравниваются ее количественные характеристики в различных точках поверхности.

Предлагаемое техническое решение отличается и от известного способа ультразвуковой размерной обработки хрупких материалов, который описан в работе профессора Маркова А.И. [2, с.15]. Эти два сравниваемых способа имеют различные цели. Первый – повышение адгезионной прочности плазменного покрытия путем создания переходной зоны, содержащей частицы наносимого покрытия и имеющей поверхностный слой высокой шероховатости и степени деформационного упрочнения, второй – размерное формообразование хрупких материалов путем выкрашивания микроскопических объемов.

Ультразвуковая размерная обработка не используется при формообразовании материалов, имеющих критерий хрупкости ($1 < t_x < 2$), поскольку эффект внедрения зерен в поверхность без ее выкрашивания считается отрицательным. В предлагаемом способе этот отрицательный эффект используется как положительный, поскольку позволяет формировать переходную зону, содержащую частицы покрытия и шероховатую поверхность с высокой степенью пластической деформации. При обработке поверхностей из твердых материалов внедрение абразивных частиц в поверхность происходить не будет. Однако микровыкрашивание поверхности позволит создать показатель шероховатости, который другими способами получить затруднительно.

Операции предлагаемого способа реализуют устройством, показанном на рисунке 1, содержащим обрабатываемую основу 1, на которую через частицы материала покрытия 2, находящиеся в зоне обработки, одновременно воздействуют через инструмент 3 статическое давление и ультразвуковые колебания. Суть способа заключается в следующем. На столе ультразвуковой установки закрепляют обрабатываемую основу 1. Частицы порошка покрытия 2 вводят в зону обработки и затем одновременно подводят ультразвуковые колебания и статическое давление от инструмента 3 к указанным частицам 2, которые, внедряясь в основу 1, создают

переходную зону, обеспечивая при этом высокую шероховатость и степень пластической деформации поверхности основы.

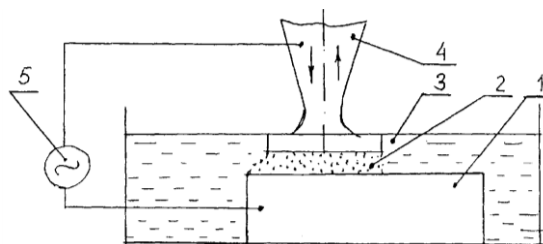


Рисунок 1 – Схема установки для обработки поверхности

Суть способа заключается в следующем. На столе ультразвуковой установки закрепляют обрабатываемую основу 1. Частицы порошка покрытия 2 вводят в зону обработки и затем одновременно подводят ультразвуковые колебания и статическое давление от инструмента 3 к указанным частицам 2, которые, внедряясь в основу 1, создают переходную зону, обеспечивая при этом высокую шероховатость и степень пластической деформации поверхности основы.

Пример конкретной реализации предлагаемого способа.

Для предварительной обработки поверхности образца из стали 20 использовался универсальный прошивочный станок для ультразвуковой и электрохимической обработки модели 4Д722Э, укомплектованный ультразвуковым генератором УЗГ5-1, 6/22, мощностью 1,6 кВт.

Диаметр ультразвукового вибратора-инструмента 30 мм. Частота вибрации ультразвукового вибратора 22 кГц, амплитуда колебаний (20-25) мкм. Сила прижатия инструмента к обрабатываемой поверхности (статическая нагрузка) – 50 Н. Время обработки (1-2) с. Предварительную обработку поверхности осуществляют в жидкой среде. В качестве абразивных использовали частицы самофлюсующегося порошка ПГ-СРЗ ГОСТ 21448-75, твердость которых превышает 45 единиц по Роквеллу, диаметр частиц (40-160) мкм. Весовое отношение абразивных частиц и жидкости 1:2. После подготовки поверхности производилось напыление того же порошка на установке УПУ-3М.

Режим напыления был принят следующим:

- сила тока (350 ± 10) А;
- напряжение (55 ± 2) В;
- дистанция напыления 120 мм;
- расход плазмообразующего газа: аргон – $0,6 \text{ м}^3/\text{ч}$; азот – $0,03 \text{ м}^3/\text{ч}$;
- расход порошкового материала $(0,6-0,7) \text{ кг/ч}$;
- толщина покрытия 0,4 мм.

Сравнительные результаты предлагаемого способа и прототипа представлены в таблице 1.

Таким образом, предлагаемое решение обладает новым свойством – возможностью создать гарантированную переходную зону в поверхности путем внедрения частиц материала покрытия в основу. При этом предварительно подготовленная поверхность, имеющая переходную зону, отличается высокой шероховатостью и степенью пластической деформации. Перечисленные факторы способствуют повышению качества покрытия при последующей плазменной обработке.

Таблица 1

Сравнительные результаты способов

Способ подготовки поверхности	Состав абразивной среды		Прочность сцепления, МПа
Предлагаемый способ	Вода 2 вес.части	ПГ-СРЗ 1 вес.часть	46 ... 48
Прототип по А.с. СССР №1274328	ПГ-ХН80СРЗ Механическое воздействие индентором		38
Способ ультразвуковой обработки в гидроабразивной среде	Вода 2 вес.части	ПГ-СРЗ 1 вес.часть	19

Литература:

1. А.с. СССР № 1274328, МКИ⁴ С 23 С 4/02, опубл. 15.03.93.
2. Марков А.И. Ультразвуковая обработка материалов. – М.: Машиностроение, 1980. – 237 с.
3. Патент РФ № 1804148, МПК⁶ С 23 С 4/02, опубл. 20.11.96.
4. Патент РФ № 2068025, МПК⁶ С 23 С 4/02, опубл. 20.11.96.
5. Хасуй А. Техника напыления. – М.: Машиностроение, 1975. – 232 с.

УДК666.29

Дилатометрия безобжиговой керамики

Сабитова Д.А., Шаяхметов А.К., Муртазина Э.Ж., Куланбаева З.М.

Башкирский государственный университет, г.Уфа,

alvin.93@bk.ru

Исследована дилатометрия образцов на основе электрокорунда, глинозема и алюмофосфатного связующего. Для определения изменения длины и автоматического расчета коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) использовали оптический дилатометр MISURA® ODLT с функцией дифференциального термического анализа (ДТА), позволяющий проводить дилатометрический и термический анализы материалов до 1600°C.

Дилатометрию проводили на образцах исходного состава (рис.1) после технологической термообработки при температуре 300°C и обожженного (при повторном нагреве, после дилатометрии при температуре 1466°C, рис.2).

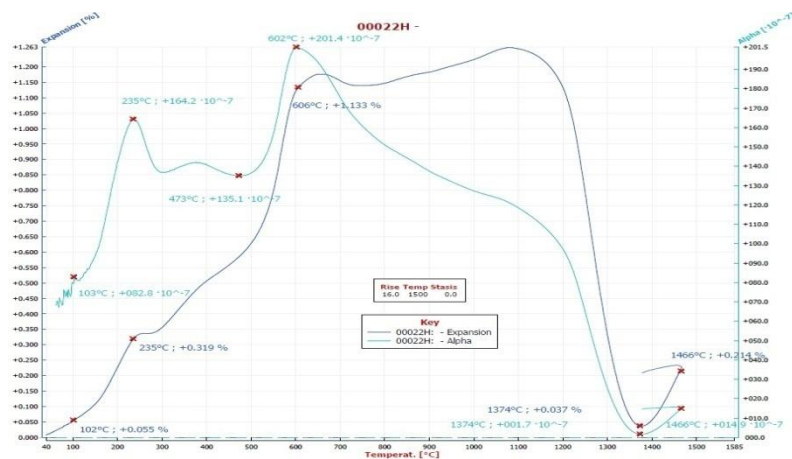


Рис.1. Термическое расширение и КЛТР корундового образца

после сушки при 300°C

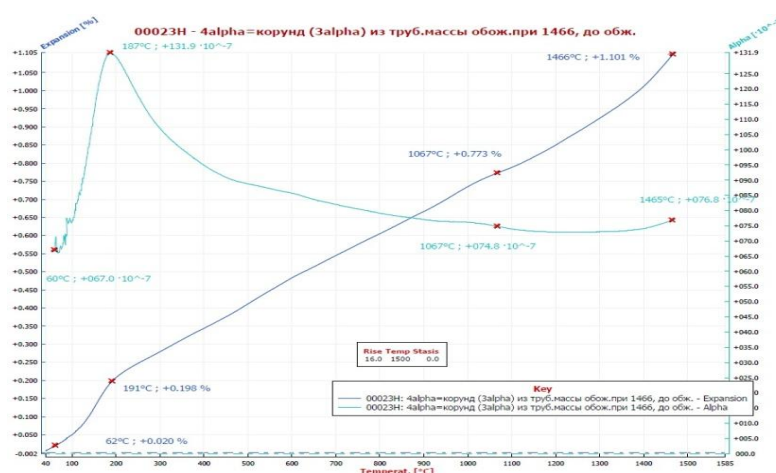


Рис.2. Термическое расширение и КЛТР корундового образца при повторном нагреве

При первом нагреве, в диапазоне температур от 103°C до 235°C размер образца резко увеличивается (расширение на 0,319%), коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) при этих температурах имеет значения $8,3 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ и $16,4 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$. В диапазоне от 235°C до 473°C КЛТР уменьшается до значения $13,51 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, размер образца в интервале от 473°C до 602°C продолжает увеличиваться, а КЛТР растет до величины $20,14 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$. Уменьшение КЛТР в диапазоне от 602°C до 1374°C до значения $0,17 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ связано с усадкой образца, величина которой не сказывается на его конечном размере. В промежутке от 1374°C до 1466°C происходит незначительное увеличение КЛТР.

При повторном нагреве до 191°C происходит резкое увеличение размера образца (на 0,198%), что соответствует значению КЛТР $13,2 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ (в интервале 20-187°C). Затем, в интервале от 191°C до 1446°C размер образца практически увеличивается линейно, к 1067°C КЛТР падает до значения $7,48 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, а в промежутке от 1067°C до 1465°C КЛТР стабилизируется и имеет среднее значение около $7,5 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$.

Установлено, что при последующих нагревах расширение образца более равномерное, а значение КЛТР колеблется в пределах $7,5 \cdot 10^{-6}$ - $7,6 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$.

УДК541

Сорбция ионов металлов микро и наночастицами окислов железа

Самсонов М.Р., Ахметшин Б.С.

Башкирский государственный университет, г. Уфа

В настоящее время во многих отраслях человеческой жизнедеятельности наблюдается стремление к все более широкому применению наночастиц и наноматериалов. В связи с этим, важное значение приобретает направление, связанное с получением наночастиц и применения их для сорбции ионов тяжелых металлов. Весьма перспективны в этом отношении высокодисперсные частицы окислов железа [1].

В данной работе проведено исследование сорбционных свойств микронных частиц гематита и наночастиц гетита. Наночастицы гетита получены химическим

осаждением из нитрата железа и стабилизированы гидротартратом калия. На основе данных зависимости сорбционных свойств наночастиц гетита от температуры и кислотности среды установлены их оптимальные значения, приводящие к максимальным значениям сорбции металлов. Установлены более высокие сорбционные свойства наночастиц гетита по отношению ко всем исследованным ионам тяжелых металлов по сравнению с гематитом микронных размеров и литературными данными. Полученные результаты могут быть использованы для очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов.

Установлена высокая сорбционная способность и степень извлечения наночастицами гетита ионов ряда тяжелых, превышающая в большинстве случаев данные, имеющиеся в литературе. Полученные в данной работе сорбенты на основе микрочастиц гематита благодаря низкой стоимости, универсальности и относительно высокой эффективности, а наночастицы гетита также благодаря универсальности, простоте синтеза и высокой эффективности сорбции могут быть рекомендованы для практического применения в качестве реагента очистки сточных вод.

Литература:

1. Массалимов И.А., Ильясова Р.Р., Мусавирова Л.Р., Самсонов М. Р. , Мустафин А. Г. Применение микронизированного гематита и нанодисперсного гетита в качестве сорбента тяжелых металлов. Журнал прикладной химии, 2014, т.87, №10, С. 705-713.

УДК538

Электрофизические исследования тонких полианилиновых пленок

Салихов Т. Р.

*Башкирский государственный университет, г. Уфа,
timur-salikhov@yandex.ru*

Полимерная электроника — это современное направление науки и технологии, связанное с созданием новых электронных устройств, базовыми элементами которых являются органические тонкопленочные (полевые) транзисторы, новые поколения интегральных микросхем, солнечных батарей и сенсоров. Для применения в электронике пленки полианилина (PANI) и его производных должны обладать хорошими транспортными свойствами [1-3].

В данной работе изучены электрофизические характеристики тонких пленок модифицированных PANI. Для изготовления пленок были использованы стеклянные пластины с омическими контактами из алюминия, полученными методом термического распыления в вакуумной камере на установке ВУП 5М. Зазор между электродами в 1 мм заполнялся исследуемыми полимерными пленками производных PANI, нанесенными центрифугированием из растворов. Морфология поверхности и толщина пленок (в диапазоне 50 - 300 nm) контролировалась на основе анализа АСМ изображений, полученных с помощью «Наноскан 3D».

Были исследованы пленки модифицированного PANI и его сополимеров с о-толуидином в разных мольных соотношениях 1:3, 1:1, 3:1. Температурные измерения проводимости пленок G в интервале 300–450 К показали экспоненциальный характер зависимости G от температуры T : $G = G_0 \exp(-\Delta E / 2kT)$. В координатах $\ln G$ и $1/000 / T$ экспериментальные точки в пределах погрешности укладываются на прямые. Величину ΔE (см. табл.) можно интерпретировать как интервал между НОМО и LUMO (аналог запрещенной зоны) в полупроводниковых полимерных пленках.

PANI и его сополимеры	ΔE , эВ
PANI	1,55
PANI + о-толуидин (1:3)	1,39
PANI + о-толуидин (1:1)	1,64
PANI + о-толуидин (3:1)	1,56

Зависимость ширины запрещенной зоны от мольного соотношения сополимеров, используемых для получения тонких пленок, является исключительно важным свойством для их практического применения в различных электронных устройствах.

Литература:

1. Salikhov R. B., Lachinov A. N., Rakhmeyev R. G. Mechanisms of conductivity in metal-polymer-Si thin film structures //Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2007. – Т. 467. – №. 1. – С. 85-92.
2. Гадиев Р.М., Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Рахмеев Р.Г., Салихов Р.Б., Юсупов А.Р. Аномально высокая проводимость вдоль интерфейса двух полимерных диэлектриков // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 90. – № 11. – С. 821-825.
3. Салихов Р.Б., Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Рахмеев Р.Г. Свойства транспортного слоя, сформированного на границе раздела двух полимерных пленок // ЖТФ. – 2009. – Т. 79. – № 4. – С. 131-135.

УДК621+538

Тепловые свойства монокристалла LiNiPO_4

Сёмкин М.А.¹, Чой К.-Я.², Пак Дж.-Г.², Урусова Н.В.¹, Барыкина Ю.А.^{1,3},
Келлерман Д.Г.³, Пирогов А.Н.^{1,4}

¹Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург,
m.a.semkin@urfu.ru

²Сеульский национальный университет, г. Сеул

³Институт химии твёрдого тела УрО РАН, г. Екатеринбург

⁴Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

Цель нашей работы состояла в изучении тепловых свойств монокристалла LiNiPO_4 . Монокристалл выращен по стандартной флюсовой технологии в Институте химии твёрдого тела УрО РАН (Россия). В качестве флюса использовали LiCl . Тепловые измерения выполнены на установке для измерения физических свойств PPMS-9 в Сеульском национальном университете (Республика Корея).

Получены температурные зависимости теплоемкости монокристалла LiNiPO_4 в «нулевом» магнитном поле, массой 8,811 мг, размерами 2,0x2,0x1,5 мм³ в диапазоне температур (2 –400) К. Построены зависимости поведения функций энтропии и энтальпии с температурой. В области магнитного перехода ниже 60 К произведена частичная аппроксимация зависимости теплоемкости полиномиальными составляющими третьей и пятой степени. Вычислена оценка величины магнитного вклада составляющей энтропии ($\Delta_{\text{магн.}}S$), используя методику расчетов, приведенную в [1]. На рис. 1 приведена измеренная низкотемпературная часть, вблизи температуры Нееля, зависимости полной теплоемкости (C_p) и расчетная зависимость решеточного вклада в теплоемкость ($C_{\text{кр}}$).

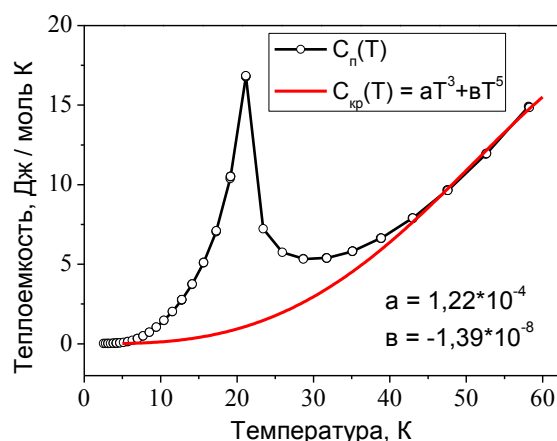


Рис. 1. Низкотемпературная часть зависимости теплоемкости монокристалла LiNiPO_4 .

Излом зависимости в районе 23 К связан с переходом из антиферромагнитное в парамагнитное состояние монокристалла LiNiPO_4 . При температурах выше 60 К зависимость сопровождается монотонным ростом. Оценка величины температуры Дебая составляет $\Theta_D = 481$ К, экспериментальная оценка $\Delta_{\text{магн.}} S = 6,569$ Дж/моль·К составляет 72 % от теоретической, равной 9,134 Дж/моль·К.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 13-02-00720 и Министерства образования и науки РФ (госконтракт с Уральским федеральным университетом № 1362).

Литература:

1. S. Loos, D. Gruner, M. Abdel-Hafiez, J. Seidel, R. Hüttel, Anja U.B. Wolter, K. Bohmhammel, F. Mertens, J. Chem. Thermodynamics 85 (2015) 77.

УДК541

Магнетизм соединений Sr_2MMoO_6 (M = Ni, Co)

Урусова Н.В.¹, Сёмкин М.А.¹, Филонова Е.А.¹, Скутина Л. С.¹,
Волегов А.С.¹, Пирогов А.Н.^{1,2}

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург,
natali.urusova@mail.ru

²Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

Соединения двойных перовскитов Sr_2MMoO_6 (M = Ni, Co, Fe) представляют интерес для применения в качестве новых анодных материалов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). ТОТЭ являются высокоэффективными устройствами преобразования энергии из углеводородного топлива. В классических ТОТЭ в качестве электролита используют $\text{Y}_{2-x}\text{Zr}_{1-2x}\text{O}_{2-x}$ (YZO), катодом служит $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, а металлокерамический Ni-YZO выполняет роль анода [1]. Основная проблема таких элементов загрязнение анода углеродом и серой при работе на природном газе. Одним из решений данной проблемы является создание анодных материалов устойчивых к углероду, сере и обладающие высокой каталитической активностью. Соединения типа Sr_2MMoO_6 обладают улучшенной электрокаталитической активностью [2].

Цель нашей работы заключалась в изучении температурных зависимостей магнитной восприимчивости соединений Sr_2MMoO_6 (M = Ni, Co) и определении

парамагнитных постоянных. Соединения молибдата стронция получены золь-гель методом. Магнитные измерения выполнены на СКВИД магнитометре.

Получены низкотемпературные зависимости магнитной восприимчивости $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ и $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ при охлаждении в постоянном магнитном поле ($H = 1 \text{ кЭ}$) в диапазоне температур (300 – 2) К и шагом 1 К. При понижении температуры от 300 К наблюдается рост восприимчивости, достигая максимального значения 82 К для $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ и 36 К – $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$. Понижение температуры до 16 К приводит к незначительному уменьшению магнитной восприимчивости для соединения с кобальтом и возврату значения восприимчивости до исходного значения при комнатной температуре для соединения с никелем. Дальнейшее понижение температуры до 2 К для $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ увеличивает восприимчивость практически до максимального значения, в то время как для соединения с никелем наблюдается лишь незначительный рост.

Для описания и проведения анализа зависимостей в парамагнитной области, применили модель Кюри-Вейсса. В таблице 1 представлены результаты наших расчетов (температура Нееля, константа Кюри-Вейсса, расчетная и теоритическая величины эффективного магнитного момента 3d-переходного металла, парамагнитная температура Вейсса).

Таблица 1

Рассчитанные парамагнитные константы соединений Sr_2MMoO_6 ($M = \text{Ni}, \text{Co}$).

Соединение	$T_N, \text{ К}$	$C_p, \text{ эрг К/Гс моль}$	$\mu_{\text{эфф. расс.}}, \mu_B$	$\mu_{\text{эфф. теор.}}, \mu_B$	$\Theta_p, \text{ К}$
$\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$	82	1,27	3,2	2,83	–222
$\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$	36	4,02	5,7	3,87	–387

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (госконтракт с Уральским федеральным университетом № 1362).

Литература:

1. T. Kawada, J. Mizusaki, in: W. Viestich, et al., (Esd.), Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Application 4 (2003) 987.
2. X.-M. Ge, S.-H. Chan, Q.-L. Liu, Q. Sun, Adv. Energy Mater. 2 (2012) 1156.

УДК544

Теплофизические свойства МНKK

Фахретдинов И.А., Дубинин Я.В.

Бакирский государственный университет, г. Уфа.

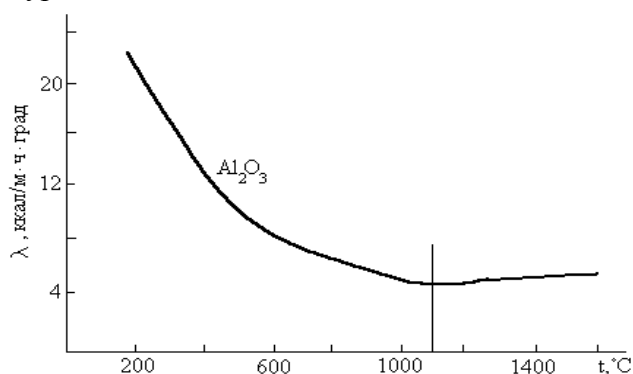
Теплофизические свойства МНKK – теплоемкость, термическое расширение, теплопроводность – имеют важное значение для оценки службы керамических изделий.

Все тепловые свойства зависят от температуры, поэтому при использовании количественных данных необходимо учитывать температурный интервал, для которого они рассчитаны. Названные свойства имеют очень важное значение, т. к. они определяют термостойкость керамики.

Теплоемкость характеризует количество тепла, затрачиваемого при нагреве 1 кг вещества на 1 градус (удельная теплоемкость C). Это тепло идет на усиление колебаний атомов вещества и возбуждение электронов.

Теплопроводность определяется как скорость распространения тепла через материал: $dQ/dt = - \lambda dT/dx$.

Установлено два механизма теплопередачи в твердом теле: перенос тепла упругими колебаниями атомов - фононами и движение электронов. Для оксидной керамики характерен фононный механизм распространения тепла. Коэффициент теплопроводности оценивается величиной свободного пробега фонона. При низких температурах длина пробега фонона значительна, что связано с гармоничностью колебаний атомов. Зависимость теплопроводности от температуры имеет два участка: область, ниже характеристической температуры (т. н. температуры Дебая) и область «последебаевских» температур.



Зависимость теплопроводности нанокерамических композитов от температуры.

В области «додебаевских» температур теплопроводность зависит, прежде всего, от ангармоничности атомных колебаний, которая обуславливается различием атомных масс, имеющих в решетке ионов. У оксидов с легкими катионами, например Be, Al, Mg, атомная масса которых близка к атомной массе кислорода, теплопроводность оказывается более высокой, чем у оксидов с тяжелыми катионами, например Th, U, Zr. Более сложное строение кристаллической решетки, наличие дефектов, стеклофазы и пористость дополнительно снижают теплопроводность нанокерамических композитов.

Термическое расширение керамики характеризуется средним коэффициентом линейного термического расширения (ТКЛР), который определяется следующей формулой: $\alpha_{ср} = (l_t - l_{t0}) / l_{t0}(t - t_0)$

ТКЛР оксидов обычно увеличивается с повышением температуры, что объясняется ослаблением при этом сил связи ионов в кристаллической решетке.

Литература:

1. Гусев А.И., Ремпель С.В. Рентгеновское исследование наноструктуры распадающихся твёрдых растворов // Неорг. м-лы. — 2003. — Т. 39. — №1. — С. 49-53.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. - 416 с.
3. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Р.А.Андриевский, А.В. Рагуля. — М.: Издательский центр «Академия», 2005. — 192 с.
4. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — М.: Логос, 2000. — 272 с.

5. Ультразвуковая технология изготовления конструкционной и функциональной нанокерамики / О.Л. Хасанов, В.М. Соколов, Э.С. Двилис, Ю.П. Похолков Перспективные материалы. - 2002. - № 1. — С. 76 - 83.

УДК621

Особенности термообработки в производстве гексагонального нитрида бора

Хамидуллин А.Р., Шаяхметов У.Ш.
Башкирский государственный университет, г. Уфа,
aidar_kh_r@mail.ru

Гексагональная форма нитрида бора используется в качестве нейтроноуловителей в атомных реакторах, высокотемпературных смазывающих веществ в тепловых установках с динамической частью и сырья для изготовления сверхтвердых модификаций нитрида бора, называемых эльбором, боразоном.

Известны несколько способов получения гексагонального нитрида бора: путем азотирования элементарного нитрида бора [1], углетермическими методами, например, с использованием сажи [2], способ О. Коннора, основанный на термическом взаимодействии борной кислоты с углерод-водород-азотсодержащим восстановителем – карбамидом, т.е. карбамидный способ [3].

Наиболее оптимальным, с точки зрения технологии производства гексагонального нитрида бора, является карбамидный способ. Данный способ примечателен относительно недорогими компонентами: используются техническая борная кислота (ГОСТ 9656-75) и технический карбамид (ГОСТ 6691-77). Процесс синтеза состоит из

получения смеси борной кислоты и карбамида в соотношении 1:2 и нескольких этапов термообработки при 120-160 °С в сушильном шкафу в кислородной среде, 600-800 °С и 1200-1800 °С при азотировании в аммиаке или азотной среде [4].

В целях выявления температурных особенностей проведены несколько экспериментов по синтезу гексагонального нитрида бора.

На первом этапе термообработки при температурах 120-160°С происходит плавление компонентов (борной кислоты и карбамида) и смешивание компонентов в жидком виде с дальнейшей выдержкой смеси до полного его высыхания, который выглядит как твердофазная пористая среда и называется спеком.

Второй этап термообработки производится при более высоких температурах 200-400°С. На данном этапе происходят два превращения:

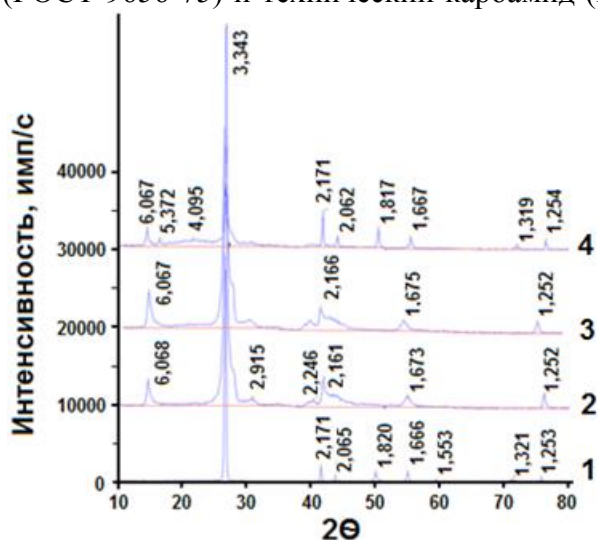
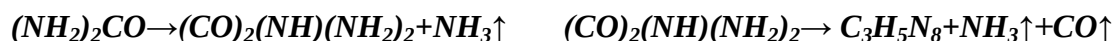
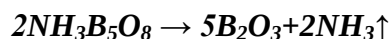
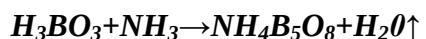


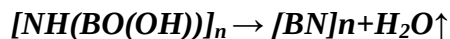
Рис.1. Дифрактограммы образцов гексагонального нитрида бора: 1 - эталонный; 2 - полученные при 1200 °С; 3 - полученные при 1550 °С; 4 - полученные при 1650 °С.



На данном этапе примечательно выделение аммиака и паров воды. Второй этап термообработки заканчивается синтезом комплексного соединения:

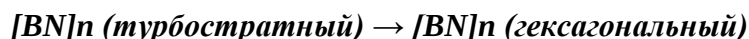


Третий этап термообработки полученного комплексного соединения при температурах 600-800 °С производится при постоянном азотировании созданием либо азотной, либо аммиачной среды. На данном этапе из комплексного соединения, описанного выше, синтезируется аморфная и далее турбостратная форма нитрида бора, соответствующая реакция:



С технической точки зрения необходимым оборудованием для проведения третьего этапа термообработки является реактор или хорошо изолированная горизонтальная трубчатая печь с возможностью создания некоторого малого избыточного давления.

Для синтеза гексагональной формы из аморфного состояния нитрида бора необходимо провести нагрев и выдержку при температурах более 1200 °С в течении относительно долгого времени и при постоянном азотировании либо аммиачной средой, либо азотом. Соответствующая реакция для данного процесса:



Четвертый этап термообработки, согласно работе [4], подразумевает относительно большой диапазон температур 1200-1800°С. В целях выявления наиболее оптимальной температуры для проведения четвертого этапа термообработки изучаемого вещества выбраны температуры 1200, 1550, 1650°С. Как показывают дифрактограммы, изображенные на рис.1, конечно, полноценным продуктом является гексагональный нитрид бора, синтезированный при 1650°С, но, как показывает опыт, температуры 1200°С также достаточно, чтобы турбостратное состояние превращалось в гексагональное.

Примечательным моментом на дифрактограммах синтезированных в лабораторных установках гексагональных нитридов бора присутствуют рентгеновские рефлексы при 14, 17, 22° угла 2θ, соответствующие промежуточному продукту – оксиду бора (B_2O_3) и в конечном продукте его называют примесью. По предположению, удаление данной примеси производится путем увеличения времени термообработки на втором этапе синтеза. Более сложным способом удаления примеси является фильтрацией конечного продукта через кипящую воду, где оксид бора растворяется. Путем осаждения полученной эмульсии появляется возможность получить «чистый» гексагональный нитрид бора.

Литература:

1. Ждановский А.А, Лакомский В.Н. Порошковая металлургия, 1970, 3, с.16.
2. Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С. Получение и методы анализа нитридов. - Киев: Наукова думка, 1978, с.13 6-137.
3. Патент №3241919. Процесс получения нитрида бора. 1966 г.
4. Вакулин В.В., Русанова Л.Н., Кузнецова В.Ф. и др. Исследование зависимости содержания кислорода от температуры термообработки и его влияние на структуру и прочностные характеристики нитрида бора. - Порошковая металлургия, 1978, №9, с.64-70.

Кинетика твердения композиций α -оксида алюминия-фосфорная кислота

Шаяхметов А.У., Хайдаршин Э.А., Халиков Р.М., Чудинов В.В., Ткачев В.И.
Бакирский государственный университет, г.Уфа,
rauf_khalikov@mail.ru

Способность связующих формировать твердофазные структуры со многими наполнителями: оксидами, силикатами, алюмосиликатами по безобжиговой технологии используется в производстве композиционных материалов и изделий [1]. В работах по исследованию и получению композитов на неорганических связках недостаточно изучены физико-химические процессы, описывающие кинетику формирования структуры при температурах от 50°C до 350°C, которые необходимы для создания технологии производства.

Цель работы – изучение кинетики твердения композиций α - Al_2O_3 - H_3PO_4 в низкотемпературном интервале.

Изучение кинетики твердения состава на основе оксида алюминия (α -глинозема) и фосфорной кислоты в интервале температур 50-150°C показывает (рис. 1), что при температурах 50°C, 70°C упрочнение практически отсутствует. Некоторый рост прочности (при сжатии составляет не более 0,7 МПа) композиций происходит за счет межмолекулярных сил, что недостаточно для формирования технологической структуры. При более высоких температурах (90°C и выше) значение прочности после 1 часа достигает величины более 1 МПа, что достаточно для выполнения функциональных технологических операций.

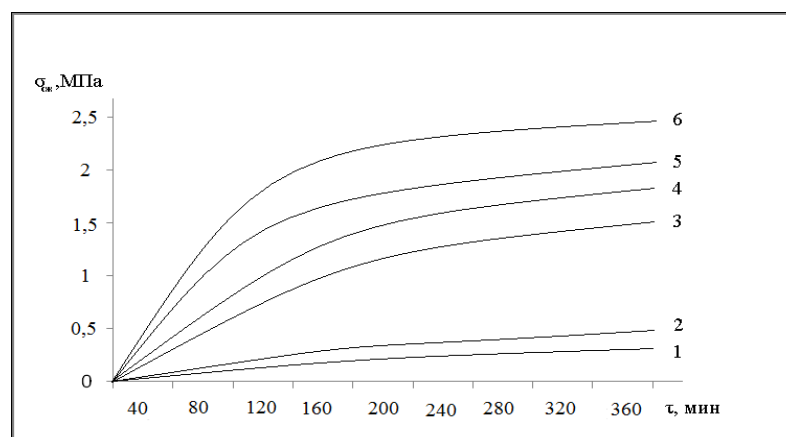


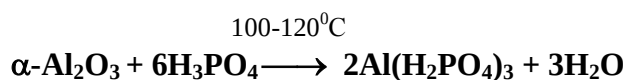
Рис.1. Кинетика упрочнения керамической нанокomпозиции на основе α -оксида алюминия и неорганических связующих при различных температурах, °C (1-50, 2-70, 3-90, 4-110, 5-130, 6-150°C)

Механизмы твердения композиций α - Al_2O_3 - H_3PO_4 основаны на физико-химических процессах синтеза полимерных гидрофосфатов алюминия, которые образуют прочные адгезионные связи с поверхностью непрореагировавших частиц оксида алюминия. Исследование кинетики твердения композиции α - Al_2O_3 - H_3PO_4 при нагревании показало, что взаимодействие начинается при температурах 80-120°C с образования одно- и двухзамещенных ди- и гидрофосфатов алюминия [$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ и $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$].

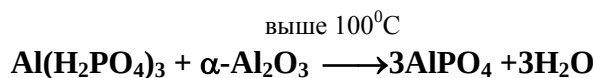
В ИК спектре алюмофосфатной композиции обнаружены полосы поглощения с частотами 3400см^{-1} и 1635см^{-1} : вероятно, они являются пиками О-Н групп

гидрофосфатов. Однако, учитывая, что эти полосы в областях $3200-3500\text{см}^{-1}$ и $1600-1650\text{см}^{-1}$ проявляются в спектрах всех образцов, то, возможно, полосы гидроксигрупп принадлежат адсорбционной воде.

Реакцию фосфорной кислоты с α -глиноземом при температурах $100-150^\circ\text{C}$ рассматривают как процесс, в котором ионы Al^{3+} растворяются в кислоте. Процесс протекает ступенчато, путем транспортировки реагента к поверхности, реакции на поверхности и транспортировки продуктов от поверхности. Вначале образуются полимерные макромолекулы дигидрофосфата алюминия по уравнению:



Однозамещенный дигидрофосфат вновь реагирует с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:



При температурах выше 100°C ортофосфорная кислота переходит в пиро- и метаформы. Полное связывание P_2O_5 в композиции происходит в области температур $300-400^\circ\text{C}$ с образованием ортофосфата алюминия в течение 5 часов. Твердение алюмофосфатных композиций происходит за счет физико-химических реакций полимеризации и поликонденсации в цепные, кольцевые и разветвленные макромолекулы и эти процессы зависят от различных факторов: скорости нагревания и времени выдержки при температурах [2]. Решающее влияние на ход процессов химического взаимодействия оказывает дисперсность порошков.

Реальные макромолекулы, которые в свою очередь содержат гидратированные или связанные молекулы воды, имеют межатомные связи не в «чистом виде»: ковалентный, ионный или металлический, обычно промежуточное состояние [3]. Твердение и температурные превращения алюмофосфатной композиции на основе α -глинозема зависят от соотношения оксидов фосфора и алюминия (кислотности $x=\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$), скорости подъема температуры при термообработке. При нагреве со скоростью $2,5$ град/мин схема термических превращений системы на основе Al_2O_3 и 85% H_3PO_4 отличается от схемы термических превращений алюмофосфатов при нагреве со скоростью 5 град/мин [4].

Установлено, что композиция α -глинозем– H_3PO_4 твердеет и приобретают постоянные значения прочности за определенное время при температурах, $^\circ\text{C}$: $90 - 5$, $110 - 4,5$, $130 - 4,0$ и 150 в течение 3 часа с образованием полигидрофосфатных соединений. С повышением температуры выдержки от 90 до 150°C значения прочности при сжатии увеличиваются от 1 до $2,2$ МПа.

Литература:

1. Шаяхметов У.Ш. Фосфатные композиционные материалы и опыт их применения. – Уфа: РИЦ «Старая Уфа», 2001. - 150 с.
2. Сычев М.М. Неорганические клеи. – Л.: Химия, 1986. - 152 с.
3. Wagh A.S., Grover S., Jeong S.Y. Chemically bonded phosphate ceramics. Part II. Warm temperature process for alumina ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2003. V.86. N.11. P.1845-1849.
4. Кобцев Б.М., Котлова А.Г., Щепочкина Н.И., Стрижков Б.В. Исследование высокотемпературных превращений $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ рентгеновским методом // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1972. Т.8. №2. С.396-398.

Электрофизические свойства керамики

Шаяхметов А.У., Гурьянова В.Р., Илекбаев Э.В.
Бакирский государственный университет, г. Уфа.

Уже давно используются нитридкремниевые композиции в качестве диэлектрических материалов, поэтому актуальным является исследование их электрофизических свойств. В данной работе были исследованы электрофизические свойства новых композиционных материалов (КМ) на основе Si_3N_4 при различных содержаниях кислоты H_3PO_4 .

Электросопротивление композиции изменяется в соответствии с фазовыми превращениями в ней и зависят от содержания кислоты. Например, при температуре выше 700°C композиции становится практически диэлектриком.

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потери материалов состава $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--АХФС}$ при температурах до 900°C были изучены автором работы [1].

В таблице 1 приведены основные составы КМ на основе Si_3N_4 и ФС для исследований:

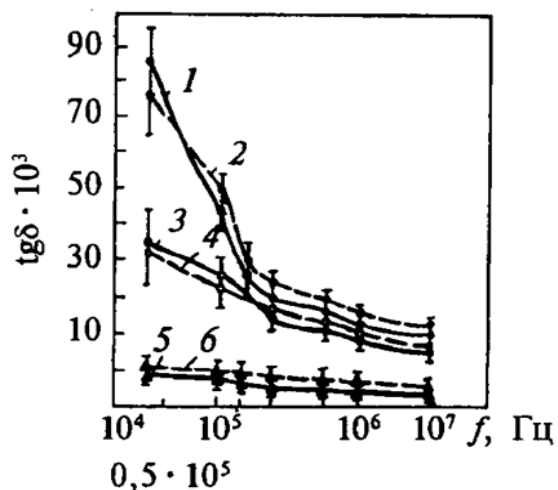
Таблица 1.

Номер состава	Содержание компонентов, мас. %				
	Наполнители			Фосфатные связующие	
	Si_3N_4	Al_2O_3	ZrO_2	H_3PO_4 (85%-ная)	АХФС ($\rho=1,45\text{ г/см}^3$)
1	75-83			17-25	
2	75-83				17-25
3	45-53	30		17-25	
4	45-53	30			17-25
5	45-53		30	17-25	
6	45-53		30		17-25

Исследования тангенса угла диэлектрических потерь от частоты показали, что с повышением частоты $\text{tg}\delta$ уменьшается, а при одинаковых частотах мало зависит от вида ФС (рис.1). На величину $\text{tg}\delta$ значительное влияние оказывает состав композиции. Это особенно характерно для низких частот, где величина $\text{tg}\delta$ имеет наибольшие значения (составы 1 и 2, кривые 1 и 2). Для составов с Al_2O_3 $\text{tg}\delta$ имеет промежуточные значения (составы 3 и 4, кривые 3 и 4) и минимальные значения с ZrO_2 (составы 5 и 6, кривые 5 и 6).

Значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, которые получены нами, находятся в соответствии с данными авторов работы [2], где $\epsilon_{20}^\circ\text{C}=4,8\text{--}5,2$ и $\text{tg}\delta=(4\div8)\cdot 10^{-3}$.

Рис. 1. Зависимость диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) от частоты: 1-6 – составы по табл.



Таким образом, по значениям электрофизических свойств, материалы, полученные на основе нитрида кремния (включая оксидные добавки) и фосфатных связующих, близки к материалам, изготовленным методом реакционного спекания [3,4], уступая им только в 1,5-2,5 раза по величине электрической прочности. Материалы обладают высокими диэлектрическими характеристиками и могут применяться для изготовления разнообразных электроизоляционных изделий.

Литература:

1. Мешенкова Н.П. Исследование электрофизических свойств нитридной керамики // Новые порошковые и композиционные неорганические материалы. – Киев: Наукова думка, 1983. С7 42-46.
2. Schick H. L. Thermodynamics of certain Refractory Comannds: Jn 2 vol. - New York: Acad. press, 1966, - vol.1, 632 p., vol. 2, 775 p.
3. Андриевский Р. А., Спивак И. И. Нитрид кремния и материалы на его основе. - М.: Металлургия, 1984г. –136 с.
4. Косолапова Т.Я., Андреева Т. В., Бартницкая Т. С. и др. Неметаллические тугоплавкие соединения. -М.: Металлургия, 1985, -224 с.

УДК544

Энтальпия водородного связывания и кислотно-основные свойства различных сайтов взаимодействия в димерах 5-гидрокси-6-метилурацила.

Шаяхметова Р.Х., Хамитов Э.М.

*Баширский государственный университет, г.Уфа,
shayakhmetovarh@gmail.com*

При изучении супрамолекулярной структуры 5-гидрокси-6-метилурацила (ГМУ) [1, С. 47][2, С. 60-61][3, С. 26-27][4, С. 485][5, С.20, 35, 145][6, С. 576][7, С. 1909-1911][8, С. 1712][9, С. 1125] особый интерес представляют специфические контакты между молекулами ГМУ, образуемые за счет донорной и акцепторной групп в соседних положениях пиримидинового кольца, так называемые центры распознавания (ЦР). Были введены следующие обозначения этих ЦР в молекуле ГМУ (рис.1). ЦР «1» включает N1–H группу, в которой водород выступает акцептором

электронной пары кислорода C2=O группы. ЦР «2» содержит C2=O группу и N3-H группу, в которой азот выступает донором атома водорода, необходимого для водородного связывания. ЦР «3» так же содержит N-H и C=O группы. Гидроксигруппа в «4» ЦР выступает донором атома водорода, а в «5» ЦР акцептором. Водород метильной группы в составе «5» ЦР выступает в качестве акцептора электронной пары.

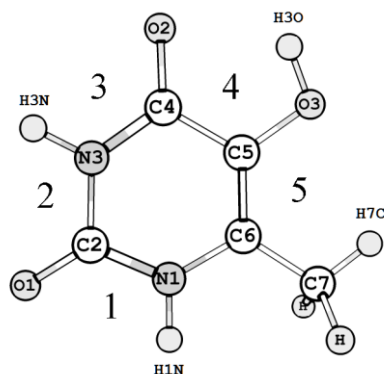


Рис. 1. Молекула ГМУ с обозначением атомов, ЦР

В работе [10, С 1288], показано, что сила водородного взаимодействия связана с энергией газо-фазного депротонирования протонодонорных групп ($E(A-H)$) и энергией протонирования ($PA(B)$) групп с неподеленной электронной парой.

В настоящей работе было проведено квантово-химическое моделирование протонирования кислорода в C=O и C-OH группах и депротонирования N-H, C-N и O-H связей в молекуле ГМУ в приближении TPSSH/6-311+G(d,p). Энтальпию водородного связывания рассчитывали в приближении TPSSH/6-311G(d,p). Все расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian09. На основании полученных данных показано, что энтальпия димеризации коррелирует с $\sum(DE(A-H)-PA(B))$, за исключением димеров с участием метильной группы, в которой атом водорода является слабым акцептором электронов в процессе водородного связывания. Коэффициент корреляции за исключением 5 ЦР равен 0,988.

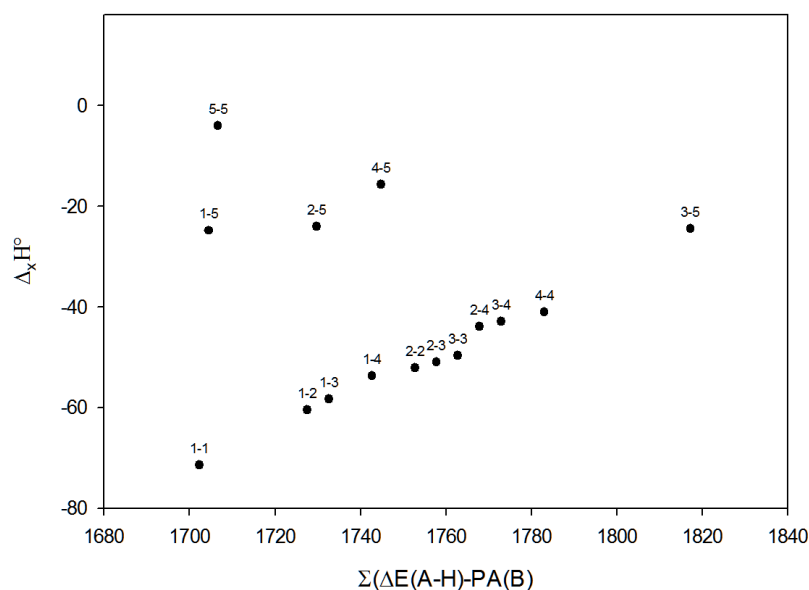


Рис. 2. Корреляция энтальпии димеризации с суммарной разностью энергий газо-фазного депротонирования и протонирования ($\sum(DE(A-H)-PA(B))$) для димеров ГМУ $R^2=0,988$. кДж/моль

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта №4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности, и гранта РФФИ 14-04-97035.

Литература:

1. Борисова Н.С., Королева И.П., Зимин Ю.С., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г. Спектрофотометрическое исследование взаимодействия урацилов с яблочным пектином и продуктами его окисления // Химия и химическая технология. 2013. Т. 56, вып. 3. С. 46-50.
2. Борисова Н.С., Тимербаева Г.Р., Зимин Ю.С., Мустафин А.Г. Взаимодействие пектинов с 4- и 5-аминосалициловыми кислотами // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34, вып. 4. С. 59-64.
3. Гимадиева А.Р., Мышкин В.А., Мустафин А.Г., Чернышенко Ю.Н., Борисова Н.С., Зимин, Ю.С., Абдрахманов И.Б. Получение и антигипоксическая активность комплексов производных урацила с дикарбоновыми кислотами // Химико-фармацевтический журнал. 2014. Т. 48, вып. 2. С. 25-28.
4. Гимадиева А.Р., Мышкин В.А., Мустафин А.Г., Чернышенко Ю.Н., Фаттахов А.Х., Абдрахманов И.Б., Толстиков Г.А. 5-Амино-6-метилурацил - перспективный антиоксидант пириимидиновой структуры // Доклады Академии наук. 2013. Т. 448, вып. 4. С. 484-486.
5. Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г. Синтез, модификации и биологическая активность урацилов. Уфа: Гилем, 2013. С. 176.
6. Мустафин А.Г., Гимадиева А.Р., Фаттахов А.Х., Абдрахманов И.Б. Синтез новых пириимидиновых нуклеозидов // Вестник Башкирского университета. 2010. Т. 15, вып. 3. С. 575-577.
7. Терентьев А.О., Борисова Н.С., Хамитов Э.М., Зимин Ю.С., Мустафин А.Г. Экспериментальное и квантово-химическое исследования взаимодействий 6-метилурацила с янтарной и фумаровой кислотами // Журнал физической химии. 2014. Т. 88, вып. 12. С. 1908-1913.
8. Фаттахов А.Х., Лобов А.Н., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. Способ синтеза С(5)-аминопроизводных урацила // Вестник Башкирского университета. 2012. Т. 17, вып. 4. С. 1710-1714.
9. Хамитов, Э.М. Гимадиева А.Р., Фаттахов А.Х., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. Таутомерия 5-амино-6-метилурацила в рамках модели неспецифической гидратации // Вестник Башкирского университета. 2010. Т. 15, вып. 4. С. 1124-1126.
10. E.S. Kryachko, M.T. Nguyen, T. Zeegers-Huyskens, The Journal of Physical Chemistry A, 105 (2001) 1288-1295.

УДК547

RDG и NBO описание нековалентных взаимодействий в димерах 5-гидрокси-6-метилурацила.

Шаяхметова Р.Х., Хамитов Э.М.
Башкирский государственный университет, г.Уфа,
shayakhmetovarh@gmail.com

В настоящей работе было проведено исследование нековалентных взаимодействий в димерах 5-гидрокси-6-метилурацила (ГМУ) [1, С. 47][2, С. 60-61][3,

С. 26-27][4, С. 485][5, С.20, 35, 145][6, С. 576][7, С. 1909-1911][8, С. 1712][9, С. 1125] для описания которых мы использовали анализ электронной плотности исследуемых структуры с помощью методов Natural Bond Orbital (NBO) [10] и Reduced density gradient (RDG)[11, С. 150],[12, С. 6470]. Квантово-химические расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian09 в приближении TPSSh/TZVP. RDG рассчитывали в программе Multiwfn, NBO в Gaussian09.

Методом NBO рассчитаны энергии донорно-акцепторного взаимодействия ($E(2)$) между молекулами ГМУ (табл. 1). Методом RDG определены знак второго собственного значения Гесса ($\text{sign}(\lambda_2)$), который позволяет определить является ли взаимодействие связывающим или несвязывающим и электронная плотность (ρ), которая позволяет определить силу этих взаимодействий (табл. 1).

Установлено, что в димерах с ЦР 1— на линии связей N-H...O и C-H...O наблюдаются области сильного межмолекулярного притяжения. В димерах с 5 ЦР, на линии связи C-H...O и N-H...O наблюдаются области слабых взаимодействий.

Таблица 1.

NBO энергия ($E(2)$, кДж/моль) водородных связей в димерах ГМУ, второе собственное значение матрицы Гесса умноженное на электронную плотность ($\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$) в критической точке (3,-1), лежащей на линии межмолекулярной водородной связи.

Димер	D-H...A	$E(2)$	$\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$	Димер	D-H...A	$E(2)$	$\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$
1-1	N1-H1N...O1'	87.6	-0.039	2-5	O1...H7C'-C7'	4.5	-0.008
	O1...H1N'-N1'	87.6	-0.039		N3-H3N...O3'	32.4	-0.025
1-2	N1-H1N...O1'	79.2	-0.037	3-3	N3-H3N...O2'	63.6	-0.034
	O1...H3N'-N3'	78.3	-0.036		O2...H3N'-N3'	63.6	-0.034
1-3	N1-H1N...O2'	70.8	-0.036	3-4	N3-H3N...O2'	48.9	-0.031
	O1...H3N'-N3'	78.3	-0.036		O2...H3O'-O3'	61.3	-0.036
1-4	N1-H1N...O2'	73.8	-0.037	3-5	O3'-H3O'...O1	33.2	-0.026
	O1...H3O'-O3'	93.1	-0.045		C7-H7C...O2'	3.1	-0.006
1-5	N1-H1N...O3'	28.3	-0.022	4-4	O2...H3O'-O3'	87.3	-0.043
	O1...H7C'-C7'	7.3	-0.011		O3-H3O...O2'	87.3	-0.043
2-2	O1...H3N'-N3'	70.8	-0.035	4-5	O2...H7C'-C7'	4.8	-0.010
	N3-H3N...O1'	70.8	-0.035		O3-H3O...O3'	13.0	-0.018
2-3	O1...H3N'-N3'	68.2	-0.034	5-5	O3...H7C'-C7'	0.8	-0.005
	N3-H3N...O2'	65.2	-0.034		C7-H7C...O3'	0.8	-0.005
2-4	O1...H3O'-O3'	71.8	-0.038				
	N3-H3N...O2'	52.3	-0.032				

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта №4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности, и гранта РФФИ 14-04-97035.

Литература:

1. Борисова Н.С., Королева И.П., Зимин Ю.С., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г. Спектрофотометрическое исследование взаимодействия урацилов с яблочным пектином и продуктами его окисления // Химия и химическая технология. 2013. Т. 56, вып. 3. С. 46-50.

2. Борисова Н.С., Тимербаева Г.Р., Зимин Ю.С., Мустафин А.Г. Взаимодействие пектинов с 4- и 5-аминосалициловыми кислотами // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34, вып. 4. С. 59-64.
3. Гимадиева А.Р., Мышкин В.А., Мустафин А.Г., Чернышенко Ю.Н., Борисова Н.С., Зимин, Ю.С., Абдрахманов И.Б. Получение и антигипоксическая активность комплексов производных урацила с дикарбоновыми кислотами // Химико-фармацевтический журнал. 2014. Т. 48, вып. 2. С. 25-28.
4. Гимадиева А.Р., Мышкин В.А., Мустафин А.Г., Чернышенко Ю.Н., Фаттахов А.Х., Абдрахманов И.Б., Толстиков Г.А. 5-Амино-6-метилурацил - перспективный антиоксидант пиримидиновой структуры // Доклады Академии наук. 2013. Т. 448, вып. 4. С. 484-486.
5. Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г. Синтез, модификации и биологическая активность урацилов. Уфа: Гилем, 2013. С. 176.
6. Мустафин А.Г., Гимадиева А.Р., Фаттахов А.Х., Абдрахманов И.Б. Синтез новых пиримидиновых нуклеозидов // Вестник Башкирского университета. 2010. Т. 15, вып. 3. С. 575-577.
7. Терентьев А.О., Борисова Н.С., Хамитов Э.М., Зимин Ю.С., Мустафин А.Г. Экспериментальное и квантово-химическое исследования взаимодействий 6-метилурацила с янтарной и фумаровой кислотами // Журнал физической химии. 2014. Т. 88, вып. 12. С. 1908-1913.
8. Фаттахов А.Х., Лобов А.Н., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. Способ синтеза C(5)-аминопроизводных урацила // Вестник Башкирского университета. 2012. Т. 17, вып. 4. С. 1710-1714.
9. Хамитов, Э.М. Гимадиева А.Р., Фаттахов А.Х., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. Таутомерия 5-амино-6-метилурацила в рамках модели неспецифической гидратации // Вестник Башкирского университета. 2010. Т. 15, вып. 4. С. 1124-1126.
10. J.P. Foster, F.Weinhold, Journal of the American Chemical Society, 102 (1980) 7211-7218.
11. G.Saleh, C.Gatti, L.Lo Presti, Computational and Theoretical Chemistry, 998 (2012) 148-163.
12. E.R.Johnson, S.Keinan, P.Mori-Sánchez, J.Contreras-García, A.J.Cohen, W.Yang, Journal of the American Chemical Society, 132 (2010) 6498-6506.

УДК547

Новая сеточная структура 5-гидрокси-6-метилурацила. DFT моделирование

Шаяхметова Р.Х., Хамитов Э.М.

*Башкирский государственный университет, г.Уфа,
shayakhmetovarh@gmail.com*

В настоящей работе было проведено моделирование сеточной структуры 5-гидрокси-6-метилурацила (ГМУ) (рис. 1) [1, С. 47][2, С. 60-61][3, С. 26-27][4, С. 485][5, С.20, 35, 145][6, С. 576][7, С. 1909-1911][8, С. 1712][9, С. 1125], установлены равновесные геометрические параметры и области нековалентных взаимодействий.

Для описания нековалентных взаимодействий использовали анализ электронной плотности исследуемой структуры с помощью метода приведенного градиента плотности (RDG)[11, С. 150],[12, С. 6470]. Квантово-химические расчеты проводили с

использованием программного пакета Gaussian09 в приближении TPSSh/6-311G(d,p). RDG рассчитывали в программе Multiwfn.

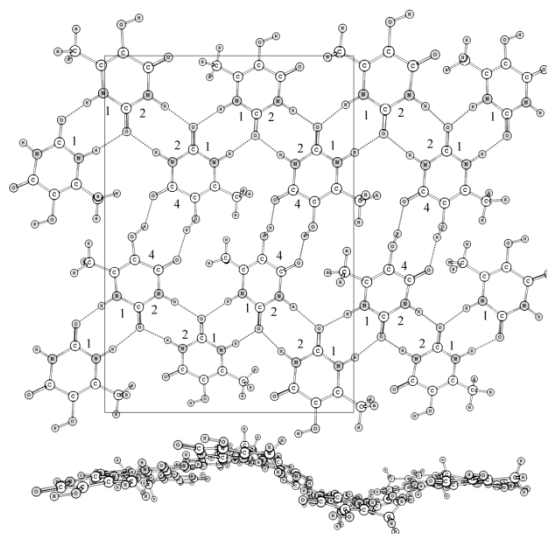


Рис. 1. Равновесные геометрические параметры межмолекулярных взаимодействий в сеточной структуре ГМУ.

Структура симметричного тетрамера ГМУ, образованного из самого устойчивого 1-1 димера ГМУ (рис. 3.), может образовывать новую сеточную структуру, которую можно описать с помощью графа $L_3^6(2,6)$. Данная структура ранее не была описана и обнаружена экспериментально, но вследствие склонности производных урацила к образованию полиморфных структур, не исключается реализация этой сеточной структуры при варьировании условий проведения кристаллизации.

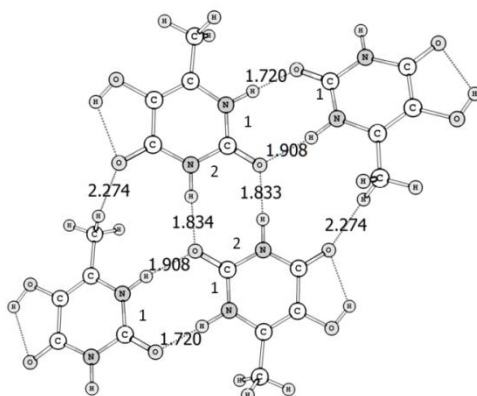


Рис. 2. Тетрамер состоящий из 1-1 димеров ГМУ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта №4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности, и гранта РФФИ 14-04-97035.

Литература:

1. Борисова Н.С., Королева И.П., Зимин Ю.С., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г. Спектрофотометрическое исследование взаимодействия урацилов с яблочным пектином и продуктами его окисления // Химия и химическая технология. 2013. Т. 56, вып. 3. С. 46-50.

2. Борисова Н.С., Тимербаева Г.Р., Зимин Ю.С., Мустафин А.Г. Взаимодействие пектинов с 4- и 5-аминосалициловыми кислотами // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34, вып. 4. С. 59-64.
3. Гимадиева А.Р., Мышкин В.А., Мустафин А.Г., Чернышенко Ю.Н., Борисова Н.С., Зимин, Ю.С., Абдрахманов И.Б. Получение и антигипоксическая активность комплексов производных урацила с дикарбоновыми кислотами // Химико-фармацевтический журнал. 2014. Т. 48, вып. 2. С. 25-28.
4. Гимадиева А.Р., Мышкин В.А., Мустафин А.Г., Чернышенко Ю.Н., Фаттахов А.Х., Абдрахманов И.Б., Толстиков Г.А. 5-Амино-6-метилурацил - перспективный антиоксидант пиримидиновой структуры // Доклады Академии наук. 2013. Т. 448, вып. 4. С. 484-486.
5. Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г. Синтез, модификации и биологическая активность урацилов. Уфа: Гилем, 2013. С. 176.
6. Мустафин А.Г., Гимадиева А.Р., Фаттахов А.Х., Абдрахманов И.Б. Синтез новых пиримидиновых нуклеозидов // Вестник Башкирского университета. 2010. Т. 15, вып. 3. С. 575-577.
7. Терентьев А.О., Борисова Н.С., Хамитов Э.М., Зимин Ю.С., Мустафин А.Г. Экспериментальное и квантово-химическое исследования взаимодействий 6-метилурацила с янтарной и фумаровой кислотами // Журнал физической химии. 2014. Т. 88, вып. 12. С. 1908-1913.
8. Фаттахов А.Х., Лобов А.Н., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. Способ синтеза C(5)-аминопроизводных урацила // Вестник Башкирского университета. 2012. Т. 17, вып. 4. С. 1710-1714.
9. Хамитов, Э.М. Гимадиева А.Р., Фаттахов А.Х., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. Таутомерия 5-амино-6-метилурацила в рамках модели неспецифической гидратации // Вестник Башкирского университета. 2010. Т. 15, вып. 4. С. 1124-1126.

УДК544

Физико-химические основы твердения алюмофосфатной композиции

Шаяхметов У.Ш., Хайдаршин Э.А., Третьякова В.С., Халиков Р.М.
Башкирский государственный университет, г. Уфа

Известно, что полиморфные модификации глинозема по отношению к ортофосфатной кислоте ведут себя по-разному, что обуславливает различное поведение процессов твердения, а также последовательности и характера температурных превращений алюмофосфатных композиций на основе различных форм оксида алюминия. Более пассивной формой по отношению к H_3PO_4 является оксид алюминия $\alpha-Al_2O_3$, который широко применяется для получения различных видов фосфатной связки и керамических материалов. В связи с этим проведены исследования составов продуктов твердения и их превращений для системы на основе $\alpha-Al_2O_3-H_3PO_4$ в низкотемпературной области взаимодействия. Нагревание образцов для исследований осуществлялось в интервале 80-400°C со скоростью подъема температуры 2°C/мин с часовыми выдержками при различных температурах.

Как видно из графика (рис.1), процесс твердения композиции с приобретением прочной структуры происходит в температурной области 120-160°C ($\sigma_{сж} = 1.2$ МПа) и растет до значения более 2 и 4 МПа с повышением температуры до 200 и 300 °C, соответственно.

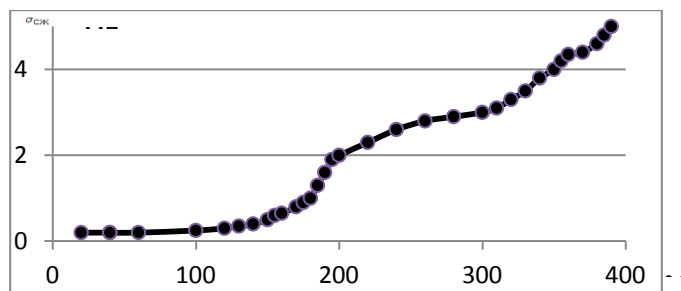


Рис. 1. Зависимость прочности композиции $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ от температуры

Методом комплексного термического анализа определены температурные области взаимодействия компонентов композиции, а рентгенофазовым и ИК-спектральным методами – фазовый состав новообразований. С учетом влияния скорости нагрева на фазовые превращения анализ структуры сделан путем изучения фазового состава в зависимости от скорости нагрева образцов.

При быстром нагреве ($10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выше) установлено взаимодействие компонентов при температурах $40\text{--}50^\circ\text{C}$ (экзотермический эффект с максимумами при 40 и 50°C) (рис.2). В температурной области $110\text{--}300^\circ\text{C}$ происходит процесс дегидратации образовавшихся гидрофосфатов алюминия, а также процесс концентрирования не вступившей в реакцию ортофосфатной кислоты (эндотермические эффекты с минимумами при температурах 145°C и 300°C). Кривые ТГ и ДТГ подтверждают эндоэффекты связанные с удалением свободной (120 и 170°C) и связанной воды (200°C). При скорости $2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$ второй эндоэффект отсутствует.

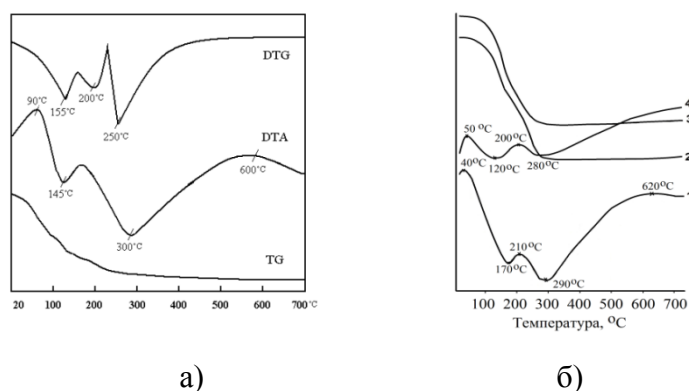


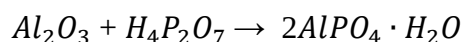
Рис. 2. Термограмма композиции оксид алюминия–фосфорная кислота:
а) скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, б) скорость нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$
(кривые 1 и 2) и $2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$ (кривые 3 и 4)

Следующая ступень дегидратации (при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$) относится к 250°C (кривая ДТГ). При этой температуре частично обезвоживается однозамещенный дигидрофосфат алюминия $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ с образованием пиррофосфата алюминия $\text{Al}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3$. Возможен также процесс:



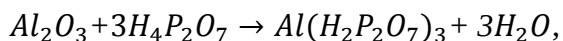
с последующим концентрированием освободившейся кислоты до пиррофосфорной и дальнейшим ее взаимодействием с Al_2O_3 .

При температурах выше 300°C происходит взаимодействие пиррофосфорной кислоты с α -глиноземом:



Однако экзотермический эффект в температурной области около 400°C связанный с этим взаимодействием наблюдается очень слабо, тогда как по данным [1] существует максимум на кривой ДТА при 370°C свидетельствующий о сильном экзотермическом эффекте, несмотря на одновременный процесс дегидратации. Такой эффект возможен при взаимодействии пирофосфорной кислоты с α -глиноземом.

Потеря веса, регистрируемая до 730°C по данным авторов той же работы [1], а также последующие термические эффекты свидетельствующие об образовании кислых алюмофосфатов по реакции:



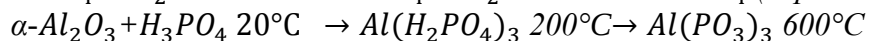
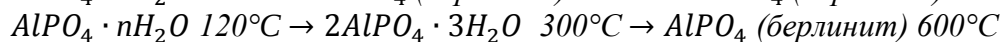
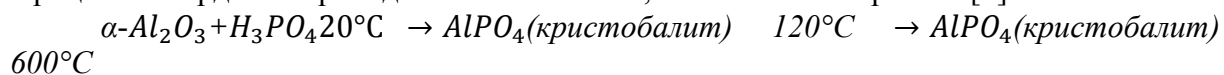
как видно на кривой ТГ мало заметно – уклон кривой потери веса заканчивается примерно при 400°C. Потеря веса при температурах до 400°C объясняется удалением освободившейся при результате приведенной выше реакция влаги. Однако, при проведении термического анализа с большим объемом навески обнаруживается дегидратация до высоких температур (700°C). Дегидратация, по данной работе [1], свойственна одно- и двух- замещенным фосфатам алюминия. Можно предположить, что происходящие после 300°C равномерное уменьшение веса связано с образованием метафосфата алюминия, сопровождающиеся с удалением небольшого количества P_2O_5 . На это показывает перегиб на кривой ДТА в области 610-670°C, сопровождающийся небольшой потерей веса, характеризующий процесс образования метафосфата алюминия $Al(PO_3)_3$ вследствие разложения $Al(H_2P_2O_7)_3$.

При медленном нагревании (5 и 2,5 С°/мин) начало взаимодействия компонентов слабо фиксируется, т.е. экзотермический эффект при температурах 80-100°C поглощается с эндоэффектом, связанный с удалением несвязанной влаги, процесс дегидратации заканчивается в основном к 300°C. Слабый экзотермический эффект, обнаруженный при температурах около 400°C, отсутствует вообще.

Комплексный термический анализ свидетельствует о сложном процессе образования нескольких фаз в композиции на основе α -глинозема. С помощью методов рентгенофазового и кристаллооптического анализов при нагревании установлена следующая последовательность развития фаз.

Несмотря на то, что твердение композиции при 110-140°C не наступило, данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о присутствии в образцах, кроме α -глинозема, других кристаллических фаз. Происходит образование водных форм ортофосфата алюминия $2AlPO_4 \cdot 3H_2O$ и $3AlPO_4 \cdot 5H_2O$. После 160°C происходит схватывание системы, обнаружены ортофосфат алюминия кристобалитовой формы и водная форма ортофосфата $AlPO_4 \cdot 3H_2O$. После выдержки при температуре 200°C композиция твердеет, рентгенофазовым анализом обнаружены присутствие тех же фаз, что после 160°C.

После 300°C в композиции присутствуют гидрофосфаты и безводный ортофосфат алюминия. Присутствует в образцах аморфное стекловидное вещество. После 500°C композиция содержит $Al(PO_3)_3$ и тридимитовой и кристобалитовой форм $AlPO_4$. На всем протяжении термической обработки в композиции присутствует α -глинозем. Процессы твердения проходят согласно схеме, составленная в работе [2]:

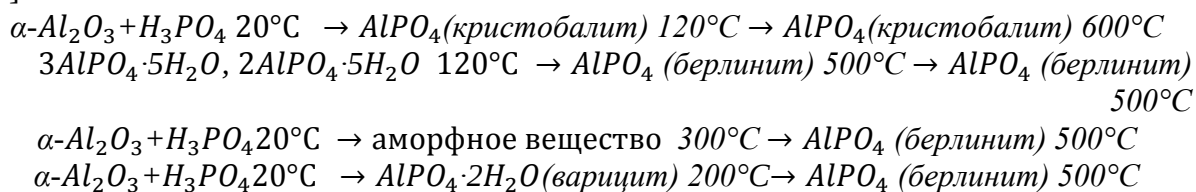


Таким образом, при быстром нагреве вода в алюмофосфатной композиции на основе α -оксида алюминия может присутствовать до 700°C в виде устойчивых гидрофосфатов алюминия.

Результаты термического анализа показывают, что скорость нагрева композиции существенно влияет на характер процессов взаимодействия компонентов и фазовые превращения. Такое заключение подтверждается результатами рентгенофазного анализа композиции α -глинозем–фосфорная кислота нагреваемой со скоростью 2,5°C/мин. После 300°C максимумы рентгенограмм 0,413; 0,291; 0,253; 0,216; 0,126 нм и 0,428; 0,337 и 0,164 нм относятся крестобалитовой и берлинитовой формам $AlPO_4$. Линии 0,544; 0,423; 0,279; 0,261 нм относятся к гидратным формам фосфата $2AlPO_4 \cdot 3H_2O$. Малоинтенсивные линии 0,771 и 0,367 нм свидетельствуют о присутствии однозамещенного алюмофосфата – $Al(H_2PO_4)_3$.

После термообработки образца при 600°C в нем присутствуют $Al(PO_3)_3$ формы В (0,490; 0,646; 0,513; 0,383; 0,377; 0,288; 0,281; 0,231 нм), а также $AlPO_4$ берлинитовой и крестобалитовой форм (0,184; 0,164 и 0,413; 0,291; 0,164 нм). Это свидетельствует о том, что при большой скорости нагрева смеси имеет место неполное взаимодействие ортофосфатной кислоты и α -глинозема, что приводит к образованию не только гидратных форм фосфатов типа $AlPO_4 \cdot nH_2O$, но и $Al(H_2P_2O_7)_3$ в процессе дегидратации которого образуется метафосфат алюминия формы В.

Физико-химические процессы твердения при нагреве можно представить схемой [2]:



Рентгенофазовый анализ образцов модельного состава после температурных фазовых превращений и некоторых фиксированных температур обработки показывают (рис.3) на образование новых фаз. На всех рентгенограммах присутствуют линии основных компонентов массы (3.477, 2.548, 2.378, 2.083, 1.738, 1.601, 1.545, 1.403, 1.373) и новых фосфатных образований с пиками (4.250, 3.177, 3.008, 2.798; 4.055; 4.372, 3.881, 3.338, 3.008, 2.866).

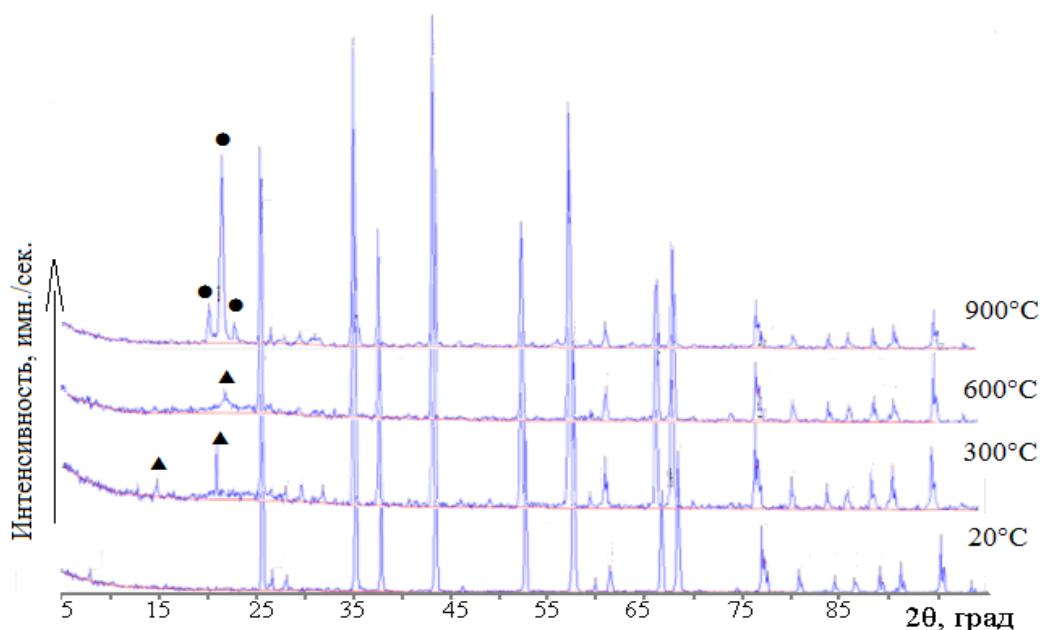


Рис. 3. Рентгенограммы эталонного образца после термообработки

Можно заключить, что при медленном нагреве происходит полная дегидратация композиции при температурах 350°C. Однако установлено, что композиция регидратирует, хотя и в незначительной степени.

Рентгенофазовым анализом, установить отличия фазового состава до и после регидратации не удастся. Исследования под микроскопом в иммерсионных препаратах до и после регидратации показали их склонность к регидратации. Основная фаза представляет собой темно-бурые, полупрозрачные и непрозрачные агрегаты. Вокруг бурых агрегатов наблюдается тонкая двухфазная каемка, состоящая из изотропной стекловидной пленки и мелких (1-2 мкм) анизотропных зерен кристобалитовой формы $AlPO_4$ ($n \sim 1.495 \div 1.498$). После регидратации бурые полупрозрачные агрегаты окружены компонентами бесцветных прозрачных пластинок с серой интерференционной окраской. Пластины имеют прямое погасание, положительные удлинение $n_q - 1,529$; $n_p - 1,510$. Количество этой фазы в образце составляет около 10%.

Из-за отсутствия для большинства алюмофосфатов кристооптических характеристик точно установить фазовый состав исследуемых образцов не представляется возможным. Однако можно сделать вывод, что процесс регидратации вызван образованием новой кристаллической фазы – гидратной формы фосфата алюминия, которая возникает вросшей в основную фазу. Количество этой новой фазы при более высоких температурах все же достаточно для определения ее рентгенофазовым анализом, который фиксирует в пробах смесь $3AlPO_4 \cdot 5H_2O$ и $2AlPO_4 \cdot 3H_2O$. Наличие этих соединений после нагревания композиции при температурах $>300^\circ C$ возможно в результате поглощения влаги гигроскопичным безводным ортофосфатом алюминия формы *D*.

Кроме того, данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о полной дегидратации при температурах до 350°C композиции на основе α -глинозема при медленном нагреве и это указывает на отсутствие пирофосфорной кислоты в образце. ИК-спектроскопическое исследование композиции на основе α -глинозема дало возможность определить конец процесса его дегидратации при нагреве. Как деформационные ($1600-1650 \text{ см}^{-1}$), так и валентные колебания *ОН*-групп в области частот $3375-3623 \text{ см}^{-1}$, указывающие на присутствие в исследуемом веществе молекул воды, исчезают на спектре образца, термообработанного при нагреве до 350°C.

Спектральный анализ модельного состава подтверждает термические эффекты, полученные комплексным термическим и рентгенографическим анализами. Установленные фазовые новообразования имеют линии частот ($\nu, \text{см}^{-1}$, 752.19, 769.54, 912.27, 1006.77, 1031.85, 1081.99, 1361.65, 1416, 1630, 3434) представленные на рисунке 4, которые соответствуют частотным колебаниям элементов основных компонентов и новообразований в виде фосфатов, аналогично данным, полученным другими авторами.

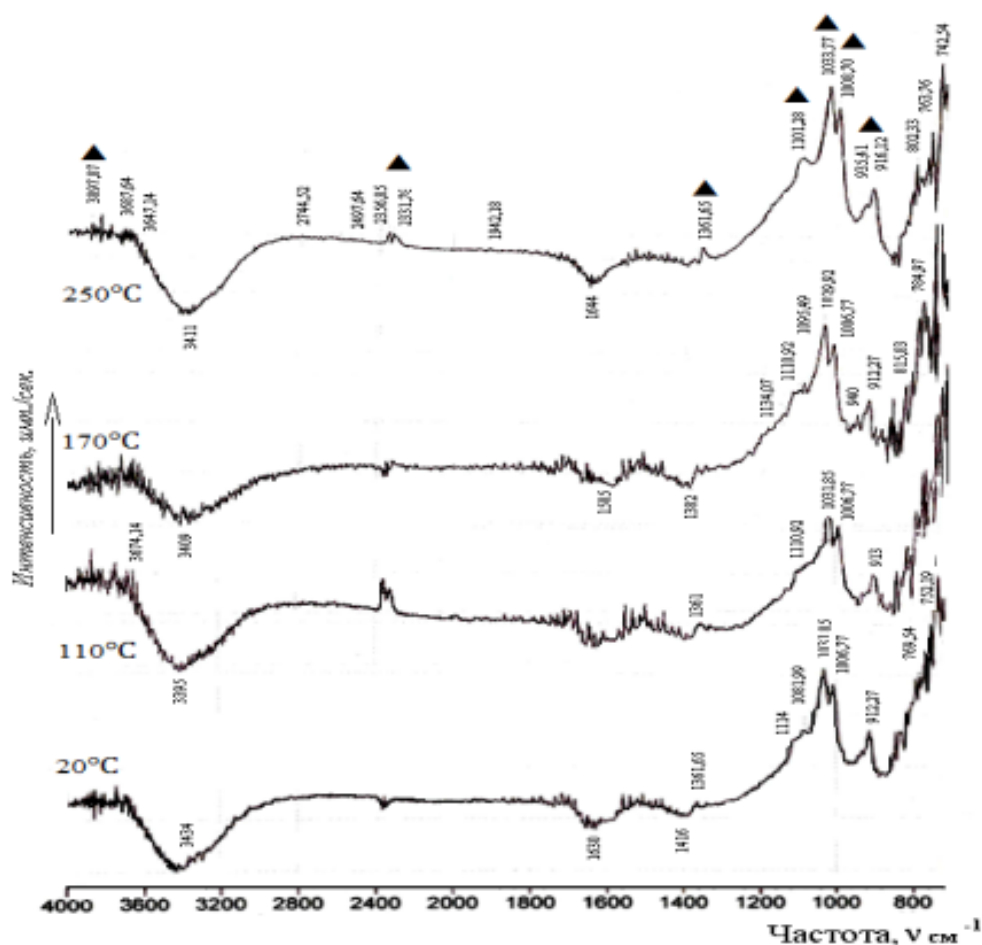


Рис. 4. ИК-спектры модельного состава после термообработки

Для композиции до 160°C увеличение прочности при твердении, как видно из рис.1, несущественно, несмотря на то, что при температурах более 120°C в ней, по данным рентгенофазового анализа, образуется некоторое количество кристаллов кристобалитовой формы ортофосфата алюминия и варисцита. Значительное повышение прочности системы наблюдается при температуре выше 160°C. Композиция затвердевает с приобретением дополнительной прочности при температурах 200-250°C.

До затвердевания в интервале температур 100-160°C из нее удаляется до 5% влаги, что возможно как вследствие появления некоторого количества свободной воды в результате взаимодействия компонентов смеси и образования фосфатов алюминия, так и за счет концентрирования несвязанной ортофосфорной кислоты. Затвердевание смеси в интервале температур 200-250°C сопровождается интенсивным ее обезвоживанием (потеря веса до 9,3%) и, очевидно, вызвано дегидратацией гидроалюмофосфатов. Дегидратация после 300°C менее интенсивна, что свидетельствует о преимущественно связанном характере влаги в затвердевшей смеси. Итак, твердение алюмофосфатной композиции на основе α -глинозема объясняется возникновением и развитием кристаллизационной структуры, связанной с образованием гидроалюмофосфатов и последующим их обезвоживанием. Для образования прочной структуры материала композиции важно обеспечить равномерное удаление влаги при его твердении. Однако возможна потеря прочности вследствие регидратации.

На основании анализа результатов исследований и многочисленных работ [1-4] можно сделать следующее заключение. Алумофосфатные композиции относятся к группе вяжущих систем полимеризационно-поликонденсационного твердения [3, 4], и их свойства определяются свойствами соединений систем $Al_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$ и $Al_2O_3 - P_2O_5$. Установлено, что в композициях в зависимости от скорости нагрева и количества первоначально введенного количества фосфорной кислоты при низких температурах (начиная с 20°C) образуются:

1) первоначально гидроалюмофосфаты, содержащие гидратную влагу с общей формулой $AlPO_4 \cdot nH_2O$ дегидратирующие при температурах ниже 200°C, и при образовании $AlPO_4 \cdot 1,2H_2O$ и варисцита – 280°C. Однако при их нагреве, скорость дегидратации этих соединений сильно зависит от скорости нагрева и размеров образца. При удалении влаги из большинства синтезированных возможных видов кристаллогидратов с формулой $AlPO_4 \cdot nH_2O$ превращаются в метастабильные основные алюмофосфаты, и только $AlPO_4 \cdot (>2)H_2O$ и $AlPO_4 \cdot 1,2H_2O$ при 110 и 250°C соответственно переходят в тридимитную форму $AlPO_4$.

2) гидроалюмофосфаты, содержащие конституционную воду. Среди них, в зависимости от степени замещения водорода в ортофосфатной кислоте атомами алюминия, присутствуют одно- и двухзамещенные алюмофосфаты. Они растворяются присутствующей в композиции свободной воде с образованием вязких, клейких растворов.

В рассматриваемой композиции однозамещенный фосфат алюминия $Al(H_2PO_4)_3$ может существовать в четырех модификациях, зависящих от условий нагрева и отличающихся формой кристаллов, значениями межплоскостных расстояний, но разлагающихся при дальнейшей термообработке по такой общей схеме: однозамещенный фосфат алюминия $Al(H_2PO_4)_3$ существует в интервале 230-290°C и при нагреве до 300-400°C переходит в двухзамещенный фосфат алюминия, в интервале 300-900°C – в метафосфат алюминия и в интервале 800-900°C – в ортофосфат алюминия. Метафосфат алюминия $Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5$ как продукт разложения однозамещенных алюмофосфатов образуется при низких, а ортофосфат $AlPO_4$ при более высоких температурах.

Гидрофосфаты в композициях образуют полимерные формы реакцией поликонденсации с кольцевыми, цепными и разветвленными структурами фосфатов. В каждом случае формирования структуры композиции тип структуры полимера зависит от характера соединения тетраэдров PO_4 и определяет значение когезионной прочности композиции. При температурах выше 300°C метафосфаты образуют кольцевые структуры (рис.5, а) с общей формулой $(MePO_3)_n$ с возможностью существования в шести модификациях, отличающихся типами кристаллических решеток. Они метастабильны и при температурах 900-1010°C превращаются в ортофосфат алюминия $Al_2O_3 \cdot P_2O_5$. Безводные соединения общей формулой $Me_{n+2}P_nO_{3n+1}$ образуют цепные и разветвленные структуры (рис.5, б и в). Безводный ортофосфат алюминия $Al_2O_3 \cdot P_2O_5 = AlPO_4$ является полным кристаллохимическим аналогом SiO_2 .

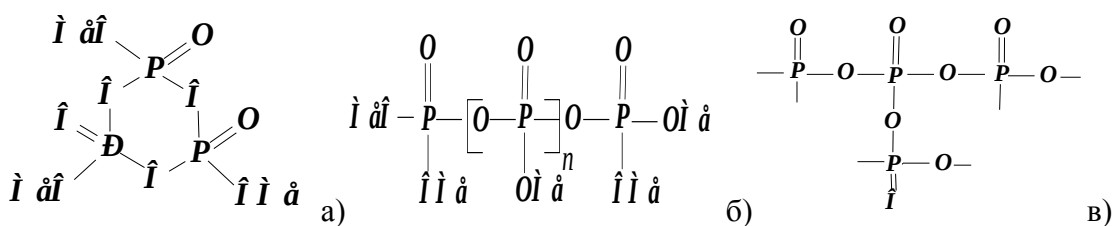


Рис. 5. Вид кольцевой структуры метафосфатов (а), цепных (б) и разветвленных (в) структур безводных фосфатов

Прочностные свойства алюмофосфатной композиции при нагреве определяются устойчивостью полимерных, линейных и циклических мета- и полифосфатов. При низких температурах композиция содержит анионный комплекс $[Al(HPO_4)_3]^{3-}$ [5]. Возможно присутствие в алюмофосфатах полимерных молекул с разветвленной пространственной структурой [6].

Таким образом, для композиций на основе α -оксида алюминия, термообработанных при температурах до 300-450°C, при хранении на воздухе характерна потеря прочности. Это явление вызвано присутствием гидрофосфатов алюминия и свободной пиррофосфорной кислоты, которая в атмосферной среде превращается в ортофосфорную [7, 8]. Ортофосфаты при нагреве вплоть до 600°C может поглощать воду и регидратировать в $AlPO_4 \cdot H_2O$; $3AlPO_4 \cdot 5H_2O$; $2AlPO_4 \cdot 3H_2O$; $3AlPO_4 \cdot 4H_2O$. Следовательно, для перевода алюмофосфатной композиции в стабильное к атмосферному воздействию состояние и наиболее высокие значения прочности, независимо от технологических параметров получения, необходима термообработка материалов на ее основе в температурном интервале 700-800°C.

Литература:

1. Новые цементы. / Под ред. А.А. Пашенко. – Киев: Будівельник, 1978. - 220 с.
2. Lyon I.E., Fox T.N., Lynos I.W. // J. Amer. Cer. Soc. 1965. V.49. N.7. P.661-665.
3. D'Yvoire F.B. // Bull. Soc. Chim. France. 1961. P.1762-1766.
4. D'Yvoire F.B. // Com. rend. 1958. V.5. N. 247.
5. Yameson R.F., Salman I.E. // J. Chem. Soc. 1954. V.40. N.13. P.4013-4017.
6. Callis C.F., Waser G.R. Arvan P.I. // Chem. Reviews. 1954. V.54. N.5. P.777-796.
7. Gitzen W.H., Hart L.D., Mazura G. // Amer. Cer. Soc. Bull. 1956. V.35. N.6.
8. Будников П.П., Хорошавин Л.Б. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках. – М.: Металлургия, 1971. - 192 с.

УДК544

Физико-химические процессы дилатометрии керамических композиционных материалов

Шаяхметов У.Ш., Шаяхметов А.К., Фахретдинов И.А., Чудинов В.В., Сабитова Д.А.
Бакирский государственный университет, г.Уфа,
rusairu@ufanet.ru

Разработка и производство композиционных материалов (КМ) различного назначения с применением неорганических связующих является сформировавшимся направлением в материаловедении. В частности, композиции на фосфатных связующих (ФС) с различными наполнителями, в основном оксидными, используются во многих отраслях современной техники. Свойства и области применения таких композиций определяются в первую очередь химической природой, составом наполнителей и видом ФС. В известных работах по исследованию и получению КМ на ФС недостаточно изучены физико-химические процессы определяющие эволюцию структуры таких материалов при нагревании в широком интервале температур (до 1500-1600°C) и особенно процессы связанные с усадкой и расширением проходящие в композициях при синтезе и после формирования структуры. Вследствие этого затруднена разработка рациональных технологий получения изделий из них. Мало работ посвященных исследованию деформационных свойств материалов в режимах нагрева как с

нагрузкой, так и без нагрузки, а также эксплуатации и ее механизмы при высоких температурах. Не достаточно изучена взаимосвязь физико-технических свойств и структуры материалов, поэтому трудно определить области техники, в которых целесообразно их конкретное использование. При разработке технологии получения новых КМ с использованием результатов исследования кинетики твердения, физико-химических процессов при формировании физико-технических свойств и изучение дилатометрии процессов является актуальной задачей.

Изучение явлений связанных с усадкой и расширением при нагреве позволяет оценить конструкционные свойства КМ и определить области их применения, упрощает выбор жаростойких и огнеупорных материалов для конкретных условий их эксплуатации. Это позволяет рационально решать вопросы создания новых и модернизации существующих тепловых, химико-технологических и других агрегатов путем согласования сложных связей в системе «условия эксплуатации – материал – конструкция».

Целью работы было изучение физико-химических процессов, определяющих расширение и деформацию при нагревании, и на этой основе разработка экономически обоснованных технологий производства композиционных материалов на фосфатных связующих.

Термические процессы сопровождающие расширение и деформацию изучали на горизонтальном оптическом дилатометре MISURA® ODLT компании «Expert System Solutions» с функцией дифференциального термического анализа (ДТА), позволяющий проводить дилатометрический анализ материалов до 1600°C и анализировать образцы в цикле отжига с максимальной скоростью нагрева до 30°C/мин. Прибор может регистрировать аналитический сигнал в виде расширения или усадки материала, коэффициента термического расширения, температур стеклования и дилатометрического размягчения.

Разработаны методики подготовки и исследования образцов на термическое расширение, плавление и дифференциально-термический анализ в различных режимах работы установки.

Образцы для определения коэффициента термического расширения изготавливали в металлической прессформе или вырезали из готовых изделий с учетом методики эксперимента и следующих требований:

- образец имеет форму параллелепипеда, с размерами 5x5 50x5 мм (стандартно), края скошены, а расположение горизонтальное;

- необходимо правильное поперечное расположение относительно оси установки и центрирование скошенных торцов образца относительно смотровых окон левой и правой видеокамер, что является залогом получения качественных конечных результатов при достижении максимальных температур образца до 1600 °C (размягчение образца, плавление, разрушение и значительное изменение длины относительно первоначальной длины);

- необходимо правильное определение первоначальной длины образца для верного расчета программой выходных данных и получения минимальной погрешности.

Внешний вид образца после испытания представлен на рис. 1.



Рис.1. Вид образца из композиционного материала на химической связке после испытания в температурном интервале до 1500 °С

Показан вид кривой КЛТР на примере системы корунд- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – H_3PO_4 показан КЛТР (рис.2).

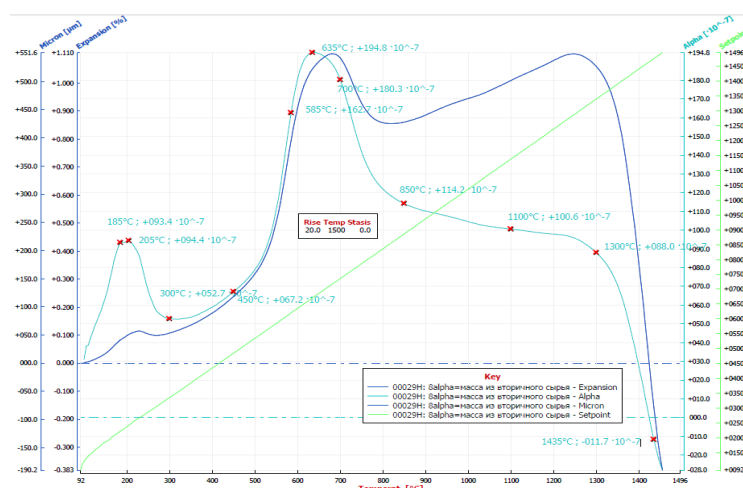


Рис.2. КЛТР системы корунд- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - H_3PO_4

Процесс спекания и плавления образцов также изучен по установленной методике. Вид расположения образца показан на рис.3. В ходе испытания можно наблюдать изображение процесса и поведения образца. По окончании испытаний имеется возможность сохранения результатов исследований и формирования анимации (фильма). Методика измерения заключается в подготовке образца цилиндрической формы диаметром до 5 мм и высотой до 6 мм. Затем необходимо расположить его напротив окна центральной оптической камеры, выставление необходимых параметров скорости и времени выдержки при конечной температуре нагрева.

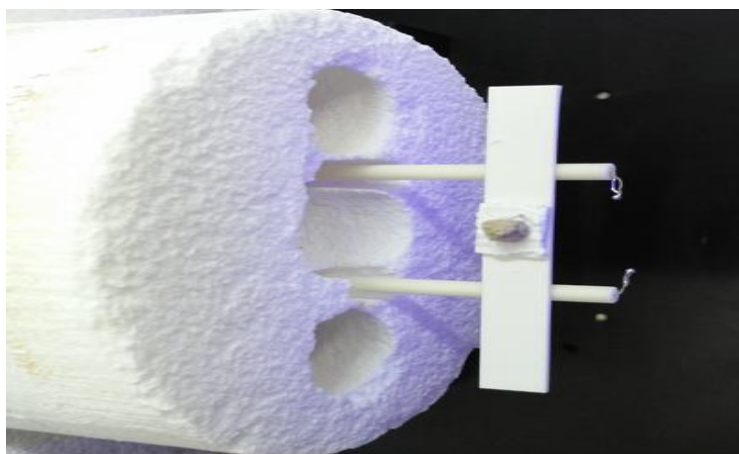


Рис.3. Вид расположения образца на спекание и плавление

Показан вид кривой процесса (до 1400°C) спекания и плавления на примере суракаевской глины, где установлены температуры спекания (1130°C) и плавления (1150°C) образца (рис.4).

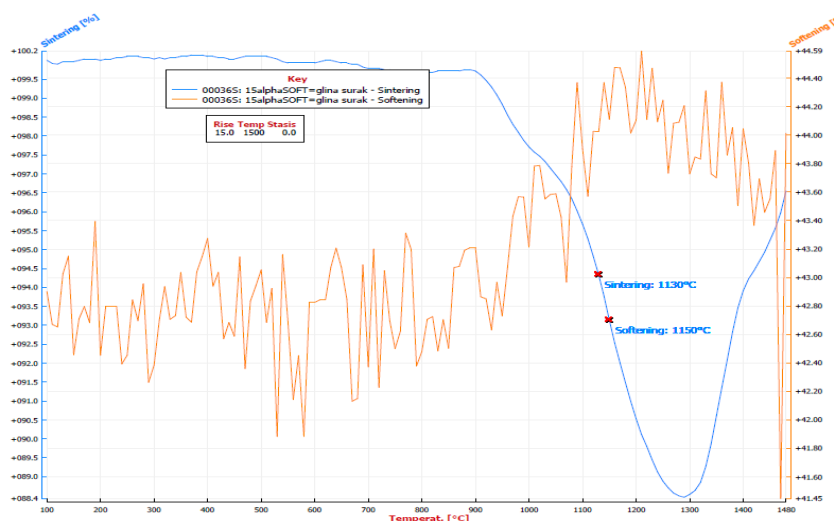


Рис.4 Кривая процесса плавление и спекание суракаевской глины

Методика снятия ДТА на установке приведен на рис.5. Вид кривой дифференциально-термического анализа показана на примере исследования композиции на основе суракаевской глины и фосфатных связующих приведена на рис.6.



Рис 5. Вид расположения образца при проведении ДТА

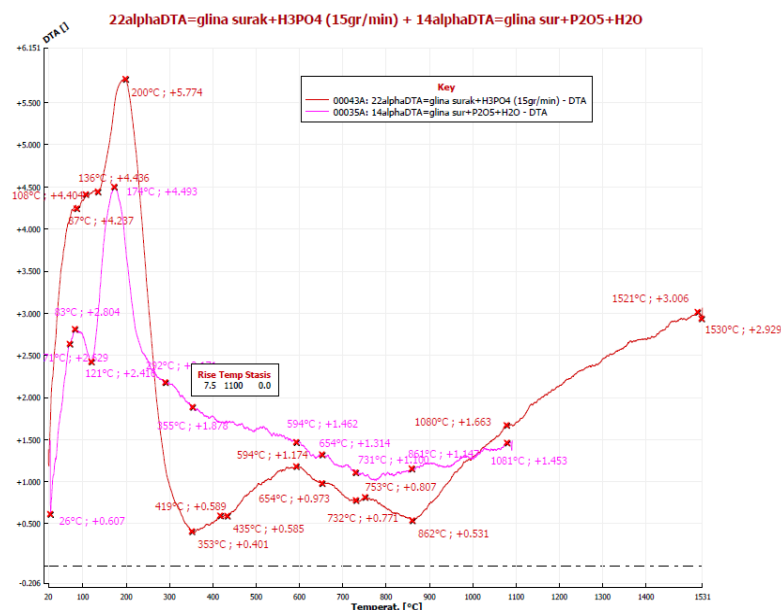


Рис.6. Кривая дифференциально-термического анализа системы суракаевская глина- H_3PO_4 .

Разработаны методики проведения экспериментов на горизонтальном оптическом dilatометре MISURA® ODLT в температурном интервале до 1600°C , изучены процессы усадки и расширения образцов, проведен анализ ДТА и сделан расчет КЛТР. Установлена последовательность физико-химических процессов и фазовый состав продуктов взаимодействия наполнителей с фосфатным связующим, характеризующие изменение длины образца при первичном и вторичном нагревах, а также при нагреве образца обожженного изделия. Определены основные технологические параметры влияющие на величину КЛТР. Установлены закономерности процесса усадки и расширения композиционных материалов на фосфатных связующих, и особенности их проявления. Результаты изучения деформации использованы при разработке технологии новых композиционных материалов и изделий.

УДК666.29

Теплоёмкость, теплопроводность и температуропроводность керамики

Шаяхметов А.У., Гурьянова В.Р., Балянова Ю.Е., Трифонов А.А..
Бакирский Государственный Университет, г.Уфа.

Экспериментальные исследования теплофизических свойств твердых тел при высоких температурах имеют чрезвычайно важное значение. Систематическое изучение тепло- и температуропроводности, теплоемкости веществ в различных окружающих средах в зависимости от температуры служит не только основой для дальнейшего развития высокотемпературной физики твердого тела, но и позволяет определить области практического использования новых материалов, обладающих уникальными характеристиками.

Во многих работах по исследованию и получению композиционных материалов (КМ) на фосфатных связующих (ФС) недостаточно изучены физико-химические процессы, определяющие эволюцию структуры таких материалов при нагревании в

широком интервале температур (до 1500). Также при определении теплопроводности керамики могут возникнуть ошибки, для их устранения необходимо использовать метод по уменьшению утечки тепла. Что позволит нам определить коэффициент теплопроводности с более высокой точностью.

Имеющиеся в литературе данные по изучению свойств КМ на ФС относятся в основном к бетонам и цементам на основе оксида алюминия. Систематизированные исследования по изучению характеристик композиционных материалов на основе Si_3N_4 и ФС в литературе отсутствуют. Поэтому определение теплофизических свойств таких материалов позволяют оценить качество продукции и долговечность ее эксплуатации, что особенно важно в условиях воздействия переменных температур.

Для материалов на основе Si_3N_4 характерен широкий интервал значений теплофизических свойств. Известно, например, что теплопроводность образцов, полученных методами горячего прессования и реакционного спекания, отличается на порядок [1]. В связи с возможностью использования новых КМ на основе Si_3N_4 и ФС в различных тепловых агрегатах представлял интерес изучения их теплопроводности.

В данной работе были рассмотрены результаты исследований свойств новых КМ на основе Si_3N_4 и ФС, составы которых приведены в таблице 1.

Таблица 1

Основные составы КМ на основе Si_3N_4 и ФС для исследований

Номер состава	Содержание компонентов, мас. %				
	Наполнители			Фосфатные связующие	
	Si_3N_4	Al_2O_3	ZrO_2	H_3PO_4 (85%-ная)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ (АХФС) ($\rho=1,45 \text{ г/см}^3$)
1	75-83			17-25	
2	75-83				17-25
3	45-53	30		17-25	
4	45-53	30			17-25
5	45-53		30	17-25	
6	45-53		30		17-25

Полученные значения теплопроводности в интервале температур от 200 до 1200°C для материалов составов 1-6 приведены в табл. 2. Показано, что теплопроводность составов 1 и 2 уменьшается с температурой от $12\div 13 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при 200°C до $7,1\text{-}8,0 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при 900°C . Композиции с оксидными добавками (составы 3-6) обладают теплопроводностью в 3-4 раза меньшей, чем материалы составов 1 и 2. Аналогичное влияние оказывает добавка оксидов на теплопроводность нитрикремниевых материалов, полученных горячим прессованием [1, 2].

Таблица 2

Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры

Составы по табл. 1	Теплопроводность, $\text{Вт/м}\cdot\text{К}$, при температурах, $^\circ\text{C}$						
	200	400	600	800	900	1000	1200
1	12.1	10.1	9.6	8.1	7.1	-	-
2	13.2	11.2	6.7	8.2	8.0	-	-
3	4.2	4.0	3.4	2.2	1.1	0.9	0.7
4	4.3	4.1	3.4	2.4	1.3	1.1	0.8
5	2.3	2.1	2.0	1.4	0.7	0.6	0.6
6	2.4	2.4	2.1	1.7	1.1	0.8	0.7

Закономерность изменения теплоемкости в зависимости от температуры (с ее увеличением она растет), характерная для керамических материалов, наблюдается и для нитридокремниевых КМ на ФС. Так теплоемкость композиций составов 1 и 2 при нагреве от 100 до 900⁰С возрастает от 0,78 до 1,1 кДж/кг·К (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость теплоемкости от температуры обработки										
Составы по табл. 1	Теплоемкость, кДж/(кг·К), при температурах, ⁰ С									
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
1	0,78	0,85	0,90	0,94	0,96	0,99	1,03	1,07	1,08	1,10
2	0,78	0,85	0,91	0,95	0,96	0,99	1,04	1,08	1,09	1,12

Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) α_{20-900}^0 у образцов составов 1 и 2 имеет значения $0,98 \cdot 10^{-6}$ и $3,0 \cdot 10^{-6}$, К⁻¹ соответственно. При первоначальном нагреве композиций Si₃N₄-ФС (составы 1 и 2) в интервале 200-500⁰С происходит их усадка до 0,1%, обусловленная удалением воды и образованием конденсированных фосфатов, а при дальнейшем повышении температуры расширение образцов. При повторном нагреве изменения размеров не происходит. К 900⁰С линейное расширение составляет 0,12-0,2% (рис. 1).

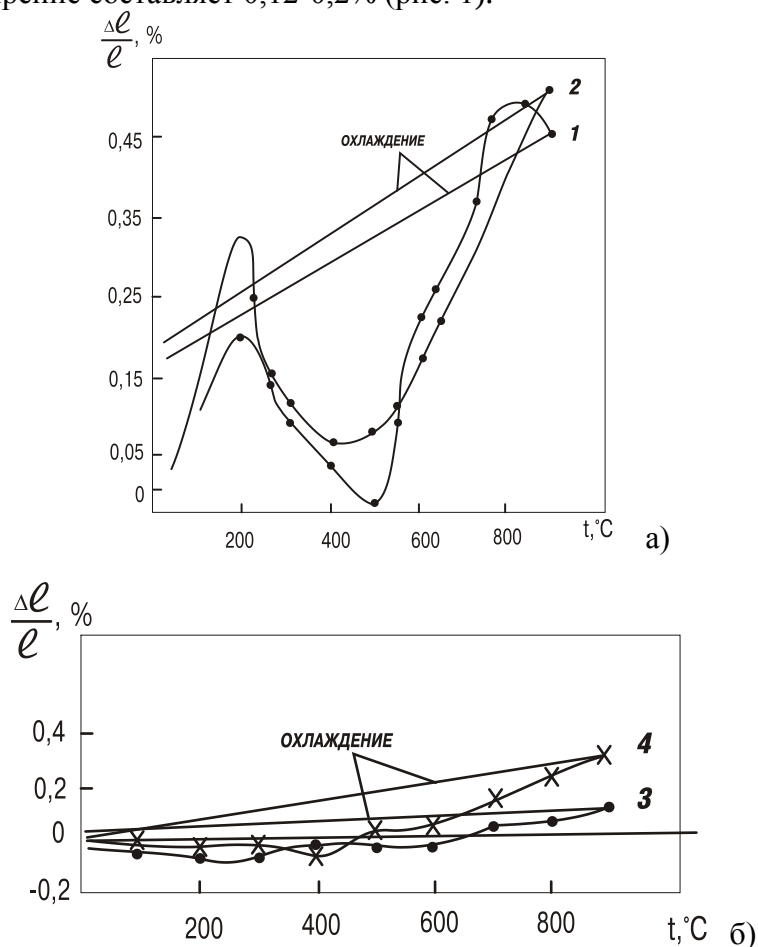


Рис. 1. Зависимость линейного расширения композиций в системе Si₃N₄-ФС от температуры и вида ФС: 1 – на Н₃РО₄ (состав 1); 2 – на АХФС (состав 2); 3 – на Н₃РО₄ (состав 3); 4 – на АХФС (состав 4); а – первоначальный нагрев; б – повторный нагрев

Ранее было установлено [3], что при введении в состав композиций оксидов алюминия и циркония ТКЛР увеличивается от $(0,98 \div 3,0) \cdot 10^{-6}$ до $(4,2 \div 5,3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до и зависит от их содержания.

Приведенные данные КМ на ФС на основе оксида алюминия, электрокорунда и нитрида кремния свидетельствуют о перспективности их использования в качестве футеровочных материалов для различных тепловых агрегатов и для специальных целей в качестве клеевых композиций приборо- и автомобилестроительной и других областях промышленности и новой техники.

Литература:

1. Андриевский Р. А., Спивак И. И. Нитрид кремния и материалы на его основе. - М.: Металлургия, 1984г. –136 с.
2. Косолапова Т.Я., Андреева Т. В., Бартницкая Т. С. и др. Неметаллические тугоплавкие соединения. -М.: Металлургия, 1985, -224 с.
3. Шаяхметов У.Ш. Разработка жаростойких композиционных материалов на основе нитрида кремния с использованием фосфатных связующих. Автореферат кандидатской диссертации. Киев, 1988.

УДК541

ИК-характеристики разнолигандных комплексов Ni(II) с L-цистеином

Шагиева Л. С., Берестова Т. В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа,

Li151993Shagieva03@mail.ru

В последнее время все больший интерес вызывают разнолигандные соединения металлов с витаминами, аминокислотами, антибиотиками и др. биологически активными лигандами. Подобные комплексы обладают повышенной устойчивостью и относятся к новому классу биологически активных соединений [1]. Так, известно, что аминокислоты принимают участие в регуляционных механизмах организма [2], а L-цистеин является одним из важнейших медиаторов межмолекулярного связывания белков через дисульфидные мостики, поскольку играет ключевую роль в образовании вторичной структуры [3,4].

В данной работе приводятся характеристические полосы поглощения разнолигандных комплексов состава $[\text{Ni}(\text{}^b\text{L}_1\text{}^b\text{L}_2)]$ **1-3** (где $\text{}^b\text{L}$ — бидентантный лиганд, $\text{}^b\text{L}_1, \text{}^b\text{L}_2 = \text{gly}, \text{L-ala}, \text{DL-val}, \text{L-cis}$) (Таблица 1).

Таблица 1

Полосы поглощения функциональных групп **1-3** в ИК-спектрах (cm^{-1})

Соединение	Выход, %	Полосы поглощения функциональных групп, (cm^{-1})					
		$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu_{\text{as,s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(-\text{CH}, \text{CH}_3)$	$\nu_{\text{s,as}}(-\text{NH}_2)$	$\nu(\text{S-C})$
глицин (glyH)	-	1608	1412	196	2923	3180,3125	
DL-валин (DL-valH)	-	1595	1418	177	2961	3126	
L-аланин (L-alaH)	-	1593	1410	183	2924,2854	3078	
L-цистеин (L-cisH)	-	1522	1400	122	2978,2883	3138,3032	870
$[\text{Ni}(\text{gly})(\text{L-cis})]$ 1	71	1622	1405	217	2920, 2810, 2731	3110, 3098, 3026	847
$[\text{Ni}(\text{L-ala})(\text{L-cis})]$ 2	76	1622	1408	214	2975, 2915,	3210, 3200,	847

					2850	3139	
[Ni(DL-val)(L-cis)] 3	79	1622	1401	221	2975, 2910, 2898	3200, 3158, 3110	847

Установлено, что координация *L*-цистеина к Ni(II) осуществляется по связи S-H, о чем свидетельствует исчезновение полосы поглощения 2565 см^{-1} , а также смещение валентных колебаний $\nu(\text{S-C})$ в ИК спектрах в более длинноволновую область в комплексах **1-3** по сравнению с *L*-цистеином. Показано, что наиболее информативные полосы поглощения для идентификации аминокислотных комплексов **1-3** в ИК-спектрах находятся в области $3032\text{--}3273\text{ см}^{-1}$ и соответствуют валентным колебаниям $\nu_{\text{as,s}}(\text{NH}_2^-)$, а также в области $1401\text{--}1408$ и 1622 для $\nu_s(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ валентных колебаний соответственно.

Литература:

1. <http://earthpapers.net/sintez-smeshannoligandnyh/>
2. Болотин С.Н., Буков Н.Н., Волынкин В.А., Панюшкин В.Т. Координационная химия природных аминокислот. – М. – 2008. – 240с.
3. Дэвени Т., Гергей Я. Аминокислоты, пептиды и белки. – М.: Мир, 1976. – 364 с.
4. Майстер А. Биохимия аминокислот. – М.: Изд-во иностр. Лит., 1961. – 530.

УДК541

Структура хелатных комплексов Cu(II) и Ni(II) с амоксициллином по данным ИК спектроскопии

Чиркунова Ю.Э., Берестова Т. В.

Башикирский государственный университет, г.Уфа,
Yulechka_kapriz@mail.ru

Исследование био- и фармакологических свойств комплексов биометаллов (Cu(II), Co(II), Ni(II) и др.) с антибиотиками проводится систематически [1-3], однако их структура до сих пор является объектом пристального внимания.

В работе получены комплексы Cu(II) и Ni(II) **1-4** с полусинтетическим антибиотиком амоксициллином (АМО) в соотношении 2:1 и 1:1 (таблица).

Анализ полученных соединений проводили методом ИК-спектроскопии в средневолновой области $800\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (ИК-Фурье спектрометр FTIR-8400S, Shimadzu). В ИК спектрах исследуемых образцов (**1-4**) были выделены характеристические полосы поглощения карбоксилатного иона ($-\text{COO}^-$), аминогруппы ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$), цианогруппы ($-\text{CN}$), карбонильной группы ($-\text{CO}$) (таблица 1).

Таблица 1
Полосы поглощения функциональных групп **1-4** в ИК-спетрах (см^{-1})

Функцион альные группы	Колебания	Области поглощения [4]	АМО:Cu(II) 2:1 (1)	АМО:Ni(II) 2:1 (2)	АМО:Cu(II) 1:1 (3)	АМО:Ni(II) 1:1 (4)
$-\text{COO}^-$	$\nu(\text{as})$	1725-1550	1683	1683	1612	1612
	$\nu(\text{s})$	1420-1300	1377	1392	1361	1361
$-\text{NH}_2, -\text{NH}$	$\nu(\text{as,s})$	3400-3200	3128-3386	3166-3398	3305-3335	3302-3332
$-\text{C=O}$	ν	1780-1700	1774	1789	1770	1770

Показано, что структура образующихся комплексов **1-4** определяется соотношением исходных реагентов, а природа биометалла практически не влияет на сдвиг антисимметричных и симметричных валентных колебаний карбоксилатного иона в комплексах **1-4**.

Таким образом, согласно сдвигу полос поглощения относительно исходного АМО, было установлено что координация лиганда к d-элементу осуществляется преимущественно по карбоксилатному иону и амидной группе. Кроме того, в случае образования комплексов **3** и **4**, могут быть задействованы amino- и карбонильная группы АМО.

Литература::

1. K. Stokowa-Sołtys, N. Gaggelli, J. Nagaj, W. Szczepanik, J. Ciesiołka, J. Wrzesiński, A. Górka, E. Gaggelli, G. Valensin, M. Jeżowska-Bojczuk. *J. Inorg. Biochem.* 124, 2013, 26.
2. N. Kumar Chaudhary, P. Mishra *Amer. J. Appl. Chem.* 2014, 2(1), 19.
3. A. Reiss, A. Samide, G. Ciobanu, I. Dabuleanu. *J. Chil. Chem. Soc.*, 60, 3, 2015.
4. <http://www.pharmatutor.org/articles/formulation-evaluation-amoxicillin-trihydrate>

УДК577+632

Изучение влияния ультразвукового облучения на процесс извлечения хлорофиллов и флавоноидов из зеленой массы (листьев) березы

Юдин К.В., Апаева А.В., Ямансарова Э.Т.

Башкирский государственный университет, г. Уфа,

kiryuhayudin@mail.ru

Листья березы в своём составе содержат: хлорофиллы, флавоноиды. Флавоноиды березы оказывают выраженный диуретический и потогонный эффект, выводя лишнюю жидкость из тканей. Флавоноиды регулируют обмен веществ, стимулируют ряд ферментов, тем самым, проявляя успокаивающий кожу, снижающий раздражение эффект.

Хлорофиллы обладают дезодорирующим свойством, устраняют неприятные запахи, останавливают рост бактерий в ранах (эффект усиливается благодаря антисептическому действию эфирного масла березы), активируют действие ферментов, участвующих в синтезе витамина К. Хлорофилл стимулирует регенерацию кожи, способствует быстрому образованию новых клеток. Обладает легкими вяжущими, стимулирующими свойствами, поддерживает кислотно-щелочной баланс, хорошо дезинфицирует, смягчает и успокаивает кожу [1].

В косметической промышленности экстракт березы используется в продуктах для ухода за волосами, используется для изготовления активных очищающих, дневных увлажняющих, ночных обезжиривающих кремов, кремов для ног, антиперспирантов и других косметических препаратов.

Перед нами была поставлена цель исследовать зеленую массу (листья) березы на процесс извлечения флавоноидов и хлорофиллов.

Нами была проведена экстракция листьев березы дистиллированной водой и 20%-ным этанолом без облучения и в присутствии ультразвукового облучения.

Таблица 1

Результаты извлечения флавоноидов и хлорофиллов из листьев березы

Экстрагент	Экстракция без УЗ		Экстракция при облучении УЗ	
	Содержание флавоноидов (%)	Содержание хлорофиллов (%)	Содержание флавоноидов (%)	Содержание хлорофиллов (%)
Дист. H ₂ O	0.41	0.55	0.52	0.79
20% EtOH	1.67	0.58	2.57	0.98

Как видно из проведенного исследования экстракция биологически активных веществ 20%-ным этанолом из зеленой массы (листьев) березы в присутствии ультразвукового облучения в 1.5 раза увеличивает выход флавоноидов и хлорофиллов до 2.57% и 0.98% соответственно по сравнению с экстракцией дистиллированной водой.

Литература:

1. Ветров П.П., Гарная С.В., Долганенко Л.Г. Определение содержания липофильных веществ и суммы каротиноидов в растительном сырье // Химико-фармацевтический журнал. – 1989. Т. 24, № 3 – С. 320.

УДК69

Тестирование свойств битуминозных материалов по цветовым характеристикам их растворов

Ярмухаметова Г.У., Доломатов М.Ю.

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

Башкирский государственный университет, Уфа

muhagu@rambler.ru

В последние годы обнаружены зависимости цветовых характеристик (ЦХ) и физико-химических свойств (ФХС) битумов [1-4] в виде линейной зависимости от одной из координат цвета H (цветности) раствора в толуоле:

$$Z = b_0 + b_1 H \quad (1)$$

где b_0, b_1 - константы, характеризующие определенное ФХС для данного типа источника излучения и класса исследуемых веществ.

Недостатком данных работ является отсутствие анализа о совокупном влиянии ЦХ на ФХС исследуемых объектов. Так как между ЦХ существует функциональная связь, то нельзя определить их изолированное влияние на результат.

Целью данной работы является исследование зависимости ЦХ колориметрической системы XYZ и ФХС каменноугольных и строительных битумов в виде двухфакторной корреляции:

$$Z = b_1 x_d + b_2 y_d \quad (2)$$

Где b_1, b_2 – коэффициенты регрессии, x_d, y_d – координаты цветности системы XYZ для стандартного источника излучения $CIE D_{65}$. В таблице 1 приведена оценка надежности рассматриваемой зависимости (2).

Таблица 1.

ФХС	b_1	b_2	R^2	F	$F_{\text{табл}}$
ρ	1,03	0,95	1,00	275931	293
M , г/моль	3702,75	-2950,42	1,00	3826	
E , кДж/моль	232,39	-208,05	1,00	3523	
ЭПИ, эВ	0,48	15,35	1,00	212366	
ЭСЭ, эВ	2,75	-0,72	1,00	44280	

ρ - относительная плотность; M -среднечисловая молярная масса, г/моль; E - энергия активации вязкого течения, кДж/моль, ЭПИ – эффективные потенциалы ионизации, эВ; ЭСЭ – эффективное сродство к электрону, эВ; R - Коэффициент линейной корреляции; F - критерий Фишера; $F_{\text{табл}}$ -табличный критерий Фишера.

По полученным результатам можно говорить об адекватности зависимости (2).

Литература:

1. Доломатов, М.Ю. Взаимосвязь физико-химических и цветовых свойств углеводородных систем в колориметрических системах RGB и XYZ. / М.Ю. Доломатов, Г.У. Ярмухаметова, Л.А. Доломатова. // Прикладная физика. - 2008. - № 4. - С. 43-47.
2. Доломатов, М.Ю. Определение средней молекулярной массы нефтей и нефтяных остатков по цветовым характеристикам. / М.Ю. Доломатов, Г.У. Ярмухаметова. // Химия и технология топлив и масел. - 2009. - № 4. - С. 46-49.
3. Dolomatov, M.Yu. Correlation of color characteristics with conradson carbon residue and molecular weight of complex hydrocarbon media. / M.Yu. Dolomatov, G.U. Yarmukhametova. // Journal of Applied Spectroscopy. - 2008. - V. 75. - № 3. - P. 433-437.
4. Доломатов, М.Ю. Оценка физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систем по интегральным характеристикам электронных спектров поглощения. / М.Ю. Доломатов, Д.О. Шуляковская. // Химия и технология топлив и масел. - 2013. - № 2. - С. 49-52.

СЕКЦИЯ III. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК004

Computer technologies in the life cycle of the product

Abdrakhmanova K.K.

Kazakh National Research Technical University, Almaty,
klara.abd@gmail.com

Economic stability and mobility technology of the modern enterprise for production of building materials, products and designs, generating its competitive advantage is correlated with the level of automation. One of the most adapted to the technological aspects of the tool is a functional "1C: PDM [1,2]. The system "1C: PDM» is a modern service for the integrated automation of construction enterprises implementing complex manufacturing processes with multi-level specifications and operations production, integrating modules of resource management, design and technological preparation of production, project management, modernization, repair and maintenance of equipment, quality control.

Functional system provides:

- management of structure designed products;
- multivariate design;
- control of the nomenclature of materials and product mix;
- maintaining technological routes;
- possibility to set different material and labor standards, depending on the technological routes for the product;
- consideration of the main and auxiliary materials and tooling;
- consideration of semi-finished products at the points of technological routes.

One of the basic components of the 1C: PDM is a product structure management module, including product structure editor. Interface of product structure editor enables the filling of the structure formed in a three-dimensional CAD system model, changes in the composition of parts, the construction of the electronic structure of the product without original data model, creating and adding to the product in the electronic structure of elements missing in the CAD-model. Functional 1C: PDM generates various options for the structure of the product, making changes in the product structure, product structure comparison of options.

The second basic component is the technology of production management system, which provides development and maintenance of technology products at all stages of the product life cycle, including the preparation of production and production technology, product repair or construction and utilization. In the 1C: PDM the product is associated with the process, thus the product may have several alternative processes. Functional control module technology generates a decomposition process, the random properties of the processes, the reference for the processes of arbitrary resource types (main and auxiliary materials, energy, manpower, time resources), statements of resources, mechanism of change processes, technological equipment (machinery, equipment, tools). The technological preparation of production in the 1C: PDM is based on the concept of e-technology of products. Production technology management interface allows you to open, create, edit, processes, operations and routes to export graphic formats sketches, drawings, drawings to the workspace.

Bibliography:

1. Информационное обеспечение, поддержка и сопровождение жизненного цикла изделия /В.В. Бакаев, Е.В. Судов, В.А. Гомозов и др.; под ред. В.В.Бакаева. М.: Машиностроение, 2005. 624 с.

2. PDM STEP Suite [Электронный ресурс] // НИЦ CALS-технологий «Прикладная логистика». М., 2003-2014. URL: <http://www.pss.cals.ru> (дата обращения: 10.12.2015)

УДК538+519

Моделирование структуры бинарных графановых слоев

Абдрахманов Э.К

Челябинский государственный университет, г. Челябинск,

3edgar3@rambler.ru

Монослой углеродных атомов в состоянии sp^3 гибридизации с присоединенными к ним неуглеродными атомами водорода, фтора, кислорода и др., как правило, называют графановыми слоями [1,2], хотя формально такие соединения корректнее называть углеводородными, фторуглеродными и т.д. Возможно ли существование слоевых соединений только из углеродных атомов в четырехкоординированных состояниях, до сих пор остается предметом дискуссии. В данной работе выполнены теоретические расчеты структуры графановых слоев, состоящих только из углеродных атомов.

Слои графана модельно получали в результате сшивки пар графеновых слоев L_{4-8} , L_{4-6-12} и L_{3-12} [3-6]. В результате сшивки каждый атом графеновых слоев образовывал новую дополнительную связь с атомом соседнего слоя, в результате чего все атомы из состояния sp^2 гибридизации переходили в sp^3 гибридизированные состояния и получались бинарные графановые слои [6,7]. Сшивка пар графеновых слоев выполнялась при различных относительных сдвигах. После модельного построения графановых слоев выполнялась их геометрическая оптимизация методом молекулярной механики ММ+.

В результате выполненных модельных исследований была рассчитана структура пяти бинарных графановых слоев: один слой на основе графена L_{3-12} , по два слоя на основе L_{4-8} и L_{4-6-12} . В структурах всех графановых слоев наблюдаются по две отличающихся кристаллографических позиций атомов, так как после оптимизации структуры половина атомов каждой из двух сшиваемых графеновых плоскостей сместилась в направлениях, перпендикулярных этим изначальным плоскостям. Длины межатомных связей в графановых слоях изменяются от 1.391 до 1.887 Å, тогда как углы между связями находятся в диапазоне от 59.8 до 141.2°. Углы между связями в графановых слоях существенно отличаются от угла 109.47° между связями в структуре кубического алмаза, что указывает на наличие значительных напряжений. Напряжения структуры графановых слоев характеризовали деформационным параметром Def, который рассчитывали как сумму модулей отклонения углов между связями в слоях графана от угла между связями в алмазе. Значение параметра Def для исследованных бинарных графановых слоев изменяются в диапазоне от 22.25 до 41.75°.

Литература:

1. Sofo J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. // Physical Review B. 2007. V. 75, P. 153401.

2. Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M., et al. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. // Science. 2009. V. 323, P. 610-3.

3. Беленков Е.А., Коченгин А.Е. Структура и электронные свойства кристаллов, состоящих из графеновых слоев L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 10. С. 2071-2078.

4. Коченгин А.Е., Беленкова Т.Е. Структурные разновидности графеновых слоев и кристаллов на их основе. // Химическая физика и мезоскопия. 2013. Т. 15. № 2. С. 270-277.

5. Коченгин А.Е., Беленкова Т.Е., Чернов В.М., Беленков Е.А. Моделирование трёхмерной структуры кристаллических разновидностей графена // Вестник ЧелГУ. Физика. 2013. Вып. 25 (315). С. 40-47.

6. Беленков Е.А., Грешняков В.А. Классификация структурных разновидностей углерода // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. № 8. С. 1640-1650.

7. Belenkov E.A., Greshnyakov V.A. Classification schemes for carbon phases and nanostructures // Xinxing Tan Cailiao. 2013. Т. 28. № 4. С. 273-283.

УДК 519+666

О математическом моделировании процесса экструзии керамических масс

Байдимирова К.В., Чудинов В.В.

Бирский филиал Башкирского государственного университета, Бирск, Россия,
chudinovvv@rambler.ru

Экструзия - [технология](#) получения изделий с помощью продавливания пластичного материала через формующее отверстие (фильеру). При этом полученные изделия приобретают поперечное сечение заданной формы: труба, прямоугольный профиль и т.д. Материал, который используют в процессе экструзии, характеризуется высоким уровнем вязкости. Процесс экструзии это комплексный физико-химический процесс, который протекает под воздействием механических усилий и температуры. Материал нагревается за счет тепла, выделившегося в процессе преодоления внутреннего трения и деформации материала. В процессе экструзии переменными параметрами являются химический и гранулометрический состав, влажность, плотность керамических масс, давление, температура, интенсивность и продолжительность воздействия в экструдере на материал.

Мы рассматриваем экструзию посредством поршень-пресса (Рис.1).

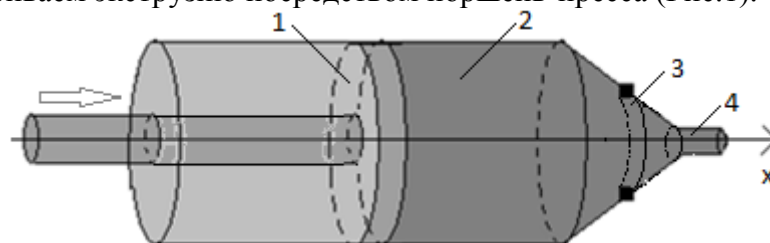


Рис.1. Схема прессования поршень-пресса 1- поршень, 2- керамическая масса, 3- формовочная насадка, 4- фильера.

Нами предложена двухмерная математическая модель процесса экструзии керамических масс. В качестве расчетной области Ω с границей $\Gamma = \Gamma_1 \cup \Gamma_2 \cup \Gamma_3$ возьмем двухмерную область - сечение вдоль оси x керамической массы под давлением поршня. Пусть функции $\rho(x, y, t)$ – плотность и $V(x, y, t)$ – скорость движения

керамической массы, $P(x, y, t)$ – давление, $T(x, y, t)$ - температура. Система уравнений описывающая процесс экструзии

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho V) = 0, \quad \frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y}, \quad \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y}, \quad \rho C \left(\frac{\partial T}{\partial t} + V \nabla T \right) = a \Delta T + \Phi,$$

$$\Phi = \frac{\eta}{\rho} e^{-b(T-T_0)} (\nabla^2 V).$$

Начальные и граничные условия $V(x, y, 0) = 0$, $\rho(x, y, 0) = \rho_0$, $P(x, y, 0) = 0$, $T(x, y, 0) = T_0$, $V = V_0$ на Γ_1 , $V = 0$ на Γ_2 , $\frac{\partial V}{\partial x} = 0$ на Γ_3 , $\frac{\partial P}{\partial v} = 0$, $\frac{\partial \rho}{\partial v} = 0$, $\frac{\partial T}{\partial v} = 0$ на $\Gamma_1 \cup \Gamma_2$, $\frac{\partial \rho}{\partial x} = 0$ и $\frac{\partial V}{\partial x} = 0$ на Γ_3 .

Здесь C – теплоемкость, a -коэффициент теплопроводности, $\sigma_{ij} = \eta \frac{\partial V_i}{\partial x_j}$ - тензоры

напряжений сдвига, η - эффективная вязкость, Φ - функция диссипации, являющаяся внутренним источником тепла, вызванного эффектом межмолекулярного трения молекул при движении керамической массы.

Литература:

1. Беляева Н.А., Смолев Л.В. Экструзия с заданным усилием на плунжере прессы // Федеральное агентство по образованию. ОФАП.
2. Беляева Н.А., Каламбуров Д.М. Твердофазная экструзия // Вестн. Сыктывкарского ун-та.-Сер.1.Вып.14. – 2011. – с.114-122

УДК004

Моделирование на языке программирования Delphi

Батршина Г.С., Миннигулова Э.И.

*Башкирский государственный университет, г.Уфа,
elvina.minnigulova@mail.ru*

XX век - век компьютеризации, поэтому компьютерное моделирование и программирование играют немаловажную роль в наши дни.

Программирование в своем современном понятии, включает в себя знание принципов работы операционной системы, взаимодействия ее компонентов и внутреннего устройства. Ну и при этом сохраняется классическое определение программирования, а именно - умение составлять алгоритмы, математические модели и использование языка программирования. Все это реализуется в контексте какого-либо языка программирования, например, из Delphi. С недавних пор в Delphi поддерживается моделирование, а в среду разработки интегрирован пакет Borland. Delphi включает в себя не только все средства для работы с языком ObjectPascal, но и ряд дополнительных средств, призванных максимально ускорить и упростить создание программ. К таковым средствам относятся, прежде всего, визуальный редактор форм, при помощи которого за считанные минуты и без лишних усилий можно создать полноценно выглядящую программу, а так же прочие составные части визуальной составляющей разработки программ.

В результате время разработки программ существенно сокращается, поскольку отпадает необходимость просчитывать вручную расположение каждого элемента пользовательского интерфейса.

Особенности языка Delphi включают:

- Прозрачная обработка объектов через ссылки или указатели

- Свойства индекса и свойствами по умолчанию, которые обеспечивают доступ к коллекции удобным и прозрачным способом
- Делегаты или по-другому методы указателей безопасного типа, которые используются для приведения в действие события вызванных компонентами
- Делегирование реализации интерфейса в поле или свойство класса
- Простота внедрения обработчики Windows сообщение, отметь метод класса с числом / имя окна сообщений для обработки

Delphi может получать доступ ко многим типам баз данных. Используя **BDE** (BorlandDatabaseEngine - механизм доступа к базам данных), формы и отчеты, получают доступ к локальным базам данных, таким как **Paradox** и **DBase**, сетевых баз данных **SQL Server**, **InterBase**, также как и **SysBase**, и любые источники данных, доступные даже через **ODBC**.

Итак, Delphi - прекрасная среда разработки Windows- и Linux-программ любого типа

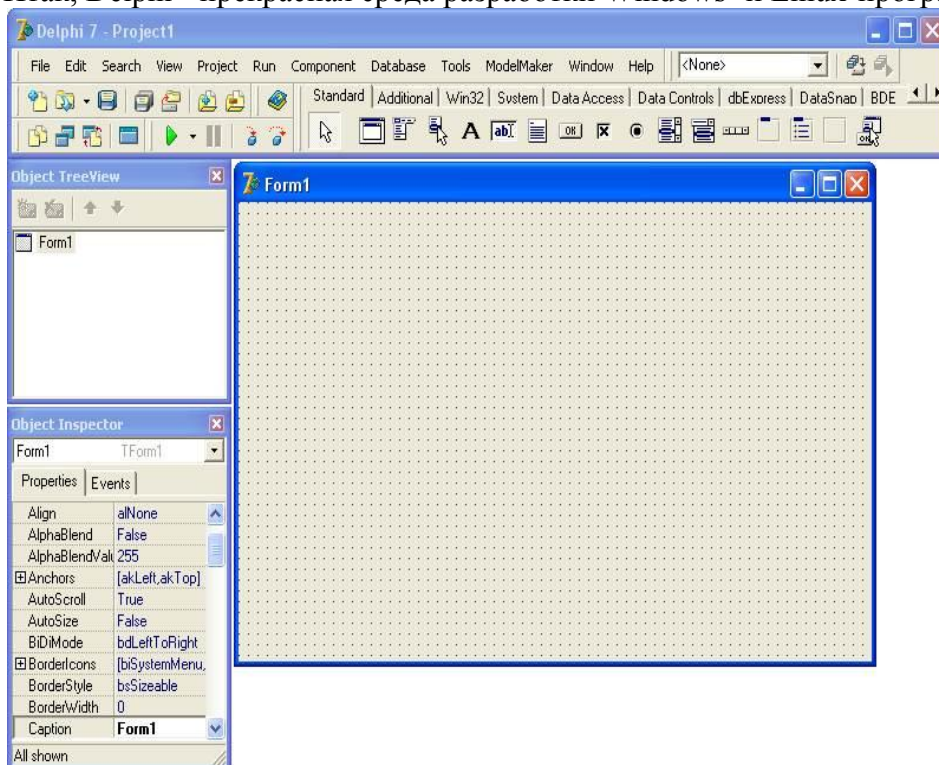


Рис1. Интерфейс программы

УДК004

Моделирование простейшего графического редактора в среде Delphi

Батршина Г.С., Федоров Э.А.

Башкирский государственный университет, город Уфа,

megonats@gmail.com

Среда Delphi позволяет легко познакомиться с миром программирования и создания прикладного программного обеспечения в системе Windows/Mac OS X, а также с недавнего времени и на современных платформах, таких как IOS и Android.

В нашей работе мы воспользовались средой разработки Delphi версии 7, выпущенной в августе 2002 года, которая на данный момент является стандартом для

многих разработчиков, ввиду стабильности, скорости взаимодействия с системой и низких требований к аппаратному обеспечению.

Наша задача: смоделировать простой графический редактор, генерирующий объекты различных фигур, таких как “Круг”, “Квадрат”, “Эллипс” с различными способами заливки, выбором толщины контуров и цвета.

Основным компонентом в данной работе является ColorGrid. ColorGrid – пример компонента, используемого для создания таблицы цветов, в которой пользователь выбирает требуемый цвет. Также в работе использовались компоненты SpinEdit, RadioGroup, ListBox, ColorDialog. Они позволяют вызывать окно редактирования, списки свойств и диалоговое окно выбора цвета. Для ColorDialog основное свойство компонента – Color, которое соответствует цвету, который выбрал конечный пользователь. В результате выполнения манипуляций в среде разработки Delphi получился результат (рис.1):

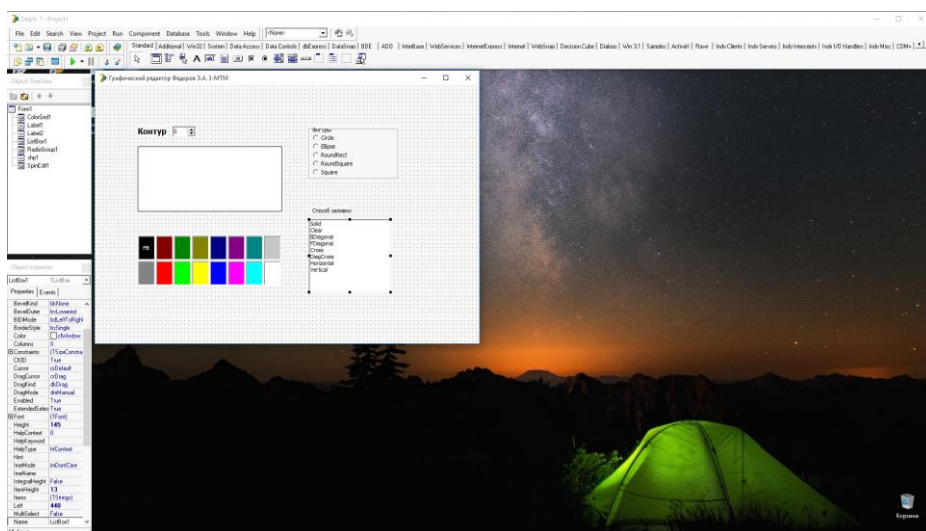


Рис 1. Главное окно графического редактора

Для окна выбора цвета ColorGrid мы использовали следующий код, создав обработчик события OnChange:

```
Shape1.Pen.Color:=ColorGrid1.ForegroundColor;  
Shape1.Brush.Color:=ColorGrid1.BackgroundColor;
```

Запустив программу, мы убедились что левым щелчком по палитре выбирается цвет контура (передний цвет), а правым – цвет фона (задний цвет).

Используя компонент SpinEdit (палитра Samples) создадим возможность изменения толщины контура от 1 до 50. Свойству MaxValue зададим значение 50, MinValue – 1.

В обработчике события OnChange компонента SpinEdit запишем:

```
Shape1.Pen.Width:=SpinEdit1.Value
```

Создав палитру цветов, нам остается разместить компоненты RadioGroup и ListBox для выбора фигур.

Для компонента RadioGroup, позволяющего выбрать фигуру (рис.2) используем следующий код в обработчике OnClick:

```
RadioGroup1.ItemIndex=0 then Shape1.Shape:=stCircle;  
if RadioGroup1.ItemIndex=1 then Shape1.Shape:=stEllipse;  
if RadioGroup1.ItemIndex=2 then Shape1.Shape:=stRoundRect;  
if RadioGroup1.ItemIndex=3 then Shape1.Shape:=stRoundSquare;  
if RadioGroup1.ItemIndex=4 then Shape1.Shape:=stSquare;
```

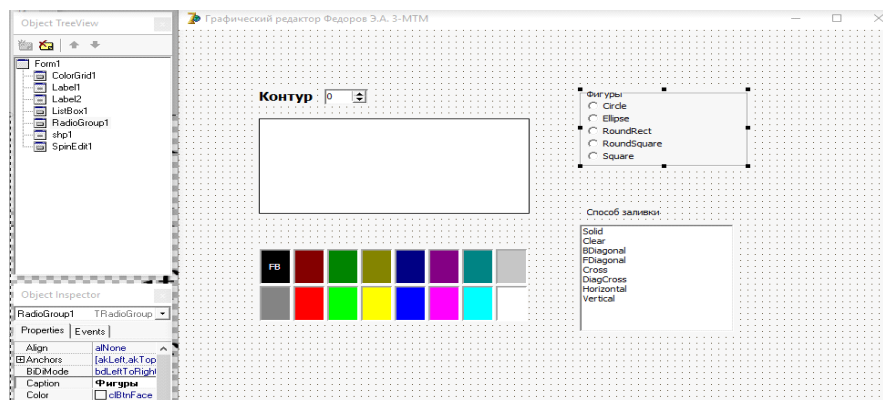



Рис. 2. Выбор фигуры

Следующий код ListBox, позволяет выбрать способ заливки (рис.3):

```
if ListBox1.Selected[0] then Shape1.Brush.Style:=bsSolid;
if ListBox1.Selected[1] then Shape1.Brush.Style:=bsClear;
if ListBox1.Selected[2] then Shape1.Brush.Style:=bsBDiagonal;
if ListBox1.Selected[3] then Shape1.Brush.Style:=bsFDiagonal;
if ListBox1.Selected[4] then Shape1.Brush.Style:=bsCross;
if ListBox1.Selected[5] then Shape1.Brush.Style:=bsDiagCross;
if ListBox1.Selected[6] then Shape1.Brush.Style:=bsHorizontal;
if ListBox1.Selected[7] then Shape1.Brush.Style:=bsVertical;
```

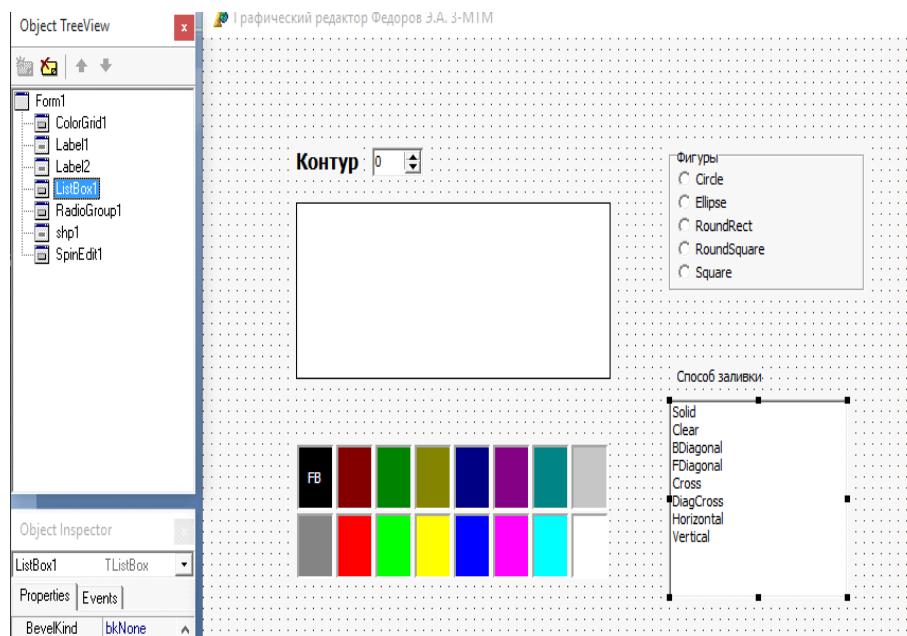


Рис.3. Выбор способа заливки фигуры

Скомпилировав код и проект, мы получаем простейший графический редактор, позволяющий выбрать цвет, форму и способ заливки фигуры.

Таким образом, знание среды программирования Delphi позволяет смоделировать программное обеспечение и внедрять его в производственные процессы.

Литература:

1. А.Н. Вальвачев, К.А. Сурков, Д.А. Сурков, Ю.М. Четырько. [Программирование на языке Delphi. Учебное пособие.](#)— 2005.
2. Нил Дж. Рубенкинг. Язык программирования Delphi для «чайников». Введение в Borland Delphi 2006 = Delphi for Dummies.— М.: [Диалектика](#), 2007. — 336 с.

УДК004

Трехмерное моделирование дома в программе 3ds max.

Батршина Г.С., Загитова А. А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа,
zagitova.95@mail.ru

Трехмерная графика и анимация, открывающие двери в захватывающий мир виртуальной реальности, занимают особое место среди компьютерных технологий, а пакет 3D Studio MAX компании Autodesk является самым популярным среди приложений для трехмерного моделирования, анимации и рендеринга. Он обладает всеми необходимыми средствами для создания игровых миров и анимационных роликов и потому используется большинством разработчиков компьютерных игр и незаменим в компьютерной мультипликации и художественной анимации. Дизайнерам и инженерам 3D Studio MAX предоставляет средства фото реалистической визуализации для анализа разрабатываемого проекта, проведения презентаций и создания маркетинговых материалов. Широко применяется он в архитектурном проектировании для создания дизайна интерьеров. Давно оценили данное приложение и специалисты по телевизионным заставкам, клипам и спецэффектам в кино, пакет широко применяется при подготовке рекламных и научно-популярных роликов для телевидения.

Программа обладает интерактивным объектно-ориентированным интерфейсом, реализует расширенные возможности создания и управления анимацией, хранит историю жизни каждого объекта, предоставляет возможности для создания разнообразных световых эффектов и имеет открытую архитектуру, что позволяет расширять возможности приложения за счет подключаемых плагинов.

Таким образом, мы, определив особенности среды моделирования 3DS Max, взяли за основу использование этой программы как наиболее полно удовлетворяющим целям и задачам нашего исследования.

Работа над нашим проектом была начата с проектирования ландшафта и помещения. Конечно же, предварительно план был зарисован на бумаге, а затем смоделирован в среде 3ds Max.

Рассмотрим основные приемы и стадии разработки проекта. Для начала создаем ландшафт будущего участка. Для этого выбираем сплайн Line и в проекции Top рисуем составной сплайн, замыкаем его. Теперь внутри этого сплайна рисуем еще один, замыкаем и его. Создаем еще один уровень внутри предыдущего тем же способом. Поднимаем сплайны на разные уровни, тем самым формируя основу ландшафта. Далее Compound objects – Terrain и, последовательно выделяя нарисованные ранее сплайны, создаем ландшафт.

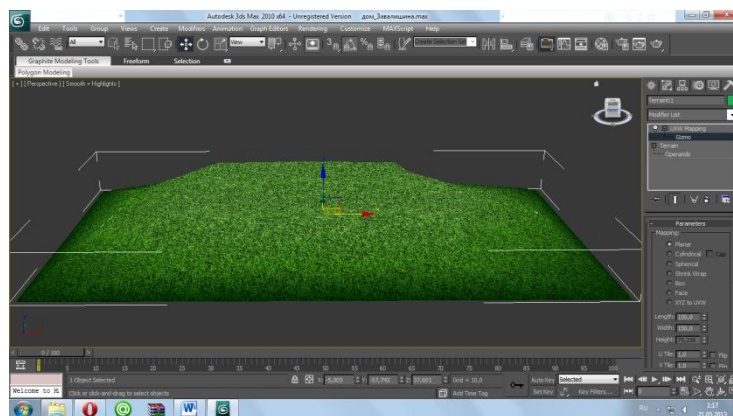


Рис. 1

Обносим участок забором. Основной элемент забора рисуем сплайном Line и, применив модификатор Extrude, выдавливаем получившуюся фигуру.

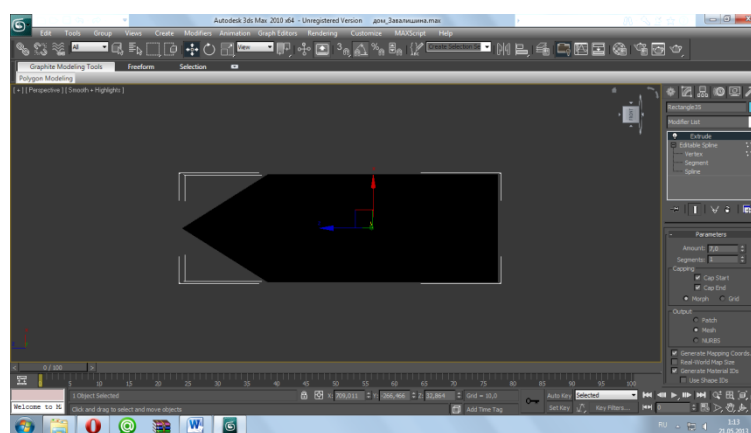


Рис. 2

Далее многократно копируем доску забора, располагая по периметру участка. С одной стороны ставим ворота, созданные стандартным примитивом Box.

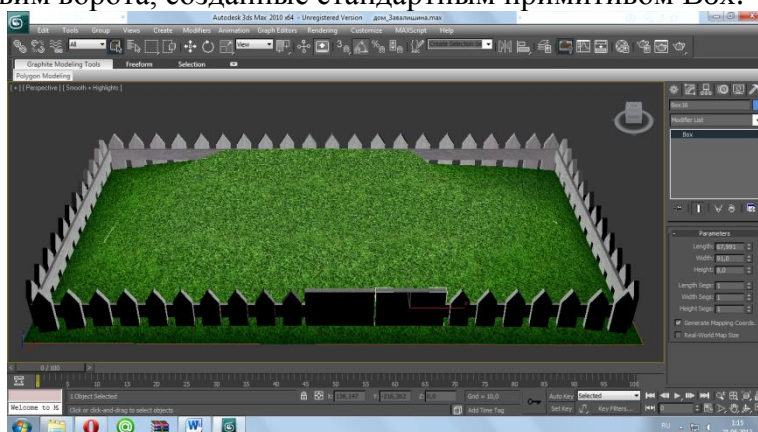


Рис. 3

Трава на участке. Все начинается с малого, так и у нас поляна начинается с травинки. С помощью Line рисуем вытянутый треугольник и модификатором Bend изгибаем его – травинка готова. Осталось ее рассеять по участку, для этого выделяем ее – Scatter. В параметрах задаем территорию рассеяния, количество дубликатов травинки и ее положение.

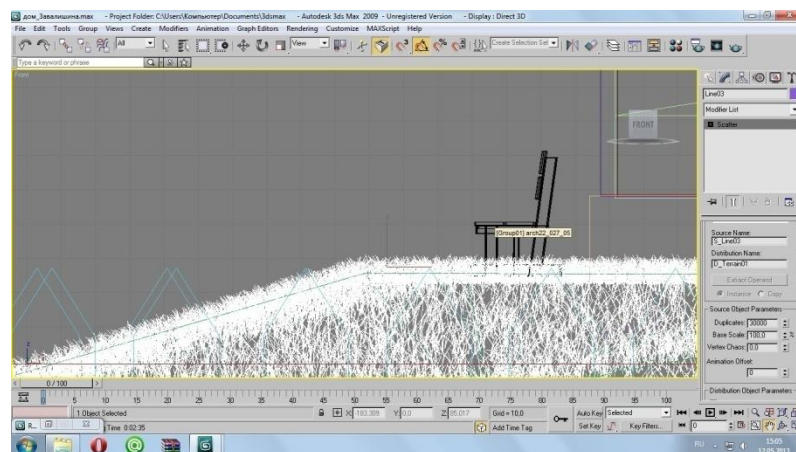


Рис. 4

Стены создаем стандартным примитивом Box при помощи операции ProBoolean. Пол, крыльцо – Box, потолок Plane. Заранее продумав естественное освещение, вырезаем в нужных местах окна и дверные проемы. Делаем это вычитанием из одного объекта другого операций ProBoolean. Сами оконные рамы и дверной косяк также создаем при помощи операции ProBoolean. Назначаем объектам материалы и привязываем текстуры.

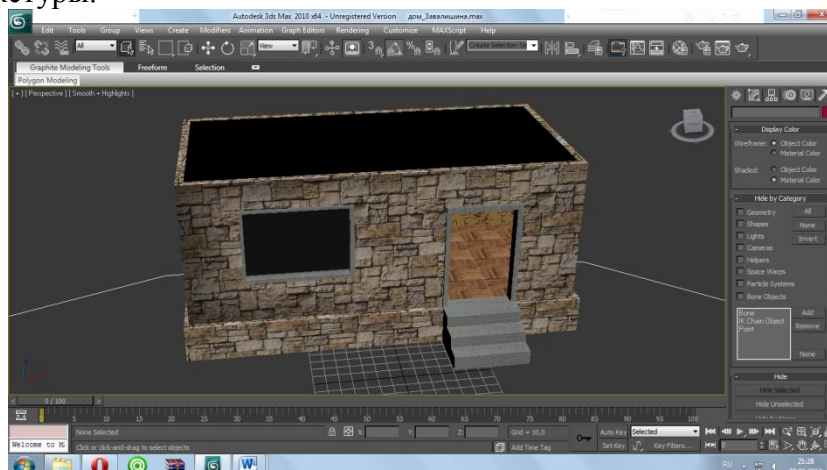


Рис. 5

Крыша создана при помощи Box преобразованного в Edit Poly, вершины которого в режиме Vertex были перемещены.

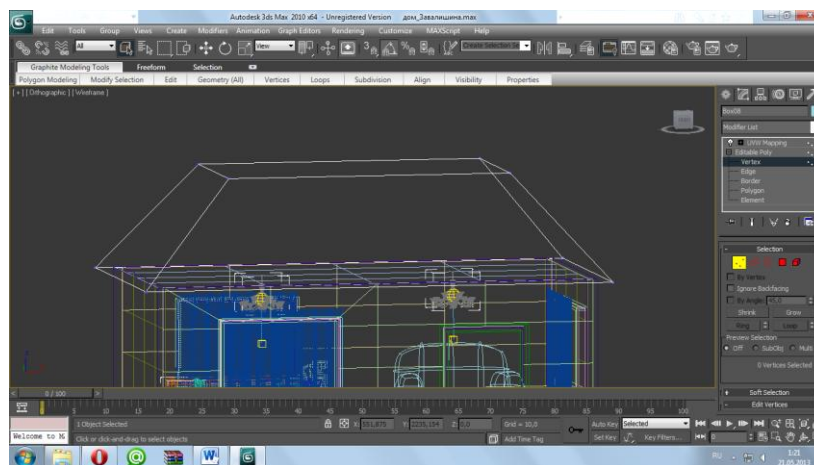


Рис. 6

Теперь приступаем к созданию и расстановке мебели.

Столы и стулья нарисованы с помощью Box с различным количеством сегментов. Применяем модификатор Edit Mesh, и на уровне Polygon выдавливаем (экструдлируем) полигоны, так получаются, например ножки у стола.

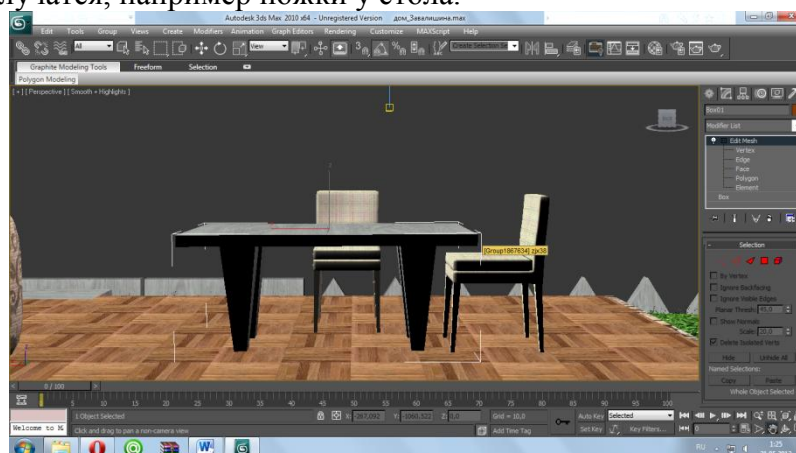


Рис. 7

Создаем диван. Для этого на виде Top создаем Box с нужным количеством сегментов. Применяем модификатор Edit Mesh. Далее выделяем полигоны и с помощью Extrude выдавливаем подлокотники, выделяем другую группу полигонов и выдавливаем спинку дивана. На уровне Vertex снимаем флажок Ignore Backfacing, придавая дивану естественный вид. Для этих же целей применяем модификатор Mesh Smooth.

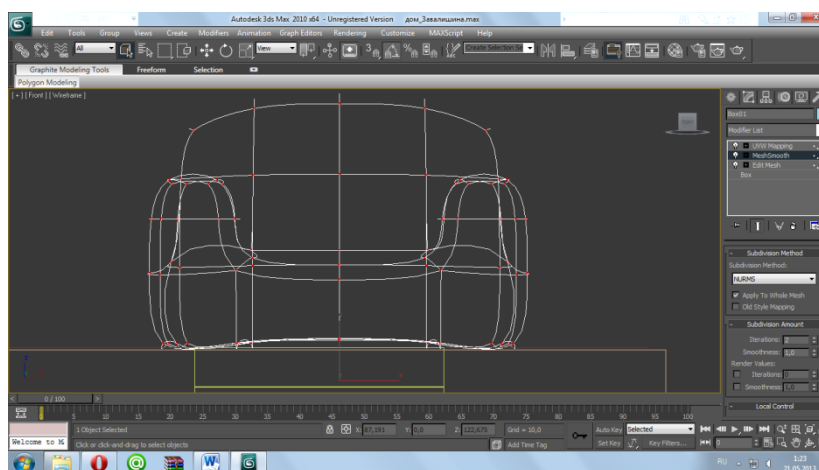


Рис. 8

Посуда создается через сечение тела вращения (Create – Splines – Line) в виде замкнутого сплайна. Применяем к нему модификатор Вращение (Lathe). Расположение оси вращения выставляем Min.

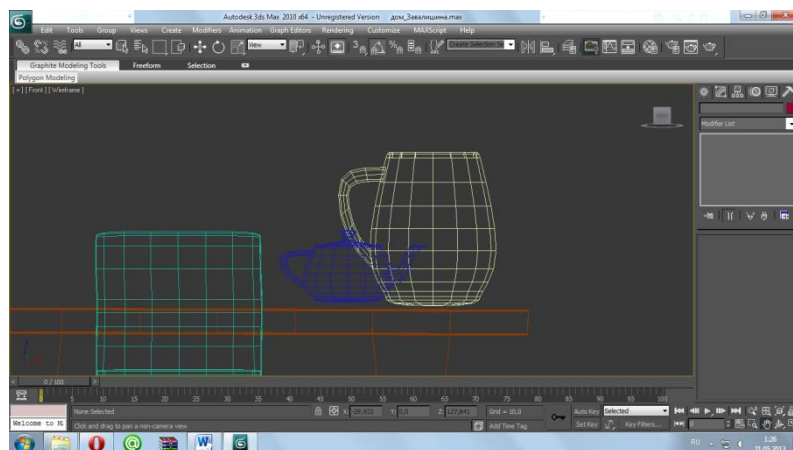


Рис. 9

В нашем доме имеется 3 окна, естественно на них нужно повесить шторы. Рисуем ломаную линию сплайном Line, выдавливаем ее Extrude, задаем нужную высоту шторы, сглаживаем штору модификатором Mesh Smooth. Теперь созданный объект превращаем в ткань модификатором Cloth. Штору осталось подвесить, для этого выделяем опорные точки шторы, объединяем в группу и назначаем для них параметр Preserve.

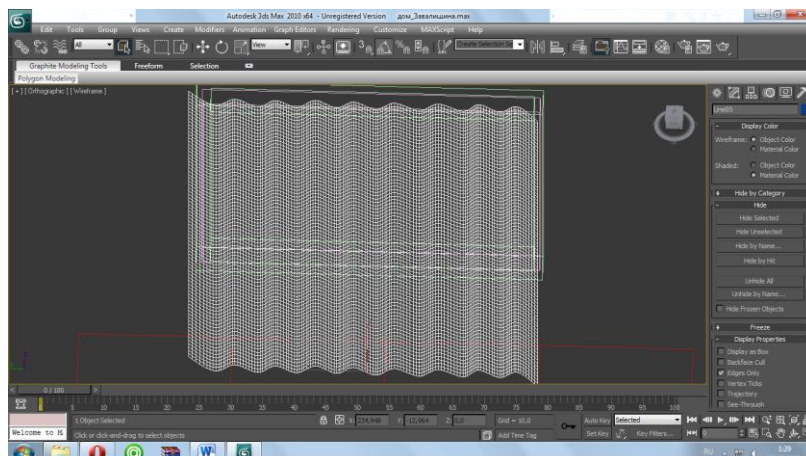


Рис. 10

В данной работе использована еще и анимация. Эффект анимации был применен к шторе дальнего окна. Для этого кроме описанной выше шторы создаем еще цилиндр – будущая подвязка для шторы. Выделяем цилиндр. Далее Auto Key, на сотом кадре приводим цилиндр к уменьшенному виду. Затем Simulate, и анимация готова.



Рис. 11

На завершающих этапах текстурируем созданные объекты и настраиваем освещение. Проект готов – проводим итоговую визуализацию.



Рис. 12

3d-модель была создана в программе 3ds Max при помощи встроенного визуализатора.

Литература:

1. Белошапка, В. К. Информационное моделирование в примерах и задачах:
2. Учебное пособие [Текст] / Белошапка В. К. - Омск: Из-во ОГПИ, 2002.-235 с.
3. Кондукова, Е.А. Моделирование систем. Инструментальные средства: Учебное пособие [Текст] / Кондукова Е.А. – СПб.: Изд-во Питер, 2004.-165 с.
4. 3DS Max Максимально полное руководство. 2 том. Кудрявцев Е. М. 2008 г.
5. Современные тенденции развития трехмерной графики. Дроботенко А. 2009 г.
6. http://ru.wikipedia.org/wiki/Трёхмерная_графика

УДК004+537

Моделирование структурной трансформации углеродных материалов, обусловленное изменением размеров нанокристаллитов

Беленкова Э.И.

*Южно-Уральский государственный медицинский университет, г. Челябинск,
b-elv@yandex.ru*

В процессе графитации углеродсодержащих материалов и аморфизации графита при его облучении нейтронами наблюдается ступенчатое изменение межслоевых расстояний [1,2]. Основной причиной этого считается наличие в структуре углеродных кристаллитов различных дефектов. Однако для углеродных материалов характерно наличие взаимосвязи между размерами кристаллов и межслоевыми расстояниями [3-6]. Вероятно, что именно ступенчатое изменение размеров кристаллов в процессе роста их размеров или при их диспергировании вызывает немонокотное изменение межплоскостных расстояний. В данной работе выполнены модельные расчеты изменения размеров углеродных нанокристаллитов в процессе их роста при высокотемпературной обработке.

В качестве основного допущения при моделировании роста размеров кристаллитов было принято, что увеличение размеров происходит в результате сшивки

графеновых слоев у пар соседних кристаллитов, расположение которых считалось взаимно ориентированным друг относительно друга. Причем активация процесса сшивки обусловлена температурой, которая оказывается достаточна для активации сдвигов слоев соответствующего размера. Уравнение, описывающее зависимость межслоевых расстояний от размеров кристаллитов было взято из работ [3,4]. Начальное распределение кристаллитов описывалось функцией Гаусса.

В результате выполненных модельных расчетов было установлено, при постоянной температуре увеличение размеров кристаллитов идет до определенного предела. Чтобы рост размеров продолжился необходимо повышение температуры обработки. Причем существуют температурные интервалы, в которых рост средних размеров происходит незначительно. В результате наблюдается немонотонное – ступенчатое изменение средних размеров углеродных кристаллитов при высокотемпературном нагреве. Так как размеры кристаллитов определяют межплоскостные расстояния, то рост размеров кристаллов сопровождается уменьшением межплоскостных расстояний, причем зависимость межплоскостных расстояний от температуры имеет такой же ступенчатый вид, как и зависимость средних размеров кристаллитов от температуры.

Литература:

1. Lachter J., Bragg R.H. Interstitials in graphite and disorder carbons // Physical review B. 1986. V. 33. № 12. P. 8903-8905.
2. Aladecomо J.B., Bragg R.H. Structural transformations induced in graphite by grinding: analysis of 002 X-ray diffraction line profiles // Carbon. 1990. V. 28. № 6. P. 897-906.
3. Iwashita N., Inagaki M. Relations between structural parameters obtained by X-ray powder diffraction of various carbon materials // Carbon. 1993. V. 31. № 7. P. 1107-1113.
4. Belenkov E.A. Formation of graphite structure in carbon crystallites // Inorganic Materials. 2001. T. 37. № 9. P. 928-934.
5. Belenkov E.A. Modeling of formation of a crystal structure in a carbon fiber // Crystallography Reports. 1999. V. 44. № 5. P. 749-754.
6. Belenkov E.A., Karnaukhov E.A. Influence of crystal dimensions on interatomic distances in dispersed carbon // Physics of the Solid State. 1999. V. 41. № 4. P. 672-675.

УДК519+531

Математическое моделирование процесса образования гидрата в слое снега опрессованного газом

Белова С. В., Исхаков И. И., Валеев Г. А., Чиглинцева А. С.

*БФ БашГУ, г. Бирск,
svetlanav.86@mail.ru*

В последнее время с развитием промышленности перед человечеством все острее встает вопрос поиска новых источников энергий. По мере того что мировые запасы нефти и газа истощаются, многие страны выделяют больше средств на разработку методов добычи энергии из альтернативных источников. Одним из таких источников энергии являются природные газовые гидраты [1]. Поэтому в настоящее время все больший интерес представляет изучение методов и способов добычи газа из газогидратов. Как известно, запасы газа в газогидратах по оценкам ученых составляют

порядка $2 \cdot 10^{16} \text{ м}^3$, что по энергетической ценности в 2 раза больше всех имеющихся на планете запасов нефти, угля и газа вместе взятых [2]. Так из 1 м^3 газогидрата при нормальном атмосферном давлении можно получить 164 м^3 метана.

Как показывают эксперименты, миграция газовых пузырьков в толще воды в условиях стабильности газовых гидратов может сопровождаться образованием на их поверхности гидратной оболочки, которая значительно увеличит время жизни газового пузырька в водной колонне. Так в работе [3] было показано, что процесс гидратообразования лимитирующийся диффузией газа через гидратный слой хорошо согласуется с экспертными данными.

В данной работе была построена математическая модель процесса образования гидрата метана в замкнутом объеме насыщенного снегом и газом. Получены кривые распределения давления, температуры, гидратонасыщенности, газонасыщенности и снегонасыщенности в замкнутом объеме при различных начальных снегонасыщенностях и при различных давлениях. Получены зависимости максимальной гидратонасыщенности от начальной снегонасыщенности.

Установлено, что процесс гидратообразования может происходить в разных режимах в зависимости от исходного состояния системы «снег+газ». Получена карта различных конечных состояний системы «снег+газ» в зависимости от исходных термобарических условий. Установлено, что в зависимости от начального состояния такой системы в конечном итоге можно получить разнокомпонентную смесь: чистый гидрат, гидрат и лед, гидрат и вода, трехкомпонентную смесь (вода, гидрат, лед).

Литература:

1. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях - М.: Недра, 1992. – 336 с.
2. Макагон Ю.Ф. Гидраты природных газов. - М.: Недра, 1974.-208 с.
3. Чиглинцева А.С., Русинов А.А. К теории процесса гидратообразования газовых пузырей в условиях Мирового океана // Вестник Пермского государственного технического университета. Механика. №1. 2013. с. 260-273.

УДК004

Компьютерное моделирование в MS EXCEL

Бускунов А. А., Батршина Г.С.

Бакирский государственный университет, г.Уфа.,

guzel.com@mail.ru

Компьютерные модели стали обычным инструментом математического моделирования и применяются в физике, астрофизике, механике, химии, биологии, экономике, социологии, метеорологии, других науках и прикладных задачах в различных областях радиоэлектроники, машиностроения, автомобилестроения и т.п. Компьютерные модели используются для получения новых знаний о моделируемом объекте или для приближенной оценки поведения систем, слишком сложных для аналитического исследования.

Компьютерное моделирование является одним из эффективных методов изучения сложных систем. Компьютерные модели проще и удобнее исследовать в силу их возможности проводить вычислительные эксперименты, которые по сравнению с реальным экспериментом затруднены из-за финансовых и физических препятствий или

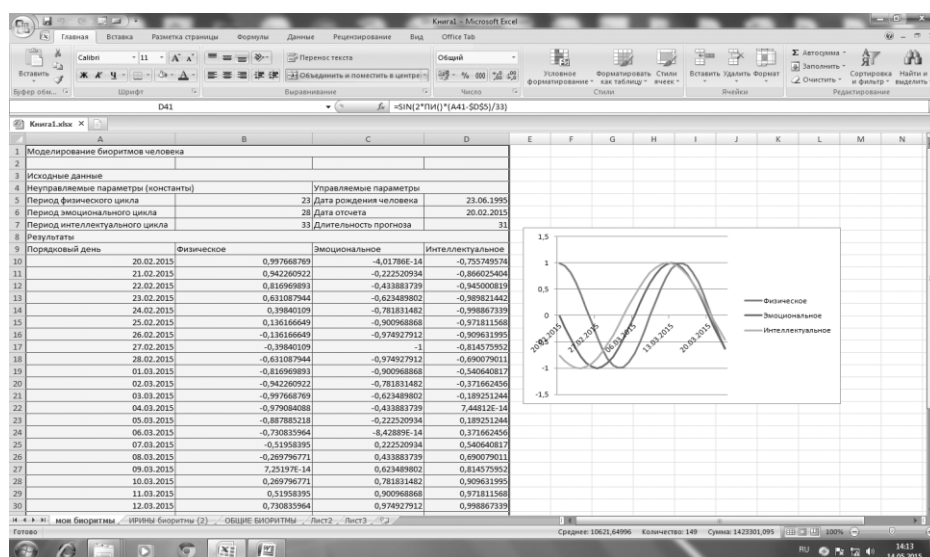
могут дать непредсказуемый результат. Компьютерные модели позволяют выявить основные факторы, определяющие свойства изучаемого объекта, исследовать отклик моделируемой физической системы на изменения ее параметров и начальных условий.

Биологические ритмы (биоритмы) Биологические ритмы живых организмов, в том числе и человека проявляются во всех жизненных процессах. Без них невозможна была бы жизнь. Поэтому при изучении биологических ритмов важно знать не только об их существовании, но и учитывать локализацию и роль в жизни. У человека при взаимодействии различных функциональных систем организма с окружающей средой, как следствие, выявляется гармоническое согласование различных ритмических биологических процессов, что обеспечивает нормальную жизнедеятельность организма, свойственную здоровому человеку. Таким образом, изучив информацию о биологических ритмах, их функциональном значении для организма человека, можно сделать вывод, что биологические ритмы оказывают непосредственное влияние на работоспособность организма, обеспечивают ее волнообразный характер. Кроме того, человеческий организм подчиняется ритмам, заложенным самой природой, и эти ритмы оказывают влияние на все процессы, происходящие в организме, то учет этих ритмов и уважительное отношение к ним — основа человеческого здоровья.

МОИ БИОРИТМЫ

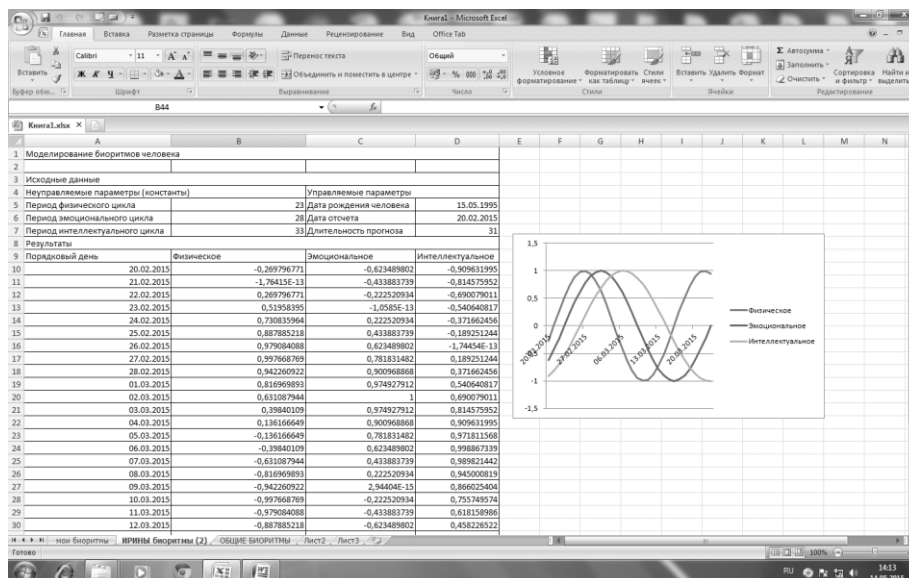
При помощи электронной таблицы Excel создана таблица моих собственных биоритмов, на основе данных обо мне: день рождения. Уровень физической, эмоциональной и интеллектуальной активности рассчитываются автоматически после задания формул:

$$\begin{aligned} \text{Физический цикл} \quad R_f(x) &= \sin\left(\frac{2\pi x}{23}\right) \quad (1) \\ \text{Эмоциональный цикл} \quad R_e(x) &= \sin\left(\frac{2\pi x}{28}\right) \quad (2) \\ \text{Интеллектуальный цикл} \quad R_n(x) &= \sin\left(\frac{2\pi x}{33}\right) \quad (3) \end{aligned}$$

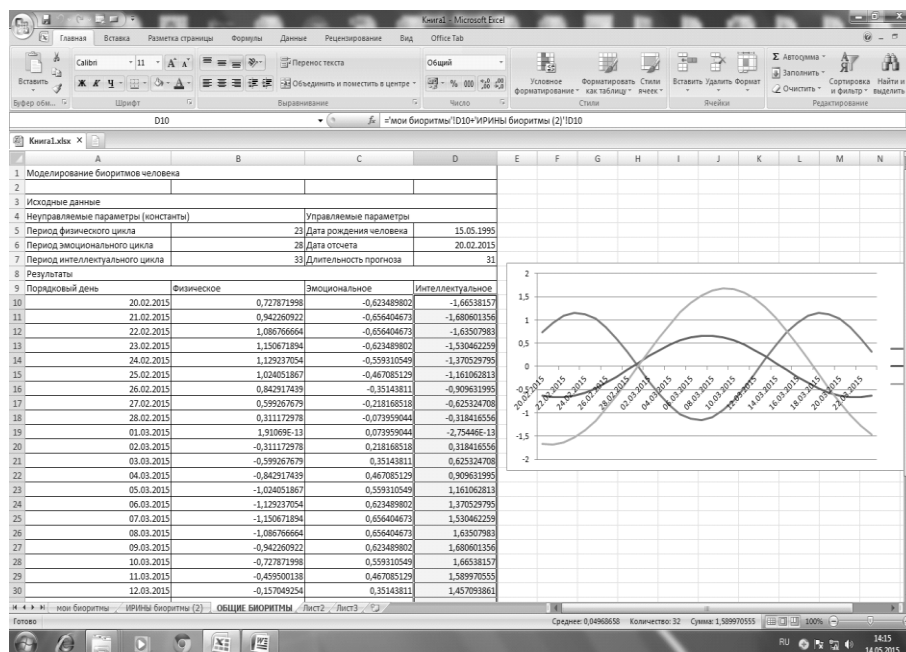


БИОРИТМЫ ДРУГА

При помощи электронной таблицы Excel создана таблица биоритмов друга, на основе данных о нем: день рождения. Уровень физической, эмоциональной и интеллектуальной активности рассчитываются автоматически после задания формул, указанных выше.



ОБЩИЕ БИОРИТМЫ



Биоритмы человека оказывают сильное влияние на его тело, интеллект и чувства. Основной признак ритмических процессов – их повторяемость. Вся деятельность человека подчинена определенным ритмическим колебаниям, как и все живое в природе. Биоритмы - это равномерное чередование во времени функциональных состояний организма, физиологической деятельности его органов и клеток. Все биоритмы в организме человека тесно взаимосвязаны и взаимообусловлены.

Литература:

1. Биологические ритмы здоровья /Гриневиц В.//Наука и жизнь, 2005, № 1
2. Советов Б.Я., Яковлев С.А. Моделирование систем: Учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 2001. – 320 с.

УДК531+538+547

Слоевые и трубчатые наноструктуры из $sp+sp^3$ гибридизированных атомов углерода

Бухалов А.В.

*Челябинский государственный университет, г. Челябинск,
bukhalov.av@gmail.com*

Углеродные атомы в соединениях могут находиться в различных гибридизированных состояниях [1,2]. Кроме трёх основных состояний sp , sp^2 , sp^3 , в которых атомы находятся в структурах карбина, графита и алмаза соответственно возможно существование углеродных материалов, состоящих из атомов в различных гибридизированных состояниях. Всего может быть четыре класса таких гибридных материалов, состоящих из $sp+sp^2$, $sp+sp^3$, sp^2+sp^3 , $sp+sp^2+sp^3$. Ряд кристаллических и аморфных гибридных углеродных фазы различного состава уже синтезирован. Получение гибридных углеродных наноструктур пока что остаётся предметом только теоретических исследований. В данной работе были изучены $sp+sp^3$ гибридные углеродные наноструктуры.

В результате выполненного теоретического анализа была установлена возможность существования гибридных $sp+sp^3$ наноструктур аналогичных sp^2 наноструктурам: фуллеренам, нанотрубкам и слоям графена. Гибридные наноструктуры изученные в данной работе отличались в первую очередь длиной карбиновых цепочек, соединяющих атомы в состоянии sp^3 гибридизации. Карбиновые цепочки в таких соединениях могут содержать только чётное число атомов, причём чередование связей в цепочках подобно полииновым цепочкам [3]. Геометрическая оптимизация двадцати пяти $sp+sp^3$ наноструктур была выполнена молекулярно-механическим методом ММ+. Некоторые из рассчитанных наноструктур имеют трубчатое строение и подобны обычным углеродным нанотрубкам [4,5]. Их диаметр может меняться при изменении числа атомов в сечении. Также трубчатые соединения могут отличаться соотношением числа атомов в sp^3 гибридизированных состояниях и количеством карбиновых цепочек. Вероятно, изменяя соотношение атомов в разных гибридизированных состояниях, можно управлять электронными свойствами $sp+sp^3$ нанотрубок. Кроме трубчатых структур был рассчитан ряд гибридных $sp+sp^3$ слоевых наноструктур. Основное отличие структуры таких слоёв от структуры графеновых слоёв [6,7] заключается в том, что толщина слоя в поперечном сечении более одного атома. Интерес к гибридным $sp+sp^3$ слоям обусловлен тем, что, варьируя длины карбиновых цепочек, можно менять размер пор в слое. Пористые гибридные углеродные слои можно использовать на практике в качестве молекулярных сит.

Литература:

1. Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2008. 168 с.

2. Belenkov E.A., Greshnyakov V.A. Classification schemes for carbon phases and nanostructures // Xinxing Tan Cailiao. 2013. Т. 28. № 4. С. 273-283.

3. Беленков Е.А., Мавринский В.В. Структура кристаллов идеального карбина // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 1. С. 83-87.

4. Беленков Е.А. Закономерности структурного упорядочения многослойных углеродных нанотрубок // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. 2001. №1. С. 51-60.

5. Беленков Е.А., Шахова И.В. Структура карбиноидных нанотрубок и карбинофуллеренов // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 11. С. 2265-2272.

6. Беленков Е.А., Шейнкман А.И. Моделирование процессов графитизации аморфного углерода // Известия высших учебных заведений. Физика. 1991. № 10. С. 67.

7. Беленков Е.А. Моделирование процесса формирования кристаллической структуры углеродного волокна // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 5. С. 808.

УДК531

Распространение малых возмущений в кипящей воде, насыщенной парогазовыми пузырьками

Вдовенко И. И.

Бирский филиал Башкирского государственного университета, Бирск,

Ilgiza2011@yandex.ru

Исследование распространения малых возмущений (звука) имеет важное значение при анализе процессов в двухфазных средах, которые находятся в движении.

Распространение возмущений в двухфазной среде в общем случае может вызвать нарушение межфазного равновесия смеси и потому представляет собой дисперсионное явление, при котором скорость и затухание слабого возмущения зависят от его частоты.

Рассмотрим дисперсную систему, состоящую из жидкости со сферическими парогазовыми пузырьками. Пусть в пузырьках находится газ (воздух) и пары жидкости. Для определения зависимости скорости слабого возмущения и коэффициента затухания необходимо решить дисперсионное уравнение:

$$\frac{K^2}{\omega^2} = \frac{\alpha_{10}^2}{C_1^2} + \frac{3\rho_{10}^0 \alpha_{10} \alpha_{20}}{\psi}$$

здесь K - волновое число, ω - частота возмущений, C_1 - скорость звука в жидкости.

Решением данного уравнения является комплексная функция $K = K(\omega)$ [1]. Мнимая часть этой функции $\text{Im}(K)$ представляет собой коэффициент затухания δ , а отношение частоты ω к действительной части $\text{Re}(K)$ есть не что иное, как фазовая скорость C_{pp} .

На рисунке 1(а) представлена зависимость фазовой скорости от частоты малых возмущений. Из рисунка видно, при увеличении частоты до порядка 10^7 фазовая скорость падает линейно. На рисунке 1(б) представлена зависимость коэффициента затухания от частоты малых возмущений, из которого можно заметить, что при увеличении частоты до порядка 10^7 коэффициент затухания δ растет линейно.

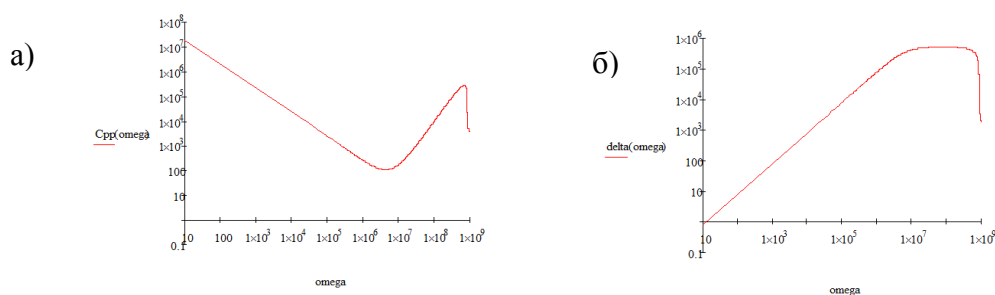


Рис. 1. а) зависимость фазовой скорости и б) коэффициента затухания от частоты

Из рисунка 1 видно, что при увеличении коэффициента затухания δ фазовая скорость C_{pp} будет падать. Данный факт не противоречит исследованиям других авторов.

Литература:

1. Шагапов В. Ш. Распространение малых возмущений в жидкости с пузырьками /В. Ш. Шагапов // ПМФТ. – 1977. – №1 – С. 90–101.

УДК531

Процесс плавления льда в двумерной области

Вдовенко Н. Н.

Бирский филиал Башкирского государственного университета, Бирск,
kolunya-19@mail.ru

Задача о плавлении льда представляет собой классическую задачу Стефана [2], которая встречается во многих областях практической и научной деятельности.

Определение. Задачей Стефана называется задача определения поля температуры и границы фазового перехода в чистом, т. е. не содержащем примесей, веществе [1].

Постановка задачи. Пусть в замкнутом объеме Ω прямоугольной формы находится лед. Температура плавления равна T_s , начальная температура льда равна $T_i(x, y, 0) < T_s$.

Затем на границе $\partial\Omega$ рассматриваемой области начинают поддерживать постоянную температуру $T(x, y, t) = T_{gr} > T_s$, $(x, y) \in \partial\Omega$.

Начинает происходить процесс фазового перехода лед - вода, в результате область Ω разбивается на подобласти Ω_1 и Ω_2 . Область Ω_1 заполнена водой, а область Ω_2 - льдом. Границу между областями обозначим $S(x, y, t)$. Температура в области, заполненной водой, равна $T_w(x, y, t)$. Необходимо найти распределение температуры в области Ω и положение свободной границы $S(x, y, t)$ с течением времени.

Решение задачи было получено применением численного метода сглаживания коэффициентов [3].

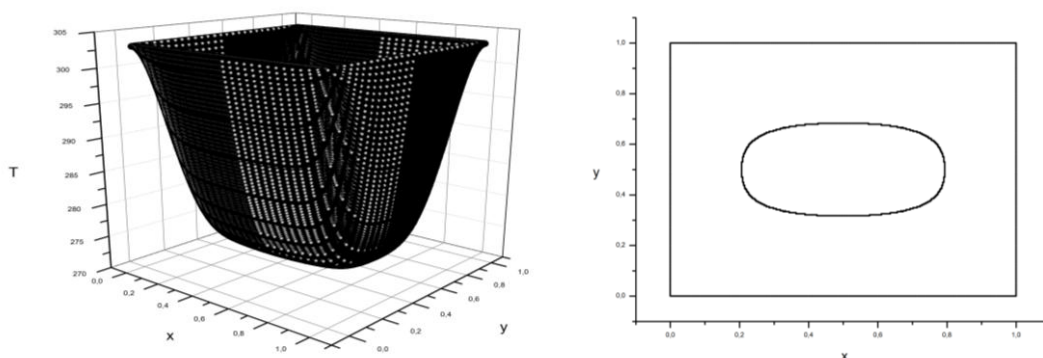


Рис.1. Распределение температуры в рассматриваемой области через одни сутки и положение свободной границы в начальный момент времени и через одни сутки.

Исходя из полученных графиков, можно сказать, что по истечению одних суток граница плавления льда сдвинется примерно на 20 см.

Литература:

- 1.Самарский А. А., Вабищевич П. Н., Вычислительная теплопередача.- М: Едиториал УРСС, 2003. - 784 с.
- 2.Рубинштейн Л. И. Проблема Стефана. Рига: Звайгзне, 1967. - С. 5-566.
- 3.Самарский А. А., Моисеенко Б. Д. Экономичная схема сквозного счета для многомерной задачи Стефана // ЖВМ и МФ, - 1965, - Т .5, - №5.

УДК666.29

К регулированию температуры в активной зоне печи для обжига керамики

Захаров А.В.

Башкирский государственный университет, г.Уфа,
ralzax@yandex.ru

Точное управление температурным режимом печи позволяет соответствовать технологии термохимических процессов сушки, дегидратации, расплава, спекания и других процессов. Что позволяет экономить электроэнергию и получать продукцию наилучшего качества с наименьшим процентом брака. Наиболее распространенные регуляторы основаны на принципе сравнения реальной температуры τ , измеряемой термопарой, пирометром или иным электронным термоизмерительным устройством, с температурой T , которая задается технологическим режимом в данный момент времени. Разность температур $\delta\tau(t) = \tau(t) - T(t)$ анализируется программируемым контроллером или микропроцессором для выработки команды управления. Команды управления подаются на блок управления, который увеличивает или уменьшает мощность нагревателя в целях приближения реальной температуры τ к заданной технологией T . Простая логика: включать нагреватель на полную мощность при отрицательной разности $\delta\tau < 0$ и выключать нагреватель при $\delta\tau > 0$ приводит к тепловым волнам и локальному перегреву.

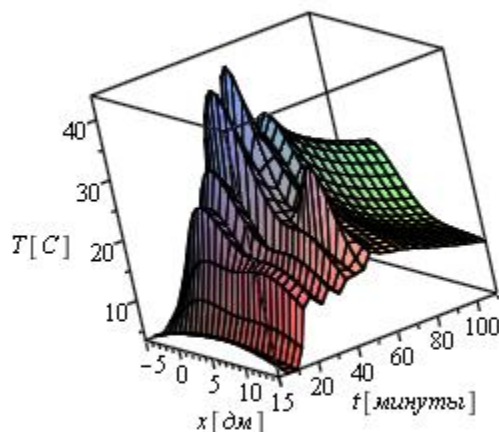


Рис.1.- Тепловые волны при импульсном разогреве

И то и другое приводит к нежелательным реакциям, растрескиванию и в конечном итоге к браку. Управление на втором уровне предполагает регулировку мощности нагревателя $P(t)$. В этом случае необходимо найти связь между тепловой мощностью нагревателей и температурой в различных областях печи с учетом её конструктивных свойств, вещества, загружаемого в активную зону, и термохимическими процессами, протекающими в данном режиме. Все эти процессы обладают инертностью и определяются уравнениями тепло массо переноса. Решение указанных уравнений находится численным интегрированием. [1],[2,с8-13],[3,с.103-107].

Его так же можно представить в виде интеграла от функции Грина данного уравнения [4,с. 629-642].

$$T(t, x) = \iint P(tl, xl) G(tl, t, xl, x) dtl dxl \quad (1)$$

Математическая задача заключается в поиске функции $P(tl, xl)$ по заданной функции $T(t, x)$ и функции Грина печи в режиме технологической нагрузки $G(tl, t, xl, x)$. Техническая задача состоит в проектировании регулятора мощности нагревателя с высоким КПД, обеспечивающую непрерывную зависимость мощности от времени $P(tl, xl)$ в точках xl размещения нагревателей. Для мощностей нагревателя 50-100кВт, подключенного в трехфазную цепь треугольником, сопротивления нагревателей должны быть порядка 9-4 Ом. При подключении звездой в три раза меньше. Такие сопротивления сравнимы с сопротивлением линии. Тогда мощность нагревателя падает и большая мощность будет выделяться на линии и регуляторе. Так же с позиций температурных волн, влияющих на конечное качество изделий, применение регуляторов мощности с реактивным сопротивлением кажутся более перспективными по сравнению с теристорными импульсными регуляторами. В нашей работе мы предлагаем варианты решения указанных задач, имеющих практическое значение.

Часть 1. Управление мощностью нагревателя в целях поддержания технологического температурного режима печи.

При анализе математической проблемы рассмотрим одномерную модель печи в виде однородного бесконечного стержня, в двух точках которого стержню передается

тепловая мощность в виде дискретных впрыскиваний определенного количества тепла q_k в импульсе с номером k .

Температурная реакция стержня определяется суммой по импульсам фундаментальных решений уравнения теплопроводности

$$u(x, t) := \sum_{k=1}^N q_k \cdot \frac{\theta(t - t_{l_k}) e^{-\frac{(x - x_{l_k})^2}{2 \kappa (t - t_{l_k})}}}{\sqrt{4 \pi \kappa (t - t_{l_k})}} + T(0) \quad (2)$$

Формула (2) представляет собой дискретный вариант формулы (1). В случае поглощения тепла в термохимических реакциях, величины q_k становятся отрицательными. Чем меньше шаг дискретизации по времени и в пространстве, тем точнее прогнозируемая температура $u(x, t)$ к температуре, задаваемой технологическим процессом $T(t, x)$.

Требуется решить обратную задачу.

По заданному температурному режиму в одной точке x_0 $T(t, x_0)$ найти значения количества тепла, впрыскиваемого источником в k -том такте. Как известно [5], интегральные представления решений через функции Грина, позволяют находить решения методом последовательных приближений. Рассмотрим дифференциальное уравнение теплопроводности, для которого функция (2) является решением.

$$\frac{\partial}{\partial t} U(t, x) = \frac{\lambda \frac{\partial^2}{\partial x^2} U(t, x)}{C \rho} + \frac{q(t, x)}{C \rho} \quad (3).$$

В уравнении (3) $C \rho$ - объемная теплоемкость; λ - коэффициент теплопроводности.

В формуле (2) $\kappa = \lambda / C \rho$; $q(t, x) = C \cdot \rho \cdot q_k \cdot \delta(t - t[k]) \cdot \delta(x - x[k])$;

В качестве первого приближения принимаем искомые значения тепловой функции пропорциональной с некоторым коэффициентом, зависящим от шага дискретизации по времени, равными производной по времени заданной технологической температуре. Первое приближение будет тем точнее, чем ближе к источникам будет задана температура и ее контроль измерительным прибором.

$$q_{k, 1} = \frac{\partial}{\partial t} T(t_k) \quad (4).$$

Найденные значения подставляем в формулу (2) и находим распределение температур в первом приближении $U_1(t, x)$. По этой функции вычисляем поправку первого порядка и находим более точные значения

$$q_{k, 2} = \frac{\partial}{\partial t} T(t_k) + \kappa \frac{\partial^2}{\partial x^2} U_1(t, x[k]) \quad (5)$$

Этот процесс можно продолжать

$$q_{k, n+1} = \frac{\partial}{\partial t} T(t_k) + \kappa \frac{\partial^2}{\partial x^2} U_n(t, x[k]) \quad (6),$$

На практике оказывается, что требуемое число шагов итерации зависит от длительности экспозиции теплового режима. Часто достаточно двух итераций.

Обратим внимание на то, что формула (2) дает нам температуру как добавку к имеющейся температуре в начале теплового процесса $T(0)$. Это обстоятельство позволяет разбивать длинный по времени интервал экспозиции на ряд сегментов и следующий интервал начинать с имеющейся температуры. Две итерации в случае коротких интервалов оказываются вполне подходящим приближением. Температурный контроль термопарой или иным измерительным устройством позволяет корректировать коэффициент пропорциональности в каждом интервале. Таким образом мы получаем возможность знать временную функцию мощности нагревателя, обеспечивающую заданную технологией температурную зависимость непрерывно во времени. Проблема остается только в техническом решении, которое мы предлагаем во второй части.

Покажем пример вычислений. Пусть температурный технологический режим задан последовательностью точек

$$q := [0, 1000], [10, 1000], [20, 2000], [30, 1200], [40, 3000], [50, 1200], [60, 2000], [70, 2000], [80, 500]$$

В каждой точке первое число задает время в минутах, второе число - технологическую температуру в градусах Цельсия. Далее все вычисления проводим в математической системе Maple. Сплайн третьего порядка позволяет получить аналитическую зависимость технологической температуры от времени в минутах

$$T = V(t), \text{ вычислить производную этой функции } \frac{d}{dt} V(t) = VI(t).$$

Далее приравниваем искомые теплоты $q[k] = VI(k \cdot \delta t)$ и подставляем их в формулу 2 с шагом $\delta t = 0.5$ минуты, получаем аналитический прогноз распределения температуры в первом приближении $U1(t, x)$. Графики полученных таким образом функций представлены на рисунке 2.

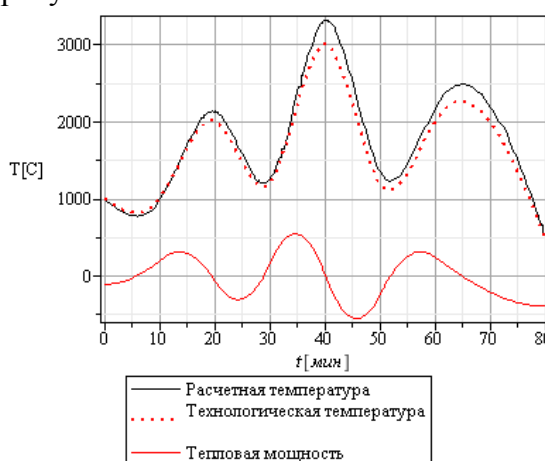


Рис. 2. - Временные зависимости расчетной и технологической температур с совмещенным графиком тепловой мощности источников в первом приближении.

Часть 2. Устройство индуктивного регулятора.

Мы предлагаем известный принцип действия индукционного регулятора, который применяется для регулировки сварочного тока [6].

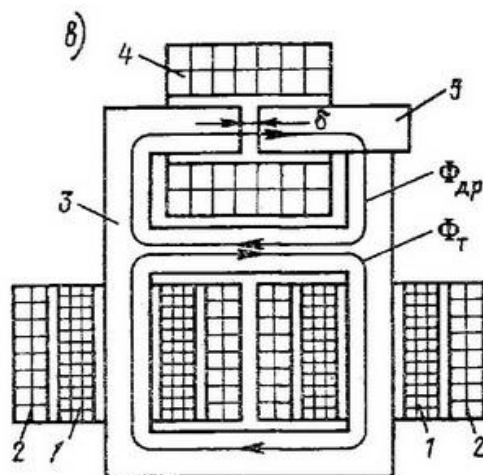


Рис. 1. Сварочный трансформатор с воздушным зазором подвижным ярмом магнитной цепи 5.

На рисунке 1 показаны магнитная цепь трансформатора, первичная -1 и вторичная -2 обмотки понижающего трансформатора; совмещенная магнитная цепь регулировочного дросселя с катушкой -4 и подвижным ярмом -5.

Он основан на изменении индуктивности дросселя за счет изменения воздушного зазора в магнитной цепи дросселя.

В работе рассматривается индукционный регулятор мощности электронагревателя печи обжига керамики мощности до 100 кВт с омическими нагревателями из фехральной проволоки или с диоксидсилицил молибденовыми нагревательными элементами. Потребители такой мощности подключаются к распределительным сетям с напряжением 110 кВ через понижающий трехфазный трансформатор, параметры которого рассчитываются на его номинальный режим. При регулировки мощности нагревателя внутреннее сопротивление трансформатора и его характер так же меняются и их необходимо учитывать. Возникает естественное желание добавить во вторичную цепь понижающего трансформатора переменное индуктивное сопротивление, которое с учетом сопротивления нагревателей, соединительных проводов и нагрузочной характеристикой трансформатора будет способно управлять мощностью нагревателей, обеспечивая технологический режим.

Такой регулятор, в отличие от терристорного импульсного регулятора, меняет не ширину импульса тока при неизменной амплитуде, а меняет непрерывно амплитуду синусоидального тока. Что снижает разность температур между нагревателем и обжиговой массой. Тем самым исключает тепловые скачки и тепловые волны, которые в ряде случаев нарушают режим образования кристаллитов в спекаемой среде и образование микро пор и микро трещин, меняющих ряд свойств изделий и их циклическую долговечность.

Регулятор основан на изменении индуктивного сопротивления при изменении величины зазора в магнитной цепи. Индуктивное сопротивление при увеличении индуктивности ограничивает ток и мощность нагревателя до минимального значения. При увеличении зазора индуктивность падает и в цепи будет протекать максимальный ток, обеспечивающий максимальную мощность нагревателя.

В зазоре происходит диффузия магнитного поля в материал магнитопровода, а так же его отражение. Расчеты, выполненные в работе [7.] показали, что эффект отражения и связанные с ним задержка проникновения магнитного поля и индукция вихревых токов в поверхностном слое становятся заметными только для частот порядка и более 10 кГц. Для промышленных частот 50 Гц этими эффектами можно пренебречь по сравнению с гистерезисом в магнитопроводе.

Расчет индуктивности проведем по формуле Эрстеда $L = \frac{N}{g + \Delta g}$; Здесь N - число витков в катушке индуктивности; g - магнитное сопротивление магнитопровода трехфазного индукционного сопротивления (сопротивление ярма не учитываем за счет взаимного подавления фазных потоков); Δg - магнитное сопротивление щели магнитопровода.

$$g = \frac{1}{\mu[0] \cdot \mu[1]} \cdot \frac{l}{S}; \Delta g = \frac{1}{\mu[0]} \cdot \frac{\delta}{S};$$

Для трансформаторной листовой стали $\mu[1]=8836$; константа $\mu[0]=4\pi \cdot 10^{-7}$.

Оптимальными параметрами, найденными компьютерным моделированием, являются:

Площадь сечения магнитной цепи дросселя $S = 15 \text{ см} \cdot 15 \text{ см}$; Длина стержня магнитопровода $l = 21 \text{ см}$; Число витков катушки $N = 60$; Зазор меняется от нуля до 3 см. При этом мощность нагревателя в одной из трех фаз, подключаемых к напряжению $U = 381.1 \text{ В}$, изменяется в соответствии с графиком

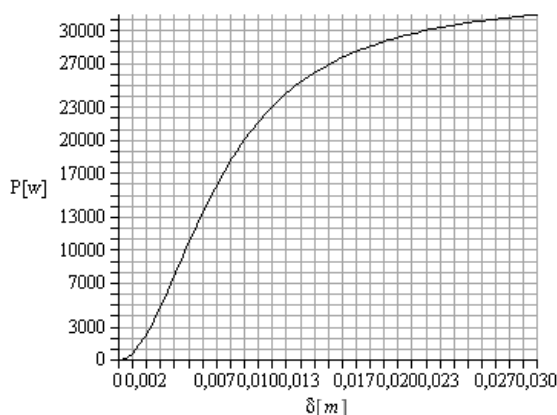


Рис.2- график зависимости мощности нагревателя одной фазы в зависимости от величины зазора магнитной цепи.

При этом плотность магнитного потока во всех режимах регулирования лежит ниже предельно допустимого уровня, что обеспечивает минимальные потери в магнитопроводе.

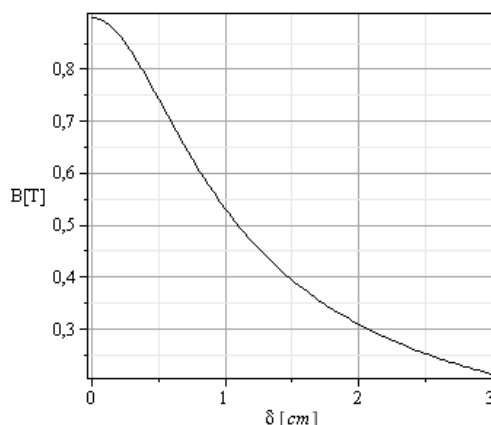


Рис.3- Плотность магнитного потока в зависимости от зазора в магнитной цепи.

Обмотка индуктора наматывается медным изолированным проводом круглого сечения, диаметра 6,8 мм. в два слоя по 30 витков на столбе магнитопровода в 21 см. Сопротивление меди одной катушки составит $r = 0.0175 \text{ } [\Omega]$. Зависимость зазора от

мощности нагревателя, установленного решением обратной задачи терморегулирования печи представляется следующей формулой:

$$\delta = \frac{(1.12877 * p(t) - 37625.81 + \sqrt{-121377.4 * p(t)^2 + 4045913321 * p(t)}) * 2.5}{(118736 * p(t) - 3957876967)}$$

В каждый момент времени зазор в магнитной цепи задается по представленной формуле (7) шаговыми двигателями, поворачивающими микрометрический винт в зависимости от шага винта и передаточного числа шестерен K , равного отношению радиусов шестерен и шага винта, передающих вращение от оси двигателя к винтам домкратов, поднимающих ядро и задающих величину зазора. $\phi(t) = K \cdot \delta(t)$ (8)

Угол поворота оси шагового двигателя задается числом импульсов прямого или обратного тока. При поступлении одного импульса ось двигателя поворачивается на угол $\frac{\pi}{2}$. При шаге винта домкрата в один миллиметр на изменение зазора в один миллиметр, потребуется поворот оси домкрата на угол $2 \cdot \pi$, а оси двигателя в K раз большего $\Delta\phi = 2 \cdot \pi \cdot K$, или число импульсов тока $\Delta n = 4 \cdot K$, подаваемых на шаговый двигатель.

Величина изменения зазора при изменении мощности нагревателя одной фазы на один Ватт составляет величину порядка 0,3-3 мкм

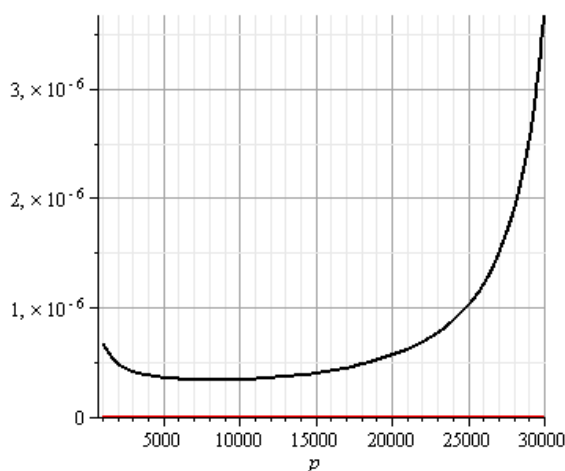


Рис.4. - Величина изменения зазора для изменения мощности на один Ватт при разной мощности нагревателя

График рисунка 4 показывает, что при радиусе ведущей шестерни в один сантиметр и радиусе ведомой шестерни, приводящей во вращение микрометрический винт домкрата в 25 сантиметров, получаем передаточное число $K=25$. Тогда при подаче одного импульса на шаговый двигатель ядро передвинется на одну сотую миллиметра, что приведет к изменению мощности на 3-30 Ватт. Такие параметры являются весьма приемлемыми.

Литература:

1. Ткачев В.И. Математическое моделирование и управление процессами теплообмена керамических изделий с учетом ограничений на термонапряжения. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико - математических наук. Уфа 2015 э На правах рукописи.
2. Ткачёв В.И., Чудинов В.В., Морозкин Н.Д. Расчёт динамики термо-упругих напряжений в керамическом клапане методом конечных элементов // Вестник Башкирского университета. – 2014. – Т.19. № 1. – сс. 8–13.

3. Морозкин Н.Д., Ткачёв В.И., Чудинов В.В. Влияние коэффициента теплового расширения на термоупругие напряжения в керамической пробке // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2014. – №9. – сс. 103–107.
4. В.И.Смирнов Курс высшей математики. Т2 .М. Наука 1974г. сс136-144.
5. Л.С. Понтрягин Обыкновенные дифференциальные уравнения. Издание 4. М. Наука. 1974г. сс-152-162.
6. С.М. Белинский, А.Ф. Гарбуль, В.Г. Гусаковский и др. Под редакцией В.В. Смирнова. Оборудование для дуговой сварки: Справочное пособие. Л. Энергоатом издат 1986г. 656 с.
7. Ким К.К. Зазыбина Е.Б. Процессы диффузии магнитного поля в магнитопровод магнитного подшипника. Ученые записки Комсомольск -на Амуре государственного технического университета 1-1 (21) 2015г.

УДК678+621

Полиморфные разновидности графена, получающиеся в результате полимеризации карбиновых цепочек

Коченгин А.Е.

*Челябинский государственный университет, г. Челябинск,
kochengin.ae@gmail.com*

Слои графена сформированы атомами углерода, находящимися в трехкоординированных состояниях (sp^2 -гибридизация электронных орбиталей) [1-3]. Теоретический анализ показывает, что кроме гексагонального графена состоящего из трехкоординированных атомов углерода, находящихся в вершинах шестиугольников возможно существование ряда полиморфных разновидностей графена, отличающихся структурой и свойствами [4,5]. Необходим теоретический анализ возможной структуры полиморфных разновидностей графена. В данной работе описана модельная схема, позволяющая теоретически найти структуры новых разновидностей графена.

Получение графеновых слоев возможно из карбиновых цепочек [6,7] или карбиновых наноколец, состоящих из двухкоординированных атомов [1,2]. Теоретический анализ возможной структуры графеновых слоев, получающихся при сшивке карбиновых цепочек, был выполнен для всех возможных порядков сшивки с периодами повторяемости сшивок от двух до восьми. В результате теоретического анализа установлена возможность существования 36 полиморфных разновидностей графена с уникальной структурой. Расчет геометрически оптимизированной структуры полиморфов графена был выполнен полуэмпирическим квантово-механическим методом РМЗ, затем были найдены элементарные ячейки слоев и рассчитаны численные значения векторов элементарных трансляций. В элементарных ячейках полиморфов графена содержатся от двух до двенадцати атомов углерода. Кроме того, были рассчитаны энергии сублимации графеновых слоев, которые оказались меньше энергии сублимации гексагонального графена, но выше энергии сублимации фуллеренов C_{20} , которые были синтезированы экспериментально и могут устойчиво существовать при нормальных условиях. Это свидетельствует о том, что новые полиморфы графена могут устойчиво существовать и их возможно экспериментально синтезировать. Расчеты плотности электронных состояний показали, что большинство полиморфов графена должны проявлять металлические свойства.

Литература:

1. Беленков Е.А., Грешняков В.А. Классификация структурных разновидностей углерода // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. № 8. С. 1640-1650.
2. Belenkov E.A., Greshnyakov V.A. Classification schemes for carbon phases and nanostructures // Xinxing Tan Cailiao. 2013. Т. 28. № 4. С. 273-283.
3. Belenkov E.A. Formation of graphite structure in carbon crystallites // Inorganic Materials. 2001. Т. 37. № 9. С. 928-934.
4. Коченгин А.Е., Беленкова Т.Е. Структурные разновидности графеновых слоев и кристаллов на их основе. // Химическая физика и мезоскопия. 2013. Т. 15. № 2. С. 270-277.
5. Беленков Е.А., Коченгин А.Е. Структура и электронные свойства кристаллов, состоящих из графеновых слоев L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 10. С. 2071-2078.
6. Беленков Е.А., Мавринский В.В. Структура кристаллов идеального карбина // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 1. С. 83-87.
7. Беленков Е.А., Шахова И.В. Структура карбиноидных нанотрубок и карбинофуллеренов // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 11. С. 2265-2272.

УДК519+531

**Математическое моделирование процесса образования гидрата
в реакторе непрерывного действия**

Кугубаев Д.А., Кунсбаева Г.А., Чиглинцева А.С.

Бирский филиал Башкирского государственного университета, Бирск, Россия

Гидраты природного газа представляют большой интерес. С одной стороны они являются источником неисчерпаемой энергии, а с другой являются причиной аварий на газопроводах и нефтепроводах.[1] Но в то же время гидраты является удобным хранилищем для газа. Известен эффект самоконсервации, который позволяет хранить газ при отрицательных температурах и небольших значениях давлений, порядка нескольких атмосфер.[2]

В данной работе построена математическая модель процесса образования гидрата в трубчатом реакторе, при инъекции капель воды и газа.

Выявлено три случая завершения процесса гидратообразования в реакторе в зависимости от исходного объемного содержания капелек воды:

- 1) частичное гидратообразование, при котором температура в реакторе достигает равновесного значения для системы «газ+вода+гидрат», и вода не полностью переходит в гидрат;
- 2) полное гидратообразование, когда капельки воды полностью переходят в состав гидрата, но температура в реакторе не достигает равновесного значения;
- 3) полное гидратообразование, когда капельки воды полностью переходят в состав гидрата и температура в реакторе принимает равновесное значение.

На рис. 1 представлено распределение температуры, радиусов гидратной частицы и водного ядра, вдоль реактора.

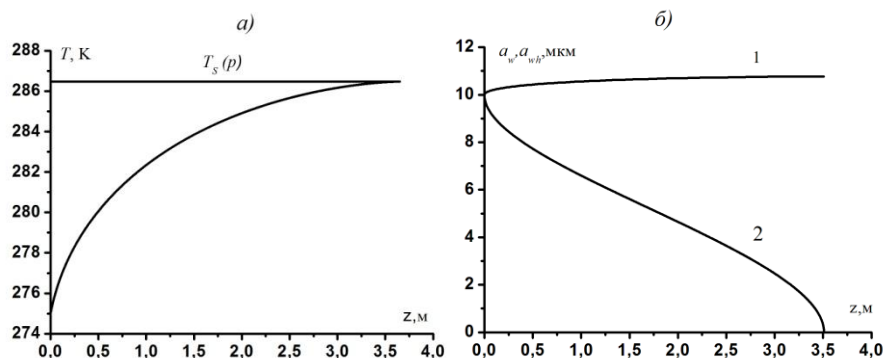


Рис.1. Распределение температуры (а), радиусов (б): гидратной частицы, 2- водного ядра, вдоль реактора.

Из графиков видно, что температура в реакторе достигает равновесного значения и при этом фаза воды полностью переходит в состав гидрата. При заданных исходных параметрах, определяющих работу реактора, его длина составила порядка 4 м.

Литература:

1. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов // М. Недра 1974. – 208 с.
2. Истомин В.А., Нестеров А.Н., Чувиллин Е.М., Квон В.Г. Разложение гидратов различных газов при температурах ниже 273 К // Газохимия. 2008. №3(2). С.30-44.

УДК519

Численно-аналитическое моделирование процессов в локально-неравновесных системах

Латыпов И.И., Закиров Р.Р.
Бирский филиал БашГУ, г.Бирск,
LatypovII@rambler.ru, ZakirovRashid@Rambler.ru

Интерес к изучению различного рода локально-неравновесных систем и процессов переноса (энергии, массы, импульса) связан с одной стороны с естественным направлением развития науки (равновесные системы – локально-равновесные – локально-неравновесные), а с другой с быстрым развитием технологии, использование материалов со сложной структурой (полимеров, жидких кристаллов, капиллярно-пористых и других дисперсных систем), лазерной техники. Быстрое развитие экспериментальной техники привело к тому, что все больше внимания уделяется абляции под действием ультракоротких лазерных импульсов пико- фемто-аттосекундного диапазонов [1,4].

В случае металла одной из особенностей являются эффекты, связанные с электрон-фононным взаимодействием, и явления, обусловленные горячим электронным газом в веществе. Так же важным является задача исследования влияния граничных условий и импульсного режима облучения на распределение температуры в материале.

В докладе рассматривается задача нахождения распределения температуры в твердом материале при облучении ультракороткими лазерными импульсами,

приводится двухтемпературная модель описания переходных явлений в неравновесном электронном газе и решетке в следующих постановках:

➤ Модель диффузионного типа, представляющая собой систему двух параболических уравнений теплопроводности.

➤ Модель уравнения переноса гиперболического типа, представляющая собой систему двух уравнений переноса гиперболического типа.

Модель диффузионного типа применима в случае, когда можно использовать классические законы Фурье, то есть применима для времен, много больших, чем характерное время τ_e установления равновесного распределения в электронном газе, которое зависит от электронной температуры (плотности энергии в лазерном импульсе). Распространение электронной температуры возникает на пространственных масштабах больших, чем длина свободного пробега электрона. Если время релаксации $\tau \rightarrow 0$, то двухтемпературная модель переходит в тепловую модель с единой температурой тела. Если учитывать процессы релаксации внутри каждой подсистемы получим двухтемпературную модель системы уравнений переноса гиперболического типа [3].

Исходная задача сводится к решению системы сингулярно возмущенных краевых задач уравнения теплопроводности с нелинейными граничными условиями. Приближенное решение которой, получается в виде асимптотического разложения решения в смысле Пуанкаре по степеням малых параметров [2,3].

Литература:

1. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. Избранные вопросы теории лазерной абляции. //Успехи физических наук. Том 172, № 3. – 2002.
2. Латыпов И.И. Моделирование испарения материала короткими лазерными импульсами. Труды четвертой РНК по теплообмену: В 8 томах. Т.5. Испарение, конденсация. – М.: Изд.дом МЭИ, 2006. С.138-142.
3. Латыпов И.И., Шакиров Р.А., Улитин Н.В. Приближенное решение задачи нахождения распределения температуры в активных элементах твердотельных лазеров. /Вестник Казанского технологического университета, 2014. Т.17. №5. -С.80-87.
4. Соболев С.Л. Процессы переноса и бегущие волны в локально-неравновесных системах // УФН. 1991. Т. 161. С. 5-29.

УДК531

Исследование явлений переноса в пористых средах

Лобов В.Л., Латыпов И.И.

*Бирский филиал Башкирского государственного университета, г.Бирск,
v_lob@bk.ru*

Большинство каталитических реакций протекает на пористых частицах катализатора. Процессы тепло - и массообмена внутри пористой частицы и на ее поверхности часто существенным образом влияют на результирующую скорость реакции. Поэтому анализ указанных процессов имеет большое практическое значение [3].

Ставится задача исследования процесса тепло - и массообмена внутри пористой частицы, участвующей в каталитической реакции.

Математическая модель данного процесса может быть описана системой дифференциальных уравнений параболического типа, которая в одномерном приближении в безразмерной форме имеет вид:

$$L_1[c(x,t)] \equiv \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} - D \left(\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} + \frac{a}{x} \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right) + k_\infty x_0 (c(x,t) - 1) \exp \left(-\frac{\gamma \cdot T(x,t)}{1+T(x,t)} \right) = 0, \quad (1)$$

$$L_2[T(x,t)] \equiv \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} - \lambda \left(\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} + \frac{a}{x} \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right) - \beta \cdot k_\infty (c(x,t) - 1) \frac{x_0}{C_p} \exp \left(-\frac{\gamma \cdot T(x,t)}{1+T(x,t)} \right) = 0, \quad (2)$$

$$(x,t) \in \Omega = \{(x,t): 0 < x < R, t > 0\},$$

$$c(x,0) = c_0(x), \quad T(x,0) = T_0(x),$$

$$x=0: \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial x} = 0; \quad x=R: -k_c c = \frac{D}{x_0} \frac{\partial c}{\partial x}, \quad -\alpha T = \frac{\lambda}{x_0} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad a = \{0, 1, 2\},$$

где $c(x,t), T(x,t)$ – искомые величины концентрации и температуры; λ – коэффициент теплопроводности, D – коэффициент диффузии, k_c, α – коэффициенты массоотдачи и теплоотдачи, C_p – теплоемкость реагирующей среды, $\gamma = \frac{E}{RT_B}$, $\beta = (-\Delta H_r) \frac{C_B}{T_B}$, $(-\Delta H_r)$ –

теплота реакции, a – определяет форму частицы катализатора. Предполагается, что тепломассовые параметры постоянны.

Решение поставленной задачи можно искать с помощью метода сеток для дифференциальных уравнений в частных производных [1, 3].

При решении такого рода задач ставятся два важных вопроса: определение ошибки аппроксимации и устойчивости конечно-разностной схемы.

Чтобы выяснить принципиальную возможность приближения решения $T(x,t)$ исходной задачи (1-2) решением $T_h(x,t)$ разностной задачи с любой заданной точностью $\varepsilon > 0$ в зависимости от выбора шага h , мы должны сравнить $L_{2,h}(T(x,t))$ и $L_2(T(x,t))$ (аналогично можно записать и для $L_1(T(x,t))$).

Ошибка аппроксимации конечно-разностной задачей дифференциальной задачи оценивается подстановкой точного решения в конечно-разностную задачу и разложением его по Тейлору в окрестности выбранного узла сеточной области.

Тогда для задачи без источников получим следующее выражение:

$$L_{2,h}[T(x,t)] = h^2 \left[\frac{\sigma}{2} \frac{\partial^2 T_{n,m}}{\partial t^2} - \frac{\lambda}{12} \frac{\partial^4 T_{n,m}}{\partial x^4} - \frac{\lambda v_n}{6} \frac{\partial^3 T_{n,m}}{\partial x^3} \right] + h^4 \left[\frac{\sigma^2}{6} \frac{\partial^3 T_{n,m}}{\partial t^3} - \frac{2\lambda}{6!} \frac{\partial^6 T_{n,m}}{\partial x^6} - \frac{\lambda v_n}{5!} \frac{\partial^5 T_{n,m}}{\partial x^5} \right] + O(h^6),$$

$$\text{где } v_n = \frac{a}{x}.$$

Значение σ определяем из требования сведения ошибки аппроксимации к минимуму (при $a=0$ мы имеем стандартную схему с $\sigma = \frac{1}{6\lambda}$).

Устойчивость построенной конечно-разностной схемы можно исследовать методом гармоник [2]. Из которого следует, что неудачный выбор коэффициента вязкости приводит к неустойчивой схеме даже при выполнении критерия Куранта.

Литература:

1. Лобов В.Л. Неизотермическая модель внутренней диффузии в частице пористого катализатора. // Наука в школе и в вузе: Материалы Республиканской

научной конференции аспирантов и студентов. Часть I / Под ред. Ш.Г. Зиятдинова. - Бирск: БирГСПА, 2010. – С. 54-56.

2. Самарский А.А., Попов Ю.И. Разностные методы решения задач газовой динамики: Учеб. пособие: Для вузов. – М.: Наука, 1992г.

3. Холодниок М., Клич А., Кубичек М., Марек М. Методы анализа нелинейных динамических моделей. – М.: Мир, 1991г.

УДК678+622

Применение полиуретана в конструкции «купола-сепаратора» предназначенного для ликвидации аварий у морского дна

Насыров А.А., Чиглинцев И.А.

*Бирский филиал Башкирского государственного университета, г. Бирск,
nasaza@mail.ru*

По причине истощения углеводородных запасов на суше разработка пришельфовых месторождений является актуальным направлением в сохранении стабильных уровней производства нефти и газа. При этом необходимо свести к минимуму экологические риски, связанные с добычей углеводородов на дне океана.

Важной проблемой является предотвращение последствий неконтролируемого выброса углеводородного сырья в воды мирового океана. Наглядными примерами подобных аварий могут служить прорывы скважин в Мексиканском заливе в 2010 г., когда в воду вылилось до 5 миллионов баррелей нефти [1] и утечка газа на добывающей платформе в Каспийском море 4 декабря 2015 г [2].

Представляется, что наиболее эффективным методом предотвращения подобных выбросов может служить применение «купола-сепаратора» [3,4]. Купол-сепаратор из мягкого полиуретана устанавливается непосредственно над местом утечки и крепиться с помощью якорей для придания конструкции устойчивости. Собранный им нефть и газ поставляются по гибким трубам (что позволяет не использовать жестко закреплённые над местом добычи платформы) на судно-сборщик, которое обеспечивает непрерывный процесс добычи и первичной переработки углеводородов. Далее нефть и газ перегружаются на баржу-перевозчик для последующей транспортировки на сушу.

Как известно, в Мексиканском заливе была попытка применения стального, стотонного купола для ликвидации аварии. Однако, в процессе монтажа оторвался канат крепления и конструкция столкнулась с глубоководным роботом, что привело к выходу последнего из строя. Применение полиуретана в конструкции купола-сепаратора облегчает конструкцию и не приводит к выходу из строя оборудования в результате столкновения с ним, а так же снижает стоимости производства, упрощает процессы перевозки, монтажа, эксплуатации и ремонта купола.

В работе изучена динамика процесса наполнения купола-сепаратора, сопровождаемое разложением гидрата, образовавшегося в период монтажа. Показано, что полное разложение гидрата не всегда может реализоваться. Поэтому необходимо предварительное устранение гидратообразования еще на первоначальном этапе монтажа или проведение дополнительных мероприятий для интенсификации его разложения. Кроме этого, более целесообразно, чтобы купол-сепаратор имел цилиндрическую форму.

Литература:

1. John McQuaid, The Gulf of Mexico Oil Spill: An Accident Waiting to Happen, Washington Post. 12,8-9 (2010).
2. Тагиев Р.М. КАРТ-БЛАНШ. Пожар в море за сутки не потушишь [Электронный ресурс] // Независимая газета. – 2015. – http://www.ng.ru/cis/2015-12-09/7_fire.html (дата обращения: 10.12.2015).
3. Жуков А.В., Звонарев М.И., Жукова Ю.А. Способ добычи газа из глубоководных месторождений газогидратов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2013. №10, ч.1. С. 16-20.
4. Кильдибаева С.Р.
5. Математическая модель наполнения купола-сепаратора нефтью и гидратом // Фундаментальные исследования. 2015. № 7, ч.3. С. 535-539.

УДК004

Компьютерное моделирование технологических процессов создания робота

Плаксина И.В., Наумова О.Г., Елистратова О.В.

*Поволжский институт управления имени П.А. Столыпина – филиал Российской академии народного хозяйства и государственной службы при Президенте Российской Федерации, г. Саратов,
naumovao@yandex.ru*

В настоящий момент существуют несколько технологий 3D-печати и большое количество материалов с разными характеристиками, позволяющими осуществить изготовление всевозможных изделий. Первые шаги разработчика начинаются с моделирования. Создается компьютерная модель предмета, в основу которого положен визуальный эскиз общей концепции разработки. Благодаря моделированию появляется возможность оценить эргономику будущего изделия, его функциональность, надежность комплектования элементов.

Представленный в данном исследовании практический опыт базируется на идее создания робота-помощника в рамках участия в конкурсе образовательного события «Школа проектов будущего инженера Саратовской области», проводимого Центром молодежного инновационного творчества Сигнал (г. Энгельс).

При технологическом моделировании данного проекта использовали процессный подход, основанный на методологии IDEF0. Разработка робота в рамках этого подхода предполагает выделение несколько важных этапов, которые представлены на следующих схемах.

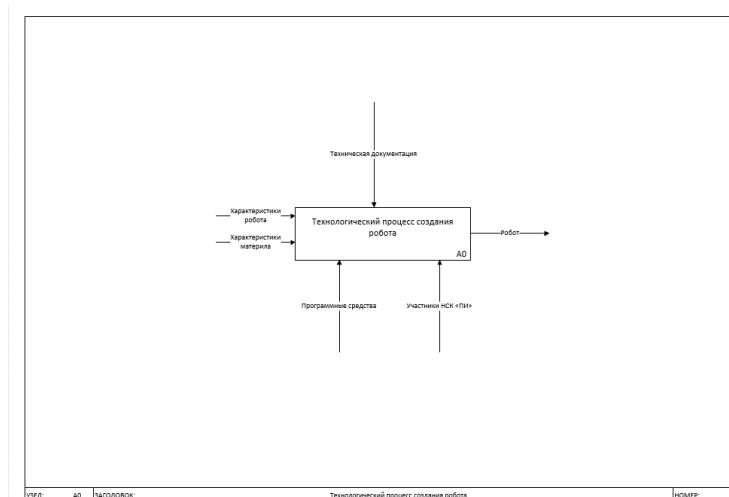


Рис.1. Схема технологического процесса создания робота

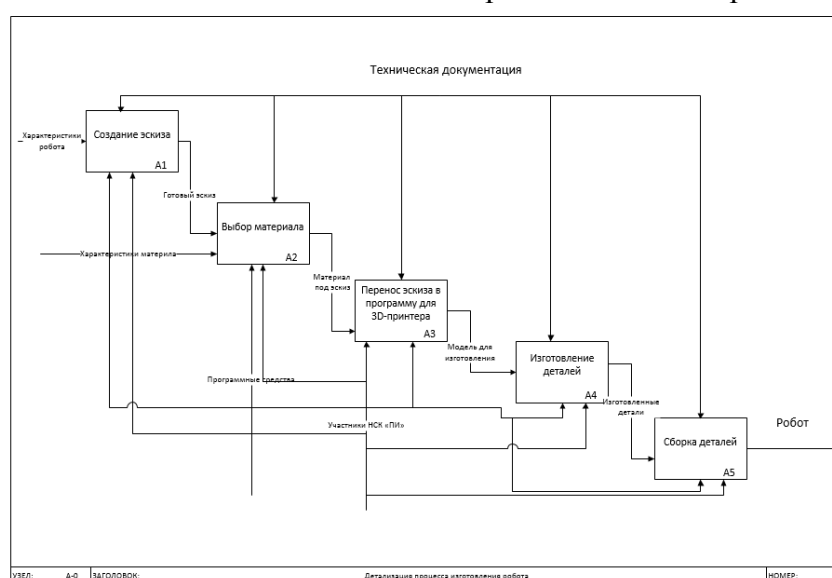


Рис.2. Схема детализации технологического процесса создания робота

Одним из этапов является создание компьютерной модели изделия, которая конвертируется в специальный формат STL. Полученная модель содержит необходимую и достаточную информацию для формирования прототипа робота. Далее тщательно проверенный на отсутствие ошибок STL файл отправляется на 3D-принтер, предварительно разбив модель на виртуальные слои. В технологии 3D-печати имеется несколько способов совмещения слоев, что зависит от модели 3D-принтера.

В процессе разработки робота участниками научного студенческого кружка «ПИ» (НСК ПИ) особое внимание уделялось функциям желательности и качества разработки. Осуществлялся анализ публикаций примеров моделирования и оптимизации процессов в материаловедении, преимуществ 3D-печати как имеющего прикладной характер, т.е. позволяющего получить необходимые элементы задуманного объекта – робота. Чтобы осуществить печать на 3D-принтере достаточно быть уверенным пользователем персонального компьютера, что легко осуществимо, ведь состав НСК ПИ – это студенты направления подготовки «Прикладная информатика» Поволжского института управления имени П.А. Столыпина (г. Саратов).

Большинство западных экспертов предрекают широкое развитие 3D-технологиям. На смену принципа производства деталей, состоящего преимущественно в удалении с

заготовок «лишнего» материала, приходит аддитивное производство («add» что значит «добавлять»), использующее принцип послойного создания изделия. Получается, 3D-принтер «выращивает» твердый объект с нуля, добавляя к нему небольшие порции материала, формирующие слои, поэтому этот процесс и называется аддитивным.

Помимо использования новой аддитивной технологии создания изделия важным является выбор материала, из которого изготавливается изделие. Ведь благодаря правильному подбору материала будет обеспечена «успешная жизнь» изделия, удовлетворяющего поставленным требованиям разработчика.

В основе нашей концепции – робот-помощник. Он будет использоваться для реализации социального проекта по обучению детей уборке, и, в частности, будет учить подметать поверхность.

Так как пользовательской группой разрабатываемого изделия будут являться дети, поэтому материал, из которого планируется произвести робота, должен быть экологическим. Это определило наш выбор такого материала как PLA-пластик (полилактид). На сегодняшний день полилактид предпочтителен в качестве расходного материала для печати на 3D-принтерах, так как он, по мнению специалистов, является экологически чистым и безопасным для человека и животных благодаря тому, что является биоразлагаемым и термопластичным алифатическим полиэфиром, его структурная единица – молочная кислота. Изготавливается данный материал из остатков биомассы, силоса сахарной свеклы или кукурузы. Натуральное природное сырье в составе PLA-пластика обеспечивает безопасность здоровья человека в применении для различных изделий. Наиболее часто именно PLA используется для изготовления игрушек для детей.

Участники разработки особо отметили то, что при изготовлении PLA-пластика существенно сокращаются выбросы углекислого газа в атмосферу по сравнению с изготовлением «нефтяных» полимеров. На треть уменьшается использование ископаемых ресурсов, применение растворяющих веществ совсем не требуется.

Материал PLA-пластик представляет собой тонкую нить, которая намотана на катушку. Распечатанные из PLA объекты имеют хороший уровень скольжения и держат нагрузки на изгиб. Подробные технические характеристики PLA-пластика представлены ниже, в таблице 1 [1].

Таблица 1

Наименования характеристики	Параметры
Температура плавления	173-178°C
Температура размягчения	50°C
Твердость (по Роквеллу)	R70-R90
Относительное удлинение при разрыве	3,8%
Прочность на изгиб	55,3 МПа
Прочность на разрыв	57,8 МПа
Модуль упругости при растяжении	3,3 ГПа
Модуль упругости при изгибе	2,3 ГПа
Температура стеклования	60-65°C
Плотность	1,23-1,25 г/см ³
Минимальная толщина стенок	1 мм
Точность печати	± 0,1%

Размер мельчайших деталей	0,3 мм
Усадка при изготовлении изделий	Нет
Влагопоглощение	0,5-50%

Среди преимуществ PLA-пластика для 3D-печати можно отметить следующие аспекты [2]:

- нетоксичен;
- представлен разнообразный цветовой спектр красок;
- нет необходимости в нагретой платформе при печати;
- размеры стабильны;
- оптимален для движущихся частей и механических моделей;
- низкие энергозатраты благодаря невысокой температуре размягчения нити;
- нет необходимости применять каптон для смазывания поверхности для наращивания прототипа;
- возможность получения изделия с мелкими детальными особенностями.

Для изготовления робота планируется использовать оборудование ЦМИТ Сигнал и, в частности, 3D-принтер PICASO 3D DESIGNER с технологией Fused Filament Fabrication (FFF). Работа с PLA-пластиком на 3D-принтере ведется посредством технологии моделирования методом послойного наплавления (FFF). Нить расплавляется, после чего доставляется по специальной насадке на поверхность для работы и осаждается. В результате построения модели расплавленным пластиком создается изделие. Затем изделие из PLA-пластика при необходимости подвергают аккуратному шлифованию, так как он достаточно хрупкий. Помимо этого, имеется еще один минус – это недолговечность материала: срок использования изделия может быть от нескольких месяцев до нескольких лет. PLA-пластик подходит для 3D-печати прототипов и изделий, которые не предполагается эксплуатировать длительное время, но имеют особые детали.

Материалы, используемые при современной 3D печати, включают в себя широкий спектр физико-химических свойств, поэтому можно воплотить любую модель с нужными параметрами для заданной области.

Возможность визуально и тактильно оценить и протестировать результаты проделанной работы повышают исследовательский интерес. В ходе получения активного опыта через визуализацию нам открывается уникальная возможность проводить оценку материалов, используемых для изготовления изделия.

Литература:

1. Энциклопедия 3D-печати. URL: http://3dtoday.ru/wiki/PLA_plastic/ (дата обращения 11.12.2015).
2. PICASO 3D. Профессионализм в деталях. URL: <http://picaso-3d.com/ru/abs-i-pla-plastiki/> (дата обращения 11.12.2015).

Моделирование сложных транспортных развязок в системе ANYLOGIC

Подьячев И.А., Аглиуллин А.А., Янбердин Д.В., Маликов Р.Ф.

БГПУ им.М.Акмиллы, Уфа,

rfmalikov@mail.ru

Транспортные потоки важная часть функционирования любого города, в связи с постоянным ростом количества машин проблемы оптимизации движения автомобилей на развязках с каждым годом встают все острее и острее. Создание имитационных моделей наиболее «проблемных» развязок (регулирование сложных перекрестков, анализ потока на кольцевых развязках, заторы на узких транспортных развязках) должно помочь выявить оптимальные и дешевые пути решения транспортных проблем [1-6].

Для разработки научно-исследовательских имитационных моделей мы использовали среду моделирования Anylogic, основанной на объектно-ориентированной концепции. Программный продукт AnyLogic имеет множество преимуществ: высокая производительность при разработке программ, широкий набор функциональных возможностей среды и языка программирования, анимационные возможности и др.

Для моделирования транспортных потоков используют библиотеку Enterprise Library и библиотеку дорожного движения, которая поддерживает дискретно-событийный подход моделирования. С помощью библиотеки дорожного движения можно построить любые сложные развязки, а с помощью объектов Enterprise Library можно моделировать системы реального мира, динамика которых представляется как последовательность операций над некими сущностями. Сущностями могут быть, сообщения, запросы, документы, звонки, пакеты данных, транспортные средства и т. п.

Задачи анализа транспортного потока на сложных развязках с помощью имитационных моделей могут быть предложены в качестве курсовых и выпускных квалификационных работ для бакалавров или магистров.

На рис. 1 представлена имитационная модель (AS IS) сложного перекрестка (Центральный рынок, г.Уфа), разработанная с помощью среды имитационного моделирования AnyLogic .

Проведенный анализ графиков и гистограмм на имитационной модели показывает, что перекресток является сильно загруженным и имеет малую пропускную способность. На наш взгляд это связано тем, что светофоры находятся внутри перекрестка там собираются машины, из-за чего и происходят заторы.

На рис.2 представлена имитационная модель (TO BE) в котором все светофоры поставлены до перекрестка.

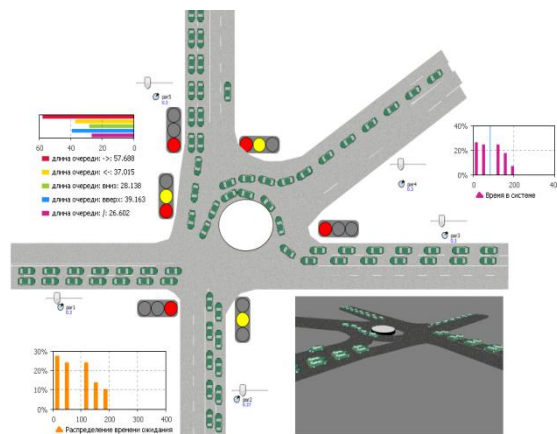


Рис. 1. Модель сложного перекрестка AS IS



Рис. 2. Модернизированный перекресток TO BE

Анализ проведенной на этой модели показал, что длина очереди сократилось, а значит перекресток стал менее загруженным и время переезда перекрестка сократилось (Рис.3).

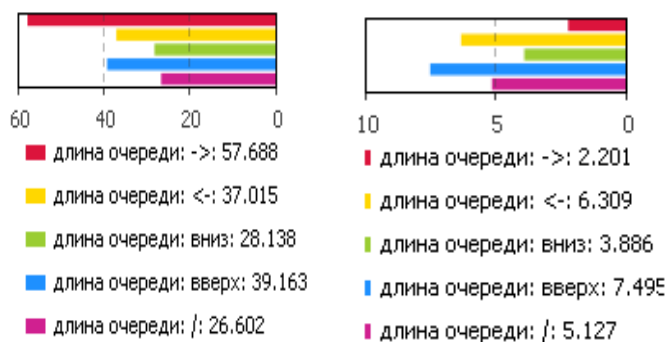


Рис. 3. Длина очереди

Другой пример разработки научно-исследовательской модели это решению проблемы затора возникающего в пятницу и воскресенье за счет увеличения

транспортного потока через автодорожный мост г.Уфы в направлении Оренбургского тракта и обратно.

Данная на рис. 4 развязка сильно загружена по улице Заки Валиди в направлении Монумента Дружбы и не справляется с современной загруженностью дорог. Это затрудняет передвижение транспорта двигающегося с центра города и проспекта Салавата Юлаева, в результате которого создается затор. Демонстрация этого процесса представлена на разработанной имитационной модели (рис.5).



Рис.4. Развязка по улице Заки Валиди и пр. Салавата Юлаева



Рис. 5. Заторы на модели дорожной развязки со стороны ул. Заки Валиди

Для решения этой задачи были построены имитационные модели существующей развязки (рис.6) и модернизированная модель (рис.7) с увеличением полос на мосту через Белую. Сравнительный анализ работы имитационных моделей показал, что одним из вариантов решения проблемы затора на этой сложной развязке является строительство нового моста с четырех полосным движением на старом месте или ближе к железнодорожному мосту. Отметим, что первое и второе решение является дорогостоящим проектом.



Рис 6. Модель существующей развязки



Рис.7. Модернизированная модель развязки

Третий пример научно-исследовательского моделирования – это построение имитационной модели кольцевой развязки в направлении микрорайона Затон, на пересечении ул. Пархоменко и ул. Галле г.Уфы (рис.8) и анализ проблем развязки на основе этой модели.



Рис.8. Кольцевая развязка

Для этой задачи был выявлен алгоритм движения транспорта на развязке, рассмотрен способ создания в AnyLogic простейшего перекрестка с приоритетом

движения автомобилей и способ создания сложной кольцевой развязки. Анимационная модель для кольцевой развязки без светофоров представлена на рис.9.

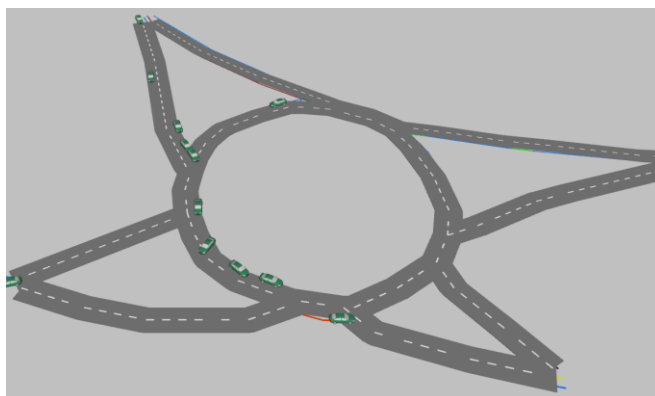


Рис 9. Анимационная модель сложной развязки

Эта сложная модель построена нами в первом приближении, в дальнейшем предполагается усовершенствование модели. В докладе представляются дискретно-событийные модели, проблемы, которые возникли при разработке имитационных моделей и методы их решения.

Литература:

1. Холодов Я.А. Моделирование транспортных потоков - актуальные проблемы и перспективы их решения [Электронный ресурс] // Я.А.Холодов, А.С.Холодов, А.В.Гасников, И.И.Морозов, В.Н. Тарасов. Труды, 2010. – Т.2. – №4. – С.153. – Режим доступа: http://mipt.fizteh.ru/science/trudy/4_8/Pages_152-162_from_Trud-8-16-arphcx11tgs.pdf (доступ свободный).
2. Трунин В. В. Компьютерное имитационное моделирование как способ решения транспортных проблем в городах [Текст] // В.В. Трунин, А. Н. Романов. Молодой ученый, 2011. - Т. 3. - №.4. - С.133-136.
3. Швецов В. И. Проблемы моделирования передвижений в транспортных сетях [Электронный ресурс]//Труды. –2010. – Т.2. – №.4. – С. 169. – Режим доступа: https://mipt.ru/upload/3e6/Pages_169-179_from_Trud-8-18-arphcx11tgs.pdf (доступ свободный).
4. Комов А.А. Разработка имитационной модели регулируемого перекрестка [Текст] // А.А Комов. Техника и технологии строительства. – №1(1), 2015.
5. Маликов Р.Ф. Практикум по имитационному моделированию сложных систем в среде AnyLogic 6 [Текст]/Р.Ф.Маликов. – Уфа: Изд-во БГПУ, 2013. – 296с.
6. Карпов Ю.Г. Имитационное моделирование систем. Введение в моделирование с AnyLogic 5: учеб. пособие [Текст]/ Ю.Г. Карпов. – СПб.: Изд-во БХВ-Петербург, 2005.

Разработка месторождений гидрата метана путем закачки углекислого газа

Рафикова Г.Р., Камаева А.М.

*Бирский филиал Башкирского государственного университета, Бирск,
rafikova_guzal@mail.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется проблеме поиска и разработки альтернативных источников энергии. Одними из перспективных источников энергии являются залежи газогидрата, запасы метана в которых превышают запасы всех открытых на сегодняшний день углеводородных месторождений [1]. Представляется, что одним из перспективных способов извлечения метана из газогидратного пласта является его замещение из состава гидрата диоксидом углерода [2,3]. Такой искусственно организованный круговорот позволяет добывать природный газ и одновременно утилизировать углекислый газ, являющимся парниковым газом, в больших объемах.

В работе рассматривается процесс добычи метана из гидратного пласта путем закачки углекислого газа в пласт и замещения метана диоксидом углерода в газовом гидрате. Математическая модель задачи состоит из уравнений сохранения масс для метана и диоксида углерода и их гидратов, Менделеева-Клапейрона, законов Дальтона, Дарси и закона Фика. Процесс замещения метана углекислым газом в гидрате определяется диффузией диоксида углерода через гидратный слой диоксида углерода, образовавшегося между газом и гидратом метана. Полагается, что процесс происходит в области стабильности гидратов метана и диоксида углерода.

Получена система дифференциальных уравнений для плотности газовой смеси и плотности углекислого газа, гидратонасыщенности диоксида углерода в пористой среде, которая решена методом конечных разностей по явной схеме. [4]. Система позволяет оценить зависимости времени изменения основных параметров от значений коэффициента диффузии и выявить при каких параметрах будут реализовываться наиболее выгодные режимы добычи метана и консервации углекислого газа.

Литература:

1. Макогон Ю.Ф. Газогидраты. История изучения и перспективы их освоения // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2010. №2. С. 5-21.
2. Цыпкин Г. Г. Математическая модель инъекции углекислого газа в пласт с образованием гидрата // Доклады академии наук. 2014. № 4. С. 422–425.
3. Воронов В.П., Городецкий Е.Е., Григорьев Б.А., Муратов А.Р. Экспериментальное исследование процесса замещения метана в газовом гидрате диоксидом углерода // Вести газовой науки. 2011. №2 (7). С. 235-248.
4. Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1977. 656 с.

Миграция одиночного пузырька метана в условиях гидратообразования

Русинов А.А., Чиглинцева А.С., Иштыганов А.Б.

Бирский филиал Башкирского государственного университета, г.Бирск, Россия

Ограниченность запасов углеводородных источников приводит к поиску и добыче нового вида энергии. Одним из таких являются природные газовые гидраты [1]. Как известно природные гидраты метана представляют собой практически неисчерпаемый источник энергии, но также являются причиной аварийных ситуаций и экологических катастроф при транспортировке газа по трубопроводам. В связи с этим в настоящее время возник интерес к газовым гидратам с целью получения из них газа и воды, а также к созданию и разработки технологии по предотвращений подобных аварий.

Согласно имеющимся экспериментальным данным известна возможность образования гидратной корки на поверхности всплывающих пузырьков газа на больших глубинах в области высокого гидростатического давления [2]. На сегодняшний день разработаны технологии для сбора гидратных частиц, образование которых происходит при определенных термобарических условиях.

В данной работе построена математическая модель образования газогидрата на поверхности одиночного газового пузырька при его всплытии в неограниченном объеме жидкости.

Для интенсивности гидратообразования принимались две предельные схемы. Согласно первой предполагается, что газогидратная корка является достаточно рыхлой и не оказывает диффузионного сопротивления на процесс переноса гидратообразующих компонент. Следовательно, интенсивность образования гидрата определяется лишь способностью окружающей частицу воды отводить тепло, выделившееся за счет гидратообразования [4]. Согласно второй схеме будем считать, что интенсивность гидратообразования лимитируется диффузией воды или метана через гидратную корку [3]. При диффузии газа через гидратную корку газ полностью израсходуется и переходит в состав гидрата.

Установлено, что в случае, когда основным механизмом гидратообразования является отвод тепла от поверхности пузырька жидкостью, то высота полного перехода газа в газогидрат составляет доли метров. В случае диффузионного переноса гидратообразующих компонент через гидратную корку, процесс образования гидратной частицы замедляется и полный переход газа в состав газогидратной частицы происходит при ее всплытии на десятки и сотни метров.

Литература:

1. Макогон Ю. Ф. Гидраты природных газов. – М.: Недра, 1974. С. 208.
2. Шагапов В.Ш., Чиглинцева А.С., Русинов А.А. О механизмах роста гидратной оболочки на поверхности всплывающих газовых пузырьков // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2015. № 3 (35). С. 73–86.
3. McGinnis D.F. et al. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? // Journal of Geophysical Research. 2006. V. 111. P.382.
4. Rehder G et al. Enhanced lifetime of methane bubble streams within the deep ocean // Geophysical Research Letters. 2002. No.29. P.21.

Структура 3D-графитовой фазы получающейся из алмазоподобной фазы СА1

Смирнов К.В.

Челябинский государственный университет, г. Челябинск,
smirnov.kv@list.ru

Графитоподобные углеродные материалы, состоящие из sp^2 -гибридизированных атомов, имеют слоистую структуру, особенностью которой является сильная анизотропия свойств – высокие прочностные свойства вдоль плоскости слоев компенсируются на порядок более низкими характеристиками в направлении перпендикулярном слоям [1-4]. Высокими прочностными свойствами во всех кристаллографических направлениях обладает алмаз (sp^3 -структура) [5,6], однако из-за высокой себестоимости синтеза использование конструкционных материалов на его основе не получило широкого распространения. Очевидно, что высокие прочностные характеристики материала могут быть обеспечены, если его структура будет трехмерно связанной прочными ковалентными связями. Структура таких материалов (называемых 3D-графитами) может быть сформирована из sp^2 -гибридизированных атомов. В данной работе была теоретически исследована структура новой 3D-графитовой фазы.

Модельно 3D-графитовые фазы могут быть получены в результате частичного разрезания ковалентных связей в алмазоподобных фазах. В данной работе в качестве исходной фазы была использована алмазоподобная фаза СА1 [5,6]. Все атомы в фазе СА1 находятся в кристаллографически эквивалентных состояниях – получить из этой фазы соединения из sp^2 атомов можно разрезая по одной связи у каждого атома. В результате такого частичного разрезания связей получается два вида соединений: фуллерит, состоящий из молекул C_4 и 3D-графитовая фаза. Геометрическая

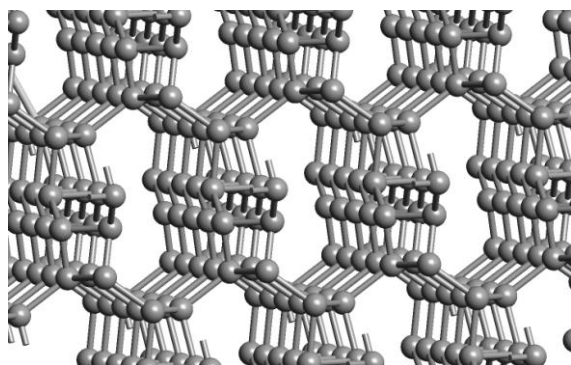


Рис.1. Структура 3D-графитовой фазы

оптимизация структуры 3D-графитовой фазы была выполнена методом молекулярной механики ММ+ (рис.1). Кристаллическая решетка этого соединения относится к триклинной сингонии. В элементарной ячейке содержится восемь атомов. Вектора элементарных трансляций этой фазы и углы между ними: $a = b = 4.204 \text{ \AA}$, $c = 5.373 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 67.23^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. Расчеты электронных свойств показывают, что изученная 3D-графитовая фаза должна хорошо проводить электрический ток.

Литература:

1. Belenkov E.A. Formation of graphite structure in carbon crystallites // Inorganic Materials. 2001. Т. 37. № 9. С. 928-934.
2. Беленков Е.А., Шейнкман А.И. Моделирование процессов графитизации аморфного углерода // Известия высших учебных заведений. Физика. 1991. № 10. С. 67.
3. Tyumentsev V.A., Belenkov E.A., Shveikin G.P., Podkopaev S.A. The effects of sulphur and other impurities on carbon-graphite transitions // Carbon. 1998. Т. 36. № 7-8. С. 845-853.
4. Беленков Е.А. Моделирование процесса формирования кристаллической структуры углеродного волокна // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 5. С. 808.

5. Грешняков В.А., Беленков Е.А. Структура алмазоподобных фаз // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2011. Т. 140. № 1. С. 99-111.

6. Грешняков В.А., Беленков Е.А., Березин В.М. Кристаллическая структура и свойства углеродных алмазоподобных фаз. Челябинск: ЮУрГУ, 2012. 150 с.

УДК519+531

Моделирование процесса разрушения цилиндрического ледяного канала газожидкостным потоком

Тазетдинов Б.И.

*Бирский филиал Башкирского государственного университета, Бирск,
bulatbirsk@yandex.ru*

В последние несколько лет наблюдается образование кратеров совершенно правильной осесимметричной геометрической формы в зонах вечной мерзлоты с богатейшими углеводородными залежами. Одной из таких территорий является Ямальская тундра, где идет промышленная добыча и транспортировка газа и нефти. Одним из объяснений таких геологических аномалий может быть с одной стороны ослабление прочностных характеристик приповерхностного слоя земной коры в местах аномалий, с другой стороны, наличие ловушек газа, образованных из-за геологических и термобарических изменений. Решение задач по моделированию таких ситуаций, связанных с возникновением кратеров, является весьма актуальной проблемой для предотвращения влияния этих природных явлений на развитую инфраструктуру.

В работе решена задача о разложении ледяного канала газожидкостным потоком, выходящим из скважины под высоким давлением (выше атмосферного). Получены численные решения задачи, математическая модель которой состоит из уравнений сохранения импульсов, энергии, законов изменения массовых расходов газа и жидкости, уравнения состояния газа [1]. Получена система дифференциальных уравнений для давления, температуры и скорости газожидкостного потока внутри канала, которая решена методом Рунге–куты 4 порядка точности. Для учета разложения ледяного канала на его границе с газожидкостным потоком принято условие теплового баланса. В качестве теплового потока со стороны газа на плавление ледяного канала принято условие конвективного теплообмена стенок канала с газожидкостным потоком. Для учета теплового потока со стороны льда решается уравнение теплопроводности внутри грунта методом конечных разностей с применением неявной схемы [2].

Литература:

1. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987. Ч. 1. 464 с. Ч. 2. 360 с.
2. Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1977. 656 с.

Структура гибридных фаз на основе углеродных нанотрубок

Тиньгаев М.И.

*Челябинский государственный университет, г. Челябинск,
mx_50@mail.ru*

Свойства углеродных материалов могут изменяться в широком диапазоне при неизменном химическом составе. Это связано с возможностью нахождения атомов углерода в состояниях с различной координацией и как следствие эти состояния отличаются конфигурацией электронных орбиталей [1-3]. Свойства гибридных углеродных материалов, состоящих из атомов в различных гибридизированных состояниях можно варьировать за счет изменения соотношения атомов в разных состояниях. Гибридные углеродные фазы sp^2+sp^3 , изученные в данной работе состоят из атомов углерода находящихся в трех- и четырехкоординированных состояниях с sp^2 и sp^3 гибридизацией электронных орбиталей соответственно.

Модельное получение гибридных sp^2+sp^3 возможно двумя методами: из структурных предшественников, состоящих из трехкоординированных атомов в результате их частичной сшивки или совмещения; в результате частичного удаления связей в алмазоподобных структурах [2,3]. В качестве структур-предшественников для получения sp^2+sp^3 фаз можно использовать фуллереноподобные кластеры, графеновые слои, углеродные нанотрубки или 3D-графитовые фазы относящиеся к структурным группам $[0D_c,3]$, $[1D_c,3]$, $[2D_c,3]$ и $[3D_c,3]$ соответственно [2,3]. В данной работе была использована методика получения гибридных углеродных фаз из структур-предшественников путем их частичной сшивки; в качестве предшественников были выбраны зигзагообразные углеродные нанотрубки [4,5]. В результате были получены исходные кластеры новых гибридных структур, содержавшие от 1536 до 1924 атомов. Полученные кластеры геометрически оптимизировали методом молекулярной механики ММ+. В центральной части кластеров геометрически оптимизированных кластеров находили элементарную ячейку структуры. Затем найденные элементарные ячейки подвергались дальнейшей оптимизации в программном пакете Quantum ESPRESSO, и для полученных в результате структур рассчитывались энергетические характеристики и электронные свойства. Окончательная оптимизация и расчет свойств выполняли методами теории функционала плотности с использованием обобщенного градиентного приближения DFT-GGA. В результате первичного анализа, установлена возможность существования двадцати фаз, полученные путем частичной сшивки зигзаг (n,0) нанотрубок. Дальнейшие расчеты, выполненные методом DFT-GGA показали, что устойчивой структурой обладают только 14 фаз. Анализ энергетических характеристик гибридных фаз показывает, что удельная энергия, приходящаяся на атом для всех гибридных фаз выше, чем для кубического алмаза. Проводящие свойства гибридных фаз варьируются от металлических до полупроводниковых.

Литература:

1. Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2008. 168 с.
2. Беленков Е.А., Грешняков В.А. Классификация структурных разновидностей углерода // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. №8. С. 1640-1650.
3. Belenkov E.A., Greshnyakov V.A. Classification schemes for carbon phases and nanostructures // Xinxing Tan Cailiao. 2013. Т. 28. № 4. С. 273-283.

4. Беленков Е.А. Закономерности структурного упорядочения многослойных углеродных нанотрубок // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. 2001. № 1. С. 51-60.

5. Беленков Е.А., Шахова И.В. Структура карбиноидных нанотрубок и карбинофуллеренов // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 11. С. 2265-2272.

6. Беленков Е.А., Тиньгаев М.И. Структура новых sp^2+sp^3 гибридных углеродных фаз, получаемых совмещением (n,n) однослойных углеродных нанотрубок // Письма о материалах. 2015. Т. 5. № 1. С. 15-19.

УДК666.29

Исследование термонапряжений в огнеупорных керамических изделиях

Ткачев В.И.

Бирский филиал Башкирского государственного университета, г.Бирск,

tvi-vlad@mail.ru

При эксплуатации огнеупорных керамических изделий, например в металлургических агрегатах, из-за высокоинтенсивного температурного воздействия часто приходится учитывать ограничения связанные с термическими напряжениями, которые зачастую сопровождаются сильными деформациями или даже разрушениями. Большинство работ посвященных исследованию термических напряжений ориентировано преимущественно на исследования напряженного состояния в областях простой формы.

Работа посвящена разработке алгоритма исследования динамики температурных полей и термонапряжений в областях сложной геометрической формы при различных значениях коэффициента линейного расширения на основе метода конечных элементов

Для исследования динамики температурного распределения и термических напряжений разработано программное обеспечение позволяющее рассчитывать термические напряжения в осесимметричных и трёхмерных моделях, детально моделируя условия теплообмена на их поверхности.

Исследование термических напряжений могут быть полезны технологам при оптимизации геометрии изделия, а диапазон значений коэффициента линейного расширения для получения материала с необходимыми эксплуатационными характеристиками.

Литература:

1. Марчук Г.И., Агошков В.И. Введение в проекционно-сеточные методы, М.: Наука, 1981, 416 с.
2. Боли Б., Уэйнер Дж. Теория температурных напряжений – М.: Мир, 1964, 512 с.
3. Сегерлинд Л. Применение метода конечных элементов – М.: Мир, 1979, 393 с.
4. Зенкевич О. Метод конечных элементов в технике: пер. с англ. М.: Мир, 1975, 543 с.
5. Коваленко А. Д. Основы термоупругости – Киев: Наукова думка, 1975, 301 с.

Моделирование в программе DELPHI приложения «Светофор»

Шакирова З.Х., Батршина Г.С.

*Бакирский Государственный Университет, город Уфа,
guzel.com@mail.ru*

В наше время в любой сфере деятельности применяются информационные технологии, современная жизнь немыслима без эффективного управления. Важной категорией являются системы обработки информации, от которых во многом зависит эффективность работы любого приложения. Система Delphi воплощает в себе лучшие достижения современной теории программирования. В Delphi успешно проектируются многие приложения. Реализация Delphi осуществлена для машин в диапазоне от самых простых персональных компьютеров до самых мощных суперкомпьютеров и для всех операционных систем. Она объединяет в себе множество полезных инструментов и готовых компонентов, из которых, как дом из кирпичиков, собираются проекты – ваши программы. Основная область использования — написание прикладного программного обеспечения. Изначально среда разработки Delphi была предназначена исключительно для разработки приложений Windows, затем был реализован вариант для платформ Linux (как Kylix), однако после выпуска в 2002 году Kylix 3 его разработка была прекращена, и вскоре было объявлено о поддержке Microsoft .NET, которая, в свою очередь, была прекращена с выходом системы Delphi 2007.

Наша задача: создать модель светофора, у которого при наведении мыши цвет «глаза» светофора изменится на соответствующий цвет и чтобы «глаза» светофора подпрыгивали при щелчке мышки.

Определим объекты для проекта.

Наиболее часто используемым объектом является кнопка Button, расположенная на странице библиотеки Standard. Основное с точки зрения внешнего вида свойство кнопки – Caption (надпись). Основное событие любой кнопки — OnClick, возникающее при щелчке на ней. Именно в обработчике этого события записываются операторы, которые должны выполняться при щелчке пользователя на кнопке. Помимо этого есть еще ряд событий, связанных с различными манипуляциями клавишами и кнопками мыши. В результате выполнения множества команд у нас получилась вот такая картина (рис. 1):

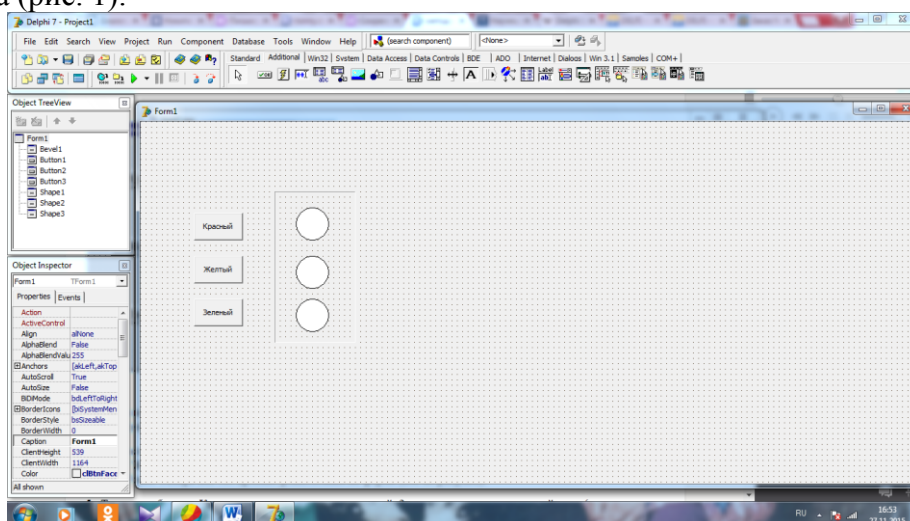


Рис 1. Главное окно приложения «Светофор»

Затем, выбирая каждую кнопку, нажимая на них по 2 раза, записали исходные коды:

```
procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);  
begin  
Shape1.Brush.Color:=clRed; //свойство Brush определяет заливку объекта  
Shape2.Brush.Color:=clWhite;  
Shape3.Brush.Color:=clWhite;  
end;
```

Это означает, что при щелчке на каждой кнопке цвет «глаза» светофора изменится на соответствующий цвет, а «глаза» светофора подпрыгивали при щелчке мышки. Чтобы создать обработчик события необходимо: выделить объект, перейти в Инспекторе объектов на вкладку События, найти название нужного события и щелкнуть два раза в текстовом окне напротив него. Затем появится заготовка процедуры, между begin и end мы пишем необходимые операторы. В обработчике события OnMouseDown каждого из «глаз» поместили код. В результате элемент переместится на 10 единиц вниз по вертикали и вернется на прежнее место. Это событие возникает тогда, когда пользователь нажимает левую клавишу мыши на объекте.

Далее, при запуске приложения на экране появляется окно с запросом пароля. Для этого нужно создать новую форму form2. Для form1 (нашей первой, главной формы), в обработчике события OnShow (при появлении) напомним:

```
procedure TForm1.FormShow(Sender: TObject);  
begin  
form2.Showmodal  
end;
```

Это означает, что при появлении окна-формы1 на экран выскочит окно-форма-2.

Добавим в список переменных модуля Unit2 переменную логического типа. Для этого необходимо нажать на кнопку Показать список модулей (Ctrl+F12) и выбрать в списке нужный (рис.2).

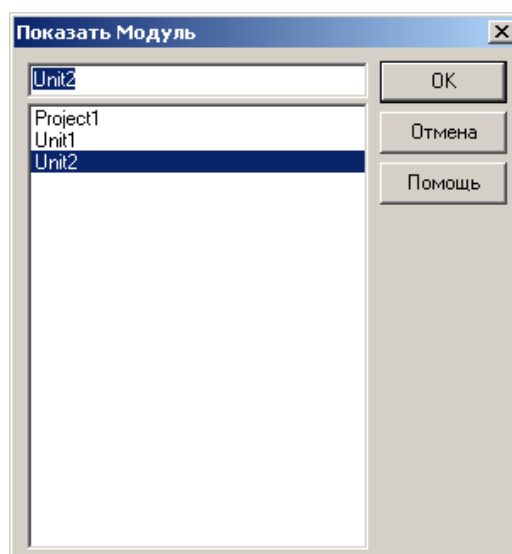


Рис2. Окно модуля

Найдем в модуле блок описания глобальных переменных и добавим строку, выделенную жирным.

```
var
```

```
Form2: TForm2;
```

```
f:boolean;
```

В обработчике события OnCreate form2 запишем код:

```
procedure TForm2.FormCreate(Sender: TObject);
```

```
begin
```

```
f:=false
```

```
end;
```

При создании формы переменная *f* инициализируется с начальным значением *false*.

Для обработчика события OnClose:

```
procedure TForm2.FormClose(Sender: TObject; var Action: TCloseAction);
```

```
begin
```

```
if f=false then form1.close;
```

```
end;
```

Поместим на form2 компонент Label (Метка). Разместим на новой форме еще два компонента – кнопку Button и поле для ввода текста Edit (рис.3).

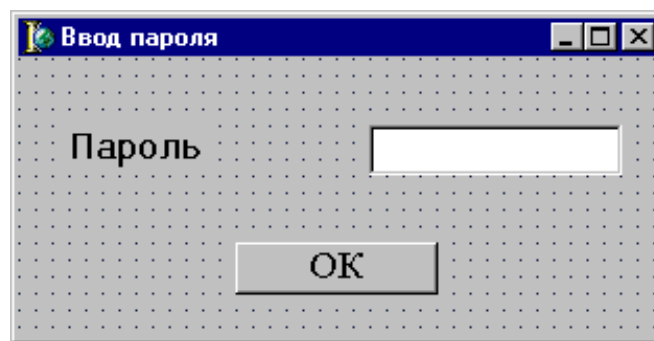


Рис 3. Форма для ввода пароля.

Удалим текст из свойства Text компонента Edit, установим его свойство *AutoSize* в *false*, а свойству *PasswordChar* присвоим значение *

В обработчике события OnClick для кнопки Button1 напишем код:

```
procedure TForm2.Button1Click(Sender: TObject);
```

```
begin
```

```
if edit1.Text='secret' then
```

```
begin
```

```
f:=true; form2.Close;
```

```
end
```

```
else showmessage('Пароль введен неверно!')
```

```
end;
```

Это означает, что если пароль введен верно (это *secret*), то окно ввода пароля закроется и на экране появится главное окно, иначе – программа выдаст сообщение о неправильном вводе.

Таким образом, Delphi – среда визуального проектирования и событийного программирования. В процессе работы приложения происходят некоторые события, так как каждый объект обладает своим набором свойств, действовать на него можно с помощью методов и событий. И все это позволяет делать система объектно-ориентированного программирования Delphi.

Литература:

1. А. Н. Вальвачев, К. А. Сурков, Д. А. Сурков, Ю. М. Четырько. Программирование на языке Delphi. Учебное пособие. — 2005.
2. Нил Дж. Рубенкинг. Язык программирования Delphi для «чайников». Введение в Borland Delphi 2006 = Delphi for Dummies. — М.: Диалектика, 2007. — 336 с. — ISBN 0-7645-0179-8.

УДК519

Расчет коэффициента Пуассона путем компьютерного моделирования полимеризации ДАИФ

Шакирьянов Э.Д., Фаттахов М.Н., Усманов С.М.
Бирский филиал БашГУ, г. Бирск,
physlab@mail.ru

На сегодняшний день, одним из актуальных вопросов современного материаловедения представляется возможность получения полимерных материалов с заявленными эксплуатационными характеристиками, основываясь на модельных представлениях об их структурных параметрах. Поиском решения данной проблемы исследователи занимаются уже много лет, что отражено в различных работах [3,6]. Затратность и трудоемкость экспериментальных исследований в этой области делает компьютерное моделирование полимерных систем довольно перспективным направлением исследования таких материалов.

Одним из физических параметров, определяющим механические свойства твердых тел, является коэффициент Пуассона (μ). Диапазон изменения этого коэффициента находится в пределах от -1 до 0,5 [4]. Причем, если $\mu=0$, то можно утверждать, что твердое тело является пористым, оно не изменяет поперечных размеров при растяжении.

Используя связь между коэффициентом Пуассона и долей флуктуационного свободного объема, можно вычислить численное значение μ для конкретного вещества.

Объект исследования

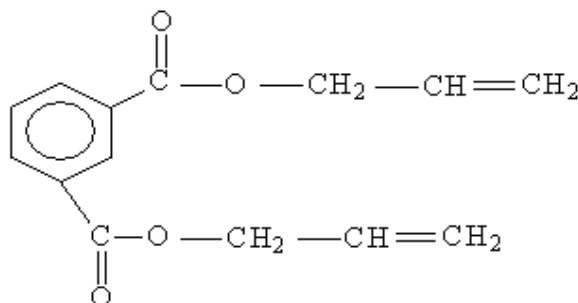


Рис 1. Структурная формула ДАИФ

В качестве объекта исследования был выбран полимер — диаллизофталат (ДАИФ). (Рис.1). Инициатором реакционного процесса служит перекись бензоила (ПБ).

С физико-химическими свойствами мономера и полимера ДАИФ и ПБ можно ознакомиться в работе [1].

Результаты численного эксперимента

Для расчета распределения элементов свободного объема (ЭСО) по размерам в работе были использованы результаты моделирования с помощью метода Монте-Карло на кубической решетке процесса трехмерной свободно-радикальной полимеризации в блоке ДАИФ до предельных степеней превращения (около 50%) [2,7].

В результате численного эксперимента было выявлено, что в модельном теле полиДАИФ могут присутствовать ЭСО, довольно разнообразные по структуре и размерам, некоторые ЭСО могут достигать размеров ~ 20 ячеек кубической решетки, что эквивалентно расчетному объему $\sim 400 \text{ \AA}^3$.

В работе Сандитова Д.С. [5], отмечена взаимосвязь объема флуктуационной дырки и коэффициента Пуассона следующим соотношением:

$$V_h = \frac{3(1-2\mu)kT_g}{f_c E} \quad (3)$$

где k - постоянная Больцмана, $f_c = \left(\frac{V_f}{V} \right)_{T_g}$ - доля флуктуационного свободного объема при температуре стеклования T_g , причем у большинства полимеров $f_c = 0,025 = \text{const}$.

Из уравнения (1) найдем коэффициент Пуассона μ :

$$\mu = \frac{1}{2} - \frac{V_h \cdot f_c \cdot E}{6 \cdot k \cdot T_g} \quad (4)$$

$$V_h = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{ЭСО}}} v_i}{N_{\text{ЭСО}}} \cdot f_c \quad (5)$$

где v_i - объем i -го ЭСО, $N_{\text{ЭСО}}$ – число ЭСО в системе.

Таблица 1

Расчетные параметры

$V_h, \text{\AA}^3$	$E, \text{МПа}$	$k, \text{Дж/К}$	f_c	$T_g, \text{К}$
22	12000	$1.38 \cdot 10^{-23}$	0.025	464

Подставив расчетные параметры из таблицы 1 в уравнение (2) и вычислив, получим $\mu = 0,367$. Полученное значение сопоставимо с коэффициентами Пуассона для полистирола и поливинилхлорида [4], что позволяет говорить о некотором сходстве прочностных свойств этих материалов.

Таким образом, можно судить о пригодности данной модели для вычисления деформационных свойств полиДАИФ.

Литература:

1. Fattakhov M.N., Zanozina E.A., Shakir'yanov E.D., Usmanov S.M. Calculating the distribution of elements of the geometric free volume in the model structure of the body of a diallyl isophthalate polymer. // International Polymer Science and Technology. – 2014. – Т 41. – №5. – С.47–50.
2. Исмаилов Р.Р., Шакирьянов Э.Д., Усманов С.М. Модель трехмерной свободно-радикальной полимеризации на основе статистического метода Монте-Карло. // Вестник УГАТУ. – 2009. – Т.12. – №1(30). – С.211 – 217.
3. Ольховик О.Е. Экспериментальное исследование свободного объема и его влияния на некоторые свойства полимеров / О.Е. Ольховик // Высокомолекулярные соединения. – 1976. – Т.18(А), №5. – С. 1012-1019.

4. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш. Коэффициент Пуассона и флуктуационный свободный объем аморфных полимеров и стекол.// Высокомолекулярные соединения. – 1998. – Т.40. – №12. – С.1996–2003.

5. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш. О природе флуктуационного свободного объема аморфных полимеров и стекол.// Высокомолекулярные соединения. – 2004. – Т.46. – №7. – С.1185–1190.

6. Сивергин Ю.М. Отверждение эпоксидных соединений диаминами. Моделирование методом Монте-Карло/ Ю.М. Сивергин, Н.В.Ухова, С.М. Усманов // Пластические массы. – 2011. – №4. – С.29-35.

7. Шакирьянов Э.Д., Исмаилов Р.Р., Усманов С.М., Сивергин Ю.М.. Моделирование процесса трехмерной свободнорадикальной блочной полимеризации диаллилизифталата методом Монте-Карло.// Химическая физика. – 2011. –Т.30. –№9. – С.75-83.

УДК544+538

Моделирование структуры углеродных нанотрубок из графеновых слоев L_{4-8} и L_{4-6-12}

Шаповалова К.Э.

*Челябинский государственный университет, г. Челябинск,
shapovalova.ke@gmail.com*

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают рядом уникальных физико-технических свойств и могут найти широкое практическое применение при производстве конструкционных материалов и материалов для электроники [1-4]. Для практических применений необходимо управлять свойствами углеродных нанотрубок. Одним из возможных способов изменения свойств УНТ является получение нанотрубок из различных структурных разновидностей графена. В данной работе выполнены модельные расчеты структуры углеродных нанотрубок из основных полиморфных разновидностей графена.

Расчеты геометрически оптимизированной структуры были выполнены методом молекулярной механики ММ+. В качестве исходных слоев для построения УНТ были взяты графеновые слои L_{4-8} , L_{4-6-12} и L_{3-12} [5-7]. Из этих слоев вырезались ленты в результате сворачивания которых получалась исходная структура УНТ для последующей геометрической оптимизации. После геометрической оптимизации полуэмпирическим квантово-механическим методом PM3 рассчитывалась $eltkmyfz$ энергия связей, приходящаяся на один атом.

В результате выполненных модельных исследований была рассчитана структура 24 углеродных нанотрубок. Нанотрубки были с зигзагообразной, креслообразной и хиральной структурой. Структура УНТ получающихся из слоев графена L_{4-8} и L_{4-6-12} оказалась цилиндрической (все атомы составляющих эти нанотрубки располагались на гладких цилиндрических поверхностях составляющих стенки нанотрубок). Нанотрубки из графенового слоя L_{3-12} имели сильно деформированную структуру – поверхность стенок нанотрубок была гофрированная. Расчеты удельных энергий связей для нанотрубок разного диаметра и хиральности показали, что имеется зависимость энергии от диаметра нанотрубки – чем больше диаметр, тем меньше значение удельной энергии связей. Таким образом, наиболее устойчивыми УНТ должны быть нанотрубки из слоев L_{4-8} и L_{4-6-12} с максимальным диаметром. Синтез углеродных нанотрубок с

негексагональной структурой стенок, по-видимому, возможен в результате полимеризации молекул имеющих структуру углеродного каркаса близкую к структуре соответствующего графенового слоя L_{4-8} или L_{4-6-12} .

Литература:

1. Харис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. М.: Техносфера, 2003. 336 с.
2. Беленков Е.А. Закономерности структурного упорядочения многослойных углеродных нанотрубок // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. 2001. № 1. С. 51-60.
3. Беленков Е.А., Шахова И.В. Структура карбиноидных нанотрубок и карбинофуллеренов // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 11. С. 2265-2272.
4. Brzhezinskaya M.M., Baitinger E.M., Belenkov E.A., Svirskaya L.M. Defect electron states in carbon nanotubes and graphite from the NEXAFS spectroscopy data // Physics of the Solid State. Vol. 55. №. 4. P. 850-854.
5. Belenkov E.A., Greshnyakov V.A. Classification schemes for carbon phases and nanostructures // Xinxing Tan Cailiao. 2013. Т. 28. № 4. С. 273-283.
6. Беленков Е.А., Грешняков В.А. Классификация структурных разновидностей углерода // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. № 8. С. 1640-1650.
7. Беленков Е.А., Коченгин А.Е. Структура и электронные свойства кристаллов, состоящих из графеновых слоев L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 10. С. 2071-2078.

УДК531

Два предельных режима гидратообразования при контакте газа и воды

Юмагулова Ю.А., Сайпанов В.Э.

Бирский филиал Башкирского государственного университета, Бирск,
ym_julia@mail.ru

Газогидратное состояние является очень выгодным для хранения природного газа, поскольку в таком состоянии одну и ту же массу можно хранить при значительно низких давлениях. К примеру, чтобы 100 кг метана хранить в одном кубическом метре, давление в емкости должно быть более 170 атмосфер. В гидратном же состоянии эту массу можно хранить при давлении меньше 50 атмосфер. Однако образование гидрата при контакте газа и воды – медленный процесс, поскольку оно сопровождается диффузией и теплопроводностью газа в воде и гидрате. В работе рассмотрены два предельных режима гидратообразования при контакте воды и газа.

Согласно первому, образовавшийся гидратный слой настолько слабо пропускает через себя гидратообразующий газ, что температурные поля, связанные с выделением тепла за счет образования гидрата успевают «растекаться» от поверхности контакта гидратного слоя с водой в окружающую водную и газогидратную среду. В этом режиме наблюдается самый слабый темп гидратообразования.

С ростом пропускной способности гидратного слоя за счет его рыхлости, связанной с качеством воды и газа (в частности, из-за содержания различных примесей, например), начинают играть основную роль процессы теплопроводности. Поэтому, согласно второму предельному режиму, интенсивность образования гидрата лимитируется способностью воды отводить тепло, выделившееся за счет формирования

гидрата, от границы гидратообразования. При этом гидратный слой не будет оказывать диффузионное сопротивление на перенос газа от границы гидрата с газом. В этом режиме наблюдается наибольший темп гидратообразования. Полученные автомодельные решения позволяют определить закон роста гидратного слоя.

Литература:

1. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987. Ч. 1. 464 с. Ч. 2. 360 с.
2. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: Изд-во МГУ, 2004.

УДК665

Моделирование процесса нагревания тяжелой нефти с целью снижения ее вязкости

Юмагулова Ю.А., Гиззатуллина А.А., Гусманова Г.Р.
Бирский филиал Башкирского государственного университета, г.Бирск,
ym_julia@mail.ru

В настоящее время перспективами развития нефтяной отрасли является разработка месторождений тяжелых нефтей и природных битумов. Интерес к таким месторождениям связан с постоянным ростом цен на углеводородное сырье, постепенным истощением запасов традиционной легкой нефти, а также развитием технологий разработки нетрадиционных источников углеводородного сырья. Будущее в разработке месторождений высоковязкой нефти неразрывно связано с применением тепловых методов воздействия, в основе которых лежит уменьшение вязкости нефти, улучшающее ее подвижность и скорость продвижения к скважине.

Получены численные решения задачи о возможности добычи высоковязкой нефти из пласта с применением теплового воздействия. Математическая модель описана системой уравнений неразрывности, притока тепла, закона Дарси, уравнения состояния жидкости в линейном приближении [1–3]. В работе учитывается зависимость вязкости нефти от температуры [1]. Получена система дифференциальных уравнений для давления и температуры нефтяного пласта, которая решена методом конечных разностей с применением явной схемы [4]. Условие устойчивости определялось из условия Куранта. Процесс теплового воздействия начинается со стадии предпрогрева. На этом этапе происходит нагревание нефтяного пласта через горизонтальную скважину. Время прогрева определяется толщиной нефтенасыщенного слоя. На втором этапе производится выдержка в закрытом состоянии, при которой достигается наиболее равномерный прогрев области. На третьем этапе происходит фильтрация нефти со сниженной вязкостью через имеющуюся горизонтальную скважину до достижения предельного рентабельного дебита нефти.

Литература:

1. Бурже Ж., Сурио П., Комбарну М. Термические методы повышения нефтеотдачи пластов. М.: Недра, 1988. 422 с.
2. Желтов Ю.П. Механика нефтегазоносного пласта. М.: Недра, 1975. 216 с.
3. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987. Ч.1. 464с. Ч. 2. 360 с.
4. Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1977. 656 с.

СЕКЦИЯ IV. МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ, МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ В ТЕХНОЛОГИЯХ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК577+66

Групповой состав фенольных соединений, извлекаемых из бутонов гречихи при различных вариантах двухфазной экстракции

Апаева А.В., Ямансарова Э.Т., Куковинец О.С., Абдуллин М.И.
Бакирский государственный университет, г. Уфа,
a.apaeva-anastasia@mail.ru

Сухие экстракты, получаемые с применением технологии двухфазной экстракции летучими растворителями, имеют наиболее широкий компонентный состав и получают с высоким выходом, что позволяет эффективно использовать их в качестве активных ингредиентов твердых лекарственных форм и БАД к пище.

Обнаружение различных типов флавоноидных метаболитов можно проводить с помощью специфических качественных реакций, которые позволяют ориентировочно установить строение как ароматических, так и гетероциклических фрагментов флавоноидов [1]. Кроме этого широко применяется тонкослойная хроматография с последующим проявлением пятен различными хромогенными реактивами.

Нами был исследован групповой состав фенольных соединений извлекаемых из зеленой массы гречихи при различных вариантах двухфазной экстракции. Двухфазную экстракцию проводили смесью 70%-ного этанола и бензола или гексана в соотношении 1:1. В результате экстракции получали две фазы. Подбор системы растворителей для хроматографического разделения флавоноидов осуществляли с помощью пластинок Silufol UV 336.

Показано, что спиртовая фаза содержит во всех случаях одинаковый набор групп соединений – гликолизированных флавоноидов и агликонов, сходных по хроматографической подвижности с рутином и кверцетином. В гексановой и бензольной фракциях присутствует смесь флавоноидных соединений – сильно метилированных фенолов и агликонов. Наличие флавонов и флавоноидов во всех извлечениях было доказано с помощью цианидиновой пробы, реакциями с $AlCl_3$ и ванилиновым реактивом. Кроме этого в гексановом и бензольном экстрактах присутствуют ауруны (реакции с $NaOH$), также для флавоноидов этих извлечений характерна свободная гидроксильная группа в 5-положении. Это было показано при использовании реактива Вильсона-Таубека.

Большинство флавоноидов на хроматограммах из-за малой концентрации бесцветны, либо слабо окрашены, поэтому пластинки выдерживали в парах йода. Наилучшее разделение компонентов полифенольной фракции наблюдали в системе растворителей н-бутанол – ледяная уксусная кислота – вода (5:2:3).

Таким образом, определено ориентировочное строение флавоноидов, входящих в состав экстрактов. Установлено, что из бутонов гречихи извлекаются флавоны, флавонолы, изофлавоны, ауруны, халконы, галлокатехины, 5-окси-5 – метоксифлавоны.

Литература:

1. В. П. Георгиевский, Н. Ф. Комиссаренко, С. Е. Дмитрук Биологически активные вещества лекарственных растений, Новосибирск, «Наука» 1990

2. М. М. Коноплева Фармокогнозия: природные биологически активные вещества. Витебск, ВГМУ 117 с.

3. Ю. Корулькин, Ж. А. Абилов, Р. А. Музычкина Природные флавоноиды. Новосибирск, 2007, С. 43-66.

УДК577

Трава гречихи посевной – новый сырьевой источник рутина

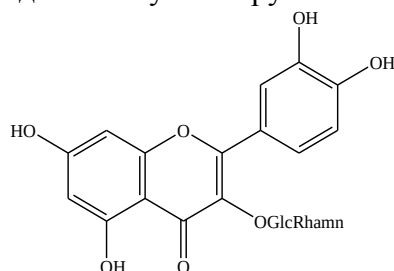
Апаева А.В., Ямансарова Э.Т., Куковинец О.С., Абдуллин М.И.

Башкирский государственный университет, г. Уфа,

a.apaeva-anastasia@mail.ru

На сегодняшний день основным источником получения рутина в фармацевтической промышленности являются бутоны софоры японской, однако промышленная сырьевая база указанного растения в РФ отсутствует. Потребность в данном препарате удовлетворяется за счёт импорта (Бразилия, Германия, Китай), что не выгодно с экономической точки зрения. На наш взгляд, к перспективным источникам получения флавоноидных препаратов, в том числе рутина, можно отнести гречиху посевную (*Fagopyrum sagittatum* Gilib.), широко культивируемую как ценная пищевая культура в РФ [2]. Трава гречихи применяется при тех же показаниях, что и витамин Р: для лечения гипо- и авитаминозов, при геморрагических диатезах, гипертонической болезни (совместно с препаратами, снижающими кровяное давление), для лечения ревматизма, скарлатины, кори, сыпного тифа, а также для профилактики и лечения поражений сосудов, рентгено- и радиотерапии, лучевой болезни [1].

Перед нами была поставлена цель – исследовать траву гречихи посевной в период бутонизации, произрастающей в Мишкинском районе республики Башкортостан, на предмет извлечения флавоноидов и получения рутина.



Рутин

Для сопоставления ценности травы гречихи посевной проведено количественное определение действующих веществ с помощью разработанных методик. В результате проведенных исследований травы гречихи посевной выявлено высокое содержание флавоноидов (до 11 %) и доминирующего флавоноида – рутина (до 0.5%).

Кроме того, определена температура плавления стандартного образца рутина и субстанции, выделенной из зеленой массы гречихи. При 140 °С отмечено начало плавления, при 195-197 °С -полное плавление с превращением в пластическую массу, выше 197 °С - полное разложение с образованием черной массы. Полученные результаты соответствуют литературным данным.

Таким образом, данное сырье может быть использовано как в качестве источника для получения импортозамещающих флавоноидных препаратов, так и в качестве отечественного источника рутина.

Литература:

1. Rutin and flavonoid contents in three buckwheat species *Fagopyrum esculentum*, *F. Tataricum*, and *F. Homotropicum* and their protective effects against lipid peroxidation. // P. Jiang, F. Burczynski, C. Campbell et al. // Food Res. Int. 2007.-V. 40. – P. 356 – 364.
УДК531+537

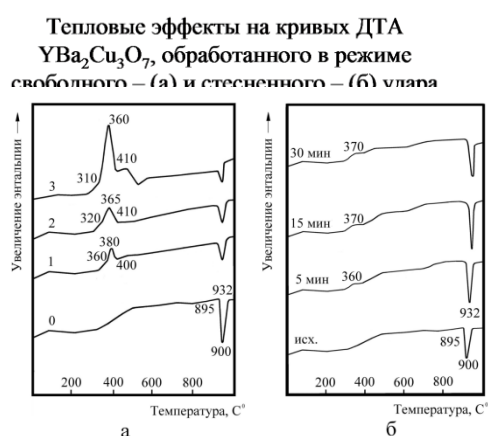
Механическая активация сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Ахметшин Б.С., Массалимов И.А., Якшибаев Р.А., Самсонов М.Р.

Бакирский государственный университет, г. Уфа

Со времени открытия в 1986 году Беднорсом и Мюллером [1] высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в металлооксидах состава $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ интерес к этому классу соединений не уменьшается. В 1987 г. была получена ВТСП керамика из оксидов бария, иттрия и меди $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с критической температурой 93 К, то есть выше точки кипения жидкого азота, что явилось серьезным достижением так как позволяла использовать материалы в сверхпроводящем состоянии при «азотных» температурах. Эти материалы, представляют огромный интерес для электротехники и электроэнергетики, поэтому исследование образцов сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ является важной задачей в данной области.

Несмотря на значительный срок появления ВТСП материалов и доведения максимальной температуры перехода в сверхпроводящее состояние до 165К [2] практическое применение их затрудняется. Трудности обусловлены хрупкостью образцов и проблемами возникающими при получении массивных образцов, имеющих неоднородную структуру. Для решения этой проблемы важно получить образцы ВТСП



материалов с более однородной текстурой. Ранее для получения более однородной ВТСП керамики использовался метод интенсивной механической обработки в дезинтеграторе, позволивший существенно улучшить условия искомых фаз тройных металлооксидов. В данной же работе для этой цели готовые образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ были подвергнуты механической обработке в центробежной и планетарной мельницах и изучено явление механической активации. В результате проведенных экспериментов установлено, что механическая обработка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ приводит к различным результатам: обработка в центробежной мельнице позволяет аккумулировать большее количество энергии по сравнению с планетарной мельницей. На кривых ДТА накопление энергии проявляется в виде отчетливых экзотермических тепловых эффектов в районе 200-400С с максимальным значением равным 19 кДж/моль. Оценка точности оценки величин тепловых эффектов проводилась сравнением данных ДТА и ДСК и было установлено, что погрешность измерений не превышает 3%. А самое главное было обнаружено существенное снижение (в 5-7 раз) энергии

перекристаллизации $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в результате механической обработки в центробежной мельнице, что позволяет надеяться на получение сверхпроводников с заданной более совершенной текстурой пригодной для создания сверхпроводящих токонесущих элементов.

Литература:

1. Bednorz J.G., Muller K.A. Z. Possible high T_c superconductivity in BaLaCuO system Z. Phys. B – Condensed Matter 64, 189-193 (1986)
2. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А., Химические принципы получения металлоксидных сверхпроводников, Успехи Химии, 2000, т.69, н.1, с.3-40.
3. Массалимов И.А. Кристаллохимические аспекты образования метастабильных фаз тройных металлооксидов в условиях ударных воздействий // Баш. хим. журнал. – 2002. – Т. 9, №3. – С.12–15.

УДК547+66

Исследование противовоспалительной активности комплексного соединения оксиметилурацила с месалазином

Борисова Н.С., Газизова Э.Р., Зимин Ю.С.
Башкирский государственный университет, г. Уфа,
NSGuskova@rambler.ru

Как известно, создание совершенно нового лекарства – достаточно продолжительный и дорогостоящий процесс. Альтернативным способом, который становится все более популярным и востребованным, может быть улучшение свойств уже имеющихся лекарственных соединений, например, путем их комплексообразования. В связи с этим получение комплексного соединения, образованного известными противовоспалительными соединениями (оксиметилурацилом [1] и месалазином), и исследование его противовоспалительной активности является весьма актуальным.

В настоящей работе установлено, что в интервале температур 25-44°C в разбавленных водных растворах оксиметилурацил и месалазин образуют устойчивое комплексное соединение (константа равновесия $K \sim 10^3 \div 10^4$ л/моль) состава 1:1. Изучено влияние температуры, времени реакции и соотношения реагентов на выход комплексного соединения. На основании полученных данных разработана методика синтеза и выделения комплекса.

Противовоспалительную активность³ изучали на модели острого воспаления, вызванного введением под апоневроз стопы мышей 1% раствора каррагенина. Положительное действие оценивали по выраженности отека опытной лапки по сравнению со здоровой лапкой и по угнетению воспаления относительно контроля без лечения. В качестве препаратов сравнения использовали оксиметилурацил и месалазин. Контрольным животным вводили внутрижелудочно эквивалентный объем воды.

Установлено, что в группах мышей, которым вводили комплексное соединение в дозах 50 и 100 мг/кг, процент выраженности отека был соответственно в 1.4 и 1.6 раза меньше, чем у группы контроля. Комплексное соединение в дозе 50 мг/кг угнетало воспаление на 26%, а в дозе 100 мг/кг – на 36%. Препараты сравнения уменьшали

³ Исследования выполнены в лаборатории биоорганической химии Уфимского института химии РАН

выраженность отека соответственно в 1.2 и 1.3 раза по сравнению с контролем. Процент угнетения воспаления в этих группах составил 13% и 20%, соответственно.

Исследование острой токсичности комплексного соединения, образованного оксиметилурацилом и месалазином, показало, что после перорального введения комплекса в дозах 5000 и 8000 мг/кг у подопытных животных отсутствовали видимые признаки интоксикации. Данный факт позволяет отнести рассматриваемое комплексное соединение к 4 классу опасности, т.е. к малоопасным веществам.

Таким образом, на модели каррагенинового воспаления комплексное соединение оксиметилурацила с месалазином проявило более высокую противовоспалительную активность по сравнению с исходными соединениями. Кроме того, комплекс оказался менее токсичным, чем месалазин.

Работа выполнена при поддержке проекта № 4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации в сфере научной деятельности, и гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-03-97026 р_поволжье_а).

Литература:

1. Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г. Синтез, модификации и биологическая активность урацилов. – Уфа: Гилем, 2013. – 176 с.

УДК621

Газовые горелки для тепловых установок

Валиева Г.И., Хамидуллин А.Р.

Башкирский государственный университет, г.Уфа

Газовые горелки — это скоростные с переменным избытком воздуха горелки, предназначенные для сжигания природного газа в системах отопления нагревательных, термических печей, сушильных и других тепловых установок, где требуется теплоноситель, характеризующийся большой скоростью и переменной температурой.

Актуальность исследования.

В конце 20 начале 21 века доля производственных предприятий использующих природный газ в виде основного топлива для производства значительно возросла. Поэтому в развитых странах Европы стала актуальной проблема экономии природного газа на производстве, для этого необходим правильный выбор газогорелочных устройств. Именно от правильного выбора горелочного устройства зависит экономия топлива в технологическом процессе.

Цель работы: изучить признаки горелок и их характеристики.

Задачи: провести поверочный расчет горелок для сжигания газа, требования к агрегатам, особенности сжигания газового топлива.

Требования к горелкам

На каждой горелке должна быть прикреплена табличка - по ГОСТ 12969, содержащая:

- 1) наименование или товарный знак предприятия-изготовителя;
- 2) условное обозначение типоразмера;
- 3) номинальную тепловую мощность горелки;
- 4) электрическое напряжение;

- 5) силу электрического тока;
- 6) степень электрозащиты;
- 7) порядковый номер горелки по системе нумерации предприятия-изготовителя;
- 8) дату изготовления;
- 9) обозначение стандарта или технических условий.

Основные технические характеристики горелок

Тепловая мощность Q , кДж/ч, - количество теплоты, выделяющейся при полном сгорании часового расхода газа, проходящего через горелку:

$$Q = Q_H V_P, \quad (1.1.)$$

где Q_H - низшая теплота сгорания газа, кДж/м³; V_P - расход газа, м³/ч.

Различают номинальную, максимальную и минимальную тепловую мощность горелок.

Принцип работы газовых горелок

Газовая горелка представляет собой аппарат, задачей которого является обеспечение горения (в данном случае) газообразного топлива. В качестве сжигаемого сырья чаще используют натуральный газ (например метан), либо сжиженный газ (например пропан-бутановая смесь). Весь процесс работы горелки можно разделить на 3 принципиальных этапа:

- 1) подготовительный этап;
- 2) этап смешения;
- 3) этап горения.

Горелка ПТВМ – 100

Поверочный расчет горелочных устройств

Заданы:

тип горелки: ПТВМ-100

ее тепловая мощность: $N = 7,65$ Гкал/ч

температура подогретого воздуха: $t = 20^\circ\text{C}$

вид газа: Игрим-Серов

давление газа перед горелкой: 2500 кгс/м²

Рассчитать параметры газораспределения: глубину проникновения газовых струй в поток воздуха при заданном давлении газа, скорость истечения газа и воздуха, диаметр расширившейся струи.

Целью расчета является определение полноты смешения газа и воздуха при переводе горелки на сжигание газа изменившегося состава.

Конструкторская часть: представить эскиз горелки (формат А2) и схему газораспределения (формат А4).

1. Рассчитываем теоретически необходимое количество воздуха:

$$V^0 = 0,0476 \left[0,5\text{CO} + 0,5\text{H}_2 + 1,5\text{H}_2\text{S} + 2\text{CH}_4 + \sum \left(m + \frac{n}{4} \right) \text{C}_m\text{H}_n - \text{O}_2 \right] =$$

$$= 0,0476 [2 \cdot 95,7 + 3,5 \cdot 1,9 + 5 \cdot 0,5 + 6,5 \cdot 0,3 + 8 \cdot 0,1 + 0,5 \cdot 0,2] = 9,68 \text{ м}^3/\text{м}^3.$$

2. Определяем расход газа и воздуха на горелку:

$$B = \frac{N}{Q_H^p} = \frac{7,56 \cdot 1,16}{8710 \cdot 4,19 \cdot 10^{-3}} = 0,240 \text{ м}^3/\text{с};$$

$$G_B = \alpha \cdot V^0 B = 1,1 \cdot 9,68 \cdot 0,240 = 2,56 \text{ м}^3/\text{с}.$$

3. По конструктивным данным рассчитываем площадь сечения для прохода воздуха и газа:

$$F_B = F_B = \frac{\pi}{4} (D_1^2 - D_2^2) = \frac{\pi}{4} (0,346^2 - 0,05^2) = 0,092 \text{ м}^2;$$

$$F_r = \frac{\pi}{4} (n_1 d_1^2 + n_2 d_2^2 + n_3 d_3^2) = \frac{\pi}{4} (69 \cdot 0,004^2 + 9 \cdot 0,01^2 + 3 \cdot 0,018^2) = 2,34 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2.$$

4. Далее определяем скорость истечения газа и воздуха при температуре газа 20 °С. Рекомендуемый диапазон скоростей истечения горючего газа и воздуха, который получен на основе длительной эксплуатации таких горелок: для газа – 50–100 м/с, для газозоудшной смеси – 25–30 м/с.

$$w_B = \frac{G_B t_B + 273}{F_B} = \frac{2,56}{0,092} \frac{20 + 273}{273} = 29,9 \text{ м/с};$$

$$w_r = \frac{B t_r + 273}{F_r} = \frac{0,240}{2,34 \cdot 10^{-3}} \frac{20 + 273}{273} = 110,1 \text{ м/с}.$$

5. Определяем необходимое давление газа и воздуха перед горелкой, уточняя плотность используемого газа следующим образом:

$$\begin{aligned} \rho_{r.n.y.} &= \sum r_i \rho_i = \frac{CH_4}{100} \cdot \frac{16}{22,4} + \frac{C_2H_6}{100} \cdot \frac{30}{22,4} + \frac{C_3H_8}{100} \cdot \frac{44}{22,4} + \\ &+ \frac{C_4H_{10}}{100} \cdot \frac{58}{22,4} + \frac{C_5H_{12}}{100} \cdot \frac{72}{22,4} + \frac{N_2}{100} \cdot \frac{28}{22,4} + \frac{H_2}{100} \cdot \frac{2}{22,4} = \\ &= 0,957 \cdot \frac{16}{22,4} + 0,019 \cdot \frac{30}{22,4} + 0,005 \cdot \frac{44}{22,4} + 0,003 \cdot \frac{58}{22,4} + \\ &+ 0,001 \cdot \frac{72}{22,4} + 0,013 \cdot \frac{28}{22,4} + 0,002 \cdot \frac{2}{22,4} = 0,746 \text{ кг/м}^3; \end{aligned}$$

$$\rho_r = \rho_{r.n.y.} \frac{273}{t_r + 273} = 0,746 \frac{273}{20 + 273} = 0,695 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho_B = \rho_{B.n.y.} \frac{273}{t_B + 273} = 1,29 \frac{273}{20 + 273} = 1,2 \text{ кг/м}^3;$$

$$\Delta p_B = \xi \frac{\rho_B w_B^2}{2} = 1,0 \frac{1,2 \cdot 29,9^2}{2} = 536,4 \text{ Па};$$

$$\Delta p_r = \xi \frac{\rho_r w_r^2}{2} = 1,5 \frac{0,695 \cdot 110,1^2}{2} = 6318,6 \text{ Па}.$$

6. Определяем глубину проникновения газовых струй в поток воздуха. Угол между направлением потока воздуха и газовых струй берут из конструктивных данных: $\beta = 90^\circ$, шаг между отверстиями

$$S_1 = 0,136 \text{ мм}; \text{ относительный шаг } S_1/d_1 = 0,045, k = 0,3$$

$$S_2 = 3,488 \text{ мм}; \text{ относительный шаг } S_1/d_1 = 0,348, k = 0,75$$

$$S_3 = 18,84 \text{ мм}; \text{ относительный шаг } S_1/d_1 = 1,046, k = 1,4$$

$$h_1 = d_1 \cdot k_1 \cdot k_\beta \cdot \frac{w_r}{w_B} \sqrt{\frac{\rho_r}{\rho_B}} = 4 \cdot 0,3 \cdot \sin 90^\circ \cdot \frac{110,1}{29,9} \sqrt{\frac{0,695}{1,2}} = 8,4 \text{ мм}$$

$$h_2 = d_2 \cdot k_2 \cdot k_\beta \cdot \frac{w_r}{w_B} \sqrt{\frac{\rho_r}{\rho_B}} = 10 \cdot 0,75 \cdot \sin 90^\circ \cdot \frac{110,1}{29,9} \sqrt{\frac{0,695}{1,2}} = 21,02 \text{ мм}$$

$$h_3 = d_3 \cdot k_3 \cdot k_\beta \cdot \frac{w_\Gamma}{w_B} \sqrt{\frac{\rho_\Gamma}{\rho_B}} = 18 \cdot 1,4 \cdot \sin 90^\circ \cdot \frac{110,1}{29,9} \sqrt{\frac{0,695}{1,2}} = 70,62 \text{ мм}$$

7. Далее рассчитывают диаметр расширившейся струи:

$$D_1 = 0,75 \cdot h_1 = 0,75 \cdot 8,4 = 6,3 \text{ мм}$$

$$D_2 = 0,75 \cdot h_2 = 0,75 \cdot 21,02 = 15,77 \text{ мм}$$

$$D_3 = 0,75 \cdot h_3 = 0,75 \cdot 70,62 = 52,97 \text{ мм}$$

Вывод: в исследовательской работе изучены признаки и основные характеристики газовых горелок для тепловых установок, их конструкцию, принцип работы и требования к ним. Проведен поверочный расчет горелки ПТВМ – 100.

Литература:

- 1) Стаскевич Н.Л. Справочник по газоснабжению и использованию газа. 597 с.
- 2) Гордюхин А.И. Газовые сети и установки . Учебник для техникумов.1978 383 с.
- 3) Межгосударственный стандарт **ГОСТ 21204-97**
- 4) Источник: mingas.ru - Природный газ для Вас

УДК669+66

Исследование процесса прокатки металлических порошков при скоростной асимметрии рабочих валков

Гогаев К.А., Воропаев В.С., Калущий Г.Я.,

*Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины, г.Киев,
voropaev@ipms.kiev.ua*

Как правило, порошковые материалы прокатывают в симметричном очаге деформации. Суть симметричной прокатки состоит в том, что порошок поступает из бункера в очаг деформации, для которого характерны одинаковые геометрические, скоростные, граничные условия на обоих валках.

Как было установлено исследователями [1], при прокатке порошков контактное напряжение и деформация материала по ширине проката распределяются неравномерно. И эта неравномерность, возрастающая с увеличением плотности проката, приводит к появлению значительных растягивающих напряжений и разрушению пористого проката на выходе из валков. Проведенные в Институте проблем материаловедения НАН Украины эксперименты по асимметричной горячей прокатке гранул алюминиевых сплавов, прокатке порошков железа и титана с использованием приводных рабочих валков разного диаметра показали, что асимметричная прокатка позволяет избежать значительного количества брака [2]. С помощью точечных месдоз были замерены контактные нормальные напряжения в очаге деформации и угловые параметры. Установлено, что во всех случаях, независимо от прокатываемого порошкового материала, максимальное контактное нормальное напряжение со стороны меньшего валка всегда больше, чем со стороны большего валка.

С помощью месдоз общего давления установлено уменьшение общего усилия прокатки (почти в 2 раза) при асимметричной прокатке как порошка железа, так и порошка титана, при изменении зазора между валками и плотности проката. На

основании проведенных исследований установлено основное различие в очаге деформации между симметричной и асимметричной прокаткой порошковых материалов (рис).

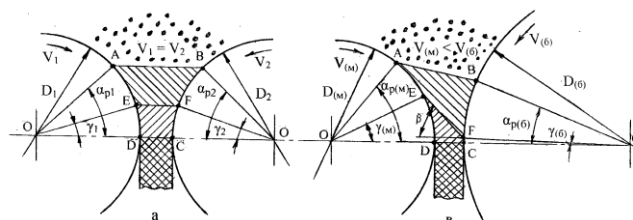


Рис. Очаг деформации при симметричной (а) и асимметричной(в) прокатке порошковых материалов. $D_1 = D_2$; $D_{(б)} > D_{(м)}$; $\alpha_{p1} = \alpha_{p2}$; $\gamma_1 = \gamma_2$; $\alpha_{p(б)} < \alpha_{p(м)}$; $\gamma_{(б)} < \gamma_{(м)}$; ABFE – зона отставания; EFCD – зона опережения.

Литература:

1. Каташинский В.П. Неравномерность деформации и распределение напряжений по ширине порошкового проката / В.П.Каташинский, Г.А.Виноградов, Калущий / Порошковая металлургия. – 1975. - №12. – С.28-32
2. Калущий Г.Я. Опыт прокатки металлических порошков и гранул с использованием асимметричных схем деформирования / Г.Я.Калущий, К.А.Гогаев, В.С.Воропаев, В.В.Непомнящий / - Порошковая металлургия. – 2007. - №2/4. – С.508-512.

УДК666.29+620

Индуктивный термо-регулятор для печей обжига керамики

Захаров А. В., Фархутдинов Д.Ф.

Баширский государственный университет, г. Уфа.

Печи для обжига керамики применяются для всех типов керамических производств, при обжиге художественной и промышленной керамики, фарфора, глазурного и надглазурного обжига.

В качестве футеровки в печах для обжига используются современные огнеупорные материалы с низкой теплоемкостью (т.е. они мало накапливают в себе тепло). Это позволяет значительно уменьшить размеры, а также обеспечить высокую экономичность печи. В печах устанавливаются нагревательные элементы в виде спирали из сплава. Нагреватели располагаются с 4 или с 5 сторон, что дает высокую равномерность распределения тепла при нагреве, а также исключает деформацию керамических изделий во время обжига.

Во все печи для обжига керамики устанавливается термopа и электронный регулятор температуры, позволяющий задавать необходимую программу для обжига керамики и фарфора по нескольким контрольным точкам.

Алюминиевый корпус печи не подвержен коррозии и безопасен в эксплуатации. Корпуса печей, сделанные из чёрного металла, довольно быстро разрушаются. Высохшая глина содержит в своём составе очень большое количество воды, выпаривание которой продолжается до 500 градусов. Влага осажается на стенках печи в виде конденсата, а коррозия при высоких температурах протекает несравнимо быстрее.

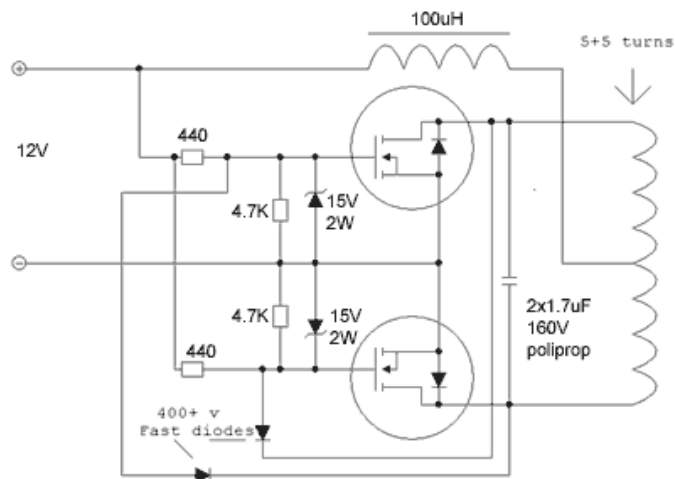


Рис 1. Схема индукционной печи.

Индуктивностью называется идеализированный элемент электрической цепи, в котором происходит запасание энергии магнитного поля. Запасания энергии электрического поля или преобразования электрической энергии в другие виды энергии в ней не происходит. Наиболее близким к идеализированному элементу – индуктивности – является реальный элемент электрической цепи – индуктивная катушка. В отличие от индуктивности в индуктивной катушке имеют место также запасание энергии электрического поля и преобразование электрической энергии в другие виды энергии, в частности в тепловую.

Количественно способность реального и идеализированного элементов электрической цепи запастись энергией магнитного поля характеризуется параметром, называемым индуктивностью.

Литература:

1. «Строительные материалы», учебник для вузов / под ред. Г.И. Горчакова. – М.: Высшая школа, 1982
2. Никифорова Н.М. Теплотехника теплотехническое оборудование предприятий промышленности, строительных материалов и изделий / Н.В. Тресковой – Москва: Металлургия, Высшая школа, 1981 г.
3. Кривандин В.А. Металлургическая теплотехника – 2 том Москва: Металлургия, 1986 г.

УДК620

Защита нефтегазопроводов от коррозии в местах перехода под электрофицированными железнодорожными путями

Кузнецов В.А., Павлова О.В., Кузнецова С.П.

Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа

Коррозионное разрушение магистральных трубопроводов особенно интенсивно происходит в местах их перехода под электрофицированными железнодорожными путями, вследствие возникновения блуждающих токов от проходящих поездов.

Для защиты подземных нефте- и газопроводов часто используют метод катодной защиты [1]. Существующий метод катодной защиты трубопроводов с применением

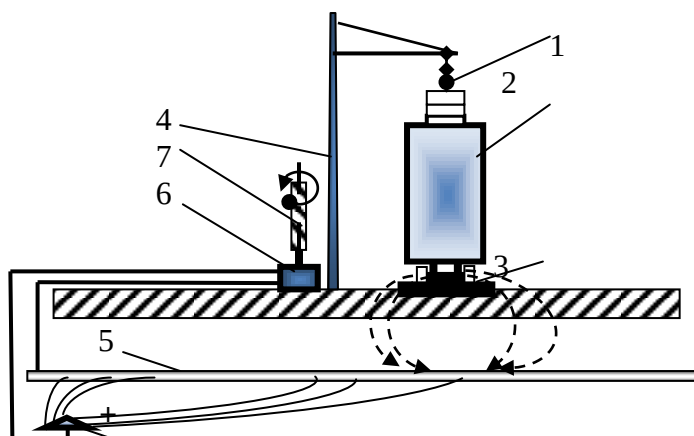
малорастворимого анода и постоянно подключенного источника постоянного тока обладает существенным недостатком, а именно, повышенная вероятность перепассивации металла трубопровода в отсутствии блуждающих токов, т.е. при отсутствии поездов на конкретном перегоне. Кроме того, источник постоянного тока катодной станции требует постоянной подпитки от внешних источников электроэнергии.

В данной работе рассмотрен вопрос совершенствования метода катодной защиты нефте- и газопроводов в местах перехода их под электрифицированными железнодорожными путями, за счет дозированной подачи тока пассивации непосредственно в момент возникновения блуждающего тока при прохождении над ними электропоездов.

В решении поставленной задачи исходили из того, что энергию для источника постоянного тока катодной станции необходимо получать опосредствованно от проходящих поездов (рисунок).

При движении любого тела в окружающей среде возникают волны сжатия и расширения [2]. Поэтому представляется целесообразным использование энергии воздушного потока от проходящих поездов для приведения во вращение роторов ветроэлектродвигателей станций катодной защиты трубопроводов.

Рисунок – Катодная защита трубопроводов от блуждающих токов



- 1 – контактный провод;
- 2 – железнодорожный состав;
- 3 – рельсовый путь;
- 4 – столбы линии электропередачи;
- 5 – трубопровод;
- 6 – ветроэлектростанция
- 7 – ротор ветроэлектродвигателя
- блуждающие токи

Защитный ток

Учитывая, наиболее интенсивное и направленное движение воздуха наблюдается в непосредственной близости к железнодорожному полотну (дороге) предлагается ветроэлектростанции устанавливать между столбами линии электропередачи. При этом для уменьшения габаритных размеров применить роторные колёса, а их оси расположить вертикально.

Литература:

1. <http://.pss.ru/catalog/elektroim-zashita/princehz/sredstva-protivokorro-zashity/korroz-podz-trub.html>

2. Мартынов А.К. Экспериментальная аэродинамика. – М.: Машиностроение, 1972. – 462с.

Совершенствование материального оформления дробилки для переработки зарядов взрывчатых веществ

Кузнецов В.А., Павлова О.В., Кузнецова С.П.

Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа

При проведении геодезических исследований полезных ископаемых, в частности, нефтяных залежей, определения качества крепления цементного камня к обсадным трубам и горной породе, используют метод волнового воздействия от подрыва заряда взрывчатого вещества [1].

В настоящее время в стране накоплено значительное количество боеприпасов взрывчатого действия, сроки гарантийного хранения которых давно истекли. Поэтому, применение их по прямому назначению становится недопустимым, ввиду повышенной вероятности отказа. В тоже время, находящиеся в них взрывчатые вещества (ВВ) вполне могут найти применение для гражданских целей.

Для изготовления новых зарядов ВВ из отлежавших свой срок боеприпасов необходимо извлеченные старые заряды предварительно измельчить. Процесс измельчения в настоящее время осуществляют вручную с применением инструмента, не дающего искру (деревянные молотки, деревянный настил), что весьма не эффективно, так как увеличивает сроки утилизации.

В настоящее время внутренние части дробилок покрывают броневой защитой, а дробящие элементы ротора изготавливают из высокопрочных закалённых сталей, что обеспечивает повышение стойкости к абразивному воздействию перерабатываемого материала [1, 2]. Данное материальное оформление дробилок исключает возможность их использования для измельчения зарядов ВВ, из-за повышенного искрообразования.

Для утилизации зарядов ВВ необходима разработка комплексной автоматизированной технологии измельчения ВВ во взрывобезопасном исполнении.

Исходя из выше сказанного, нами разработано новое материальное исполнение молотковой дробилки со свободно подвешенными молотками.

Учитывая невысокую механическую прочность зарядов ВВ (разрушается на отдельные части вследствие стеснённого удара между деревянным настилом и деревянным же молотком, предлагается выполнить броневую защиту дробилок из твёрдых пород дерева (дуб, граб). Для крепления защиты к корпусу дробилки необходимо использовать бронзовые болты. Подвижные сопрягаемые части дробилок следует изготовить из бронзы, желательно бериллиевой для меньшего истирания.

Для гарантированного обеспечения безопасности ведения работ по измельчению утилизируемых зарядов ВВ, необходимо применить гидравлический привод дробилки с дистанционным управлением.

Таким образом применение нового материального исполнения дробилок и использование гидропривода, позволит полностью исключить вероятность искрения и обеспечит высокопроизводительный и безопасный процесс измельчения утилизируемых зарядов ВВ, что позволит использовать их в гражданских целях.

Литература:

1. Сиденко П.М. Измельчение в химической промышленности. – М.: Химия, 1977. – 366с.
2. Справочник по обогащению руд. В 3-х т. / Гл. ред. О.С. Богданов. Т.1. Подготовительные процессы. / Отв. ред. В.А. Олевский. – М.: Недра, 1972. – 448с.

Питьевая вода горных ручьев массива Ирмель

Кулигин Н.А., Захаров А.В.

*Гимназия №3, ученик 10 класса, г.Уфа, Башкирский государственный университет,
Kkylogin@mail.ru, ralzax@yandex.ru*

Вода относится к важнейшим минеральным ресурсам и абиотическим фактором для жизни человека и его здоровья. В нашей работе мы обращаем внимание на последнюю из перечисленных, но наиболее важную её функцию. От молекулярного состава растворенных в воде минеральных и органических веществ зависит жизненная активность клеток и общее здоровье организма. [1.Е.И. Гончарук. «Коммунальная гигиена, 2006. Научное обоснование гигиенических нормативов (стандартов) качества питьевой воды]

Республика Башкортостан по сравнению со среднероссийскими показателями относится к водно дефицитным районам. Особенно южные районы Зауралья. По этому приняты существенные меры регулирования стока вод, который на весенние половодие достигает 75% годового стока. Построены многочисленные водохранилища и пруды.

Поверхностные водные объекты республики являются основными источниками водоснабжения всех отраслей экономики и населения. Развитие водоемких отраслей промышленности, таких как нефтедобыча, а так же урбанизация, обуславливает высокую степень использования поверхностных водных объектов, как для забора воды, так и для сброса сточных вод. Следствием этого является высокая антропогенная нагрузка на поверхностные водные объекты и существенное изменение их природного качества. Распределение подземных вод в пределах Республики Башкортостан по площади и по разрезу является неравномерным и очень сложным. Это обусловлено разнообразием литологического состава и водно-физических свойств горных пород, условий их залегания, историей геологического развития территории и особенностями современных физико-географических условий в различных частях республики.

В пределах наиболее высоких хребтов отдельных гор формируются ультрапресные подземные воды с содержанием солей менее 0,1 г/л, на юго-востоке республики в условиях степей при малом количестве атмосферных осадков на отдельных участках распространены солоноватые (до 10 г/л) грунтовые воды. На площади распространения гипсов и загипсованных пород независимо от физико-географических условий формируются сульфатные, кальциевые воды с минерализацией до 2-3 г/л, а по мере увеличения глубины залегания осадочных водопроницаемых пород в них содержатся разнообразные по минерализации и химическому составу воды, в которых присутствуют сероводород и другие микрокомпоненты, определяющие возможность использования их в лечебных целях или для извлечения из них микрокомпонентов в промышленных целях.

Месторождения питьевых подземных вод на территории республики распределены неравномерно. На отдельных участках они полностью отсутствуют. Невысокая водообильность пород и не всегда приемлемое для питьевых целей качество подземных вод наиболее характерны для юго-восточной части республики и в ряде случаев для центральных и северных районов. Основную часть запасов составляют месторождения в речных долинах рек. Белой и Уфы, вдоль которых расположены крупные нефте химические и содовые предприятия и крупные города.

Не благоприятный антропогенный фактор с возрастающей силой приводит к росту аллергических заболеваний у детей и онкологических и сердечно сосудистых заболеваний у взрослого населения Башкортостана.

[2 Выступление председателя Комиссии по проблемам здравоохранения и экологии при Исполкоме Всемирного курултая башкир, профессора М.Т.Юлдашева]

По данным статистики в Республике Башкортостан **ежегодно умирают более 6 тысяч больных только от рака.** В 2006 году на 100 000 человек заболеваемость была 272,3 чел. А в 2010 году – 279,5 человек.

Однако, в некоторых районах и городах наблюдается иная картина. Например:

г. Ишимбай – в 2006 г. заболеваемость была **202, 4**, в 2010 г.- **293,1**.

Смертность - 2006 г. – **143**, 2010 г. – **152,4**

г. Баймак – 2006 г. – **188,2**, 2010 г. – **209,2**

Смертность – 2006 г.- **86,5**, 2010 г. – **116,2**

Бурзянский район – 2006 г. – **115,4**, 2010 . – **176,6**

Наличие высоких концентраций тяжелых металлов, таких как олово и свинец в реках бассейна реки Сим, приводит к почечным заболеваниям прибрежного населения.

Применение промышленных методов подготовки водопроводной питьевой воды не решает всех проблем и не всегда вода, подаваемая населению, укладывается в нормы, предусмотренными СанПин и другими гостами на воду. Применение индивидуальных водяных фильтров так же не способно решить проблему подготовки питьевой воды с наилучшим для здоровья человека химическим составом. С одной стороны фильтры только задерживают на некоторое время те или иные химические соединения, которые, по истечению срока и не замены фильтрующего состава, начинают проникать в отфильтрованную воду. С другой стороны происходит фильтрация некоторых важнейших компонент состава питьевой воды ниже концентраций обеспечивающих наиболее благоприятные условия для клеток и организма. Приходится восполнять нехватку микроэлементов искусственными препаратами. И фильтрация и препараты являются дорогостоящими.

С другой стороны имеются природные процессы очистки воды и её насыщения нужными компонентами до идеальных для человека концентраций. Это выпадение осадков в горных массивах и насыщение стоков минеральным и органическим составом по мере протекания. На определенном расстоянии в зависимости от типа горных пород и горной растительности достигается наилучший состав стока в ручьях, речушках и реках на склонах гор. К таким источникам относится известная вода марки «Архыз». Башкирия и Челябинская области в их горной части обладают широкими возможностями в использовании горных стоков в исключительно экологически чистых районах для получения и бутылирования воды класса «Архыз» и более лучшего качества.

К таким источникам можно отнести стоки горы Шихан и стоки горного массива Иремель, с которых берут начало крупнейшие реки Белая, Юрюзань, Урал и другие.

Среди характеристик горного массива Иремель можно отметить то, что он имеет статус природного заповедника, что обеспечивает сохранение уникальной по составу растений фауны, и высокую экологическую чистоту.



Рис. 1.-*Rhodiola iredalei* Boriss

Ландшафты Большого Иремеля характеризуются проявлением закономерностей высотной поясности. Выделяются 4 пояса: горно-лесной, подгольцовый, горных тундр и холодных гольцовых пустынь. Природный заповедник Иремель привлекает туристов из разных регионов России и из-за рубежа, которые непосредственно ощущают его оздоровительное действие. В летние дни 2015 г. поток туристов достигал 700 человек в день и увеличивается из года в год. Получая существенное оздоровление, туристы не загрязняют горный массив в целом, так как они сконцентрированы в узком коридоре туристической тропы, за которой следят службы заповедника, и не оказывают влияния на чистоту стоков горных рек.

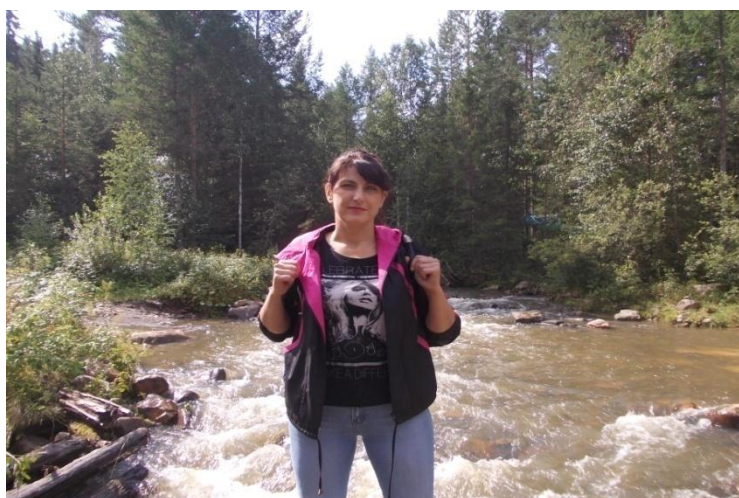


Рис. 2.-Ручей на Иремеле

Гора Иремель представляет собой коралловый риф, поднятый на сушу в процессах образования Уральских гор. Поверхностный слой горных пород представляют собой продукты кремниевых отложений с высокой концентрацией самых разнообразных металлов и редких земель. Так называемый Уральский пояс яшм.



Рис.3.- Яшмы на Иремеле

Кремнистые, с высоким содержанием редких земель яшмы Иремели представляют уникальную ценность как минеральное сырье для многих производств. Начиная для производства карбида кремния и кончая термостойкими минеральными ватами, нитями и тканями, высоко температурной термоизоляционной пористой керамики для строительства и футеровки печей, служебных специальных и жилых помещений. В добыче яшмы Иремеля были заинтересованы крупнейшие зарубежные фирмы. Но для сохранения Иремеля был объявлен его статус природного заповедника.

Другое дело вода горных рек, которая образуется за счет обильных осадков в течении всего года в районе горного массива и стекает за пределы заповедной зоны. Её можно бутылить и использовать как столовую и лечебную питьевую воду в больших объемах.

Лечебные свойства воды стоков горы Иремель обусловлены рядом факторов.

К биотическим факторам относится насыщенность воды фитацидами лиственных и хвойных лесов, луговых трав и тундровых лишайников. Большим разнообразием ферментов, витаминов и природными бактериофагами, которые дает разнообразная флора Иремели. Все эти важнейшие для жизни и здоровья компоненты отсутствуют в артезианской воде большинства городов и населенных пунктов и присутствуют незначительно в родниковой и колодезной воде.

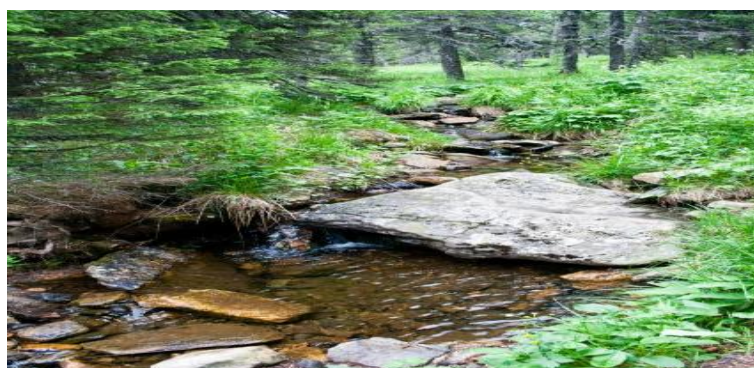


Рис.4. Насыщение стока фитацидами, бактериофагами, микроэлементами.

Второй важнейший фактор абиотический – содержание кальция и микроэлементов. В ГОСТ СССР было принято содержания кальция 7мг/литр воды. Но такой воды в артезианских источниках просто нет, так как она распространяется в

известковых породах и её минимальная концентрация составляет 200 мг/литр. Такую концентрацию кальция приняли за норму в Германии и в СанПин РФ.

Как показали исследования долголетия жителей, проживающих вдоль горных рек, наибольшее среднее долголетие наблюдается у жителей, которые употребляют воду горных рек с содержанием кальция 18 мг/литр. Он составляет 110 лет. По мере насыщения кальцием в более низких горизонтах он составляет 60 лет при концентрации кальция 200-300 мг/литр. Что мы и имеем в большинстве наших населенных пунктах и городах. Роль кальция для организма огромна и перечислена в обширной литературе. Но в последнее время была обнаружена новая функция. Кальций является катализатором в реакции синтеза углеродных нанотрубок в живых клетках. [З.Захаров Н.А., Сенцов М.Ю. Взаимодействие фосфатов кальция (ФК) и углеродных нанотрубок (УНТ) в водных растворах и синтез композитов ФК/УНТ. Сорбционные и хроматографические процессы 2011,Т11, Вып. 4. СС 550-560] Рост нанотрубок приводит к разрыву оболочки клетки и ее делению. Таким образом от концентрации кальция в цитоплазме клеток зависит скорость деления клеток, рост организма, рекомбинация и омолаживание органов костей и эпителия .

Однако, при онкологических заболеваниях требуется сдерживание деления клеток. При достижении коэффициента размножения клеток злокачественной ткани значения меньшего единицы, онкообразование постепенно исчезает по мере естественной гибели раковых клеток.

В стоках ручьев горного массива Иремель вода мало насыщается кальцием, протекая по силикатным породам и в высшей степени пригодна для профилактики и лечения онкологических заболеваний.

Исходя из сказанного нами делается вывод о возможности и целесообразности построения онкологического санатория и лечебницы в зоне горного массива Иремель как на территории Челябинской области, так и на территории Башкортостана. Так же можно сделать вывод об организации производства бутылирования воды стоков горных рек Иремеля для массовой продажи как столовой воды и как лечебно профилактической для детей и людей со слабым иммунитетом и склонных к различным заболеваниям. Себестоимость такой воды минимальная, так как не требует предварительной подготовки. Тогда как даже в экологически чистой Ирландии население потребляет бутылированную питьевую воду, произведенную в Германии за счет глубокой химической очистки и фильтрования. Питьевая вода с горного массива Иремель легко может вытеснить с европейского рынка немецкую или швейцарскую воду, не говоря о рынке Китая.

УДК547

Синтез N-алкенилзамещенных аминов и N-алкениламмонийных солей

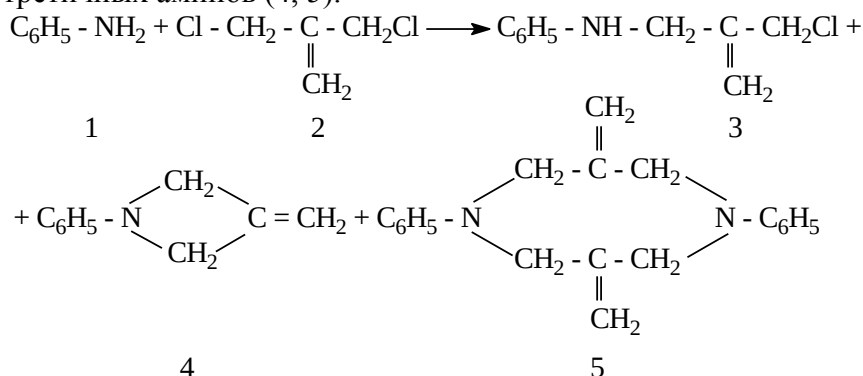
Левашова В.И., Казакова Е.В.

*Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета,
г. Стерлитамак,
kazakova_yelena@mail.ru*

Алкенилирование аминов давно привлекает внимание исследователей. Повышенный интерес к N- и C-алкенилзамещенным аминам объясняется их высокой реакционной способностью и широким спектром применения. В этой связи представляет практический интерес разработка способов получения N-

алкенилзамещенных аминов ароматического и гетероциклического рядов, которые могут найти применение в качестве ингибиторов коррозии металлов, бактерицидных препаратов, стабилизаторов термоокислительной деструкции полимеров и т.д.

Алкенилирование ароматических аминов алкенилгалогенидами приводит к образованию N- или C-аллилзамещенных. Реакции аминов с дихлораллильными соединениями не изучались. На примере анилина (1) нами исследовано взаимодействие первичных ароматических аминов с 3-хлор-2-хлорметил-1-пропеном (2), при этом установлено образование наряду с N-(2-хлорметил-2-пропенил)анилином (3) циклических третичных аминов (4, 5).



Реакцию проводили при атмосферном давлении в токе азота в водном растворе этилового спирта (этанол:Н₂О = 1:1...5:1) в интервале температур от 20 до 80°С в присутствии углекислого калия. Мольное соотношение реагирующих веществ анилин:алкенилхлорид:К₂СО₃ менялось от 1:1:1 до 1:2,5:2,5. Данные хроматографического анализа показали, что вначале происходит N-алкенилирование до моно- N-алкениланилина (3), который затем подвергается циклизации с образованием основного продукта реакции (4) и частичной межмолекулярной конденсации с образованием соединения (5).

Все продукты реакции выделены колоночной хроматографией, представляют собой кристаллические вещества желтоватого цвета, хорошо растворимые в этаноле, ацетоне. Состав и строение продуктов реакции доказаны данными элементного анализа, ИК-, ПМР- и масс-спектрометрии.

Таким образом, используя дихлораллильные соединения, выделенные из отходов производства метилхлорида, впервые синтезированы четырех- и восьмичленные азотсодержащие гетероциклические соединения.

УДК547+621

Рентгенофазовый анализ глиноземистого сырья

Муртазина Э.Ж., Сабитова Д.А., Шаяхметов А.У., Шаяхметов А.К., Хамидуллин А.Р.
Башкирский государственный университет, г.Уфа

Проведен рентгенофазовый анализ (РФА) некоторых видов глинозема, которые в настоящее время используются в технологиях изготовления композиционных керамических материалов на химических связующих. Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре «ДРОН-3М» со скоростью съемки 2 °/мин и с использованием Со К_α-излучения с длиной волны 0,179021 нм в интервале углов (2θ) от 0 до 100 градусов.

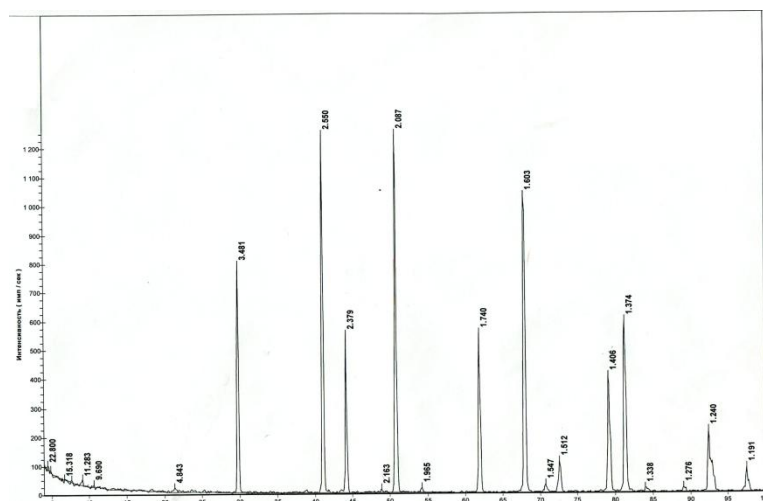


Рис.1. Дифрактограмма глинозема марки ГН. Размеры межплоскостных расстояний указаны в ангстремах.

Для проведения РФА были взяты сырьевые материалы из оксида алюминия марки ГН по ГОСТ 30558-98, ГОО по ГОСТ 30558-98 (УЗТИ, УАПО) и два вида товарного глинозема белого и розового (опытный завод АН РБ) с дисперсностью менее 40 и 60 мкм, соответственно. Товарная глина исследована в молотом необожженном, в молотом обожженном состояниях, а также после термообработки их же при различных температурах.

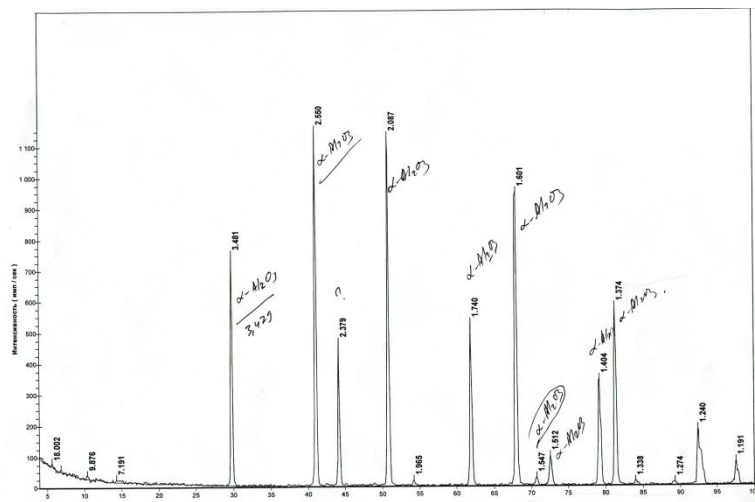


Рис.2. Дифрактограмма глинозема, обожженного при 1500°C. Размеры межплоскостных расстояний указаны в ангстремах.

Проведен РФА образцов композиций, термообработанных при 300, 900, 1020 °С, и образцов после исследования на ДТА (1200°C, 1360°C, 1500°C), с целью определения продуктов взаимодействия между глиноземом и H_3PO_4 в процессе нагрева.

Глинозем марки ГН содержит в основном оксид алюминия α -формы, на что указывают пики на рентгенограмме (рис.1) (3.481, 2.550, 2.379, 2.163, 2.087, 1.740, 1.601, 1.547, 1.512, 1.404, 1.374, 1.276, 1.240, 1.191 Å), при этом имеются пики (4.843 Å), указывающие на присутствие неизвестного вещества, вероятно водному соединению, например, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Это подтверждается данными рентгенограмм глинозема обожженного при 1500, 1360, 1200°C (рис.2-4). Рентгенограмма после 1360°C и 1500°C полностью совпадают с рентгенограммой исходного глинозема марки

ГН и обожженного глинозема после 1500°С, а после 1200°С имеются пики (4.843, 4.377 Å) которые можно отнести не успевшим превратиться в α -форму оксида алюминия.

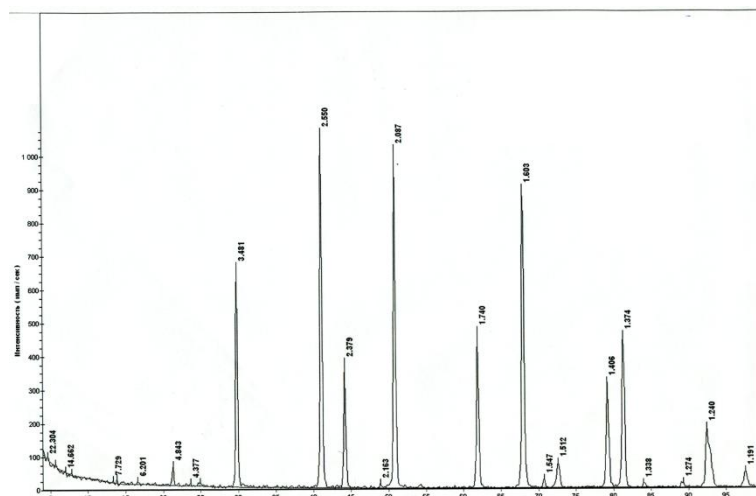


Рис.3. Дифрактограмма глинозема молотого обожженного при 1200°С. Размеры межплоскостных расстояний указаны в ангстремах.

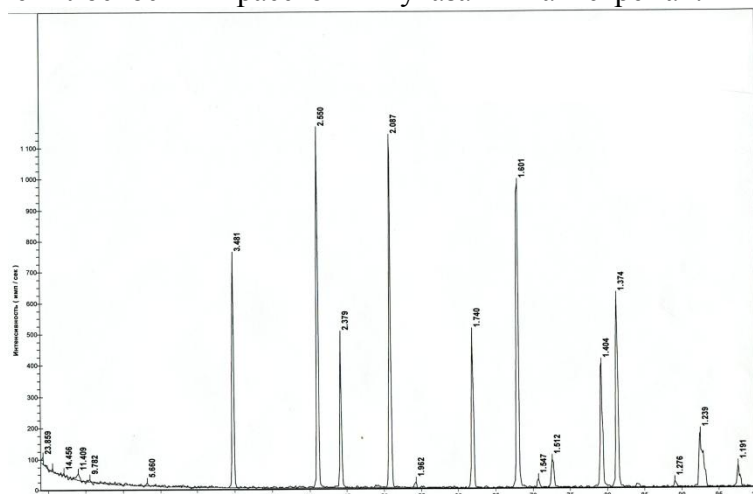


Рис.4 Дифрактограмма глинозема марки ГН после ДТА, обожженного при 1360°С. Размеры межплоскостных расстояний указаны в ангстремах.

Глинозем марки ГОО отличается от глинозема марки ГН присутствием в своем составе, кроме α -формы других форм оксида алюминия с линиями 4.608, 3.142, 3.002, 2.828, 2.729, 2.416, 2.329, 2.130, 1.919, 1.456Å, с вероятностью существования водных форм оксида, а также γ - Al_2O_3 низкотемпературной формы (1.985, 1.394 Å) (рис.5).

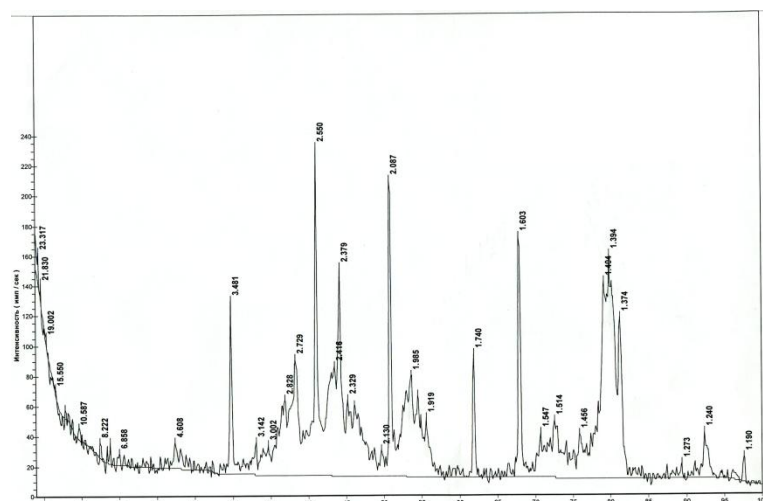


Рис.5. Дифрактограмма глинозема марки ГОО. Размеры межплоскостных расстояний указаны в ангстремах.

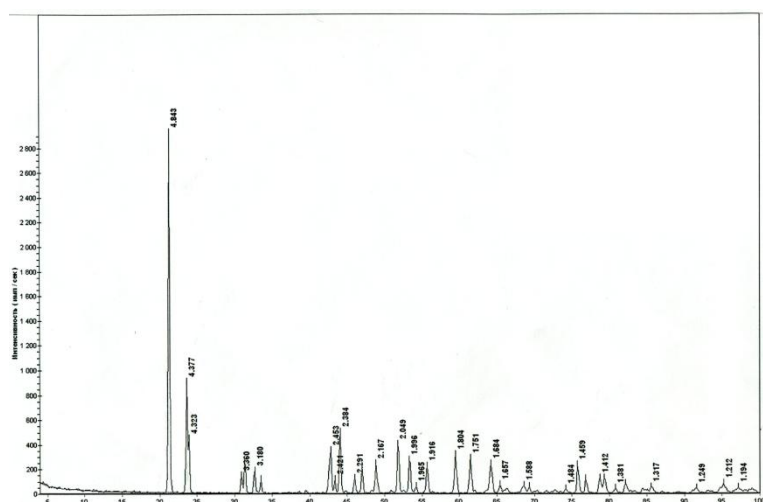


Рис.6. Дифрактограмма глинозема «розового» не молотого. Размеры межплоскостных расстояний указаны в ангстремах.

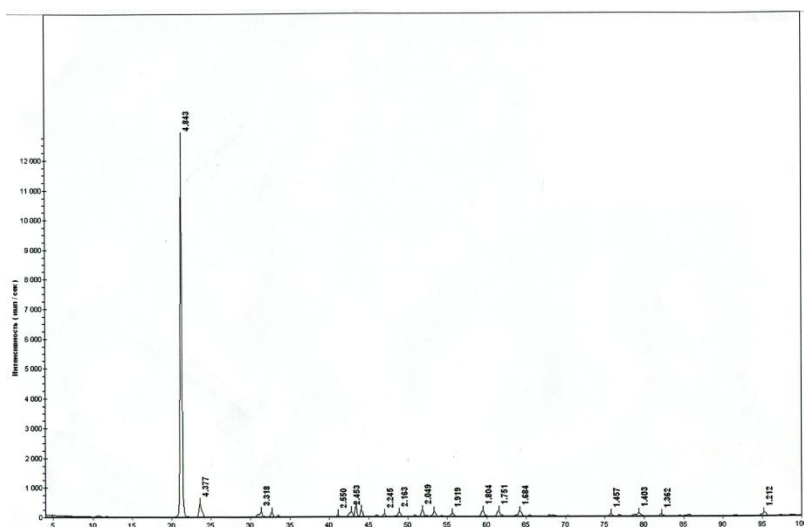


Рис.7. Дифрактограмма глинозема «розового» молотого. Размеры межплоскостных расстояний указаны в ангстремах.

Самые интенсивные линии отражения на рентгенограмме не молотого исходного глинозема товарного (розового) 4.843, 4.377Å (и менее интенсивные 2.453, 2.384, 2.167, 2.049, 1.459Å) относятся к водному соединению с формулой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис.6). Мокрый помол (менее 6 мкм, 48 часов) в шаровой мельнице не влияет на результаты рентгенограммы, линии сохраняются (рис.7). Такие же линии у товарного глинозема белого мокрого помола (менее 6 мкм, 48 часов) (рис.8). Термообработка последнего при 150°C приводит к увеличению содержания водного соединения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, на что указывает усиление менее интенсивных пиков 2.453, 2.384, 2.167, 2.049, 1.459Å, присутствующих при температуре 20°C (рис.9).

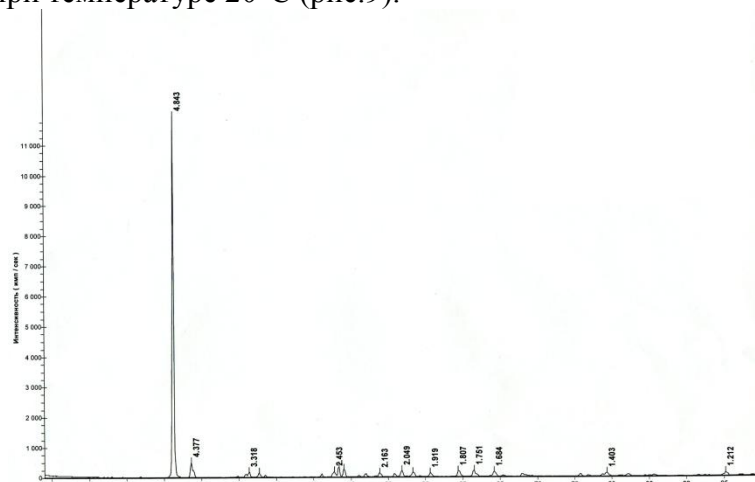


Рис.8. Дифрактограмма $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ водного помола. Размеры межплоскостных расстояний указаны в ангстремах.

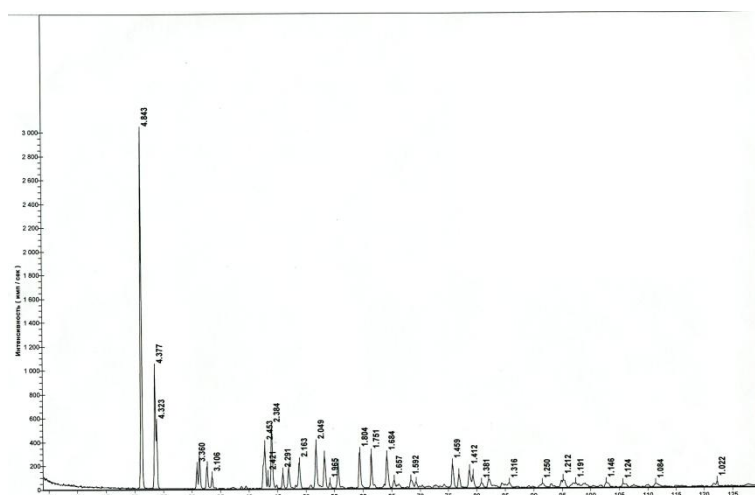


Рис.9. Глинозем из Бирска после термообработки при 150°C. Размеры межплоскостных расстояний указаны в ангстремах.

РФА образцов композиций системы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{—H}_3\text{PO}_4$ с использованием белого товарного глинозема мокрого помола после сушки при 150°C после термообработки при 300°C, 900°C, 1020°C, 1300°C и 1400°C показывает на присутствие после 300°C исходного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с основными пиками 2.544, 2.379, 2.083, 1.738, 1.601, 1.404Å с некоторым смещением (рис.10), а также на присутствие, вероятно низкотемпературных водных, одно и двухзамещенных фосфатов алюминия (наличие многочисленных пиков небольшой интенсивности (см. рис.)). После 900°C линии небольшой интенсивности сохраняются, вероятно они относятся к фосфатам, в том числе метафосфату алюминия (рис.11). После 1020°C, 1300°C, 1400°C интенсивность линии $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ усиливается (происходит образование кристаллической структуры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

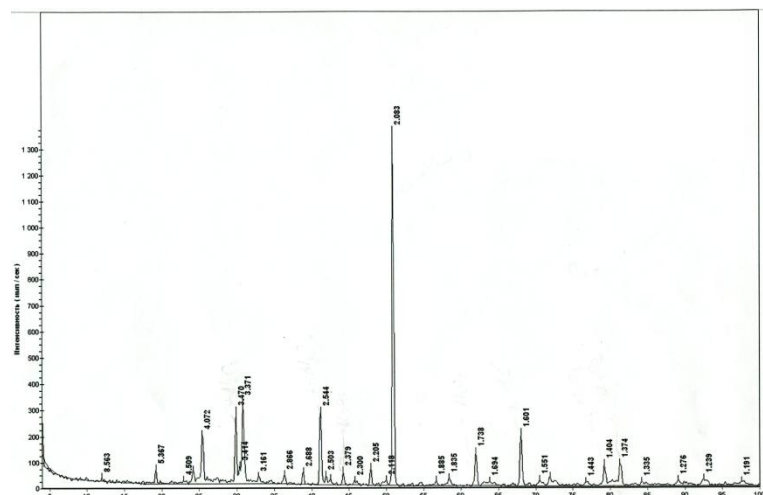


Рис.10. Дифрактограмма $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ после термообработки при 300°C. Размеры межплоскостных расстояний указаны в ангстремах.

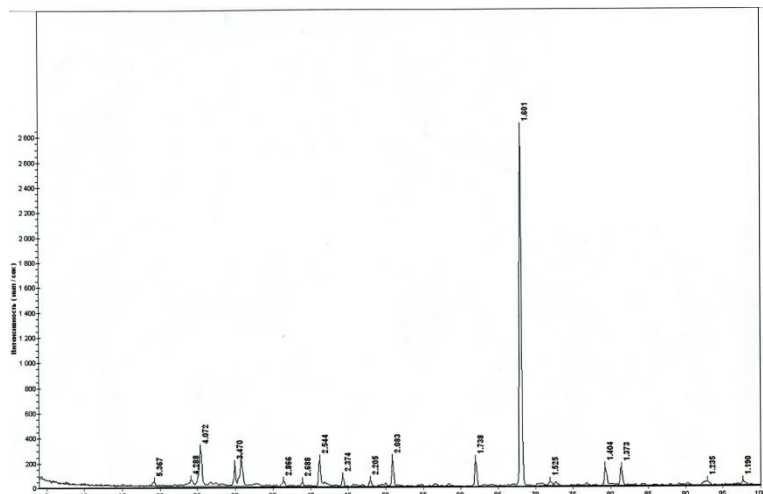


Рис.11. Дифрактограмма $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ после термообработки при 900°C. Размеры межплоскостных расстояний указаны в ангстремах.

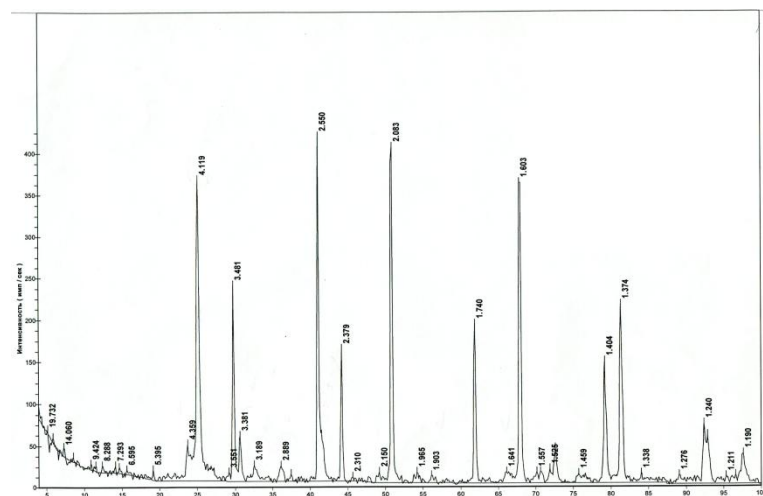


Рис.12. Дифрактограмма $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ после термообработки при 1020°C (после ДТА). Размеры межплоскостных расстояний указаны в ангстремах.

При этом после 1020°C появляются пики с межплоскостными расстояниями 4.359, 4.119, 3.381, 3.189, 2.889, 2.310, 2.150, 1.903, 1.641Å, которые указывают на наличие в составе метафосфатов алюминия различных форм (рис.12), а после 1300°C линии 4.323, 4.103, 3.189, 3.044, 2.897, 2.695, 2.521, 2.205, 1.903, 1.637, 1.451Å (рис.13), после 1400°C линии 4.341, 4.103, 3.392, 3.180, 3.889, 2.695, 2.521, 2.205, 1.903, 1.637, 1.456Å показывают на трансформацию некоторого количества метафосфатов в ортоформу с формулой $AlPO_4$ (рис.14). На это показывает и увеличение интенсивности пика межплоскостного расстояния со значением 2.550Å.

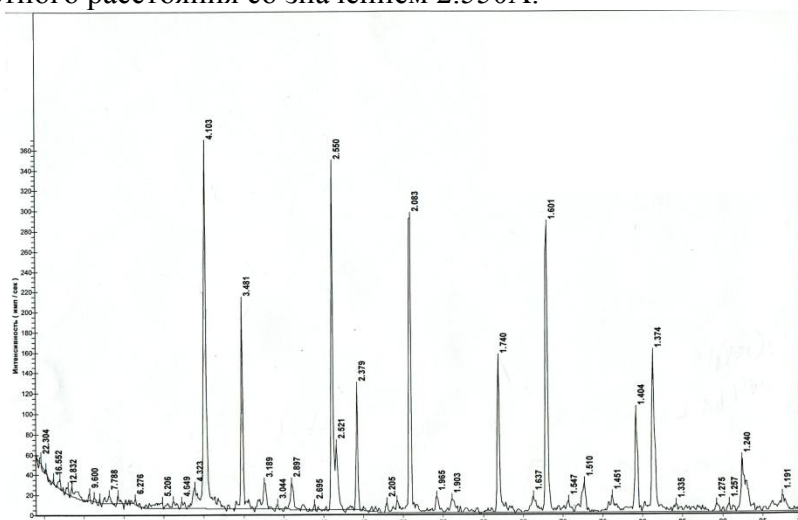


Рис.13. Дифрактограмма α - Al_2O_3 – P_2O_5 после термообработки при 1300°C. Размеры межплоскостных расстояний указаны в ангстремах.

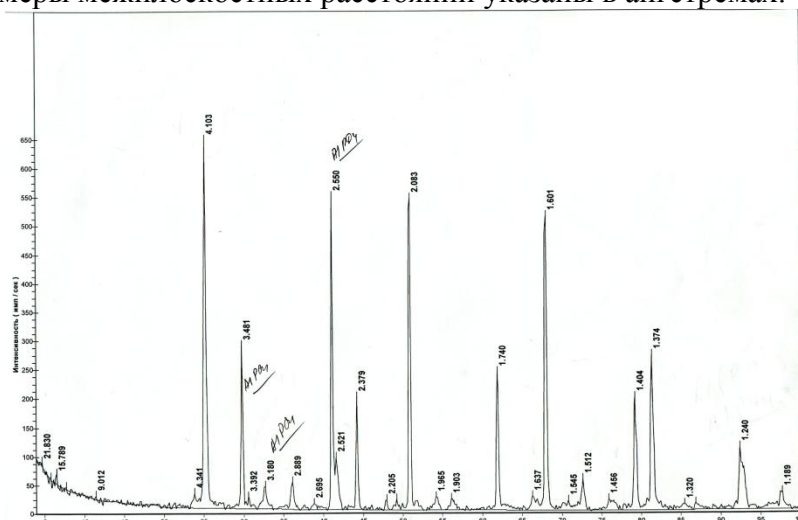


Рис.14. Дифрактограмма α - Al_2O_3 – P_2O_5 после термообработки при 1400°C. Размеры межплоскостных расстояний указаны в ангстремах.

Результаты исследования структуры глиноземистого сырья и композиции на его основе методом РФА использованы при организации производства изделий на основе оксида алюминия, электрокорунда и фосфатных связующих.

Литература:

1. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Под ред. проф. Я.С. Уманского – М.: Физматлит, 1961.

2. Шаяхметов У.Ш. Деформация при нагревании и эволюция структуры безобжиговых материалов на фосфатных связующих. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. – Уфа, 2001 г. – 345 с.

УДК621

Разработка оптимальной футеровки для тепловых установок

Нигматуллина Л.Р., Хамидуллин А.Р.

Бакирский государственный университет г.Уфа

Футеровка печей представляет собой защитную облицовку, которая предохраняет стены и свод промышленной печи от воздействия высоких температур. Для обеспечения требуемой огнестойкости, материал футеровки должен отличаться высокими техническими показателями. **Тепловой расчет футеровки** проводится с целью определения, выдержит ли данный материал возможные нагрузки. Теплота, воздействующая на огнеупорную кладку, имеет две основные составляющие: аккумуляция энергии в тепловом ограждении и компенсация тепловых потерь из-за имеющейся теплопроводности в окружающую среду. Эти потери составляют от 14 до 45% всех потерь в печи. Для сокращения этих потерь и проводится расчет футеровки печи. Правильно произведённые вычисления позволяют подобрать наиболее оптимальный материал и, тем самым, сократить потери и расход топлива, требуемый для покрытия этих потерь.

Расчет футеровки базируется на положениях теории теплопроводности в различных условиях эксплуатации. В зависимости от теплопроводности материалов и допустимых температур на стыке слоев и рассчитывается **толщина футеровки**. При ремонте печей следует обязательно учитывать результаты проведённых расчетов футеровки печи. Любое пренебрежение к полученным данным приведёт не только к увеличению эксплуатационных расходов, но может спровоцировать более серьёзные последствия. При недостаточной толщине футеровки может произойти перегрев поверхности и начаться пожар.

Также необходимо знать технические характеристики используемых огнеупорных материалов, которые представлены в Таблице 1.

Таблица 1

№	Материал	Коэффициент теплопроводности, λ	Максимальная рабочая температура, °C	Коэффициент теплоотдачи, α (Вт/м ² *К)
1	Шамотный кирпич	0,84+ 0,0006t	1100-1800	32
2	Базальтовая вата	0,4+0,0002t	900	2,8
3	Пенокерамика	0,3-0,15t	1250-1350	15,7
4	Карборунд	21-0,01t	1400-1500	9,5

Для расчета оптимальной толщины материала, используемого для футеровки находится по формуле : T_1 -Где, T_1 и T_2 – температура соответственно внутренней и наружной поверхности стенки;

q - удельный тепловой поток;

α_1 и α_2 – коэффициент теплоотдачи;
 λ – коэффициент теплопроводности;
 δ – толщина стенки.

Из всех проводимых расчётов, теплотехнический является основным для огнеупорных кладок любых типов промышленных печей. По результатам тепловых расчетов футеровки подбирается как толщина отдельных слоев, так и всей защитной конструкции. Поскольку наибольший нагрев теплоизоляционных материалов наблюдается в сечениях стенок, то расчеты футеровки печи следует определять именно по результатам, полученным в этих местах.

По данным Таблицы 1 и расчету оптимальной толщины материала, можно с уверенностью сказать, что более выгодный для футеровки тепловых установок является шамотный кирпич.

Литература:

1. Ф.Шилл «Пеностекло» М. Стройиздат 1965г., 308с.
2. К.К.Стрелов «Структура и свойства огнеупоров» М.Металлургия 1972г., 215с.
3. И.Я.Гузман, Э.П.Сысоев «Технология пористых керамических материалов и изделий» Приокское книжное издательство Тула 1975г., 196с.
4. В.Г.Зезин, Л.И.Кирюшичкина «Эффективность применения в строительстве теплоизоляционных материалов» М.Стройиздат 1973г., 169с.
5. К.К.Стрелков «Структура и свойства огнеупоров» М.Металлургия 1982г., 208с

УДК699+519

Термомодернизация жилых домов для различных конструктивных систем

Сартаев Д.Т., Жакипбеков Ш.К., Садыкова А.М.

*Казахский национальный исследовательский технический университет
им. К.И. Сатпаева, Алматы Казахстан,
sartayev_d@mail.ru*

С каждым годом энергосбережение становится все более актуальной темой. Ограниченность энергетических ресурсов, высокая стоимость энергии, негативное влияние на окружающую среду, связанное с ее производством, - все эти факторы указывают, что разумней снижать потребление энергии, нежели постоянно увеличивать ее производство. Во всем мире уже давно ведется поиск путей уменьшения энергопотребления за счет его рационального использования. Не является исключением и Казахстан.

Возрастающее внимание к энергосбережению во всем мире обусловлено экономическими и экологическими причинами. Одно из важных направлений в жилищном строительстве — экономия тепла в зданиях в зимние и летние эксплуатационные периоды и улучшение комфортности помещений.

Выполнения этих задач при эксплуатации зданий в зимнее время можно добиться за счет применения современных высокоэффективных материалов с высокими теплотехническими характеристиками или утолщения теплоизоляционного слоя наружной стены. Однако при определенных условиях дальнейшее увеличение толщины теплоизоляционного слоя становится экономически нецелесообразным.

Как показывает отечественный и зарубежный опыт, наибольшую эффективность в сокращении удельного энергопотребления имеют мероприятия, связанные с

дополнительной теплоизоляцией стен, чердачных и технических подпольных пространств, а также рационального использования инженерных систем. Удельный вес наружных стен в теплозащитной оболочке гражданских зданий значительно превышает площадь покрытий и полов первых этажей.

Экономическое обоснование выбора конструкции наружных стен современных типовых зданий является особенно важным, т.к. народнохозяйственные потери из-за отсутствия такого обоснования для одного здания будут возрастать пропорционально числу зданий, построенных по типовому проекту.

На сегодняшний день жилищно-коммунальный сектор является одной из энергоемких отраслей, потребляющей почти 1/3 топливно-энергетических ресурсов страны, существующий потенциал энергосбережения в данной сфере составляет около 25-27 %. В этой связи особую роль приобретает разработка новых мероприятий, направленных на ужесточение требований к энергосбережению, совершенствованию правил учета и контроля энергопотребления и предельных энергопотерь.

Одним из приоритетных направлений энергосбережения в сфере жилищно-коммунального хозяйства (ЖКХ) является повышение энергоэффективности жилого фонда. В настоящее время в Казахстане большинство зданий и сооружений имеют наружные ограждающие конструкции, не соответствующие требованиям по сопротивлению теплопередаче, устанавливаемым современными нормативами. К числу таких зданий относятся здания, построенные как в послевоенное время и имеющие минимально допустимый изначально заложенный проектом уровень теплозащиты.

Строительство жилья с высокими требованиями по энергосбережению и долговечности является для Казахстана насущной проблемой в связи с наличием холодных климатических зон на его территории и в связи с высокой сейсмической опасностью.

Для решения данной проблемы разработаны новые энергосберегающие Строительные Нормы Республики Казахстан СН РК 2.04-21-2004 «Энергопотребление и тепловая защита гражданских зданий» для исполнения положений «Закона Республики Казахстан об энергосбережении», и, в частности, статей 4, 11 и 19, и приоритетов в области строительства программы Правительства Республик Казахстан №1778 от 28.11.2000 г. с целью создания республиканской нормативной базы по энергосбережению в строительном комплексе и включения в новые нормы показателей энергоэффективности гражданских зданий, отвечающих мировому уровню, и методов их контроля.

«По данным Агентства Республики Казахстан по статистике на 1 января 2012 года в Республике зарегистрировано 1 932 483 единиц жилых домов, из них в городе 671 913, на селе 1 260 570 дома. Общая площадь жилых домов составляет 283 883,6 тыс.м², в том числе требуют капитального ремонта 29992,9 тыс.м² или 10,5 %.» [2].

Особо важная проблема – это обновление жилых зданий, построенных по типовым проектам в период 1960...1980 годов с весьма ненадежной гидроизоляцией и теплоизоляцией. Основной объем теплопотерь приходится на стены, фундамент, крышу, окна и на систему вентиляции. В отношении ресурсосбережения в здании стены имеют большое значение, поскольку на них приходится около 30% от общих потерь тепла. Через окна, площадь которых даже в жилых зданиях достигает 40%, происходит 15...20% общих потерь тепла. В итоге на обогрев одного квадратного метра в Казахстане требуется в четыре раза больше топлива, чем в такой же холодной стране как Швеция 243 против 82 кВт·ч/м² в год [3].

На рисунке 1 представлены статистические данные с 2007 по 2011 года среднесуточного отпуска тепловой энергии на 1000 жителей по Республики Казахстан [4]

Среднесуточный отпуск тепловой энергии на 1000 жителей по РК (Гкал)

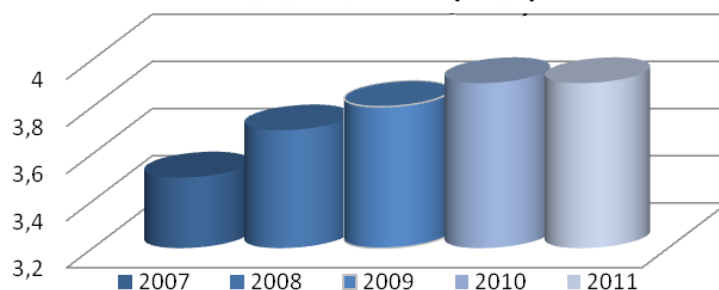


Рисунок 1 – Среднесуточный отпуск тепловой энергии на 1000 жителей по РК в Гкал

Во всем мире уже давно ведется поиск путей уменьшения энергопотребления за счет его рационального использования. Не является исключением и Казахстан

Возрастающее внимание к энергосбережению во всем мире обусловлено экономическими и экологическими причинами. Одно из важных направлений в жилищном строительстве – экономия тепла в зданиях в зимние и летние эксплуатационные периоды и улучшение комфортности помещений.

На рисунке 2 представлены данные потери тепла по РК в период с 2007 по 2011 года [4].

Потери тепла по РК в тыс. Гкал

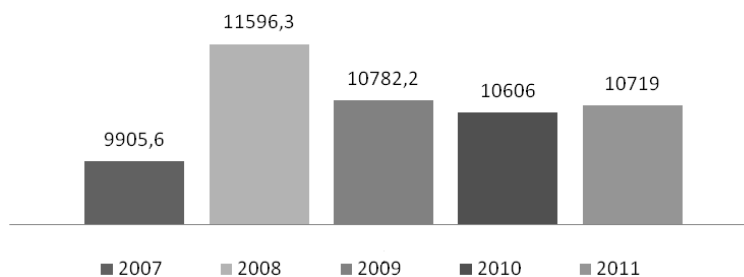


Рисунок 2 - Потери тепла по РК в тыс. Гкал

Выполнения этих задач при эксплуатации зданий в зимнее время можно добиться за счет применения современных высокоэффективных материалов с высокими теплотехническими характеристиками или утолщения теплоизоляционного слоя наружной стены. Однако при определенных условиях дальнейшее увеличение толщины теплоизоляционного слоя становится экономически нецелесообразным.

Снижение массы и стоимости зданий можно добиться за счет применения в наружных ограждениях эффективных утеплителей, более легких и прочных конструкционных материалов, применения передовых технологических процессов при производстве легких наружных ограждений.

Известно, что традиционные однослойные стены из кирпича и легких бетонов, которые отвечали требованиям действовавших ранее норм строительной теплотехники, имели толщину от 400 до 600 мм. Если принять эти толщины за основу при проектировании многослойных конструкций, отвечающих требованиям действующих в настоящее время федеральных норм теплотехники, можно констатировать, что

материал, используемый для их теплоизоляции, должен иметь коэффициент теплопроводности в пределах от 0,03 до 0,1 Вт/(м·°С). Очевидно, эти значения коэффициентов теплопроводности можно принять за критерий отнесения теплоизоляционного материала к эффективному.

В странах СНГ и в РК более 70% жилых домов это кирпичные, блочные и панельные дома, построенные 60...80 годах прошлого столетия. Для тепловой изоляции домов применялись различные теплоизоляционные материалы. Наружные стены панельных домов были выполнены из трехслойных панелей с жесткими ребрами и утеплением из полужестких минераловатных плит толщиной 250 и 300 мм (*серии 1-335, II-32 и 1-464*) или с утеплением из легкобетонных вкладышей толщиной 300 и 350 мм (*1-464 и ее модификации 1-464AC*). В домах *серии 1-468* наружные стены - самонесущие толщиной 240, 280 и 320 мм - из автоклавного ячеистого бетона. В домах *серии K-7* наружные стены выполнены из навесных бетонных панелей с утеплителем из пеностекла общей толщиной 16 см, а также из шлакокерамзитовых блоков толщиной 400 мм [6]. Также из шлакокерамзитовых блоков толщиной 400 мм построены наружные стены домов *серий 1-510*. Наружная стеновая панель домов *серии 1-515/5* и *1-335K* изготовлены из керамзитобетона толщиной 400 мм.

Кирпичные дома *серии 1-447* принадлежат к конструктивной системе с тремя продольными несущими стенами (т.н. "трехстенки") - (шаг стен 6 м). Внутренняя продольная стена - несущая толщиной 380 мм. Наружные стены - несущие толщиной 510, 640 и 770 мм. В домах *серии 1-511* наружные стены выполнены из семищелевого кирпича толщиной 380 мм.

По данным Агентства РК по статистике из 172 тысяч многоквартирных домов по всей республике нуждаются в ремонте около 21 тысячи, то есть 12%. На эти цели потребуется в среднем 640 млрд. тенге [5].

Термомодернизация существующих зданий приводит к значительному сокращению теплопотерь. Проведены сравнительные теплотехнические расчеты кирпичной и керамзитобетонной стен с утеплителями, производимыми в РК. При утеплении здания применили волокнистую изоляцию, вспученные полимеры и жидкое теплоизоляционное покрытие. Результаты исследований приведены ниже на рисунках 4,5,6,7.



Рисунок 4 – Экономия тепла в пересчете в ТУТ при применении теплоизоляционных материалов для кирпичной стенки

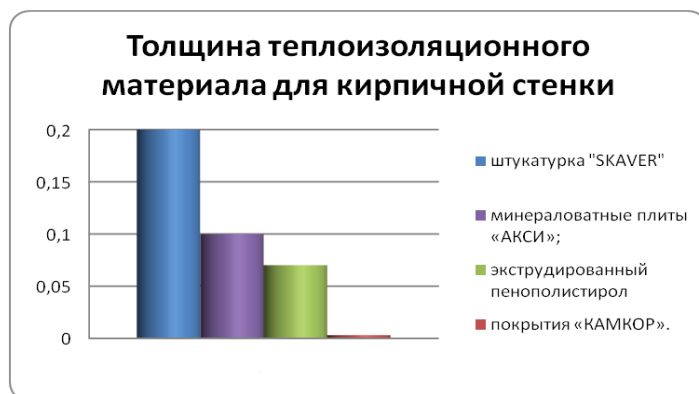


Рисунок 5 –Толщина теплоизоляционных материалов для кирпичной стенки

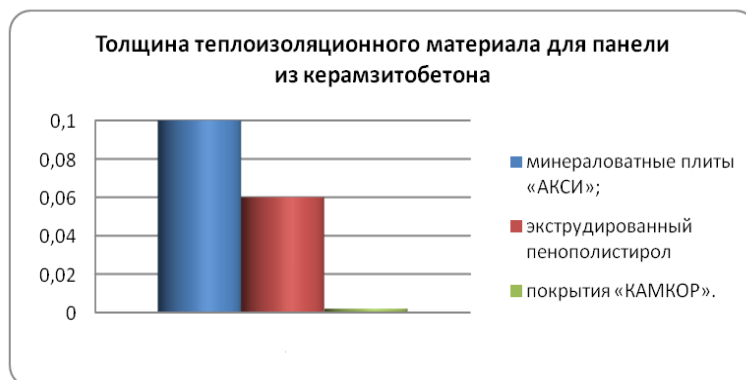


Рисунок 6 –Толщина теплоизоляционных материалов для панели из керамзитобетона

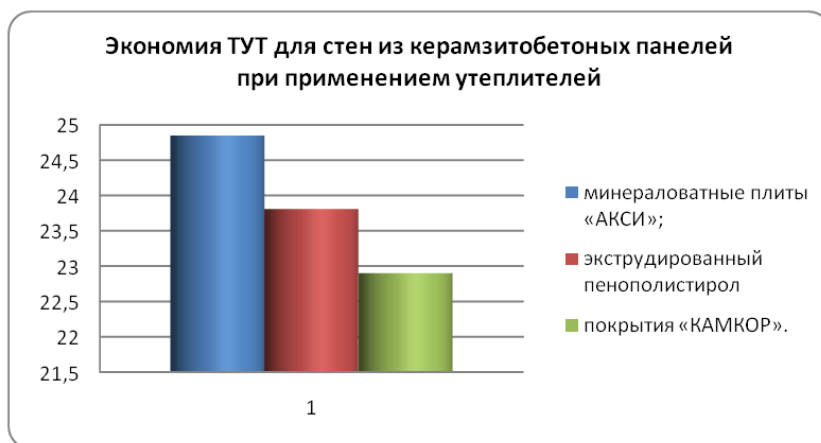


Рисунок 7 – Экономия тепла в пересчете в ТУТ при применении теплоизоляционных материалов для стен из керамзитобетонных панелей

Установлено, что одним самых эффективных материалов для тепловой изоляции наружных и внутренних поверхностей ограждающих конструкций зданий и сооружений, трубопроводов, воздухопроводов, паропроводов, паровых котлов, печных труб, дымоходов, промышленного оборудования различного назначения является универсальная жидкая теплоизоляция «КАМКОР».

В целом Республике есть производственный и материально-сырьевой потенциал для реализации плана модернизации по энергосбережению в системе ЖКХ.

Литература:

1. Послание Президента Республики Казахстан Н.Назарбаева «Построим будущее вместе» от 28 января 2011 года. Официальный сайт Президента Республики Казахстан.
2. Статистический сборник «О жилищном фонде Республики Казахстан» Астана 2012г.
3. Репин А.Ю. Наука и новые технологии в жилищно-коммунальном хозяйстве. Государственная поддержка энергосбережения и энергоэффективности в сфере жилищно-коммунального хозяйства. АО «Казахстанский Центр модернизации и развития ЖКХ». Алматы, 2010.
4. Статистический сборник ЖКХ Республики Казахстан 2007-2011г. – Астана, 2012.
5. Строительный портал Казахстана / Газета "Строительный Вестник" Республиканский семинар по модернизации ЖКХ <http://builder.kz/stats/detail.php?ID=94304>
6. Серии домов 60...90 годов. Сайт tipDoma.com.

УДК678

Получение синтетической смолы для снятия жесткости грунтовых вод

Тихонова А.А, Файзуллина Н.Р

*Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета,
г.Стерлитамак
nastya.girl.2010@mail.ru*

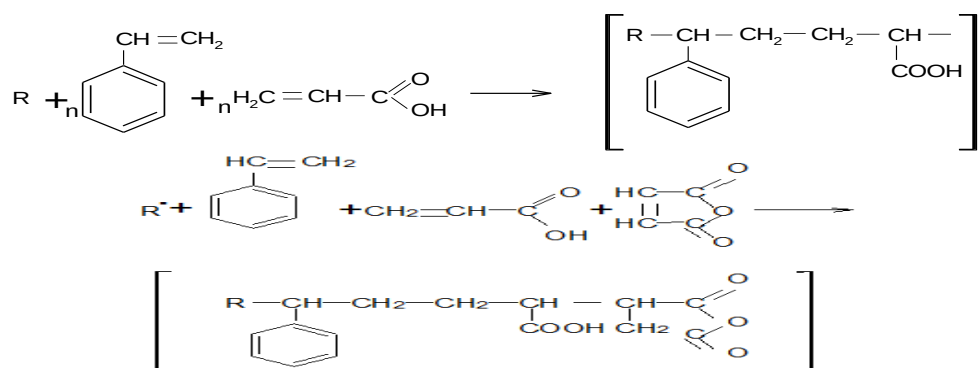
Природная вода обычно содержит различные растворенные соли и другие примеси, нежелательные для использования воды в промышленности и быту. Они обуславливают жесткость воды.

Понятие жесткости воды принято связывать с катионами кальция (Ca^{2+}) и в меньшей степени катионами магния (Mg^{2+}). Использование жесткой воды вызывает появление осадка (накипи) на стенках котлов и труб [1, с. 3]. В энергетике случайное кратковременное попадание жесткой воды в систему очень быстро выводит из строя теплообменное оборудование, трубопроводы, поэтому жесткость воды для теплообменного оборудования ограничена очень малыми значениями: 0,02-0,03 ммоль - экв/л. Для очистки сточной и природной воды наиболее распространен физико-химический процесс с применением ионообменных смол. Они представляют собой специально синтезированные полимерные нерастворимые в воде вещества, содержащие в своей структуре ионогенные группы кислотного характера [2, с. 110].

Ионообменные смолы в основном классифицируют на катионообменные и анионообменные.

Проанализировав все известные методы и классификации ионообменных смол, нами на основе стирола и акриловой кислоты, а также стирола, акриловой кислоты и малеинового ангидрида в присутствии инициатора получены синтетические смолы, которые могут использоваться для умягчения, обессоливания и очистки воды в котельных, водозаборных станциях, ТЭЦ и т.д.

Реакция идет под действием инициатора 2,2' – азоизобутиронитрил (порофор N). Схемы полимеров представлены уравнениями:



Полученные синтетические полимеры обеспечивают как лучшую очистку воды за счет адсорбции ионных примесей на поверхности ионообменной смолы, так и эксплуатационные свойства смолы, и полную их регенерацию после работы, чем итальянская смола «Эковод».

Литература:

1. Сыркин, А.М., Максимова, Н.Е., Сергеева, Л.Г. С 95 Химия воды: учебное пособие.- Уфа: Изд-во УГНТУ, 2007.- 95с.
2. Акользин, П. А. Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования. – М.: Энергоиздат, 1984. – 304 с.

УДК66

Производство карбида кремния

Тукумбетова И. И., Захаров А. В.

Башкирский государственный университет, г.Уфа

Карбид кремния (карборунд) - бинарное неорганическое химическое соединение кремния с углеродом. Химическая формула SiC. В природе встречается в виде чрезвычайно редкого минерала - муассанита.

Из-за редкости нахождения в природе муассанита, карбид кремния, как правило, имеет искусственное происхождение. Простейшим способом производства является спекание кремнезема с углеродом в графитовой электропечи Ачесона при высокой температуре 1600-2500 °С.

Технология производства карбида кремния выглядит следующим образом: шихта, состоящая из кварцевого песка нефтяного кокса и возвратных материалов, загружается в электропечь сопротивления, представляющая собой самоходную тележку с установленными по ее торцам огнеупорными стенками с углеродистыми блоками (четыре блока сечением 400×400 мм каждый), представляющими токоподводящие узлы. Рабочим электросопротивлением является слой кускового кокса (называемого керном), который укладывается при загрузке.

Основные размеры загружаемого объема печи: длина 14,3 м; расстояние от пода печи до керна 1,05 м; толщина слоя шихты над керном 1,0 м. Первоначально загружают слой шихты на под печи, а затем на этот слой укладывают kern с последующей загрузкой остального количества шихты на сформированный kern и шихту на поде печи (рис.1).

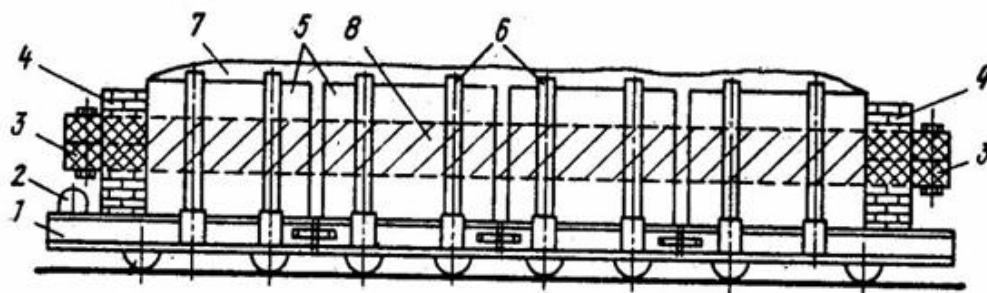


Рисунок 1. Самоходная электропечь сопротивления для получения карбида кремния: 1 – тележка; 2 – механизм передвижения печи; 3 – узел токопровода; 4 – торцовые стенки; 5 – съемные щиты; 6 – упорные стойки; 7 – шихта; 8 – керн.

Загруженная описанным способом электропечь при помощи установленного на раме печи электропривода перемещается к печному трансформатору мощностью 4000 кВ·А. Процесс получения карбида кремния ведется на напряжении на низкой стороне трансформатора 240-290 В при активной мощности 3400-3600 кВт. Общая продолжительность печи под токовой нагрузкой составляет 26-30 ч, после чего печь отключается от печного трансформатора и охлаждается на воздухе в течение 38-40 ч с последующим перемещением ее на участок разборки прореагировавшей шихты. Наряду с целевым материалом карбидом кремния в ходе процесса образуются промежуточные продукты плавки, химические составы которых приведены в табл.1.

Таблица 1.1 Химический состав кускового карбида кремния и промежуточных продуктов при производстве карбида кремния (массовая доля, %)

Продукт	SiC	SiO ₂	Si	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	C
Карбид кремния	98,5	0,2	0,1	0,2	0,55	0,1	0,4
Аморф	70-75	6-9	-	0,5	0,5	0,2	10-15
Сростки аморфа	65-70	16-32	-	1,0	0,7	0,5	12-25
Силоксикон	40-50	20-35	-	2,0-3,0	1,0	2,0	6-8
Возвратная шихта	20	35-50	-	0,30	0,3-1,0	0,2	25-30

Разборка печи ведется в определенной технологической последовательности. Первоначально снимается слабо прореагировавшая шихта, затем слои спека, силоксикона, сростки аморфа и собственно аморф, освобождая, таким образом для разборки собственно карбида кремния, который представлен кальцеобразным слоем вокруг керна. Охлажденный слой карбида кремния в виде сросшихся друз (кусков) извлекается из печи, сортируется по внешним признакам качества. На этом этапе заканчивается технологический цикл электротермии карбида кремния.

Производство карбида кремния сопровождается образованием большого количества СО, который дожигается до СО₂ в основном в верхних слоях шихты и над шихтой. Содержащаяся в нефтекоксе сера окисляется до SO₂. На 1 т карбида кремния образуется от 40 до 60 кг пылегазовых выбросов пыли со средним содержанием твердого вещества 50 мг/м³. Общее водопотребление при производстве карбида кремния составляет 10-15 м³/т. Основная часть сточных вод после механической обработки карбида кремния очищается от взвеси твердых частиц и возвращается в оборотный цикл водоснабжения. Отвальным продуктом является часть возвратных материалов, в которых содержание примесных оксидов превышает допустимые предельные значения. Эти материалы также могут использоваться для производства описанным электротермическим способом металлургического карбида кремния.

В данной работе было рассмотрено и проанализировано, а так же изучено применение карбида кремния в отраслях промышленности, особенности конструкции печи сопротивления, её геометрические параметры и преимущества,ход процесса плавки карбида кремния.

УДК66+691

Технология получения вспененных строительных материалов

Хамидуллин А.Р., Яппаров А.М.

Башкирский государственный университет, г Уфа.

Свойства строительных материалов определяют области их применения. Только при правильной оценке качества материалов, т. е. их важнейших свойств, могут быть получены прочные и долговечные строительные конструкции зданий и сооружений высокой технико-экономической эффективности.

Вспененные строительные материалы активно изучаются и используются. Одним из наиболее распространенных видов вспененных материалов являются пенополимеры. Это обусловлено их *уникальными теплоизоляционными и пластичными свойствами*.

Пенополимерами принято называть органические высокопористые материалы, получаемые из синтетических смол. Их часто называют пенопластами или поропластами, а также газонаполненными ячеистыми пластмассами. Пенополимеры представляют собой гетерогенные дисперсные системы, состоящие из твердых и газообразных фаз.

Для производства вспененных полимерных изделий существует два основных метода создания газообразной среды: физический (прямой впрыск газа в расплав полимера) и/или химический (с помощью добавления при переработке агентов (добавок) разлагающихся с выделением газа), не считая случая производства полиуретановых пен, в которых газ выделяется в результате химической реакции компонентов при формовании.

У обоих методов есть достоинства и недостатки. Использование физических газообразователей экономически более выгодно, но требует специального оборудования и соблюдения очень строгих предупредительных мер взрывопожаробезопасности. Химические вспениватели можно применять на стандартном оборудовании, при этом не требуются специальные меры пожарной безопасности. В качестве вспенивающего агента может применяться множество соединений в зависимости от требуемых свойств готовой продукции и типа используемого материала.

При производстве вспененных изделий могут использоваться добавки (агенты) улучшающие стабильность, например, глицерол моностиарат, перфорирующие добавки для ускорения и улучшения газообмена в материале и замещения газов воздухом. Также, по выбору производителя, применяются множество других добавок, изменяющих и/или улучшающих свойства изделий. Это могут быть антиоксиданты (для замедления процессов термоокислительного разрушения), нуклеаторы (для увеличения жесткости), окрашивающие пигменты, антиперены (для снижения горючести).

Схематически получение пенополимеров можно изобразить:



Рис. 1. Изготовление пенопласта

Среди большого разнообразия газонаполненных материалов быстро растущую популярность завоевывают вспененные полиолефины (полиэтилен, полипропилен), жесткий экструзионный пенополистирол, а также жесткий пенополиуретан. Различаются материалы, предназначенные для комплексной защиты ограждающих конструкций снаружи (плиты из пенополистирола или пенополиуретана) и изнутри (полотна пенополиэтилена).

Ниже в таблице приведены усредненные сравнительные физико-механические свойства наиболее распространенных пенополимеров:

Физико-механические свойства пенополимеров

№	Пенополимер	Плотность кг/м ³	Рабочая температура, С	Предел прочности, МПа	Модуль упругости при сжатии, МПа	Водопоглощение за 24 часа, %	Теплопроводность, Вт/мК
1	Пенополистирол	15-150	-60 +100	0,07-0,8	55-100	0,001-0,20	0,027-0,042
2	Пенополивинилхлорид	15-700	- 60 +60	1,5-4	80-85	0,01-0,02	0,035-0,055
3	Пенополиуретан	60-600	-60 +200	0,05-3	1,6-26	1,0-5,0	0,02-0,04
4	Поролон	12-60	-40 +100	0,1	-	1,5-2	0,03-0,06
5	Пенофенопласт	30-200	-60 +150	1,2-4	-	3,0-5,0	0,036-0,06
6	Пенополипропилен	20-200	-60 +160	0,051	-	0,74-2	0,034
7	Пенополистирол бетон	150-600	-25 +100	0,08-0,73	0,35-0,21	8,0	0,055-0,145
8	Пенополиэпоксид	100-200	-60 +200	0,3-7	-	0,1	0,03-0,07

9	Пенокарбамид (пеноизол)	8-25	-50 +120	0,05	-	5-14,5	0,035-0,47
10	Пенополиэтилен	20-400	-60 +100	0,015-0,5	50-90	0,5-1,2	0,029-0,50
11	Вспененный этиленпропиленовый каучук	30-150	-200 +175	-	-	0,15	0,033-0,038

Специфические особенности газонаполненных пластмасс определяют техническую направленность и экономическую эффективность их применения в различных областях промышленности. Благодаря низкой средней плотности, высоким тепло- и звукоизоляционным свойствам, повышенной удельной прочности, а также ряду ценных технологических и эксплуатационных свойств пенопласты не имеют аналогов среди традиционных строительных материалов.

Эти материалы характеризуются высокой удельной прочностью, значительно выше, чем у конкурентных изделий. Однако большинству газонаполненных пластмасс свойственны определенные недостатки. Существенно ограничивают возможность их применения: пониженная огнестойкость, теплостойкость и температуростойкость при температурах больше 200 °С. Кроме того, процессы деструкции ("старения") этих материалов, биостойкость в процессе длительной эксплуатации до конца не изучены.

Литература:

1. А.А.Берлин, Ф.А.Шутов. Пенополимеры на основе реакционно-способных олигомеров М.: Химия. 1978. 296 с.
2. Воробьев В. А., Комар А. Г. Строительные материалы. - «Стройиздат», 1971.
3. Кацнельсон М. Ю., Балаев Г. А. Полимерные материалы. – Л., 1982.
4. Энциклопедия полимеров, т. 1-3/ под ред. Кабанова В.А., Акутина М.С., Бакеева Н.Ф. – М., 1972-1977.
5. www.plastinfo.ru – Полимерная индустрия, раздел «Статьи» - статья № 46 «Вспененные полимеры : классификация, сравнительная характеристика».

УДК66+691

Вспененные материалы

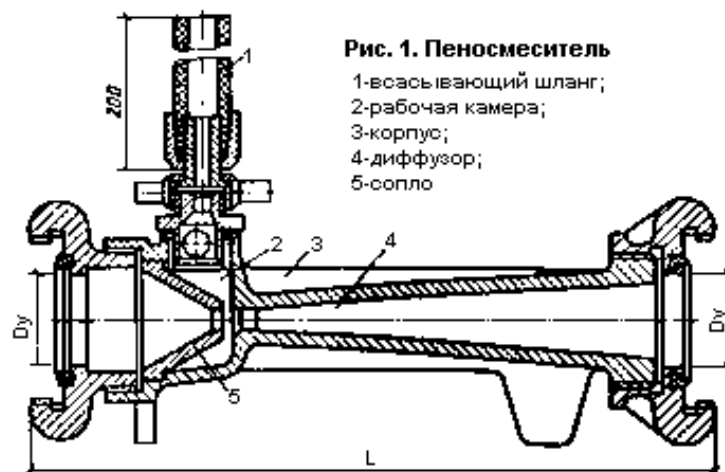
Хамидуллин А.Р., Газизов А.А..

Бакирский Государственный Университет, г. Уфа.

Большинство западных аналитиков предсказывают стремительный рост потребления вспененных материалов, связанный с разработкой специальных марок полимеров.

На сегодняшний день в строительство с огромной силой врываются новые технологии. Одна из таких технологий, обретая вторую жизнь только сейчас, пенобетон. Использование легкого бетона в строительстве становится все более и более распространенным. Этот материал используется на крышах и полах как тепло- и звукоизоляция (то есть сам по себе это не конструкционный материал).

Рассмотрим один из видов Пеносмесителей:



Пеносмеситель состоит из: корпуса 3, в котором расположено сопло 5, направленное через рабочую камеру 2 на входное отверстие диффузора 4. Струя воды, проходя через сопло в диффузор, создает в рабочей камере 2 разрежение. Под действием разрежения во всасывающий шланг 1 из емкости (бочки, бака, цистерны) пенообразователь поступает в рабочую камеру, где и смешивается с водой, образуя пенообразующий раствор.

Вспененные среды часто используются в строительстве домов, что является немаловажным фактором для всего общества в целом. Пенобетон и пенокерамику начали применять совсем недавно в России, но уже появился огромный спрос на такой вид материалов, потому что он характеризуется, прежде всего, высоким уровнем надежности, комфорта, легкости и дешевизной материала, что считается очень важным для строительства.

УДК537

Сегнетоэлектрики для определения температуры

Хузягулова К.Л., Мирина Т.В.

*Уфимский государственный авиационный технический университет, г. Уфа,
pineapple88@mail.ru*

Тепловое состояние тела характеризуется величиной, называемой температурой. В настоящее время практически нет ни одной области деятельности человека, где бы не требовалось измерять температуру. В медицинской практике температура человека является одним из первичных диагностических параметров. Благодаря этому есть возможность выявлять заболевания на ранней стадии, контролировать течение различных болезней, а также определять, эффективен ли назначенный курс лечения. При появлении воспалительных процессов температура организма обычно повышается, а при ослаблении организма – снижается ниже нормы. Нормальная температура тела для многих здоровых людей 36,6°C.

Температуру в настоящее время измеряют с помощью приборов, принцип работы которых базируется на свойствах твердых тел, газов и жидкостей изменять свои характеристики при изменении температуры. В современной медицине используют 3 вида термометров: ртутный градусник, оптический термометр (инфракрасный),

электрический термометр. В ртутных градусниках для измерения температуры используется свойство изменения объема жидкости при нагревании. Принцип действия оптических термометров основан на том, что в инфракрасном спектре от биологического объекта исходит излучение, интенсивность которого несет информацию о его температуре. В электронных градусниках используется терморезисторы, сопротивление которых изменяется с изменением температуры. Также многие электронные термометры используют термопары (эффект Пельтье) [1].

Температуру также возможно измерять емкостным методом. Для этого предлагается использовать сегнетоэлектрики – вещества, которые в определенном диапазоне температур обладают собственным спонтанным дипольным моментом. Эти вещества также называют ферроэлектриками. Температура T_k (точка Кюри) является температурой фазового перехода. При температуре ниже точки Кюри эти материалы имеют доменное строение и обладают специфическими свойствами. Если же температура больше T_k , доменная структура разрушается и ферроэлектрик переходит в параэлектрическое состояние [3]. Следствием доменного строения сегнетоэлектриков является резко выраженная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры, причем максимум диэлектрической проницаемости достигается при температуре, соответствующей точке Кюри (Рис. 1).

То есть при небольшом изменении температуры диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика сильно увеличивается. Если использовать в качестве температурного датчика конденсатор с сегнетоэлектрическим диэлектриком, то с изменением температуры диэлектрическая проницаемость конденсатора также будет изменяться, что приведет к изменению электрической емкости. Метод будет достаточно достоверен, если применять сегнетоэлектрик с температурой Кюри около 38°C . При применении предложенного метода информативным параметром является емкость конденсатора. Ее можно измерить с помощью зарядового усилителя, который преобразует соотношение измеряемой и опорной емкостей в сигнал напряжения [2].

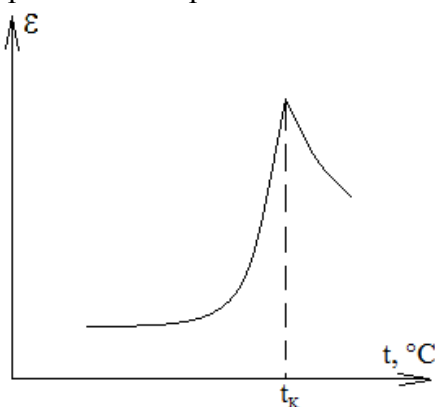


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости ферроэлектриков от температуры

Так как в настоящее время наблюдается тенденция уменьшения массогабаритов устройств, в микроэлектронике возможен синтез тонких сегнетоэлектрических пленок способом твердофазной реакции в атмосфере кислорода между напыленными на подложку слоями титана и свинца [4].

Таким образом, в настоящее время в микроэлектронике применяется несколько способов определения температуры тела, каждый из которых имеет и достоинства, и недостатки. Один из методов, который может применяться при проектировании термометров – использование сегнетоэлектрического конденсатора в качестве

температурного датчика. Указанный метод определения температуры тела еще не используется. Остается надеяться, что в будущем и этот метод найдет свое применение.

Литература:

1. Илясов, Л.В. Биомедицинская измерительная техника/Л.В. Илясов. — М.: Высш. шк., 2007. — 342 с.
2. Брихта, М. Преобразователи ёмкости в цифровой код на основе сигма-дельта модулятора/М. Брихта //Компоненты и технологии. — 2006. — №54. С. 34-36.
3. Пасынков, В. В. Материалы электронной техники/В. В. Пасынков, В. С. Сорокин — СПб.: Изд-во "Лань", 2003.— 368 с.
4. Сидоркин, А.С. Получение и свойства тонких сегнетоэлектрических пленок титаната свинца/А.С. Сидоркин, А.С. Сигов, А.М. Ховив, С.О. Яценко, О.Б. Яценко//Физика твердого тела. —2000. — №4, т. 42. С. 727-732.

УДК66+622

Производство пластмассовых труб на установке Батлера на Нефтекамском заводе нефтяного оборудования и экономический эффект применения для транспортировки нефтепродуктов

*Чигинцев В.С., Смагин С.И., Смагина Р.М
Филиал ФБГОУ ВПО «Уфимский государственный
авиационный технический университет», г.Нефтекамск*

Актуальность: На сегодняшний день одно из первых мест в списке глобальных проблем занимает вопрос об изготовлении пластмассовых труб способных препятствовать коррозии и с долгим сроком эксплуатации.

Опыт и перспективы применения пластмассовых труб.

Протяженность газораспределительных трубопроводов более чем в три раза превышает протяженность магистральных, а протяженность промысловых нефтепроводов на порядок больше протяженности магистральных. Статистика свидетельствует, что число отказов на указанных трубопроводах значительно выше, чем на магистральных, при этом главной причиной аварийных ситуаций остается внутренняя и наружная коррозия. Поэтому развитие и ремонт таких транспортных систем обуславливает применение высокоэффективных коррозионностойких материалов для изготовления труб. В мировой практике нашли широкое применение пластмассовые трубы, обеспечивающие большой срок службы, повышенную эксплуатационную надежность и уменьшенный срок строительства газораспределительных и промысловых трубопроводов. Техническая возможность и экономическая целесообразность использования пластмассовых труб в отечественной нефтегазовой отрасли не вызывает сомнения, что обуславливает широкое их применение в перспективе.

В связи с развитием нефтегазовой отрасли потребность в эффективных материалах для изготовления труб нефтяного и газового сортаментов резко возрастает. Поэтому в последние годы особенно усилилась тенденция более широкого использования при производстве труб новых коррозионностойких материалов, в частности различных полимеров. Перспективы развития производства труб из пласт-

масс в мировом масштабе позволяют предположить создание огромного рынка сбыта и потребления.

Неуклонный рост использования пластмассовых труб, особенно в трубопроводных системах низкого давления и газораспределительных системах, характерен для всего мира.

Материалы и их свойства.

Стойкость к коррозии у пластмасс исключительно высока. Благодаря высокой химической инертности их можно применять практически в любой среде при заглублении, не опасаясь коррозии. Наиболее значительны преимущества пластмассовых труб в случае, когда в расчет принимаются затраты на их монтаж. Установленный срок службы пластмассовых труб составляет не менее 50 лет, а стальных - не более 33 лет. Прочность полиэтиленовых труб в 15 раз ниже, чем стальных, однако под нагрузкой эта величина у них понижается медленнее. Чем ниже испытательное давление, тем дольше не наступает разрушение. Такие трубы могут эксплуатироваться при различных температурах, они устойчивы к воздействию различных сред, в том числе сырой нефти, которая оказывает наибольшее влияние на свойства полиэтилена, при этом стоимость трубопровода в среднем на 20% меньше аналогичного стального; увеличивается скорость монтажа трубопровода, снижается объем сварочных работ, при замерзании с жидкостью трубы не разрушаются. Кроме того, достигается высокий экономический эффект за счет большой строительной длины труб и транспортировки их в бухтах.

При производстве пластмассовых труб используются эффективные коррозионно-стойкие материалы, в частности различные полимеры, выпускаемые промышленностью высокоразвитых стран. К ним относятся: полиэтилен, акрилонитрилбутадиенстирол, полипропилен, полибутилен, телефталат, эпоксидные винилэфирные смолы и т. д.

Основным недостатком пластмассовых труб является относительно невысокая прочность, поэтому пластмассы более гибки и больше деформируются, чем металл, не рекомендуется их совместное использование в конструкции при больших напряжениях и нагрузках. Все термопластики подвержены ползучести при комнатной температуре, т. е. даже при небольших нагрузках будет происходить медленное удлинение, в перспективе оканчивающееся разрушением. В соответствии с этим материал, предназначенный для изготовления труб ответственного назначения, непременно должен проходить испытания на ползучесть.

Наиболее универсальным материалом является полиэтилен (ПЭ): он легко гнется, выдерживает деформацию, при этом обладает достаточной прочностью (полиэтиленовые трубы могут находиться под полной нагрузкой до 80°C и сохраняют свои прочностные свойства также и при низких температурах). ПЭ выпускают в трех модификациях: низкой (0,910-0,925 г/см³), средней (0,926-0,940 г/см³) и высокой плотности (0,941-0,965 г/см³). Интервал рабочих температур полиэтилена: от -70 до +110°C (при температуре выше +110°C наступает размягчение материала, а ниже -70°C - хрупкое состояние).

Полиэтилен не чувствителен к действию микроорганизмов, находящихся в грунте: под влиянием этих бактерий полиэтиленовые трубы изменяют только цвет, на прочностные характеристики материала бактерии никакого действия не оказывают.

В отличие от традиционных материалов, для пластмасс представляется возможным дальнейшая модификация их свойств с целью расширения области применения. В последнее время достигнуты успехи в области модификации свойств ПЭ за счет облучения частицами высоких энергий, введения структурообразователей, наполнителей и др. В результате этого повышаются прочность и устойчивость полиэтилена к различным химическим и физическим воздействиям. Так, сетчатый

полиэтилен отличается высокой стойкостью против растрескивания под напряжением, а также устойчивостью против ползучести.

Преимущества труб из полимерных материалов предполагают в будущем их более широкое применение в нефтегазовой отрасли.

Область применения полимерных труб приведена в классификации. Конечно, это далеко не полный перечень возможностей применения труб, изготавливаемых из полимеров или с их добавками, но и по приведенной классификации видно, что в настоящее время накопился уже достаточно большой опыт как в зарубежной, так и в отечественной практике использования прогрессивных коррозионностойких материалов для изготовления труб, так необходимых для нефтегазовой отрасли.

Результаты научных исследований показали, что трубы из полиэтилена обладают уровнем конструктивной надежности, достаточным для использования их в качестве газораспределительных трубопроводов, а также в системах сбора и подготовки скважинной продукции.

Перспективно и будущее применение подземного внутрискважинного оборудования из пластмасс. Оно вполне может быть обусловлено оптимальным сочетанием высоких прочностных характеристик новых пластических материалов (в частности, стеклопластиков) с удовлетворительными свойствами их буримости, что позволит разработать и применять различные конструкции подземного оборудования для временного разобщения отдельных зон в скважинах. Совершенствование отечественной практики поочередного отключения (изоляции) пластов и пропластков в стволах эксплуатационных и нагнетательных скважин может вполне проводиться заменой металлических перекрывающих конструкций (дорнов, дополнительных технических колонн меньшего диаметра, хвостовиков) прочными и разбуриваемыми пластмассовыми трубами.

Особенно перспективны пластмассовые трубы в системе нефтегазосбора на нефтепромыслах, на которых имеют место высокая обводненность продукции скважин и низкое давление в трубопроводах.

При транспортировке нефтепродуктов стальные трубопроводы подвергаются высокой степени коррозионного разрушения. Мы приняли участие в разработке технологического процесса по производству полиэтиленовых труб на заводе ООО «НЗНО». Одним из основных направлений деятельности завода является выполнение наружного антикоррозионного покрытия плетей стальных труб, выпуск полиэтиленовых труб для различных отраслей народного хозяйства, в том числе толстостенных труб для сооружения газопроводов, а также выполнение внутреннего противокоррозионного полимерного покрытия насосно-компрессорных и стальных труб. Технологический процесс антикоррозионного покрытия стальных труб производится при прямом нашем участии. Кроме того, предприятие специализируется на производстве металлопластовых труб и деталей трубопроводов к ним. На Нефтекамском заводе нефтяного оборудования (В настоящее время Таргин-Механосервис) внедрено производство пластмассовых нефтяных труб на установке системы Батлера при прямом нашем участии. Монтаж трубопровода так же производится по системе Батлера. Принцип технологии заключается в том, что трубы, предварительно подготовленные в заводских условиях (конус – раструб), впрессовываются одна в другую. Перед соединением края труб обрабатываются эпоксидным герметиком. Герметик не связан с прочностью стыка, а служит гарантией полной герметичности и создает коррозионно-устойчивую среду внутри стыка, что особенно важно в случае соединения труб с внутренним покрытием. На концах стальных плетей могут устанавливаться втулки с антикоррозионным покрытием, которые защищают трубу от электрохимической коррозии.

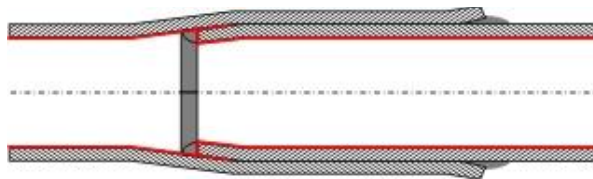


Рис. Стык двух стальных труб.

На заводе выпускаются полиэтиленовые трубы вида:

- Трубы напорные из ПЭ ГОСТ 18599
- Трубы ПЭ для газопроводов ГОСТ Р 50838
- Трубы металлопластовые ТУ 3667-051-00135645-01

Большой минус пластмассовых труб – это ремонтонепригодность, т.е. если какой-то участок пластмассовой трубы повредиться, то придется менять целиком всю трубу. Для решения этой проблемы в настоящее время мы проводим исследовательскую работу на возможность производства ремонтно-сварочных работ в полевых условиях. В случае стальных труб, то там можно вырезать этот поврежденный участок и с помощью сварки заменить его. А экономический эффект пластмассовых труб – это цена. Поэтому в настоящее время завод «НЗНО» (Таргин-Механосервис) продолжает серьезные работы по усовершенствованию производства стальных труб с внутренним противокоррозионным полимерным покрытием с наружной изоляцией.

Таким образом, становится вполне очевидным, что современные способы производства труб из высокопрочных полимеров могут вывести нефтегазовую отрасль на качественно новый уровень.

Вывод:

- Исследовали перспективы применения пластмассовых труб для транспортировки нефтепродуктов.
- Приняли участие в разработке технологического процесса производства полиэтиленовых труб на установке Батлера.

Литература:

1. Бухин В.Е. Состояние нормативной базы обеспечения производства и применения труб из полимерных материалов // Трубопроводы и экология - М: 2007. - № 1.- с. 2-4.
2. Агапчев В.И. Перспективы применения труб из полимерных материалов в нефтяной промышленности / В.И.Агапчев, В.А.Мартяшева, Н.Г.Михайленко и др. // Обзорная-информ. Сер. Борьба с коррозией и защита окружающей среды - М.: ВНИИОЭНГ, 1988, Вып. 3 (77). - с. 44,
3. Пастернак В.И., Седых А.Д. Пластмассовые трубы, применяемые в газовой и нефтяной промышленности. Обзорная информация. Сер, Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. Вып. 9. - М.: ВНИИОЭНГ, 1981.-с. 40.
4. Якубовская СВ. Оценка конструктивной надежности газонефтегазопереводных и сборных сетей из полимерных материалов // Технологии ТЭК - 2005, - № 4. - с. 36-39.

Crystal structure and conducting properties of Cu nanotubes

Kozlovskiy A.L., Kadyrzhanov K.K.

L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

artem88sddt@mail.ru

Over the past several years much effort has been directed to the obtaining of micro and nanostructures in a form of hollow nanotubes due to their specific structure and unique properties that differ from the rods [1, 2], wires [3, 4] and widespread applications as potential photonic crystals, catalysts, sensors, drug delivery media, biomedical agents and chemical reactors.

This work describes the technique of producing hollow Cu nanotubes using template synthesis, as well as characterize their morphological and electrical properties. PET membranes with thickness of 12 microns and nominal pore diameter of 3800 nm were used as a template. Deposition of Cu was performed by electrochemical deposition at different potentials. The main difference between the method considered in this paper from the previous chemical approaches are: performing synthesis without the use of hard template; opportunity to obtain hollow Cu nanostructures with different morphological parameters. Characterization of structural features is carried out by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive analysis (EDA) and X-ray diffraction analysis (XRD), and indirectly by studying conductivity. The atomic ration of Cu in the nanotubes was 100% for all samples, without oxide impurities. Accoring to diffraction patterns, Cu nanotube samples possess fcc structure with a cell parameter that differs from the reference (6.6130 E). The current-voltage characteristics of the Cu nanotubes showed that a change in the area of the conductive surface, as well as predominance of the preferred direction (111) in crystalline structure of obtained samples conductivity increases by 1.7 % and 2.3 % at 1.25 V and 1.5 V respectively. Thus, by varying the conditions of synthesis of nanostructures one can modify the crystalline structure of nanotubes and increasing conductivity of nanotubes. These structures then might be used as semiconductor materials in modern electronics.

Literature:

1. S. W. Kim, M. Kim, W. Y. Lee, T. Hyeon, J. Am. Chem. Soc. 2002. 124. P.7642.
2. Z. Kang, E. Wang, L. Gao, S. Lian, M. Jiang, C. Hu, L. Xu, J. Am. Chem. Soc. 2003. 125. V.13 P.652.
3. Y. G. Sun, B. Mayers, Y. N. Xia, Adv. Mater. 2003. V.15. P.7.
4. Z. Y. Jiang, Z. X. Xie, X. H. Zhang, S. C. Lin, T. Xu, S. Y. Xie, R. B. Huang, L. S. Zheng, Adv. Mater. 2004. 16. P.904.

Effect of thermal annealing of the structural properties of Zn nanotubes

Kozlovskiy A.L., Kadyrzhanov K.K.

L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

artem88sddt@mail.ru

In modern electronics to produce devices and sensors the process steps of implementing impurities into the semiconductor materials is widely used. Particular attention is paid to the creation of ordered arrays of semiconductor nanostructures as such materials possess new optical [1] and electrical [2, 3] properties that are important for creating optoelectronic devices [6]. One of the important factors is thermal treatment of the semiconductor materials to change the electronic states, restoration of the crystal structure and the electrical activation of the impurity, though the latter is highly undesirable factor. This paper presents the results of studies of metallic Zn nanotubes obtained by electrochemical deposition in the matrix template. PET based track membranes with pore densities of 4.0×10^7 , thickness of 12 microns and a pore diameter of 380 nm were used as a matrix templates. REM, EDS and XRD methods were used to study the structural characteristics of the nanotubes. Investigations carried out to determine the effect of thermal annealing on the conductive properties of the nanostructures. According to the EDA -spectra, XRD -diffraction and graphic of the change of resistance with respect to annealing duration observed two stages of the change in resistance. The first stage - the fall of the resistance to the point of 60 minutes, at this stage, the nucleation phase of zinc oxide ZnO occurs. The atomic ration of the elements in this state is Zn 91% and O 9%. The second stage - a sharp increase in resistance and conductance drop at the annealing time of 75 and 150 minutes, at this stage, there is destruction of Zn nanotubes associated with the appearance of Dioxide phase of zinc ZnO₂. Formation of the oxide and the oxide phase in the crystal structure increases the defect, which leads to sharp increase of resistance of 15% and partial destruction of nanotubes. Thus, annealing zinc based nanotubes allows to adjust the appearance of the oxide phase in nanostructure. The presence of the oxide phase of Zn in percentages by weight no more than 10 % leads to a decrease in the resistance and increase in conduction. Changing the crystal structure of Zn nanotubes by thermal annealing one can obtain ordered arrays of n-type semiconductors, which can then be used in nanoelectronics and optics.

Literature:

1. R. Asomoza, H. Malodonado, M. D. Olvera [et al.] // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2000. V.11, № 5. P. 383.
2. Li Q.// J. Appl. Polym. Sci. 2006. V.103, №3. P.41.
3. Wienke J.// Thin Solid Films. 2007. V3.№ 4.P. 5-11.
4. R. Al-Asmara, G. Ferblantier, F. Mailly [et al.]// Thin Solid Films. 2005. V.473, №1. P. 49-53
5. J.O. Williams, L.M. Turton // Trans. Faraday Soc.1968.V. 64.P. 2496-2504.
6. D.A. Drabold, S.K.Estreicher // Berlin: Springer-Verlag, 2007. P. 295 .

Влияние фазового состава на проводящие свойства Fe/Co нанотрубок

Алешова Н.Е., Козловский А.Л., Кадыржанов К.К.
Евразийский Национальный Университет им.Л.Н.Гумилева
г. Астана, Казахстан
artem88sddt@mail.ru

Одним из актуальных вопросов развития современной техники является синтез наноструктур, обладающих нехарактерными физико-химическими свойствами, связанными со структурными и размерными эффектами. Изменения свойств связано не только с уменьшением размеров, но и с тем фактом, что на таком уровне начинают играть существенную роль квантово-механические эффекты и волновая природа процессов. Придавая наноматериалам и наносистемам принципиально новые качества, нанотехнологии могут обеспечить прогресс во многих отраслях науки и техники [1,2].

В данной работе рассмотрено влияние фазового состава на проводящие свойства нанотрубок. Электрохимическое осаждение в треки шаблонных матриц проводилось в потенциостатическом режиме. Раствор электролита, использующийся для осаждения нанотрубок, и условия осаждения представлены в таблице 1.

Таблица 1

Условия осаждения и состав электролита

№	Шаблонная матрица	Электролит	Условия осаждения		Фазовый состав
1	Плотность пор – $1,0E+09$ пор/см ² , диаметры пор - 110 ± 5 нм	CoSO ₄ ×7H ₂ O (110 г/л), FeSO ₄ ×7H ₂ O (110 г/л), H ₃ BO ₃ (25 г/л), C ₆ H ₈ O ₆ (3 г/л)	1,3 В	915 сек	Fe ₆₀ Co ₄₀
2			1,5 В	650 сек	Fe ₅₈ Co ₄₂
3			1,7 В	495 сек	Fe ₅₅ Co ₄₅
4			2,0 В	260 сек	Fe ₄₉ Co ₄₀₅₁

На рисунке 1 представлены графики вольтамперных характеристик исследуемых нанотрубок.

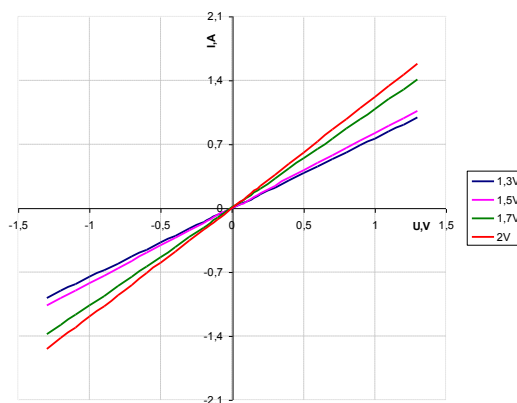


Рисунок 1 - Графики ВАХ Fe-Co нанотрубок

Из графиков видно, что с увеличением атомного веса Со в полученных нанотрубках угол наклона ВАХ возрастает. С увеличением разности потенциалов при темплатном синтеза Fe/Со нанотрубок, которое ведет к увеличению атомного веса Со в наноструктурах, удельная проводимость увеличивается линейно, и уменьшается сопротивление Fe/Со нанотрубок.

Литература:

1. J.C. Hulteen, C.R. Martin J. Mater. Chem. 1997, V.7, p.1075
2. S.K. Chakarvarti, J. Vetter. Radiation Measurments, 1998, V.29, p.149-159.

УДК544+66

Структура и свойства α -графинового полиморфа, получающегося из графена L₄₋₈

Беленкова Т.Е., Чернов В.М.

*Челябинский государственный университет, Челябинск,
belenkova.te@gmail.com*

Соединения, состоящие из атомов углерода в двух- и трехкоординированных состояниях (состояниях sp - и sp^2 -гибридизации), так называемые графины (graphyne) исследуются уже несколько десятков лет [1-3]. Однако экспериментальный синтез первой из структурных разновидностей графина удалось осуществить сравнительно недавно [4]. Теоретически получить графиновые слои возможно из гексагонального графена [1]. Однако возможно формирование графиновых соединений на основе других полиморфных разновидностей графена [5]. В данной работе выполнены расчеты новой полиморфной разновидности графина на основе графена L₄₋₈.

Модельно ряд новых структурных разновидностей графина может быть получен из графенового слоя L₄₋₈ в результате замены углерод-углеродных связей между sp^2 -гибридизированных атомов на карбиновые цепочки [6]. В случае α структур заменять на фрагменты карбиновых цепочек необходимо все связи. В результате получается исходная структура α -графинового слоя. Этот модельный слой был подвергнут геометрической оптимизации методами теории функционала плотности (DFT) в градиентном приближении (GGA). В результате выполненных расчетов была найдена геометрически оптимизированная структура слоя α -графина. Элементарная ячейка α -графинового слоя содержит 16 атомов. Атомы в слое находятся в трех различных структурных состояниях. В одном из этих состояний – состоянии 1 находятся трех координированные (sp^2 -гибридизированные) атомы. Два других состояния (состояния 2 и 3) это состояния двухкоординированных (sp -гибридизированных) атомов углерода. Длина векторов элементарных трансляций, найденная в результате DFT-GGA расчетов составляет $a = b = 9.726 \text{ \AA}$. Атомы в слое α -графина соединяются четырьмя различными ковалентными углерод-углеродными связями, порядок которых изменяется от 1.4 до 2.8. Энергия сублимации α -графина, полученного из графена L₄₋₈, составляет 6.63 эВ/ат. Результаты расчетов зоной структуры и плотности электронных состояний показывают, что в области энергии Ферми в электронной структуре α -графина имеется перекрытие валентной зоны и зоны проводимости, так что плотность электронных состояний при E_F отлична от нуля. Это свидетельствует о том, что изученный графиновый слой должен проявлять металлические свойства.

Литература:

1. Беленков Е.А., Мавринский В.В., Беленкова Т.Е., Чернов В.М. Структурные разновидности графитовых слоев, состоящих из углеродных атомов в состояниях sp и sp^2 гибридизации // ЖЭТФ. 2015. Т.147. № 5. С. 949–961.
2. Беленков Е.А., Шахова И.В. Структура карбиноидных нанотрубок и карбинофуллеренов // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 11. С. 2265-2272.
3. Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2008. 168 с.
4. G. Li, Y. Li, H. Liu, Y. Guo, Y. Lia and D. Zhua, Architecture of graphdiyne nanoscale films, Chem. Commun. 46 (2010), 3256–3258.
5. Беленков Е.А., Коченгин А.Е. Структура и электронные свойства кристаллов, состоящих из графеновых слоев L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} и L_{4-6-12} // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 10. С. 2071-2078.
6. Беленков Е.А., Мавринский В.В. Структура кристаллов идеального карбина // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 1. С. 83-87.

УДК544+547

Стабилизация переходного состояния образования 1,3 – диоксанов по реакции принса в присутствии углеродных нанотрубок

Вакулин И.В.¹, Мустафина З. Н.¹, Пасько П.А.¹, Вакулина А.И.²

¹Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

²УЭРГУ, г. Екатеринбург, Россия

Методами квантовой химии и молекулярной динамики рассмотрен катализ углеродными нанотрубками (CNT) образования гидрированных фуранов (ГФ) в условиях реакции Принса по двум механизмам: через ненасыщенные алкоксикарбениевые ионы (ALK) и через диоксолениевые ионы (DXL).

Показано, что стабилизация переходных состояний $ПС_{ALK}$ и $ПС_{DXL}$ этих реакций на CNT различного диаметра (табл. 1, рис. 1) становится наиболее выгодной при значениях диаметра 8,82-14,92Å. Очевидно, что в этом случае ПС может помещаться внутрь поры углеродной нанотрубки и стабилизироваться за счет межмолекулярных взаимодействий со всей внутренней поверхностью.

Интересно отметить, что диаметр CNT при котором наблюдается максимум стабилизации ПС зависит от строения участвующего в реакции алкена и механизма по которому протекает реакция. Так максимум стабилизации $ПС_{ALK}$, соответствующего участию в реакции бутена-1, достигается при диаметре CNT 8,82-11,59 Å, тогда как при участии в реакции бутена-2 диаметр CNT оказывающей максимальную стабилизацию составляет 10,18-14,92Å.

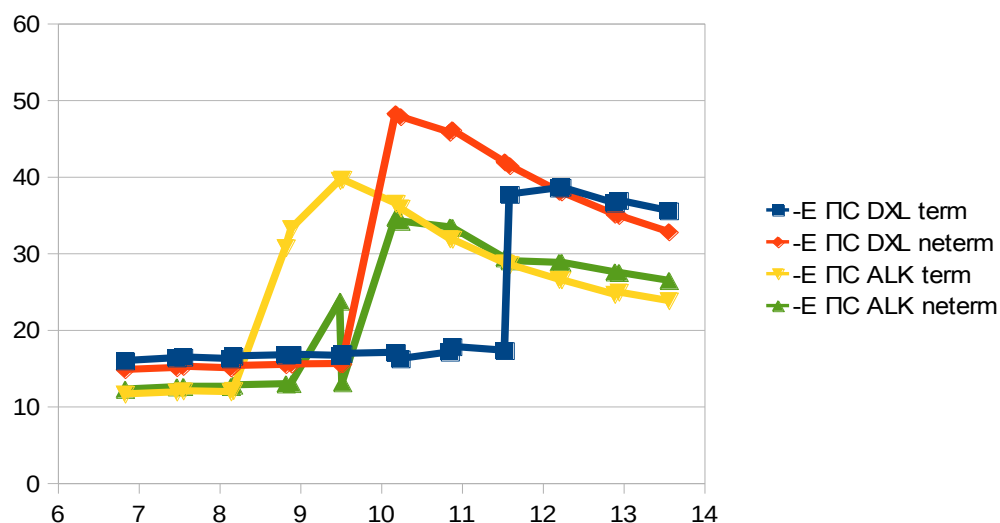
В случае $ПС_{DXL}$ наблюдается обратная картина и максимум стабилизации на CNT достигается при меньших значениях диаметра уже при вовлечении в реакцию нетерминальных алкенов.

Таблица 1

Зависимость энергии стабилизации PC_{ALK} и PC_{DXL} от диаметра нанотрубки,
кДж/Моль

CNT	D, Å	-E PC DXL term	-E PC DXL neterm	-E PC ALK term	-E PC ALK neterm
N4M6	6,83	15,95	14,78	11,59	12,22
N5M6	7,47	16,32	15,05	11,86	12,54
N4M7	7,55	16,43	15,21	12,01	12,59
N6M6	8,14	16,21	15	11,89	12,59
N5M7	8,17	16,55	15,3	12,07	12,77
N6M7	8,82	16,71	15,45	30,72	12,93
N5M8	8,89	16,78	15,5	33,19	12,97
N7M7	9,49	16,63	15,56	39,5	23,73
N6M8	9,52	16,88	15,56	39,65	13,08
N7M8	10,18	17,03	48,19	36,5	34,63
N6M9	10,24	16,21	47,81	35,88	34,16
N8M8	10,85	17,08	45,78	31,87	33,4
N7M9	10,88	17,8	46,1	31,82	33,37
N8M9	11,53	17,29	41,9	28,71	29,38
N7M10	11,59	37,68	41,42	28,51	28,99
N9M9	12,2	38,51	38,08	26,57	28,77
N8M10	12,23	38,62	37,98	26,53	28,8
N9M10	12,89	36,54	35,07	24,61	27,54
N8M11	12,94	36,89	34,92	24,9	27,47
N10M10	13,56	35,54	32,78	23,78	26,42

Рис.1. Стабилизация переходного состояния реакции образования 1,3-диоксанов в присутствии CNT



Технология изготовления трубчатых изделий на основе кварц-пирофиллитового сырья

Добро́рез Д.Д., Муртазина Э.Ж., Огребов А.А., Трифонов А.А.
Баши́рский госуда́рственный универси́тет, г. Уфа

Технология производства трубчатых изделий из пластичных масс с использованием химического связующего является суспензией названной в керамическом материаловедении. **Линия для изготовления трубчатых изделий** содержит участки с оборудованием для подготовки шихты, формовки полуфабрикатов изделий и их термической обработки. При этом первый участок подготовки шихты включает автоматизированное оборудование для грубого и тонкого помола, преимущественно, кварц-пирофиллитового сырья, дозирования и смешивания указанных ингредиентов и фосфатного связующего. Оборудование второго участка для формовки полуфабрикатов изделий включает, по крайней мере, один поршневой пресс, экструдер, снабженный сменной оснасткой для изменения номенклатуры изделий, средства для сушки и размерной обработки полуфабрикатов изделий. Оборудование третьего участка для их термической обработки включает камерную электропечь, выполненную с возможностью обработки изделий при температуре 700-800⁰С.

Технологический процесс изготовления керамических трубок осуществляет следующие операции

1. Приготовление пластичной массы путем дозирования и смешивания указанных ингредиентов и химического связующего до однородной массы ;
2. Формование изделий, который включает в себя укладку пластичной массы в приемный контейнер экструдера, и ее выдавливание через мундштук заданного диаметра,
3. Сушка, то есть помещение полученных трубок-заготовок на подложку в сушильном шкафу, затем режим с нагревом до 150-200⁰С и последующая выдержка в течении 2,5 часов;
4. Обработка полученных изделий (нарезание изделий длиной и размерами указанными в регламенте на станке с алмазным диском);
5. Обжиг керамических трубок, заключающийся в размещении трубок в обжиговую печь с последующей термообработкой по заданному режиму, подъемом температуры до 700-800⁰С со скоростью 2⁰С/мин и выдержкой при окончательной температуре в течении 1 часа.

Схема технологического процесса изготовления трубчатых изделий показано ниже.

Подбор состава изделия на основе кварц-пирофиллитового сырья
→Перемешивание компонентов →Укладка в контейнер экструдера →Выдавливание трубок-заготовок →Сушка изделий →Обработка полученных изделий
→Термообработка (Обжиг)→Упаковка.

Данная технология изготовления трубчатых изделий более подробно описывается в публикации [1] и имеется патент [2].

Литература:

1. Шаяхметов У.Ш., Халиков Р.М., Усманов С.М., Мурзакова А.Р., Чудинов В.В., Хайдаршин Э.А., Фахретдинов И.А., Гончеренко Е.А. Технология экструзии наноконструированных керамических масс на вакуумном поршень-прессе.2014г.

2. Шаяхметов У.Ш., Халиков Р.М., Мурзакова А.Р., Чудинов В.В., Хайдаршин Э.А., Фахретдинов И.А., Гончаренко Е.А., Мутагаров Р.Ф., Акбашева Р.Ф. патент РФ №2013154712. Линии для изготовления профильных изделий из керамики.

УДК577

Изучение влияния наноразмерного гетита на содержание глицина в растительных тканях

Ильясова Р.Р., Юнусова А.В., Массалимов И.А., Мустафин А.Г.

Башкирский государственный университет, химический факультет, г. Уфа
Ilyasova_R@mail.ru

Известно, что для растений глицин является биогенной аминокислотой, необходимой для их роста и развития, т.к. активно участвует в растительных клетках в биохимических реакциях синтеза пептидов, белков и других веществ, необходимых для роста и развития растений [1]. В процессе всхожести и прорастания семян растений при наличии большой влажности происходит изменение аминокислотного состава семян фасоли зерновой, при этом содержание аминокислот должно понизиться, в том числе, по количеству глицина. Данный эффект в результате может привести даже к гибели растений. Внесение питательной смеси могло бы способствовать решению данной проблемы.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния питательной смеси, содержащей смесь наноразмерного гетита, дигидрофосфата кальция, мочевины в различных соотношениях на процессы всхожести семян фасоли зерновой, а также исследование содержания глицина при этом.

В составе исследуемой смеси содержатся ряд веществ, которые в агрохимии используются в составе удобрений, питательных смесей и т.д. (мочевина, дигидрофосфат кальция). В сельскохозяйственном производстве в качестве удобрений также используются неорганические соли железа (ион железа известен как биогенный микроэлемент растений) [2]. Однако влияние оксида железа (3+) в наноразмерном виде в комплексе с вышеуказанными веществами на процессы роста и развития растений не изучалось. Вышеуказанное влияние изучено авторами по исследованию в динамике содержания аминокислоты глицина, которая расходуется и особенно необходима в определенном количестве на момент прорастания растений. Количественный и качественный анализ глицина проведен методом тонкослойной хроматографии.

Результаты исследований показали, что наибольшее содержание глицина наблюдалось в пророщенных семенах фасоли при соотношении наноразмерный гетит: мочевина : дигидрофосфат кальция - 1:1:100. При этом содержание глицина достигло около 12,32 мкг/л, что превысило содержание аминокислоты в контрольных опытах, при проведении которых использовались питательные смеси, не содержащие наноразмерный оксид железа (3+). На основании результатов экспериментов можно рекомендовать использовать в качестве питательной смеси при прорастании семян фасоли зерновой - смесь наноразмерный гетит: мочевина : дигидрофосфат кальция - 1:1:100.с целью создания более благоприятных условий для развития и прорастания семян фасоли, а также оптимизации аминокислотного состава по содержанию глицина, которая выполняет особую роль при прорастании семян бобовых растений.

Литература:

1. Р.Р. Ильясова, И.А. Массалимов, Г.А. Арсланбаева. Изменение содержания свободных аминокислот в растительных тканях под влиянием нанодисперсной серы. Сб. трудов Всеросс. научно-практической конференции. Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова, Якутск, 25-27 ноября 2014 г., с.55-56.

2. Р.М. Зайнитдинова, А.Н. Хусаинов, И.А. Массалимов, А.Г. Мустафин. Биологическая активность наночастиц серы, полученных из водных растворов полисульфидов. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, 2013 г., №5, с. 98-103.

УДК66+541

Закономерности сорбции катионов тяжелых металлов сорбентом на основе пероксида кальция

Ильясова Р.Р., Гайнетдинова Ю.М., Массалимов И.А., Мустафин А.Г.
Башкирский государственный университет, химический факультет, г. Уфа
Ilyasova_R@mail.ru

В настоящее время существует проблемы экологического характера, связанные с загрязнением сточных вод ионами тяжелых металлов. Проблема требует нахождения эффективных методов очистки подводных, карьерных и шахтных вод. Самым оптимальным считается сорбция, так как является простым, доступным, менее дорогостоящими и эффективным методом[1].

В настоящее время используются различные типы сорбентов. Однако в данной области существуют и проблемы, в первую очередь, недостаточная сорбционная емкость существующих материалов [2, 3].

Целью данной работы явилось изучение сорбционных свойств пероксида кальция по отношению к катионам кадмия (II) и никеля (II) с целью разработки высокоэффективного сорбента на основе наноматериалов для очистки природных объектов от ионов тяжелых металлов.

Пероксид кальция синтезирован на кафедре физической химии и химической экологии химического факультета Башкирского государственного университета, размер частиц составил от 79 нм до 71 мкм.

Пероксид кальция существует в нескольких формах: безводной, нескольких водосодержащих формах. Безводный CaO_2 - нерастворимая в воде форма пероксида кальция и активно используется в Китае, Индии, странах Европы, США для решения экологических проблем [4].

Авторами сорбционные способности пероксида кальция изучены в статистическом режиме. Для определения условий сорбции ионов тяжелых металлов исследованы факторы, влияющие на процессы сорбционного концентрирования ионов изученных металлов: время сорбции (10 минут), оптимальная температура сорбции (30°C), pH сорбции (5,5), соотношение массы сорбента к общему объему раствора (1,5 грамм сорбента на 25 мл раствора соответствующей соли).

Содержание ионов металлов в растворе после проведения сорбции определяли методом фотокалориметрии.

Исследования показали, что сорбент на основе пероксида кальция обладает высокими сорбционными свойствами: при этом степени извлечения составили для иона кадмия - 91% и иона никеля - 87%.

Литература:

1. А.Л. Бандман. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V–VIII групп. А. Л. Бандман, Т. Д. Греков, В. И. Давыдова и др. Л.: Химия, 1989 г.
2. Е. С. Климов. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Ульяновск: УлГТУ, 2011 г.
3. И.А. Массалимов, Р.Р. Ильясова, Л.Р. Мусавирова, М.Р. Самсонов, А.Г. Мустафин. Применение микронизированного гематита и нанодисперсного гетита в качестве сорбента тяжелых металлов. Журнал прикладной химии, 2014 г., т.87, №10, с. 1456-1563.
4. Н.Ф. Гладышев и др. Пероксидные соединения кальция. М.: Спектр, 2013 г.

УДК544+66

Теоретический расчет зависимости скорости травления ПЭТФ

¹Калкабай Г., ²Козловский А.Л., ¹Архангельски Е.

¹*Школа Инженерии, Назарбаев Университет,
Астана, Казахстан*

²*Евразийский Национальный Университет им.Л.Н.Гумилева
г. Астана, Казахстан
artem88sddt@mail.ru*

Теоретический расчет зависимости скорости травления ПЭТФ выполнен в рамках модели, в основе которой лежат два основных параметра – скорость травления неповрежденного полимерного материала V_B и скорость травления трека V_T с учетом взаимных пересечений соседних пор, которые возможны при высокой пористости трековых мембран. Предложенные модельные кривые могут быть использованы для описания экспериментальных результатов, полученных при травлении трековых мембран на основе ПЭТФ в водно-спиртовых растворах гидроксида натрия.

Трековые мембраны представляют собой пористые пленки, поры в которых образуются в результате облучения полимера осколками деления или ускоренными тяжелыми ионами, УФ – сенсibilизации и физико-химической обработки облученного материала. Радиационные повреждения полимерной пленки (латентные треки) имеют вид локализованных в поперечном направлении ($\sim 5 - 50$ нм) сплошных протяженных дефектов структуры, совпадающих с траекториями тяжелых частиц в пленке. В результате избирательного химического травления треки «визуализируются», а конечная форма пор в трековой мембране определяется, главным образом, двумя величинами V_T и V_B или их отношением $\beta = V_T / V_B$, которое служит критерием селективности травления. Скорости V_T и V_B зависят от типа полимера, состава травящего раствора и условий травления, а также от температуры. Кроме того, V_T и параметр β определяются радиационной чувствительностью полимера и функцией потерь энергии dE/dx бомбардирующих пленку частиц, которая зависит от эффективного заряда иона и его скорости.

На рисунке 1 представлена зависимость изменения приведенной массы трековой мембраны от времени травления при разных плотностях пор. Диапазон плотности пор составил от $1,0E+07$ до $1,0E+09$ пор/см².

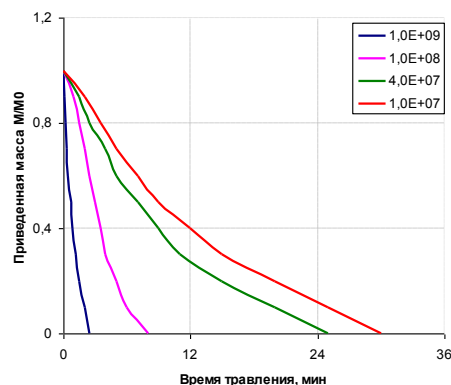


Рис. 1 - Зависимость изменения массы мембран с цилиндрическими порами от времен травления при разных плотностях пор

Как видно из графика на рисунке 1, с увеличением плотности пор скорость травления увеличивается. Скорость травления достигает максимума в точке $X = 1/3$.

УДК544+66

Определение степени гидрофильности трековых мембран на основе ПЭТФ

¹Калкабай Г., ²Козловский А.Л., ¹Архангельски Е.

¹Школа Инженерии, Назарбаев Университет,
Астана, Казахстан

²Евразийский Национальный Университет им.Л.Н.Гумилева
г. Астана, Казахстан

artem88sddt@mail.ru

Степень гидрофильности поверхности трековых мембран в значительной мере определяет ряд важных эксплуатационных параметров мембранных процессов разделения и очистки растворов биополимеров, таких как селективность, производительность и возможность регенерации используемой мембраны. Степень гидрофильности трековых мембран определяли путем измерения краевого угла смачивания (θ) по методу лежащей капли. Для этого каплю рабочей жидкости порядка 15 мкл наносили из микрошприца на поверхность образцов. Краевой угол смачивания определяли гониометрическим методом, исходя из основных размеров капли и условия, что $\theta < 90^\circ$ по формуле 1:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{2h \cdot r}{r^2 - h^2} \quad (1)$$

где, θ – краевой угол смачивания, r – радиус площади контакта капли с поверхностью, h – высота капли. Данные по краевому углу смачивания исследуемых образцов мембран представлены в таблице 1.

Таблица 1

Изменение краевого угла смачивания для исследуемых образцов

Время травления, сек	Контактный угол смачивания
20	70°24'
30	64°10'
40	55°99'
50	49°03'
60	48°34'
70	43°96'

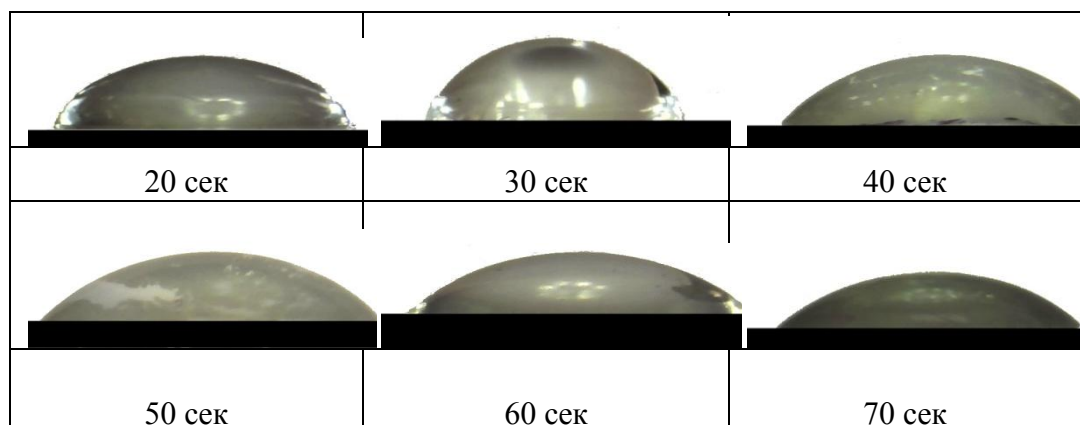


Рис. 1 – Снимки ПЭТФ пленки после травления

При этом, необходимо отметить, что с увеличением среднего диаметра пор, закономерно происходит уменьшение краевого угла смачивания. Это отчетливо видно на снимках ПЭТФ (рисунок 1), полученных в ходе эксперимента. Таким образом, степень гидрофобности трековых мембран на основе ПЭТФ увеличивается.

УДК544.64

Расчет зависимости плотности тока наноэмиттеров от напряженности электрического поля

Козловский А.Л., Кадыржанов К.К.
 Евразийский Национальный Университет им.Л.Н.Гумилева
 г. Астана, Казахстан
artem88sddt@mail.ru

Явление холодной полевой эмиссии основано на эффекте квантового туннелирования электронов, находящихся внутри заземленного проводника и внешнего электрического поля. Применяя квантово – механический подход можно вычислить зависимость плотности тока от напряженности электрического поля E , которая называется соотношением Фаулера – Нордгейма (1) [1,2]:

$J = C_1 E^2 \exp(-C_2 / E),$	(1)
-------------------------------	-----

где C_1 и C_2 – параметры, выражающиеся через значение работы выхода электрона $\phi=3.63$ эВ, заряд и массу электрона. Соотношение Фаулера – Нордгейма соответствует

ситуации, когда эмитирующая поверхность проводника представляет собой бесконечную плоскость, перпендикулярную направлению внешнего электрического поля. Значение E в непосредственной близости от вершины наноструктуры можно вычислить, используя аналитическую формулу (2):

$E = \frac{2U}{r \ln\left(\frac{4d}{r}\right)},$	(2)
--	-----

где U – прикладываемое напряжение, r – радиус наноструктуры, d – расстояние между электродами. На рисунке 1 представлена зависимость изменения напряженности электрического поля от радиуса наноструктур.

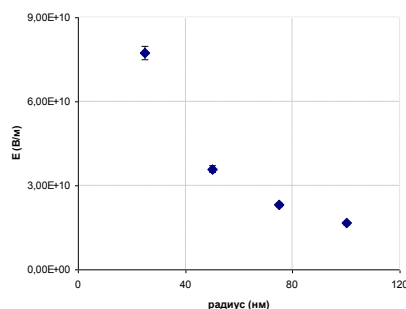


Рисунок 1. Зависимость изменения напряженности электрического поля от радиуса наноструктур

Как видно из графика на рисунке 1, с увеличением радиуса наноструктур при постоянном прикладываемом напряжении 100 В значение напряженности уменьшается по степенному закону $y=3E+12x^{-1,1084}$. Фактором, влияющим на вычисление зависимости Фаулера – Нордгейма, является эффект Шоттки, в основе которого лежит следующее предположение: взаимодействие электрона, вылетающего с поверхности проводящего эмиттера с его зеркальным отображением, приводит к снижению потенциального барьера, создаваемого внешним электрическим полем.

Литература:

1. Bocharov G.S. et al. Properties of Synthetic Nanostructures Ed. by H. Kuzmany et al. AIP Conf. Proc. (2004) Vol. 723. P. 528.
2. Bocharov G.S., Eletsii A.V., Korshakov A.V. Rev. Adv. Mater. Sci. (2003). Vol. 5. P. 34.

УДК544.64

Определение длины пробега тяжелых ионов в Со наноструктурах

Козловский А.Л., Кадыржанов К.К.

Евразийский Национальный Университет им.Л.Н.Гумилева

г. Астана, Казахстан

artem88sddt@mail.ru

Для определения длины пробега ускоренных ионов в металлических наноструктурах проведен теоретический расчет потерь энергии на электронах и ядрах исследуемых наноструктур с помощью программы SRIM 2013 Pro. В качестве исследуемых металлических наноструктур рассматриваются Со – нанотрубки с

диаметром 110 нм и высотой 12 мкм. В качестве налетающих пучков рассматривались ускоренные ионы Xe, Kr, Ar, N, C, O, Ne с диапазоном энергий от 1,0 до 1,75 МэВ/нуклон с шагом 0,25 МэВ/нуклон. На рисунке 1 представлен график зависимости пробега различных ионов в Co – нанотрубок в от энергии ионов.

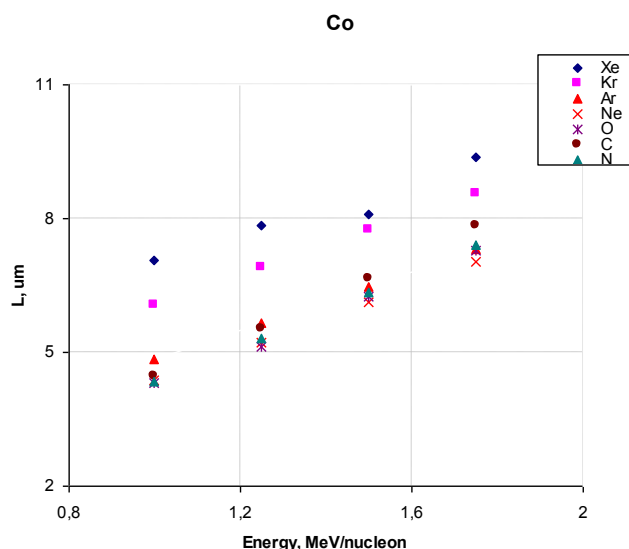


Рисунок 1 - Зависимость изменения длины пробега различных ионов от энергии в Co – наноструктурах

Анализируя график, можно сделать следующие выводы:

1. Максимальной длиной пробега обладает ион Xe при энергии 1,75 МэВ. При данной энергии ион может пройти на глубину не более 10 мкм, вызывая разрушения кристаллической структуры.
2. При энергиях ниже 1,5 МэВ для ионов Xe происходит полное торможение ионов на глубине 6 – 8 мкм. Контролируя энергию ионов, можно вносить дефекты на заданную глубину.
3. Легкие ионы (N,C,O,Ne) в данном диапазоне энергий возможно применять для контролируемой по глубине имплантации (от 4,8 до 8 мкм).

УДК66

Темплатный синтез $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ нанотрубок

Козловский А.Л., Кадыржанов К.К.
 Евразийский Национальный Университет им.Л.Н.Гумилева
 г. Астана, Казахстан
artem88sddt@mail.ru

Важным аспектом развития нанотехнологий являются методы и механизмы синтеза наноструктур. Одним из наиболее продуктивных методов является метод темплатного синтеза, в котором применяются пористые материалы в качестве матрицы. В данной работе рассмотрено получение $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ нанотрубок методом темплатного синтеза с диаметром 110 нм и высотой 12 мкм. В качестве темплатов использовались

трековые мембраны на основе ПЭТФ с плотностью пор $1,0\text{E}+09$. Процесс заполнения пор в шаблонной матрице контролировался посредством хроноамперометрии.

Параметры полученных массивов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ наноструктур контролировались с привлечением РЭМ. На рисунке 11 представлены РЭМ-снимки полученных наноструктур, освобожденных от темплата.

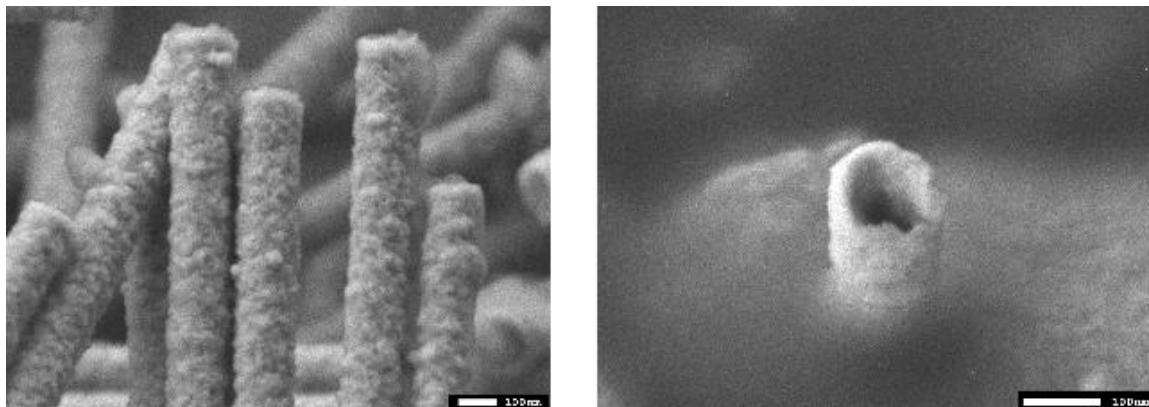


Рис. 1 - РЭМ-снимки $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ наноструктур, освобожденных от темплата

Анализ снимков показал, что наноструктуры представляют собой массив нанотрубок высотой, равной толщине шаблона – 12 мкм, и диаметром, равным диаметру пор шаблонных матриц – 110 нм. Определение диаметров d пор шаблонных матриц и внутренних диаметров $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ нанотрубок, находящихся в ПЭТФ шаблонах, проводилось манометрическим методом определения газопроницаемости. Полученное в результате расчетов среднее значение диаметра пор ПЭТФ шаблона составило 110 ± 3 нм, что находится в хорошем соответствии с данными, полученными в результате РЭМ исследований шаблонных матриц. Среднее значение внутреннего диаметра $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ нанотрубок, определенное тем же методом, составило 69 ± 1 нм для всех исследуемых образцов. Знание внутреннего диаметра нанотрубок позволило оценить толщины их стенок – 21 ± 2 нм. ЭДА. Анализ ЭДА спектров позволил установить, что полученные из электролита $\text{Fe}100\text{Co}0$ нанотрубки состоят из атомов железа без примесей; соотношение атомов кобальта и железа в нанотрубках, полученных из электролита $\text{Fe}50\text{Co}50$, составило $\text{Fe}_{58}\text{Co}_{42}$; для электролита $\text{Fe}25\text{Co}75$ – $\text{Fe}_{26}\text{Co}_{74}$. Погрешность определения атомного соотношения – $\sim 2\%$. Анализ данных рентгено-дифрактометрических исследований указывает на наличие объемцентрированной кубической структуры всех исследованных $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ нанотрубок. Исследуемые образцы представляют собой поликристаллические нанотрубки с ОЦК структурой $\alpha\text{-Fe}$ (пространственная группа $Im\bar{3}m$) с индексами Миллера (110) и (211). Следует отметить, что ОЦК структура характерна также для массивов нанопроволок $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ сплава с содержанием Co не более 82%. Меньшая ширина на половине высоты (FWHM) основной дифракционной линии (110) на рентгенограммах (0.37° для Fe, 0.84 для $\text{Fe}_{26}\text{Co}_{74}$ и 0.82 для $\text{Fe}_{58}\text{Co}_{42}$) свидетельствует об увеличении степени кристалличности $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ нанопроволок с уменьшением атомного содержания железа.

Изменение кристаллической структуры медных нанотрубок в результате облучения ионами Хе

Козловский А.Л., Козин С.Г., Кадыржанов К.К.
Евразийский Национальный Университет им.Л.Н.Гумилева
г. Астана, Казахстан
artem88sddt@mail.ru

Радиационные эффекты, возникающие в наноматериалах под действием ионизирующего излучения, обладают рядом особенностей, отличающимися от аналогичных эффектов в микро- и макроразмерных объектах [1-3]. С точки зрения практического применения для создания новых элементов оборудования космических аппаратов представляют интерес нанотрубки на основе меди, полученные методом темплатного синтеза. Темплатный синтез наноструктур является привлекательным тем, что это наиболее простой и дешевый способ изготовления больших массивов наноструктур с монодисперсными диаметрами и длиной. В данной работе рассмотрено влияние ионизирующего излучения на структурные свойства Cu – нанотрубок. Проведен расчет зависимости глубины пробега ионов Хе⁺²² от энергии налетающих частиц в наноструктурах. В качестве налетающего пучка рассматривались ускоренные ионы Хе⁺²² с диапазоном энергий от 1,0 до 1,75 МэВ/нуклон с шагом 0,25 МэВ/нуклон. При энергиях 1,0 – 1,25 МэВ/нуклон происходит полное торможение иона в наноструктурах.

Для определения влияния ионизирующего излучения на кристаллическую структуру нанотрубок был проведен рентгеноструктурный анализ исходных и облученных образцов. Исследуемые образцы представляют собой поликристаллические структуры с ГЦК – фазой с параметром элементарной ячейки a , отличной от эталонного значения. Было выявлено, что в результате облучения наблюдается увеличение величины параметра a . С увеличением дозы облучения наблюдается увеличение интенсивности пика (111), которое может быть обусловлено увеличением скорости тепловых колебаний атомов около равновесных положений в кристаллической решетки, и снижение интенсивностей пиков (200) и (220), вызванное возникновением микронапряжений в результате внедрения атомов кислорода в решетку. При дозах $1.0 \times 10^{11} \text{ м}^{-2}$ и выше наблюдается зарождение оксидной фазы Cu₂O, что подтверждает возникновение микронапряжений и может быть объяснено локальным нагревом нанотрубок и протекающим процессам окисления структуры в результате облучения.

Литература:

1. Zhu Y.-C., Bando Y. // Chem. Phys. Lett. – 2003. – Vol.372. – P. 640–644.
2. Chen Z., Shan Z., Li S., Liang C.B., Mao S.X. J. // Cryst. Growth. – 2004. – Vol. 265. – P.482–486.
3. Kim H.W., Kebede M.A., Kim H.S., Srinivasa B., Kim D.Y., Park J.Y., Kim S.S. // Cur. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 10. – P.52-56.

Влияние термического отжига на кристаллическую структуру Zn нанотрубок

Козловский А.Л., Кадыржанов К.К.
Евразийский Национальный Университет им.Л.Н.Гумилева
г. Астана, Казахстан
artem88sddt@mail.ru

Дефекты, возникающие при синтезе наноструктур, в процессе модификации, термического отжига, ионизационного облучения, электронного отжига или эксплуатации наноструктур, могут повлиять на проводящие, электрические и эмиссионные свойства. Основными дефектами, возникающими в процессе термического, электронного или ионизационного облучения в наноструктурах, являются вакансионные дефекты, проявляющиеся в виде вакансии в кристаллической структуре нанотрубок. Вакансионные дефекты образуют дополнительные рассеивающие центры, которые нарушают баллистическое движение электронов в нанотрубках. В то же время наличие дополнительных вакансионных дефектов или носителей зарядов вызывает увеличение проводимости за счет возникновения дополнительных электронных состояний, для которых значение работы выхода электрона ниже, чем в случае идеальной структуры нанотрубок.

В данной работе рассмотрено влияние термического отжига при 200°C на кристаллическую структуру Zn нанотрубок, полученных методом темплатного синтеза. Электрохимическое осаждение нанотрубок на основе цинка проводилось в потенциостатическом режиме при разности потенциалов $U=1,75$ В.

Рентгеноструктурный анализ подтвердил, что синтезированные образцы состоят из Zn с фазой гексагональной примитивной решетки с параметрами элементарной ячейки $a=2.6638$ Å, $c=4.9337$ Å. Пики (002) (100), (101), (112), (200), (201) и (203) показывают, что синтезированные НТ Zn представляют собой поликристаллические структуры с преобладающей текстурной плоскостью (101). В таблице 1 приведены данные параметров кристаллической решетки, размеры кристаллитов и атомные соотношения. Размеры кристаллитов были рассчитаны согласно уравнению Шерера.

Таблица 1 - Данные параметров кристаллической решетки, размеров кристаллитов и атомного соотношения

Наименование	Время отжига, мин	a, Å	c, Å	c/a	L, нм	Атомное соотношение, %
До отжига	0	2.6638	4.9337	1.8521	16,22	Zn ₁₀₀
60 мин	60	2.6655	4.9189	1.8454	18,31	Zn ₉₁ O ₉
150 мин	150	2,6655	4,9231	1,8469	29,34	Zn ₆₈ O ₃₂

Образование оксидной и диоксидной фазы в кристаллической структуре увеличивает дефектную структуру, что приводит к резкому возрастанию сопротивления на 12% и частичному разрушению нанотрубок. Таким образом, термический отжиг Zn нанотрубок позволяет регулировать появление оксидной фазы в наноструктурах. Наличие оксидной фазы ZnO в процентном соотношении по массе не более 10% приводит к снижению сопротивления и увеличению проводимости.

Электрохимическое осаждение конусообразных наноструктур на основе цинка

Мейримова Т.Ю., Козловский А.Л., Кадыржанов К.К.
 Евразийский Национальный Университет им.Л.Н.Гумилева
 г. Астана, Казахстан
artem88sddt@mail.ru

Кондуктометрический метод получения асимметричных треков позволяет получать конусные наноструктуры с массивным основанием конуса и вершиной порядка 100 нм, что подходит для массового производства наноэмиттерных устройств, так как геометрические параметры сохраняются по всей площади шаблонной матрицы. Система эмиттера показывает высокую производительность тока при подаче нескольких сотен вольт и сверхвысокую напряженность электрического поля [1 – 3].

На рисунке 1 представлены хроноамперограмма процесса осаждения (рисунок 1) и РЭМ – изображение конусных наноструктур на основе цинка, полученных методом электрохимического осаждения в шаблонные матрицы на основе асимметричных трековых мембран при разности потенциалов 1.75 В.

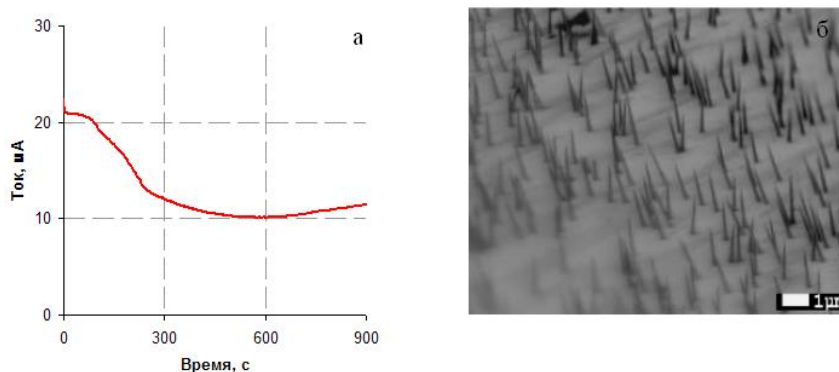


Рис. 1 а) – хроноамперограмма процесса осаждения; б) РЭМ – изображение наноконусов на основе цинка

Согласно полученным РЭМ - изображениям, наноструктуры повторяют геометрию конусных треков. Полученные наноструктуры представляет собой конусы с диаметром основания 900 ± 10 нм, диаметром вершины конуса порядка 120 ± 10 нм и высотой 11.9 ± 0.05 мкм. Для проведения качественного и количественного химического анализа полученных образцов был применен метод энергодисперсионной спектроскопии. Достоверность количественного анализа достигалась путем снятия пяти спектров в различных областях одного образца.

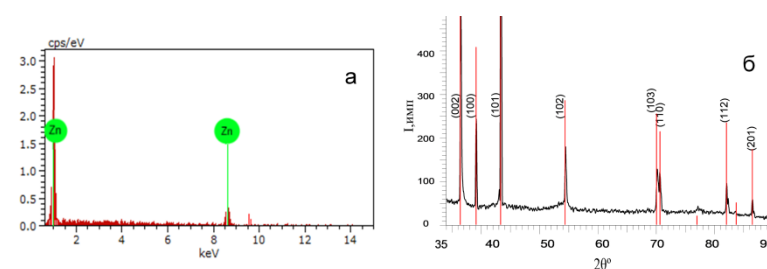


Рисунок 2 а) ЭДС – спектр Zn – наноконусов; б) Дифрактограмма Zn – наноконусов

Согласно данным ЭДС (рисунок 2а), все исходные образцы являются монокомпонентными, т.е. состоят только из цинка. Фазовый состав и параметры кристаллической решетки Zn – наноконусов были исследованы методом рентгеновской дифрактометрии. Рентгеноструктурный анализ выявил (рисунок 2б), что синтезированные образцы состоят из Zn с фазой гексагональной примитивной решеткой с параметрами элементарной ячейки $a=2.6634 \text{ \AA}$, $c=4.9313 \text{ \AA}$.

УДК66

Метод получения наночастиц карбонатов щелочноземельных металлов из полисульфидных растворов

Мусавирова Л.Р., Зайнитдинова Р.М.
Бакирский государственный университет, г. Уфа,
spagettygirl@gmail.com

Наночастицы карбонатов щелочноземельных металлов имеют важное практическое применение. Например, наночастицы карбоната кальция применяются: в строительстве для производства керамических изделий, также входят в состав гидрофобизатора, в косметике - для изготовления кремов; в бумажной промышленности - для изготовления высококачественной мелованной бумаги и кальки. Синтезированные наночастицы карбоната кальция в форме арагонита являются биологически совместимыми и, потому перспективны для применения при лечении сломанных костей и разработки передовых лекарственных и противораковых препаратов. Карбонат бария является важным среди карбонатов тяжелых металлов и имеет широкое применение в промышленности для получения пигментов, оптических стекол, керамики, электрических конденсаторов и феррита бария. Карбонат стронция изучается из-за проявления интересных свойств в качестве добавки в разных отраслях промышленности: как составная часть ферритовых магнитов для небольших двигателей постоянного тока, в качестве добавки в производстве стекла для цветных кинескопов, для производства радужных и специальных стекол, для датчиков хемилюминисценции, пигментов, сушилок, красок, кроме того, SrCO_3 весьма перспективен в качестве модельной системы для биокристаллизации.

В данной работе предлагается простой в исполнении и универсальный метод химического осаждения наночастиц карбонатов щелочноземельных металлов из растворов полисульфидов барботированием последних углекислым газом. Причем, предлагаемый метод позволяет сразу получить в одном процессе два вида наночастиц - серы и карбонатов щелочноземельных металлов. Для осуществления процесса химического осаждения барботированием углекислым газом были использованы водные растворы соответствующих полисульфидов состава MeS_x , полученные методом, предложенным в [1].

В результате исследований установлена возможность одновременного химического осаждения двух типов наночастиц: серы и наночастиц карбонатов щелочноземельных металлов из растворов полисульфидов пропусканием через раствор углекислого газа и дальнейшего их разделения удалением одного из них из раствора. Выявлено, что во всех случаях осаждения карбонатов образуются

первичные частицы со средним размером 25-30 нм. Полученные результаты указывают на возможность создания простого в реализации, универсального с применением доступных и недорогих химических реагентов метода осаждения наночастиц карбонатов щелочноземельных металлов из растворов полисульфидов.

Литература:

1. Массалимов И.А., Хусаинов А.Н., Зайнитдинова Р.М. и др. // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. № 6. С 705-713.

УДК547+66

Методы получения органических светоизлучающих диодов

Фараизова Л.И.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова. г. Санкт-Петербург

lyaysanf@mail.ru

Органические светодиоды (Organic Light-Emitting Diode, OLED) – это диоды, в которых излучающий слой представляет собой органическое соединение. За последние несколько лет интерес к производству органических светодиодов (OLED) активно подогревается научными исследованиями и опытными работами, открывающими всё большие перспективы для применения данной технологии в изготовлении плоских, гибких и прозрачных экранов цифровых устройств, а также изделий для промышленного освещения.

Органический светодиод – это любой светодиод, слой излучающего электролюминесцентного материала которого формирует пленка органического соединения [1].

Целью данной работы является изучение электрофизических свойств структуры органического светодиода на основе полифенилен винилена (PPV).

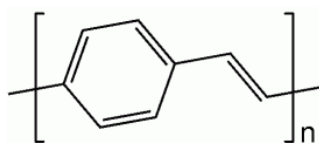


Рис.1. Структура полифенилен винилена(PPV)

PPV является единственным полимером такого типа, который до сих пор успешно обработан в высоко упорядоченной кристаллической тонкой пленки. Они являются единственными электропроводящими полимерами, которые были успешно обработаны в пленках с высоким уровнем кристалличности.

В работе полимерные пленки были изготовлены методом центрифугирования. Скорость вращения центрифуги была 1000 об/мин. Время вращения 7 с. В качестве подложек были использованы предметные стекла для микроскопических исследований.

Формирование электродов производилось методом термодиффузионного напыления в вакуумной установке ВУП-5М.

Для проверки электролюминесцентных свойств экспериментальная структура была включена в электрическую цепь. В условиях затемнения наблюдалось слабое свечение локальных областей полимерной пленки. Отсутствие однородного по всей

поверхности излучения можно объяснить неоднородностью полученной пленки полимера.

В настоящий момент мировой уровень развития OLED-технологии давно перешел на стадию коммерциализации. Эти технологии все более уверенно занимают позиции на рынке, о чем свидетельствует пример дисплейных применений. Учитывая научные и технологические достижения, колоссальные объемы мирового финансирования, разработку программ развития, принятых на уровне ведущих государств и крупнейших корпораций, не возникает сомнений в успехе OLED-технологии в области освещения.

Литература:

1. Майская В. Органические светодиоды. Удивительное рядом. Электроника: Наука, Технология, Бизнес, №5, 2007. с 39-46.

УДК620+666

Фрактальная интерпретация структурообразования корундовой безобжиговой нанокерамики

Халиков Р.М., Шаяхметов А.К., Хайдаршин Э.А., Куланбаева З.М.
Бакирский государственный университет, г. Уфа,
rauf_khalikov@mail.ru

Керамика на основе оксида алюминия, благодаря уникальному сочетанию разнообразных свойств, имеет широкий спектр применения. Однако, в технологии производства корундовой керамики присутствует сложность: обжиг материалов из оксида алюминия обычно производится в печах при температуре 1750-1800°C, а большинство существующих промышленных линий не способны создать и поддерживать такую высокую температуру. Таким образом, актуальной задачей является создание инновационной корундовой нанокерамики, обладающей высокими характеристиками и в то же время более низкой температурой обжига.

Цель работы – обобщение структурообразовательных процессов в безобжиговых композитах на основе оксида алюминия в рамках фрактальной интерпретации.

Оксид алюминия – бинарное соединение с ионно-ковалентным типом межатомной связи. Безводная форма Al_2O_3 существует в нескольких полиморфных модификациях: к устойчивым модификациям чистого глинозема относятся $\alpha-Al_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$. Существуют также метастабильные β , δ , η , θ , χ - формы оксида алюминия [1].

$\alpha-Al_2O_3$ – корунд представляет собой бесцветные кристаллы, имеющие гексагональную кристаллическую решетку с параметрами $a=0,476$ нм; $c=0,129$ нм и $c/a = 2,72$. Кристаллическая решетка $\alpha-Al_2O_3$ состоит из слоев кислородных ионов, образующих гексагональную упаковку, размещенных между слоями ионов Al^{3+} ; расстояние между слоями – 0,216 нм, а расстояние между атомами кислорода равно 0,249 нм, а между атомами алюминия и кислорода – 0,192 нм [2].

$\gamma-Al_2O_3$ имеет кубическую кристаллическую решетку (типа шпинели) с параметром: $a = 0,379$ нм. В природе γ -оксид алюминия не существует и образуется при прокаливании гидратов, а также солей алюминия. При нагревании выше 1100-1200°C $\gamma-Al_2O_3$ начинает необратимо переходить в корунд и реакция завершается при 1400-1450°C. Температура этого превращения зависит от многих факторов, таких как содержание добавок, термическая предыстория и др. [3].

При растворении 1,0-1,5 моль порошкообразного α -оксида алюминия в 75%-ной ортофосфорной кислоте формируются коллоидные связующие алюмофосфатов. Установлено, что алюмофосфатные наносистемы можно рассматривать одновременно в качестве гетерополикислот или комплексов поликатионов алюминия и фосфорных тетраэдрических анионов. Первоначально состав алюмофосфатного материала представлен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и макромолекулами гидрофосфатов $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которые при нагревании последовательно превращаются в мета-, пиро- и полифосфаты алюминия.

При нагревании в интервале температур 70-200°C сначала происходит взаимодействие тетраэдрических полифосфатов с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и образование межатомных связей *фосфор–кислород–металл*. Высушенные при температуре выше 200°C фосфатные композиты утрачивают способность проявлять свойство пластического течения при последующем нагревании. Наносистемы кислых фосфатов в результате взаимодействия с оксидами металлов через физико-химические *золь-гель* превращения формируют огнеупорные керамические материалы.

Ключевые реакции взаимодействия оксида алюминия с фосфорной кислотой показаны на рис. 1:

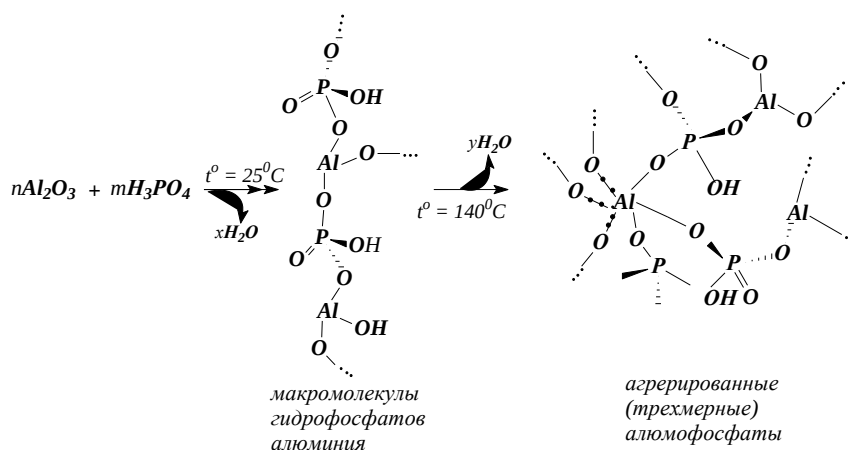


Рис.1. Схема формирования алюмофосфатной наносвязки

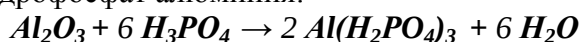
Повышение температуры вызывает распад «ветвистых» поликонденсатов с формированием более устойчивых наноструктур и фазовыми новообразованиями. Затем начинается интенсивный процесс дегидратации, фосфатная композиция утрачивает способность к пластической деформации. Процессы фосфатного твердения завершаются формированием трехмерной наноматрицы ксерогеля из ортофосфата алюминия [4].

С точки зрения современных воззрений алюмофосфатные связующие корректно рассматриваются в качестве микрогетерогенных (*фрактальных*) агрегатов, содержащих в термодинамическом равновесии наряду с олигомерами, полимерные по катиону или аниону наночастицы. Уникальные технологические свойства фосфатных вяжущих систем: высокие механические, термостойкие, антикоррозионные и другие конкурентоспособные характеристики основываются на физико-химических процессах твердения наноструктурированных композитов и корректно трактуются в рамках агрегации фрактальных кластеров.

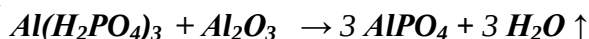
При рассмотрении механизмов дегидратации и фазовых трансформаций, протекающих при твердении алюмофосфатной связки в огнеупорных корундовых массах, установлено, что вначале образуются кислые дигидрофосфаты и адгезию

способствует аморфная неупорядоченная структура новообразования. Схватывание и твердение, происходящие при взаимодействии фосфорной кислотой γ -оксида алюминия [5], приписывают образованию дигидрофосфата $Al(H_2PO_4)_3$, который превращается при нагревании сначала в аморфный продукт, а затем в $Al(PO_3)_3$.

Реакция ортофосфорной кислоты с глиноземом (микрочастицами $\alpha-Al_2O_3$) включает несколько стадий: взаимодействие на поверхности микрочастиц корунда, диффузия (транспортировка) продуктов от поверхности оксида и транспортировка новых фосфат-анионов. В результате химической реакции образуется растворимый дигидрофосфат алюминия:



Дигидрофосфат способен повторно вступать в реакцию с α -оксидом алюминия и при температурах выше $150^\circ C$ это взаимодействие идет с получением безводного фосфата алюминия:



При нагревании композиций в процессе сушки повышается концентрация фосфатных связей в результате удаления физической и частично химически связанной воды. Степень нейтрализации ортофосфорной кислоты при этом увеличивается – однозамещенные фосфаты переходят в двухзамещенные, а затем в трехзамещенные фосфаты. Нагревание способствует образованию в наносвязке новых химических соединений и усилению адгезионных связей и в результате этого прочность фосфатных композитов возрастает.

Важную роль в процессах формирования микро- и макроструктуры, прочности и основных свойств композитов выполняет структурная топология, поэтому исследования процессов кристаллизации и формирования твердофазной структуры композитов на микро- и макроуровнях, характера распределения микрочастиц и агрегатов в матрице, их взаимного расположения и влияния, отражающихся в конечном итоге на свойствах композиционных материалов, имеют важное значение. Принципы равновесного материаловедения отвечают концепции устойчивого (стабильного) существования материалов, основанных на сохранении их эксплуатационных свойств во времени.

В области создания композиционных материалов технического назначения наибольшую актуальность приобрели композиты, свойства которых во многом определяются адгезионным взаимодействием матрицы с наполнителем на границе их раздела. Новые подходы в материаловедении связывают технологические свойства композитов с их фрактальной структурой. Управление конструированием фрактальной наноструктурой дает возможность создавать инновационные материалы с уникальными физико-механическими характеристиками.

В микроструктуре корундового нанокompозита имеются агрегаты, кластеры – группы частиц, «цементированных» связующим; индивидуальные неагрегированные корундовые частицы. Адгезионное взаимодействие между микрочастицами $\alpha-Al_2O_3$ и алюмофосфатной связки обуславливает формирование в системе агрегатов нанокластерного типа. Образовавшиеся кластеры, в свою очередь, могут образовывать фрактальную структуру (рис. 2):

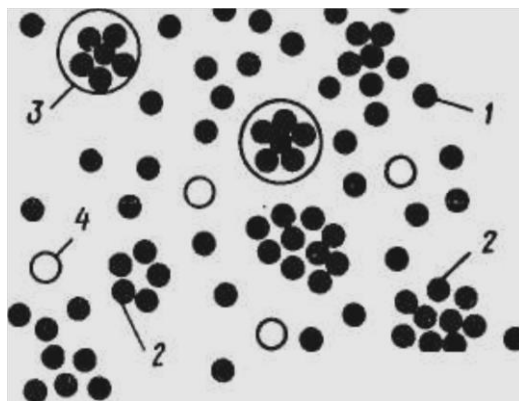


Рис. 2. Модель нанокомпозита с корундовым наполнителем (1 – микрочастицы наполнителя; 2 – нанокластеры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3 – агрегаты «цементированных» микрочастиц; 4 – микропоры)

Таким образом, установлено, что сложнейшие процессы образования твердофазных наноструктур получения безобжиговых композитов на базе оксида алюминия адекватно интерпретируются фрактальной парадигмой.

Литература:

1. Кулинкин А.Б., Феофилов С.П., Захарченя Р.И. Люминесценция примесных $3d$ и $4f$ -ионов в различных кристаллических формах Al_2O_3 // Физика твердого тела. 2000. Т.42. №5. С.835-838.
2. Физико-химические свойства окислов: справочник. / Под ред. Г.В.Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. - 258 с.
3. Шевченко В.Я., Баринев С.М. Техническая керамика. – М.: Наука, 1993. - 187 с.
4. Халиков Р.М., Шаяхметов У.Ш., Галаятдинов А.Г. Химия и структура композиций на основе фосфатов. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2012. – 162 с.
5. Gonzalez F. I., Halorman I. W. Reaction of orthophosphoric acid with several forms of aluminum oxide // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1980. V.59. N.7. P.727-731.

УДК547+66

Формирование структуры и свойств пластичных керамических масс на основе оксида алюминия и фосфатного связующего

Шаяхметов А.У., Хайдаршин Э.А., Шаяхметов А.К., Ахметшина Г.Г.
Башкирский государственный университет, г. Уфа,
rusairu@ufanet.ru

Работа посвящена вопросам, связанным с процессами твердения и структурообразования композиционных материалов с использованием различных видов наполнителей, модифицирующих добавок, пластификаторов и связок на основе системы оксид алюминия-ортофосфорная кислота.

Изучение процессов взаимодействия, реакций и структурообразования, протекающих в алюмофосфатных системах, на которых базируются процессы образования различных видов гидро- мета- ортофосфатов, позволяет перейти к рассмотрению основных закономерностей процессов твердения материалов изделий на

основе фосфатных связующих. Известно, что основными компонентами структурообразующего вещества являются алюмофосфаты, однако следует учитывать, что при твердении композиционного материала изделий с использованием корундового, муллитового, муллитокорундового и алюмосиликатного сырья, огнеупорной глины и других видов фосфатного связующего, возникают также силикофосфаты, хромофосфаты, алюмохромофосфаты и другие легкоплавкие соединения благодаря их присутствию в компонентах исходной смеси, а также алюмосиликатные стекла (аморфные фазы). Твердение композиционного материала также связано с образованием тонкой фосфатной связки на поверхности зернистых наполнителей и непрореагировавшего цементирующего оксида алюминия.

Путем проведения многочисленных экспериментов и используя данные литературных источников выбраны составы пластичных масс (таблица) технологии изготовления трубчатых изделий на основе электрокорунда (1, 2), муллитокорунда (3, 4), алюмосиликата (5) и алюмохромофосфатного связующего (6). В качестве модельных составов использованы системы на основе глинозема (α -формы оксида алюминия) и огнеупорной глины (соответственно 7, 8).

Таблица

Основные составы технологии трубчатых изделий

Компоненты \ Номер состава	Количество, %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Электрокорунд 100÷1000 мкм	40	40	-	-	-	40	-	-
Электрокорунд 40÷60 мкм	35	35	-	-	-	35	-	-
Муллитокорунд 100÷1000 мкм	-	-	40	40	-	-	-	-
Муллитокорунд 40÷60 мкм	-	-	35	35	-	-	-	-
Алюмосиликат (шамот) 1-2 мм	-	-	-	-	20	-	-	-
Алюмосиликат (шамот) 0,2 мм	-	-	-	-	35	-	-	-
ТМШ~10 мкм	-	-	-	-	20	-	-	-
ТМГ~6 мкм	25	15	25	15	-	15	67	40
Огнеупорная глина	-	10	-	10	15	10	-	27
Каолин	-	-	-	-	10	-	-	-
H ₃ PO ₄	10*	12*	10*	12*	12*	12*	33	33
АХФС	-	-	-	-	-	12*	-	-

*- сверх 100%

Составы 7 и 8 использованы для изучения физико-химических процессов твердения и структурообразования при нагреве безобжиговых композиционных материалов как цементирующая основа составов трубчатого изделия (1-6). Методами петрографии, ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и рентгенофазового анализов изученные фазовые составы термических превращений алюмофосфатного связующего, подтверждают процесс термических превращений с образованием в конечном продукте, в основном, соединений AlPO₄ и Al(PO₃)₃ в форме кристобалита.

Установлены температурные интервалы твердения, изучена кинетика твердения и физико-химические процессы формирования структуры в композиционных материалах 1-6 в температурном интервале до 1500°C (при соотношении т:ж=2:1 в цементирующей части).

Изучено влияния технологических факторов (времени твердения, сушки, температуры обжига, скорости термообработки, вида и количества пластификаторов и связки) на формирование структуры и физико-технические свойства как пластичной массы, так и материала изделия. Максимальные значения скорости термообработки до конца удаления связанной влаги составляет не более 0,1 град/мин, до спекания – 0,5 град/мин, а конечная температура обжига - 700-800°C.

Определены такие физико-технические характеристики как прочность на сжатие, высокотемпературная прочность, деформация под стандартной нагрузкой 0,2 МПа, ползучесть, линейное расширение образцов из пластической массы и изделия, термостойкость. Установлены зависимость температурных интервалов деформации профилированных изделий от составов и предельные температуры их использования, которые составляют для корундовых, муллитокорундовых и алюмосиликатных изделий 1550, 1450 и 1350°C соответственно.

Исследование технологического процесса формирования структуры позволяет определить технические и эксплуатационные характеристики трубчатых изделий на основе корунда, муллитокорунда, алюмосиликатов и установить технологические параметры их изготовления. На результатах исследований основана технология особо сложных длинномерных профилированных (трубчатых) изделий с различными значениями диаметров и толщины стенки.

СЕКЦИЯ VI. ПРОФЕССИОНАЛЬНЫЕ СТАНДАРТЫ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК378

Научно-методическое сопровождение реализации ФГОС

Булатова З.А.¹, Абулханова Г.А.², Магафурова О.А.³,

¹ГАОУ ДПО Институт развития образования РБ,

²Казанский институт (филиал) РЭУ им.Г.В. Плеханова», г. Казань,

³МДОБУ д/с «Дубравушка», д. Доронино, Уфимский р-н

Под научно-методическим сопровождением понимается обновление и развитие деятельности образовательных организаций в условиях введения и реализации ФГОС, способы взаимодействия методических служб с педагогами, которые направлены на разрешение проблем их профессиональной деятельности с учетом принципов научности, системности, преемственности, доступности, открытости, толерантности, сетевого взаимодействия и т.д.

Целью деятельности методических служб является создание единого научно-методического образовательного пространства для осуществления непрерывного образования и самообразования педагогических и руководящих работников образования по повышению качества образования. Реализация данной цели достигается за счет интеграции и координации всех уровней методической работы, обобщения, основанного на достижениях науки и прогрессивного педагогического опыта, мероприятий, направленных на развитие профессионализма педагогов.

В условиях введения и реализации ФГОС необходимо создать условия для распространения инновационного опыта, выявления и изучения лучших образовательных практик, обмена идеями, находками, приемами работы не только на семинарах, конференциях, форумах, но и распространение такой формы работы, как ярмарки «педагогических идей». Ярмарка поддерживает творческую инициативу педагогов, дает участникам возможность знакомства новыми технологиями и приобретения необходимых наработок, выявления лучших педагогических разработок. Можно создать банк данных практических и теоретических разработок педагогов. Разнообразие видов деятельности, организационных форм и содержания методической работы обеспечивают педагогу возможность выбора собственной образовательной траектории, создания индивидуальной программы развития профессионализма, определения формы повышения профессионализма.

На методических советах образовательных организаций, на заседаниях городского методического объединения (ГМО), школьного методического объединения (ШМО) можно использовать активные формы повышения квалификации. Такими формами являются тренинги, стажировки, веб-семинары, совещания, «круглые столы», мастер-классы.

Как подготовить мастер-класс?

Мастер-класс - это урок, подготовленный признанным мастером, имеющим значительные достижения, собственные труды, инновационный опыт работы. Как форма передачи концептуальной идеи, авторской педагогической системы мастер-класс представляет собой занятие практической направленности для углубления и расширения определенных знаний.

Целью мастер-класса является передача мастером, профессионалом своего дела участникам образовательных отношений знаний, полученных в результате творческой, инновационной, экспериментальной деятельности педагога.

Основными *задачами* мастер-класса являются:

- создание условий для профессионального общения, самореализации и стимулирования роста творческого потенциала педагогов;
- повышение профессионального мастерства и квалификации педагогов;
- распространение передового педагогического опыта;
- внедрение инновационных технологий обучения.

При подготовке к проведению «Мастер-класса» важно после определения целей и задач разработать план его проведения, четко определить последовательность своих действий.

Примерный план проведения мастер-класса состоит из трех частей (вступительной, основной, заключительной):

1. Вступительная часть (10-15%). Вступление включает: формулировку темы, объяснение цели, создания проблемной ситуации, четкое определение стержневой идеи. Важно с самого начала заинтересовать публику удачностью формулировки темы, созданием проблемной ситуации.

2. Основная часть (60-65%) - демонстрация творческого решения проблемной педагогической задачи с использованием системно-деятельностного подхода. Комментирование элементов своей инновационной работы, которые носят оригинальный характер. Представление индивидуальной методической системы и др. План развития основной части должен быть ясным. Предмет выступления должен раскрываться конкретно и стройно. Необходимо правильно подобрать инновационные технологии для предоставления концептуальной идеи.

3. Заключение (20-30%) – формулирование выводов, которые следуют из главной цели, задач и основной идеи выступления. Правильно построенное заключение способствует созданию хорошего впечатления от выступления в целом. В завершении нужно напомнить ключевые проблемы, затронутые в речи, обязательно повторить все основные идеи. Закончить выступление можно рефлексией, подвести итог. При построении речи необходимо помнить, что начало и финал – два ключевых фрагмента выступления.

В процессе проведения мастер-класса идет непосредственное обсуждение предлагаемого методического продукта и поиск творческого решения педагогической проблемы, как со стороны участников мастер-класса, так и со стороны педагога-мастера. Необходимо тщательно продумать какие инновационные технологии будут использованы, как осуществить демонстрацию оригинальных методов для раскрытия темы при активной роли всех участников мастер-класса. Следует заранее учитывать и мотивацию в мастер-классе группы высококвалифицированных педагогов, где главную роль играет ориентация на сравнение, новизну и оригинальные формы работы, поэтому необходимо использовать интерактивные методы обучения, что придает обсуждению характер взаимообогащения.

В *технологии проведения* мастер-класса лучше использовать определенный алгоритм поиска решения педагогической проблемы.

Примерный алгоритм проведения мастер-класса имеет следующий вид:

- выделение педагогической проблемы;
- объединение в группы для решения проблемы (или работа с залом);
- работа по решению педагогической проблемы, используя системно-деятельностный подход;
- представление результатов работы;

–рефлексия.

Какие же требования предъявляются к организации и проведению мастер-класса:

1. Тема мастер-класса определяется самими участниками конкурса и должна быть актуальной.

2. Важно правильно ставить проблемную задачу и решать ее через проигрывание различных ситуаций.

3. Мастер-класс должен демонстрировать конкретный методический прием или метод, методику преподавания, технологию обучения и воспитания.

4. Формы, методы, инновационные технологии используются не для сообщения и освоения информации, а для передачи способов деятельности.

5. Важно продумать задания, которые направляют деятельность участников мастер-класса для решения поставленной педагогической проблемы.

6. Необходимо продумать формирование УУД (личностных, регулятивных, коммуникативных, познавательных) по заданной теме.

7. Результатом мастер-класса считается результат, который выражается в овладении участниками конкурса новыми творческими способами решения педагогической проблемы в формировании мотивации к самообучению, самосовершенствованию, саморазвитию.

Качество проведения мастер-класса зависит и от уровня ее представления во время конкурса. Главный ваш контролер размера текста речи – время (20 минут). От вас ожидают коротких, четких, понятных, убедительных и доступных фраз. Учитывайте темп и ритм вашей речи. Наиболее благоприятная скорость для восприятия – приблизительно 100 слов за минуту. При планировании выступления обязательно учитывайте время, которое нужно будет потратить для ответов на вопросы (5 минут).

Тщательно продумайте план и структуру будущей речи. Используйте цитаты, мудрые изречения, подготовьте необходимые схемы, иллюстрации, графики для зрительного закрепления информации.

Определите момент в ходе выступления, когда вы обратитесь к аудитории с каким-то вопросом,– это поможет слушателям сконцентрировать свое внимание на обсуждении темы и значительно повысит эффективность восприятия материала.

Проверьте по словарям значения «умных» слов, которые вы используете. Выясните правильность их произношения. Языковые ошибки могут снизить качество вашего выступления.

Произнесите речь несколько раз вслух (лучше перед зеркалом), чтобы привыкнуть к тексту и хорошо прочувствовать все нюансы.

Эффективности и результативности мастер-класса способствуют:

-Инновационность идеи, культура интерпретации своего передового педагогического опыта.

- Индивидуальность выбора проблемы и оригинальность решения инновационных идей, нестандартность мышления.

-Актуальность и научность, новизна содержания и приемов обучения, способность к научному обобщению опыта.

- Наличие приемов и условий мотивации включения каждого участника в активную деятельность.

-Наличие оригинальных приемов открытия, удивления, самоанализа.

-Стиль общения с участниками мастер-класса, педагогическая харизма, способность к импровизации.

Критериями оценивания конкурсной номинации «мастер-класс» являются:

1.Содержательность и уникальность педагогического опыта.

2.Методика проведения мастер-класса и ее эффективность.

3.Профессионально-личностные качества педагога.

Ключевая роль в «Мастер-классе» принадлежит педагогу-профессионалу с новым мышлением, который достиг высокого уровня в своей сфере образовательной деятельности, имеет собственный инновационный подход к педагогической деятельности, обладает яркой индивидуальностью, заслуживает признание со стороны своих коллег.

Во взаимоотношениях с коллегами педагог проявляет интеллигентность, и развивает коммуникативные компетенции, культуру общения, волю, темперамент и другие личностные качества.

Литература:

1. Иванов А.В., Шимутина Е.Н. Деловое администрирование / учебное пособие. Изд-во АПКИ ППРО, 2009. – 91с.

2. Булатова З.А. Менеджмент в образовательной организации. / Учебно-методическое пособие, 2014г. - 79с.

УДК37+541

Профессиональные стандарты в области наноматериалов как один из методов повышения компетентности специалистов в данной области

Темпель О.А., Темпель Ю.А.,

Тюменский государственный нефтегазовый университет, г. Тюмень
tempel_o@mail.ru

На настоящий момент времени большими темпами растет развитие производства наноматериалов. Поэтому, в некоторых ситуациях, уровня знаний, получаемых выпускниками в инженерных высших учебных заведениях, недостаточно. Знаний, умений и навыков, которые могли бы быть применимы в необходимых видах профессиональной деятельности, а так же при решении сложных задач с использованием информации и инновационности.

Поэтому, актуальной задачей является разработка единых требований к компетентности специалиста, то есть сформированности знаний, умений и владений с учетом вида профессиональной деятельности.

В период с 2012 по 2014 годы **Фонд инфраструктурных и образовательных программ (РОСНАНО)** разработал около двадцати четырех профессиональных стандартов в области нанoeлектроники, наноматериалов и метрологии, которые были единогласно утверждены Российским союзом промышленников и предпринимателей, Экспертным советом Министерства труда и социальной защиты Российской Федерации, и Национальным советом при Президенте РФ по профессиональным квалификациям [3].

Наиболее подробно разберем вид трудовой деятельности «Производство наноматериалов».

РОСНАНО проводит обсуждение по четырем профессиональным стандартам в области производства наноматериалов, а именно:

- специалист по внедрению и управлению производством полимерных наноструктурированных пленок;

- специалист по научно-техническим разработкам и испытаниям полимерных наноструктурированных пленок;
- специалист технического обеспечения процесса производства полимерных наноструктурированных пленок;
- специалист производства наноструктурированных сырьевых керамических масс [2].

В данных профессиональных стандартах описаны основные функции специалистов, необходимые знания, умения, трудовые действия, а так же отражена основная цель профессиональной деятельности.

Можно сделать вывод о том, что данные профессиональные стандарты являются эффективным и надежным подходом регулирования действий в области производства наноматериалов, которые необходимы как для системы оценки квалификации и полученных компетенций работников предприятий, так и для профессионального развития в сфере труда, обеспечивающие карьерный рост специалиста.

Литература:

1. Обсуждение проектов профессиональных стандартов [Электронный ресурс] – Режим доступа. - URL: <http://www.profstandart.rosmintrud.ru>
2. Национальный совет при президенте утвердил 10 профессиональных стандартов [Электронный ресурс] – Режим доступа. - URL: <http://www.rusnano.com>.

УДК37+541

Обзор профессиональных стандартов в области производства наноматериалов

Темпель О.А., Темпель Ю.А.,
Тюменский государственный нефтегазовый университет, г. Тюмень
tempel_o@mail.ru

В настоящее время большие темпы развития Российской Федерации связаны с наукой и техникой. На данный момент времени растет интерес к нанотехнологиями, наноматериалам и для их развития создаются различные программы, процедуры, корпорации, стандарты и инвестиционные фонды.

Тема развития нанотехнологий затрагивается в средствах массовой информации и в выступлениях политиков самого высокого уровня. При этом говорится о начале нового нанотехнологического прогрессивного развития страны и мира в целом [1].

Поэтому для качественной подготовки специалистов в области nanoиндустрии разрабатываются и внедряются новые профессиональные стандарты. В таблице 1 представлены основные трудовые функции, содержащиеся в стандартах [2].

Таблица 1

Трудовые функции, содержащиеся в профессиональных стандартах

Название профессионального стандарта	Основные трудовые функции, содержащиеся в профессиональном стандарте
Специалист технического обеспечения процесса производства полимерных наноструктурированных пленок	Техническая поддержка процесса производства и полимерных наноструктурированных пленок; Организация процесса и управление технологическим процессом производства полимерных наноструктурированных пленок.

Специалист по внедрению и управлению производством полимерных наноструктурированных пленок	Разработка (модификация), сопровождение, управление технологий производства и полимерных наноструктурированных пленок; Управление проектами технологического сопровождения и технологического обеспечения, экспертиза новых технологий производства полимерных наноструктурированных пленок.
Специалист по научно-техническим разработкам и испытаниям полимерных наноструктурированных пленок	Техническая поддержка научно-технической разработки и испытаний новых полимерных наноструктурированных пленок; Экспериментально-методическое сопровождение научно-технической разработки и испытаний новых полимерных наноструктурированных пленок; Научно-техническая разработка и испытания полимерных наноструктурированных пленок; Управление проектами научно-технической разработки и испытаниями новых полимерных наноструктурированных материалов

Таким образом, можно сделать вывод о том, что вследствие постоянного и перспективного развития нанотехнологий, разрабатываются различные программы, стандарты, фонды и корпорации для поддержания развития проектов в данной области. Так, благодаря профессиональным стандартам в сфере производства наноматериалов, специалисты в данной отрасли могут ориентироваться в своих трудовых обязанностях и качественно выполнять свою работу.

Литература:

1. В.Г. Удовичкий О Терминологии, стандартизации и классификации в области нанотехнологий // ФИП PSE – 2008 - №3-4 – с.196-197;
2. Обсуждение проектов профессиональных стандартов [Электронный ресурс] – Режим доступа. - URL: <http://www.profstandart.rosmintrud.ru>

УДК37+541

Анализ структуры и содержания профессиональных стандартов в области производства наноматериалов

Темпель Ю.А. Темпель О.А.

*Тюменский государственный нефтегазовый университет, г. Тюмень
tempeljulia@mail.ru*

Использование нанотехнологий является одним из самых перспективных и развивающихся направлений науки и техники, так как материалы, разработанные на основе наночастиц, обладают уникальными характеристиками, например, высокой химической активностью и механической прочностью [1].

Развитие данной области во многом определяется квалификацией и компетентностью сотрудников, обладающих способностью самостоятельно решать поставленные перед ним задачи в рамках своей профессиональной деятельности.

В связи с этим к специалистам предъявляются повышенные требования, причем определяющие баланс между образовательной и производственной средой, то есть

между реализацией образовательной деятельности и запросами современного рынка труда в рассматриваемой области.

С целью выявления минимально необходимых требований к профессиональному уровню кадров в области производства наноматериалов, включая специфику отрасли, трудовые функции в рамках уровня компетентности сотрудника, то есть совокупности полученных знаний, умений, владений и способности их применения на практике, которые содержатся в профессиональных стандартах, был произведен анализ их структуры и содержания, позволяющий сделать следующие выводы.

Профессиональный стандарт включает в себя четыре раздела. Первый из которых – «Общие сведения», раскрывает основную цель и вид трудовой деятельности, а также устанавливает границы видов экономической деятельности в соответствии с ОКВЭД. Например, если подробнее рассматривать профессиональный стандарт «Проектирование изделий из наноструктурированных композиционных материалов» [2], то одним из видов экономической деятельности в рамках данного стандарта является производство прочих основных органических химических веществ, не включенных в другие группы, целью, непосредственно, - проектирование готовых изделий из наноструктурированных композиционных материалов.

Второй раздел включает в себя описание трудовых функций, объединенных в группы обобщенных функций, включая уровень квалификации (от 1 до 8).

Третий пункт стандарта содержит характеристики обобщенных трудовых функций, в том числе требования к образованию и обучению, опыту практической работы, особые условия доступа к работе. Трудовые функции в данном разделе раскрыты полностью с требованиями конкретных необходимых знаний и умений.

Последний раздел – это сведения об организациях-разработчиках стандарта.

Таким образом, проведенный анализ позволил выявить требования, которые включает в себя профессиональный стандарт в области производства наноматериалов для определения основных тенденций повышения качества подготовки специалистов.

Литература

1. Баян Е.М. Производство наноматериалов: потенциальные риски и пути их снижения [Электронный ресурс] – Режим доступа - URL: <http://www.CyberLeninka.ru>.
2. Профессиональный стандарт «Специалист по проектированию изделий из наноструктурированных композиционных материалов» [Электронный ресурс] – Режим доступа - URL: <http://www.profstandart.rosmintrud.ru>.

УДК37+541

Актуальность разработки профессиональных стандартов как инструмента формирования качественного кадрового потенциала в области наноиндустрии

Темпель Ю.А. Темпель О.А.

Тюменский государственный нефтегазовый университет, г. Тюмень
tempeljulia@mail.ru

В настоящее время наблюдается стремительный рост уровня развития наноиндустрии. А поскольку данная область деятельности во многом зависит от кадрового потенциала работников, занятых в этой сфере, то главной задачей является обеспечение качественной подготовки специалистов, так как прослеживается тенденция острой нехватки компетентностных и высококвалифицированных кадров в

рассматриваемой области, способных решать различные задачи в рамках своей трудовой деятельности.

Одним из эффективных и результативных инструментов реализации поставленной задачи служит разработка и внедрение на предприятия профессиональных стандартов.

Фонд инфраструктурных и образовательных программ (РОСНАНО) проводит профессионально-общественное обсуждение двенадцати проектов профессиональных стандартов для предприятия наноиндустрии по трем видам деятельности: производство элементной базы и систем наноэлектроники; производство фотоники; производство наноматериалов [1].

Из перечисленных выше видов деятельности производство наноматериалов, а в частности полимерных наноконструктивных пленок, становится достаточно востребованным. Поэтому большая часть утвержденных стандартов, семь из десяти, относятся к этой сфере.

Актуальность их разработки обусловлена не только необходимостью повышения качества подготовки инженерных кадров, но и улучшения качества труда на предприятиях [2], что, как следствие, в значительной мере влияет на его результативность, увеличивая производительность сотрудников, и влечет к повышению эффективности всего предприятия.

Кроме того, в настоящее время, система образования в Российской Федерации подвергается значительным изменениям, выраженным в Федеральных государственных образовательных стандартах, включая коренные отличия от прежней системы, заключающиеся в подходах, методах и принципах осуществления образовательной деятельности. Поэтому также необходимо обусловить взаимосвязь содержания реализующихся образовательных программ в учебных заведениях и потребностей рынка труда.

Таким образом, в связи со всем выше сказанным, крупные предприятия и ведущие учебные заведения России совместно взаимодействуя, активно ведут работы по стандартизации в данном направлении для формирования требований к специалистам в области наноиндустрии.

Литература:

1. Профессионально-общественное обсуждение проектов профессиональных стандартов [Электронный ресурс] – Режим доступа. – URL: <http://www.profstandart.rosmintrud.ru>.
2. Свиarenко А. Профессиональные стандарты как основа кадровой инфраструктуры наноиндустрии [Текст] / А. Свиarenко // Образовательная политика – 2015. - №1 (67). – с.22-25.

УДК378+53+669

Роль курса общей физики в подготовке бакалавров направления «Материаловедение и технология материалов»

Фахретдинов И.А.

Башкирский государственный университет, г.Уфа

Согласно требованиям к результатам освоения основных образовательных программ бакалавры направления «Материаловедение и технология материалов»

должны владеть основами методов исследования, анализа, диагностики и моделирования свойств веществ, физических и химических процессов в них. Одновременно выпускники должны уметь использовать на практике современные представления наук о материалах, о влиянии микро- и нано- масштабов на свойства материалов, взаимодействии материалов с окружающей средой, электромагнитным излучением и потоками частиц. Все эти требования требуют глубокого знания курса общей физики и специальных курсов физического содержания.

Для этой цели в учебном плане направления «Материаловедение и технология материалов» предусмотрено 32 часов лекций по механике и молекулярной физике, 36 часов лекций по курсу электромагнетизма, 30 часов по курсу оптика, атомная и ядерная физика. Кроме лекций бакалавры выполняют по каждому из перечисленных разделов физики по 30 часов лабораторных работ, 28 часов семинарских занятий. Эта минимальная нагрузка для освоения курса физики. Если часы отведенные на изучение курса физики будут меньше указанного объема, то трудно добиться освоения бакалаврами этой дисциплины.

На кафедре инженерной физики и физики материалов бакалавры изучают такие дисциплины физического содержания как теплофизика материалов, физика конденсированного состояния, кристаллография, физ-химия материалов, теория фазовых и структурных превращений. Изучение указанных предметов облегчает освоение бакалаврами общепрофессиональных дисциплин и позволяет более глубоко понимать и самостоятельно использовать физические и химические основы материаловедения, принципы и методики исследований, а также диагностику материалов.

Как показывает опыт подготовки бакалавров на кафедре инженерной физики и физики материалов необходимо усилить изучение основ исследования физических свойств и структуры материалов. Для этой цели необходимо в учебный план ввести такие дисциплины как физика твердого тела, спектральные методы исследования материалов, метод рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентный спектральный анализ, основы термического анализа, оптическая, электронная и зондовая микроскопия.

УДК37+66

Разработка профессионального стандарта в области производства изделий из наноструктурированных изоляционных материалов

Шаяхметов У.Ш., Чудинов В.В. Кашипов Р.Н.

Бирский филиал Башкирского государственного университета, Бирск, Россия,
chudinovvv@rambler.ru

Развитие современного наукоемкого производства невозможно без разработки и использования инновационных материалов и технологий. Внедрение нанотехнологий в строительную отрасль направлены на создание новых, более дешевых строительных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами, а также улучшение уже имеющихся материалов, в том числе изоляционных. В настоящее время под производством наноструктурированных строительных материалов понимают использование нанодобавок и наноструктурирование в технологическом процессе изготовления. Более приемлемыми для модифицирования технологии и свойств композитов оказываются наночастицы, нанопорошки и наноэмульсия, такие как,

например углеродные нанотрубки, углерод-содержащие минералы и их коллоидные растворы.

Изоляционные материалы заданного качества изготавливают по технологическому регламенту, разработанному и утвержденному производителем. Технологический регламент включает требования к подбору минерального состава и состава связующей суспензии. Минеральный состав должен обеспечивать получение волокна с требуемыми показателями качества, состав связующей суспензии обеспечивает эксплуатационные параметры изделий из наноструктурированного изоляционного материала. Изоляционные материалы характеризуют следующими технологическими показателями качества: показателями теплопроводности; показателями звукоизоляции; показателями водопоглощения; показателями плотности; температуростойкости; морозоустойчивости. Значения технологических показателей качества должны соответствовать технологии производства изоляционного материала, включающей сроки и условия полимеризации связующего, режимы вагранки и другие особенности технологического процесса.

Сотрудники кафедры инженерной физики и физики материалов инженерного факультета БашГУ участвуют в разработке профессионального стандарта в области «Производства наноструктурированных изоляционных материалов» под руководством Фонда инфраструктурных и образовательных программ РОСНАНО.

Нами были разработаны квалификационные требования проекта профессионального стандарта отражают необходимые профессиональные обязанности. Необходимость разработки профессиональных стандартов для наукоемких производств обусловлено потребностью рынка труда в быстрой адаптации к развивающейся экономике. Таким образом, благодаря внедрению профессиональных стандартов работники, работодатели и система профессионального образования получают ряд следующих преимуществ:

- работникам представится возможность определить свой профессиональный уровень, оценить потребности и возможности в профессиональной подготовке, определить четкие и ясные пути карьерного роста, получить рекомендации для прохождения сертификации/аккредитации, повысить свою мобильность в рамках национальной экономики;

- работодатели получают возможность контролировать профессионализм работников, оценивать сотрудников с целью повышения (обновления) их профессионального уровня для повышения эффективности и качества труда, и, следовательно, для достижения высоких экономических результатов; использование профессиональных стандартов позволит работодателям снизить затраты на подбор кадров;

- система профессионального образования в виде профессиональных стандартов получит содержательную основу для обновления образовательных стандартов, разработки учебных программ, в том числе программ повышения квалификации и переподготовки кадров, модулей и методических материалов.

На первом этапе разработки проектов профессиональных стандартов привлекались эксперты - специалисты ведущих предприятий в области производства наноструктурированных изоляционных материалов, представители академических сообществ, научно-производственных объединений.

В процессе подготовки к исследованию для описания трудовой деятельности на предприятии по производству наноструктурированных изоляционных материалов были разработаны анкеты для проведения опроса специалистов и руководителей организаций наноиндустрии. Анкеты необходимы для получения следующих сведений: информации об уровне квалификации специалиста, должности и месте работы; мнение

респондента о квалификационном уровне специалиста, выполняющего трудовые функции, отраженные в проекте стандарта; оценка респондентом важности каждой трудовой функции стандарта; оценка важности трудовых действий, отражающих содержание каждой трудовой функции.

В результате работы был разработан макет профессионального стандарта рекомендованный для утверждения и направлен для проведения профессионально-общественного обсуждения и подготовки окончательной редакции.

СОДЕРЖАНИЕ	
Камень, металл и история культур Захаров А.В.	4
О керамическом материаловедении Шаяхметов У.Ш.	9
СЕКЦИЯ I. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	
Technology of alumina ceramics products Shayakhmetov A.U., Xianhai Wang, Shayakhmetov U.Sh.	13
Technology of reaction bonded silicon carbide (SiC) products. Shayakhmetov A.U., Li Mingxin, Shayakhmetov U.Sh.	14
Расширение функциональных возможностей материалов с мембранным покрытием при производстве защитных изделий Абдуллин И.Ш., Ибрагимов Р.Г., Вишневецкая О.В., Вишневецкий В.В., Николаева А.А.	15
Получение огнестойких ПВХ-пластиков с использованием магнийсодержащих антипиренов Абдульмянова Д.Р., Мазина Л.А.	18
Влияние изменения состава на технологию и температурную область спекания массы керамической плитки Ахметшина Г.Г.	19
Формирование новых многофункциональных покрытий на основе алюминидов титана Барабаш В.А., Демидик А.Н., Сироватка В.Л.	21
Использование композита Cr-Cu для высокотемпературных подшипников скольжения Бродниковский Н.П., Барабаш В.А., Демидык А.Н., Гринкевич К.Е., Рокитская Е.А., Фирстов С.А.	22
Утилизация дисперсных отходов механической обработки углепластиков для износостойких полимерных композитов Вишняков Л.Р. ¹ , Мороз В.П. ¹ , Морозова В.Н. ¹ , Варченко В.Т. ¹ , Бычков А.С. ² , Андреев А.В. ³ ,	23
Экранирующие материалы для защитной одежды в электроэнергетике Вишняков Л.Р., Коханая И.Н., Коханый В.А., Андриенко Е.М.	24
Износостойкие сменные детали почвообрабатывающей сельхозтехники из бейнитного чугуна, полученные с применением прокатных модификаторов из порошковых смесей Волощенко С.М., Гогаев К.А.	25
Механические свойства сплава системы Al-Mg, полученного методами порошковой металлургии Гогаев К.А., Воропаев В.С., Потипака Е.О.	26
Усовершенствование рецептуры негорючего кабельного ПВХ-пластиката Залимова М.М., Мазина Л.А., Залимов Т.Р.	27
Металлизация и пайка сетчатых проволочных материалов на основе меди бессвинцовыми припоями Красовский В.П., Вишняков Л.Р., Красовская Н.А., Коханый В.А.	28
Износостойкие керамические материалы, используемые в измельчительном оборудовании Кутрань Т.Н., Ковальчук В.В.	29
Модернизация кабельного пластиката марки О-40 Мазина Л.А., Залимова М.М., Залимов Т.Р.	30

Композиционные материалы в полиграфии Маликова А.Н., Низамутдинова А.Ф.	32
Технология композиционных материалов на основе полимеров Мурсалыкова М.Т., Какимов М.М.	34
Малотоксичные азотсодержащие антиоксиданты для пластифицированных поливинилхлоридных материалов Рязанов К.С., Габитов И.Т.	36
Влияние технологических параметров на формирование прочностных свойств алюмофосфатной композиции Хайдаршин Э.А., Шаяхметов А.У., Третьякова В.С., Куланбаева З.М., Илекбаев Э.В.	37
Пенокерамические материалы строительного назначения Третьякова В.С., Шаяхметов А.К.	38
Технология безобжиговых керамических трубчатых изделий Шаяхметов У.Ш., Хайдаршин Э.А., Третьякова В.С., Хисматуллин М.Г.	40
Технология приготовления пластичных керамических масс для формования экструзией Шаяхметов У.Ш., Хайдаршин Э.А., Муртазина Э.Ж., Ахметшина Г.Г.	43
Структурообразование при нагреве и свойства композиции $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ Шаяхметов А.У., Хайдаршин Э.А., Хамидуллин А.Р., Шаяхметов У.Ш.	46
Композиционные материалы на основе суракаевской глины Шаяхметов А.К., Хисматуллин М.Г., Муртазина Э.Ж., Огребов А.А., Мазитов И.Ф.	59
Технология изготовления легковесных изделий на химических связующих Шаяхметов А.У., Шайбеков Р.Р., Янгалина А.М., Илекбаев Э.В., Муфазалова А.С.	61
Температурная деформация и ползучесть термостойкой керамики Шаяхметов У.Ш., Гурьянова В.Р., Баймухаметов В.И., Яппаров А.М., Нигматуллина Л.Р.	62
СЕКЦИЯ II. ФИЗИКА И ХИМИЯ МАТЕРИАЛОВ	
Determining the Forming Pressures in the Extrusion of Ceramic Bodies with the Help of the Benbow-Bridgwater Equation Using the Capillar Check F. Handle, F. Laenger, J. Laenger	66
Использование двухфазной системы экстрагентов для извлечения флавоноидов из плодовых оболочек гречихи. Апаева А.В., Ямансарова Э.Т., Куковинец О.С., Абдуллин М.И.	74
Подбор оптимальных условий выделения флавоноидов из зеленой массы гречихи при облучении ультразвуком Апаева А.В., Ямансарова Э.Т., Куковинец О.С., Абдуллин М.И.	75
Влияние канальных трещин на разрушение волокон в материале с однонаправленной структурой Боровик В.Г.	76
Расчет энергетических параметров нитробензола методом теории функционала плотности Гайнетдинов В.Р., Мухаметов А.А.	77
Оптимизация геометрической структуры молекулы Гайнетдинов В.Р., Мухамадиев И.Р., Яковлев А.О.	78
Сплавы с эффектом памяти формы на примере Ti-Ni Гулемова Л. Р., Мельникова А. Я.	79
Влияние термоциклирования под нагрузкой в температурном интервале мартенситных превращений на свойства сплава Ti50Ni50	84

Дацкевич М.А., Мельникова А. Я.	
Взаимодействие 2,2-диметил-1,3-диоксолана с 1-гептинилдиэтилалюминием Дехтярь Т. Ф.	93
Протонирование дикето-формы урацила Дремина А.А., Хамитов Э.М.	94
К проблеме долговечности материалов Захаров А.В.	96
Расчет геометрических параметров и конформационный анализ 5-гидроксиурацила и 5,6-дигидроксиурацила в качестве продуктов окисления цитозина Ильина М.Г. ¹ , Хамитов Э.М. ²	98
Факторы стабилизации N3-аниона урацила посредством внедрения различных заместителей в 5 или 6 положение пиримидинового кольца Ильина М. Г. ¹ , Хамитов Э. М. ²	101
Анализ ароматичности урацила и его производных при помощи EL-индексов Ильина М. Г. ¹ , Хамитов Э. М. ²	103
Исследование влияния химико-термических обработок на механические свойства пористых материалов из волокон малоуглеродистой стали Кириченко О.В., Бродниковский Н.П., Аскаров Р.М., Валеева И.К.	105
Новые закономерные и корреляционные взаимосвязи физико-химических свойств антиокислительных присадок для реактивных топлив Колчина Г.Ю. ¹ , Бахтина А.Ю. ² , Мовсумзаде Э.М. ²	106
Химия вольфрама в окружающей среде Кукушкина Т.В.	107
Влияние степени деформации и вида прокатки ленты из порошка титана на его свойства при циклическом нагружении Луговской Ю.Ф., Назаренко В.А., Воропаев В.С., Коваль А.Ю.	110
Упругость, усталость и фрактография прокатанного титана BT1-0 Луговской Ю.Ф., Назаренко В.А., Коваль А.Ю.	111
Изучение антиокислительной активности фуллерена C₆₀. Любимова К.С., Хусаинова Э.В., Шарипова Г.М., Сафарова И.В., Герчиков А.Я.	112
Структурные изомеры бис- и разнолигандных аминокислотных комплексов Co(II) Михалевич А.П., Берестова Т. В.	113
Емкостные свойства полиимидных пленок Муллагалиев И. Н., Салихов Р.Б.	114
Полимерные пленки и транзисторы на их основе Муллагалиев И. Н., Сафаргалин И. Н., Салихов Р.Б.	115
Разработка путей повышения эффективности производства изопрена по «диоксановому» методу в присутствии цеолитов группы состава Na⁺_x(H₂O)_y[Al_aSi_bO_c] Пасько П.А. ¹ , Вакулин И.В. ¹ , Мустафина З. Н. ¹ , Латыпова Э.Р. ¹ , Вакулина А.И. ²	116
Разработка путей повышения эффективности производства изопрена по «диоксановому» методу в присутствии цеолитов группы состава Ca_x[H₂O]_yAl_aSi_bO_c Пасько П.А. ¹ , Вакулин И.В. ¹ , Мустафина З. Н. ¹ , Латыпова Э.Р. ¹ , Вакулина А.И. ²	118
Разработка путей повышения эффективности производства изопрена по «диоксановому» методу в присутствии цеолитов группы состава Al_aP_bO_c Пасько П.А. ¹ , Вакулин И.В. ¹ , Мустафина З. Н. ¹ , Латыпова Э.Р. ¹ , Вакулина А.И. ²	119

Особенности электрической проводимости органических спиновых стекол с хаосом химического состава Петров А. М., Доломатов М. Ю.	120
Исследование ловушечных состояний электроактивных полимеров в термодинамически неравновесных условиях Пономарев А.Ф. ¹ , Воробьев А.Ю. ¹ , Лачинов А.Н. ² .	122
Способ подготовки поверхности для плазменной обработки Райский В.В., Доценко И.Н.	123
Дилатометрия безобжиговой керамики Сабитова Д.А., Шаяхметов А.К., Муртазина Э.Ж., Куланбаева З.М.	127
Сорбция ионов металлов микро и наночастицами окислов железа Самсонов М.Р., Ахметшин Б.С.	128
Электрофизические исследования тонких полианилиновых пленок Салихов Т. Р.	129
Тепловые свойства монокристалла LiNiPO_4 Сёмкин М.А. ¹ , Чой К.-Я. ² , ПакДж.-Г. ² , Урусова Н.В. ¹ , Барыкина Ю.А. ^{1,3} , Келлерман Д.Г. ³ , Пирогов А.Н. ^{1,4}	130
Магнетизм соединений Sr_2MMoO_6 (M = Ni, Co) Урусова Н.В. ¹ , Сёмкин М.А. ¹ , Филонова Е.А. ¹ , Скутина Л. С. ¹ , Волегов А.С. ¹ , Пирогов А.Н. ^{1,2}	131
Теплофизические свойства МНКК Фахретдинов И.А., Дубинин Я.В.	132
Особенности термообработки в производстве гексагонального нитрида бора Хамидуллин А.Р., Шаяхметов У.Ш.	134
Кинетика твердения композиций α-оксида алюминия-фосфорная кислота Шаяхметов А.У., Хайдаршин Э.А., Халиков Р.М., Чудинов В.В., Ткачев В.И.	136
Электрофизические свойства керамики Шаяхметов А.У., Гурьянова В.Р., Илекбаев Э.В.	138
Энтальпия водородного связывания и кислотно-основные свойства различных сайтов взаимодействия в димерах 5-гидрокси-6-метилурацила. Шаяхметова Р.Х., Хамитов Э.М.	139
RDG и NBO описание нековалентных взаимодействий в димерах 5-гидрокси-6-метилурацила. Шаяхметова Р.Х., Хамитов Э.М.	141
Новая сеточная структура 5-гидрокси-6-метилурацила. DFT моделирование. Шаяхметова Р.Х., Хамитов Э.М.	143
Физико-химические основы твердения алюмофосфатной композиции Шаяхметов У.Ш., Хайдаршин Э.А., Третьякова В.С., Халиков Р.М.	145
Физико-химические процессы дилатометрии керамических композиционных материалов Шаяхметов У.Ш., Шаяхметов А.К., Фахретдинов И.А., Чудинов В.В., Сабитова Д.А.	152
Теплоёмкость, теплопроводность и температуропроводность керамики Шаяхметов А.У., Гурьянова В.Р., Балянова Ю.Е., Трифонов А.А..	156
ИК-характеристики разнолигандных комплексов Ni(II) с L-цистеином Шагиева Л.С., Берестова Т.В.	159
Структура хелатных комплексов Cu(II) и Ni(II) с амоксициллином по данным ИК спектроскопии Чиркунова Ю.Э., Берестова Т. В.	160
Изучение влияния ультразвукового облучения на процесс извлечения	161

хлорофиллов и флавоноидов из зеленой массы (листьев) березы Юдин К.В., Апаева А.В., Ямансарова Э.Т.	
Тестирование свойств битуминозных материалов по цветовым характеристикам их растворов Ярмухаметова Г.У., Доломатов М.Ю.	162
СЕКЦИЯ III. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	
Computer technologies in the life cycle of the product Abdrakhmanova K.K.	164
Моделирование структуры бинарных графановых слоев Абдрахманов Э.К.	165
О математическом моделировании процесса экструзии керамических масс Байдимирова К.В., Чудинов В.В.	166
Моделирование на языке программирования Delphi Батршина Г.С., Миннигулова Э.И.	167
Моделирование простейшего графического редактора в среде Delphi Батршина Г.С., Федоров Э.А.	168
Трехмерное моделирование дома в программе 3ds max. Батршина Г.С., Загитова А. А.	171
Моделирование структурной трансформации углеродных материалов, обусловленное изменением размеров нанокристаллитов Беленкова Э.И.	176
Математическое моделирование процесса образования гидрата в слое снега опрессованного газом Белова С. В., Исхаков И. И., Валеев Г. А., Чиглинцева А. С.	177
Компьютерное моделирование в MS EXCEL Бускунов А. А., Батршина Г.С.	178
Слоевые и трубчатые наноструктуры из $sp+sp^3$ гибридизированных атомов углерода Бухалов А.В.	181
Распространение малых возмущений в кипящей воде, насыщенной парогазовыми пузырьками Вдовенко И. И.	182
Процесс плавления льда в двумерной области Вдовенко Н. Н.	183
К регулированию температуры в активной зоне печи для обжига керамики Захаров А.В.	184
Полиморфные разновидности графена, получающиеся в результате полимеризации карбиновых цепочек Коченгин А.Е.	191
Математическое моделирование процесса образования гидрата в реакторе непрерывного действия Кугубаев Д.А., Кунсбаева Г.А., Чиглинцева А.С.	192
Численно-аналитическое моделирование процессов в локально-неравновесных системах Латыпов И.И., Закиров Р.Р.	193
Исследование явлений переноса в пористых средах Лобов В.Л., Латыпов И.И.	194

Применение полиуретана в конструкции «купола-сепаратора» предназначенного для ликвидаций аварий у морского дна Насыров А.А., Чиглинцев И.А.	196
Компьютерное моделирование технологических процессов создания робота Плаксина И.В., Наумова О.Г., Елистратова О.В.	197
Моделирование сложных транспортных развязок в системе ANYLOGIC Подъячев И.А., Аглиуллин А.А., Янбердин Д.В., Маликов Р.Ф.	201
Разработка месторождений гидрата метана путем закачки углекислого газа Рафикова Г.Р., Камаева А.М.	206
Миграция одиночного пузырька метана в условиях гидратообразования Русинов А.А., Чиглинцева А.С., Иштыганов А.Б.	206
Структура 3D-графитовой фазы получающейся из алмазоподобной фазы CA1 Смирнов К.В.	208
Моделирование процесса разрушения цилиндрического ледяного канала газожидкостным потоком Тазетдинов Б.И.	209
Структура гибридных фаз на основе углеродных нанотрубок Тиньгаев М.И.	210
Исследование термонапряжений в огнеупорных керамических изделиях Ткачев В.И.	211
Моделирование в программе DELPHI приложения «Светофор» Шакирова З.Х., Батршина Г.С.	212
Расчет коэффициента Пуассона путем компьютерного моделирования полимеризации ДАИФ Шакирьянов Э.Д., Фаттахов М.Н., Усманов С.М.	215
Моделирование структуры углеродных нанотрубок из графеновых слоев L₄₋₈ и L₄₋₆₋₁₂ Шаповалова К.Э.	217
Два предельных режима гидратообразования при контакте газа и воды Юмагулова Ю.А., Сайпанов В.Э.	218
Моделирование процесса нагревания тяжелой нефти с целью снижения ее вязкости Юмагулова Ю.А., Гиззатуллина А.А., Гусманова Г.Р.	219
СЕКЦИЯ IV. МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ, МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ В ТЕХНОЛОГИЯХ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ	
Групповой состав фенольных соединений, извлекаемых из бутонов гречихи при различных вариантах двухфазной экстракции Апаева А.В., Ямансарова Э.Т., Куковинец О.С., Абдуллин М.И.	220
Трава гречихи посевной – новый сырьевой источник рутина Апаева А.В., Ямансарова Э.Т., Куковинец О.С., Абдуллин М.И.	221
Механическая активация сверхпроводника YBa₂Cu₃O_{7-x} Ахметшин Б.С., Массалимов И.А., Якшибаев Р.А., Самсонов М.Р.	222
Исследование противовоспалительной активности комплексного соединения оксиметилурацила с месалазином Борисова Н.С., Газизова Э.Р., Зимин Ю.С.	223
Газовые горелки для тепловых установок Валиева Г.И., Хамидуллин А.Р.	224

Исследование процесса прокатки металлических порошков при скоростной асимметрии рабочих валков Гобаев К.А., Воропаев В.С., Калущкий Г.Я.,	227
Индуктивный термо-регулятор для печей обжига керамики Захаров А. В., Фархутдинов Д.Ф.	228
Защита нефтегазопроводов от коррозии в местах перехода под электрофицированными железнодорожными путями Кузнецов В.А., Павлова О.В., Кузнецова С.П.	229
Совершенствование материального оформления дробилки для переработки зарядов взрывчатых веществ Кузнецов В.А., Павлова О.В., Кузнецова С.П.	231
Питьевая вода горных ручьев массива Ирмель Кулигин Н.А., Захаров А.В.	232
Синтез N-алкенилзамещенных аминов и N-алкениламмонийных солей Левашова В.И., Казакова Е.В.	236
Рентгенофазовый анализ глиноземистого сырья Муртазина Э.Ж., Сабитова Д.А., Шаяхметов А.У., Шаяхметов А.К., Хамидуллин А.Р.	237
Разработка оптимальной футеровки для тепловых установок Нигматуллина Л.Р., Хамидуллин А.Р.	244
Термомодернизация жилых домов для различных конструктивных систем Сартаев Д.Т., Жакипбеков Ш.К., Садыкова А.М.	245
Получение синтетической смолы для снятия жесткости грунтовых вод Тихонова А.А., Файзуллина Н.Р.	250
Производство карбида кремния Тукумбетова И. И., Захаров А. В.	251
Технология получения вспененных строительных материалов	253
Вспененные материалы Хамидуллин А.Р., Газизов А.А..	255
Сегнетоэлектрики для определения температуры Хузягулова К.Л., Мирина Т.В.	256
Производство пластмассовых труб на установке Батлера на Нефтекамском заводе нефтяного оборудования и экономический эффект применения для транспортировки нефтепродуктов Чигинцев В.С., Смагин С.И., Смагина Р.М.	258
СЕКЦИЯ V. НАНОТЕХНОЛОГИИ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ	
Crystal structure and conducting properties of Cu nanotubes Kozlovskiy A.L., Kadyrzhanov K.K.	262
Effect of thermal annealing of the structural properties of Zn nanotubes Kozlovskiy A.L., Kadyrzhanov K.K.	263
Влияние фазового состава на проводящие свойства Fe/Co нанотрубок Алешова Н.Е., Козловский А.Л., Кадыржанов К.К.	264
Структура и свойства α-графитового полиморфа, получающегося из графена L₄₋₈ Беленкова Т.Е., Чернов В.М.	265
Стабилизация переходного состояния образования 1,3 – диоксанов по реакции принса в присутствии углеродных нанотрубок Вакулин И.В. ¹ , Мустафина З. Н. ¹ , Пасько П.А. ¹ , Вакулина А.И. ²	266

Технология изготовления трубчатых изделий на основе кварц-пирофиллитового сырья Доборез Д.Д., Муртазина Э.Ж., Огребов А.А., Трифонов А.А.	268
Изучение влияния наноразмерного гетита на содержание глицина в растительных тканях Ильясова Р.Р., Юнусова А.В., Массалимов И.А., Мустафин А.Г.	269
Закономерности сорбции катионов тяжелых металлов сорбентом на основе пероксида кальция Ильясова Р.Р., Гайнетдинова Ю.М., Массалимов И.А., Мустафин А.Г.	270
Теоретический расчет зависимости скорости травления ПЭТФ ¹ Калкабай Г., ² Козловский А.Л., ¹ Архангельски Е.	271
Определение степени гидрофильности трековых мембран на основе ПЭТФ ¹ Калкабай Г., ² Козловский А.Л., ¹ Архангельски Е.	272
Расчет зависимости плотности тока наноэмиттеров от напряженности электрического поля Козловский А.Л., Кадыржанов К.К.	273
Определение длины пробега тяжелых ионов в Со наноструктурах Козловский А.Л., Кадыржанов К.К.	274
Темплатный синтез Fe_{1-x}Co_x нанотрубок Козловский А.Л., Кадыржанов К.К.	273
Изменение кристаллической структуры медных нанотрубок в результате облучения ионами Хе Козловский А.Л., Козин С.Г., Кадыржанов К.К.	277
Влияние термического отжига на кристаллическую структуру Zn нанотрубок Козловский А.Л., Кадыржанов К.К.	278
Электрохимическое осаждение конусообразных наноструктур на основе цинка Мейримова Т.Ю., Козловский А.Л., Кадыржанов К.К.	279
Метод получения наночастиц карбонатов щелочноземельных металлов из полисульфидных растворов Мусавирова Л.Р., Зайнитдинова Р.М.	280
Методы получения органических светоизлучающих диодов Фараизова Л.И.	281
Фрактальная интерпретация структурообразования корундовой безобжиговой нанокерамики Халиков Р.М., Шаяхметов А.К., Хайдаршин Э.А., Куланбаева З.М.	282
Формирование структуры и свойств пластичных керамических масс на основе оксида алюминия и фосфатного связующего Шаяхметов А.У., Хайдаршин Э.А., Шаяхметов А.К., Ахметшина Г.Г.	285
СЕКЦИЯ VI. ПРОФЕССИОНАЛЬНЫЕ СТАНДАРТЫ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ	
Научно-методическое сопровождение реализации ФГОС Булатова З.А. ¹ , Абулханова Г.А. ² , Магафурова О.А. ³ ,	288
Профессиональные стандарты в области наноматериалов как один из методов повышения компетентности специалистов в данной области Темпель О.А., Темпель Ю.А.,	291
Обзор профессиональных стандартов в области производства наноматериалов Темпель О.А., Темпель Ю.А.,	292

Анализ структуры и содержания профессиональных стандартов в области производства наноматериалов Темпель Ю.А. Темпель О.А.	293
Актуальность разработки профессиональных стандартов как инструмента формирования качественного кадрового потенциала в области nanoиндустрии Темпель Ю.А. Темпель О.А.	294
Роль курса общей физики в подготовке бакалавров направления «Материаловедение и технология материалов» Фахретдинов И.А.	295
Разработка профессионального стандарта в области производства изделий из наноструктурированных изоляционных материалов Шаяхметов У.Ш., Чудинов В.В. Кашипов Р.Н.	296

Научное издание

**НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

*Материалы
I научно-практической конференции
с международным участием
(г. Уфа, 14 декабря 2015 г.)*

*Редактор И.Р.Дашкина
Корректор А.И.Николаева*

*Лицензия на издательскую деятельность
ЛР № 021319 от 05.01.99 г.*

Подписано в печать 24.12.2015 г. Формат 60х84/16.
Усл. печ.л. 17,6. Уч.-изд.л. 18,4.
Изд. № 243. Заказ 584.

*Редакционно-издательский центр
Башкирского государственного университета
450076, РБ, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.*

*Отпечатано на множительном участке
Башкирского государственного университета
450076, РБ, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.*

