



**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Институт структурной макрокинетики РАН
Международный центр материаловедения Карагандинского
государственного технического университета
Восточно-Казахстанский государственный технический университет
(г. Усть-Каменогорск)
Комитет по образованию и делам молодежи администрации
Алтайского края
Алтайское отделение Международной Академии наук высшей школы
Сибирское отделение Академия инженерных наук им. А.М. Прохорова
УНПЦ «Композит» АлтГТУ
Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова**

**ТРУДЫ XX МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНОЙ
ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ «ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ И
ПРИКЛАДНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»**

ISBN 978-5-7568-1468-2



9 785756 814682

Изд-во АлтГТУ
Барнаул • 2023

Об издании – [1](#), [2](#)

© Алтайский государственный
технический университет
им. И. И. Ползунова, 2023

УДК 620.22-419.8

Труды XX Международной научной школы-конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедение» : сборник статей / под ред. В. Б. Маркина ; Алт. гос. тех. ун-т им. И.И. Ползунова. – Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2023. – 215 с.; ил. – URL : https://journal.altstu.ru/konf_2023/2023_1/124/ – Текст : электронный.

ISBN 978-5-7568-1468-2

DOI [10.25712/8949-8898-1821](https://doi.org/10.25712/8949-8898-1821)

В сборнике представлены избранные статьи участников XX Международной научной школы-конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедение», прошедшей в Алтайском государственном техническом университете им. И. И. Ползунова в октябре 2023 года. Выпуск сборника и его редакция проведены в соответствии с решением оргкомитета конференции.

Главный редактор сборника – доктор технических наук, профессор В. Б. Маркин – председатель оргкомитета конференции.

Ответственный редактор сборника – кандидат технических наук, доцент Е. А. Головина.

Рецензенты:

А. В. Филиппов, к.т.н., руководитель ЛФУП ИФПМ СО РАН;

Б. Д. Лызденов, д.т.н., профессор Уханьского текстильного университета (УТУ, Китай)

Минимальные системные требования

Yandex (20.12.1) или Google Chrome (87.0.4280.141) и т. п.
скорость подключения – не менее 5 Мб/с, Adobe Reader и т. п.

Дата подписания к использованию 5.12.2023. Объем издания – 6,3 Мб.
Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова», 656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46, <https://www.altstu.ru>.

ISBN 978-5-7568-1468-2

[вперед \(содержание\)](#)

© Алтайский государственный
технический университет
им. И. И. Ползунова, 2023

Уважаемые читатели!



В этом сборнике опубликованы труды XX международной научной школы-конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедение», которая проводится в двадцатый раз по плану Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в Алтайском государственном техническом университете имени И.И. Ползунова.

В течение 35 лет мы проводим такие встречи, которые позволяют подвести итоги научных исследований в области современного материаловедения. Трудно представить технический и технологический прогресс без расширения класса конструкционных материалов, свойства которых обеспечивают им достойное место в современной технике.

Всё начиналось в 1989 году, когда в АлтГТУ была открыта специальность «Конструирование и производство изделий из композиционных материалов» и вуз получил разрешение на проведение ежегодной международной научно-технической конференции «Композиты – в народное хозяйство России». В 2009 году она перешла в международную научную школу-конференцию «Фундаментальное и прикладное материаловедение».

Международный статус конференции подтверждается участием ученых Китайской народной республики, затем и Республики Казахстан, а статус Российского представительства обеспечивали и обеспечивают научные школы и ученые Московских вузов (МАТИ, МАИ, МИСИС), а также сибирских вузов (АлтГТУ, АГУ, БТИ, НГТУ, ТПУ, ТГУ, ТомГАСУ, Воронежский ГТУ, КемГУ, В-СибГТУ, Пензенский ГУ, Красноярский ГТУ), академических научных центров ИВМ СОРАН, ИСМАН Черноголовка, Институт катализа СОРАН и ряда научных школ сибирских предприятий ФНПЦ «Алтай», НИИА им. Чаплыгина и др.

Результатом проведенных и представленных для научного анализа исследований можно считать новые рецептуры высококачественных сталей, новые технологии создания и модификации композиционных материалов и покрытий, успехи медицинской техники, электроники и компьютерной техники. Этому направлению соответствует и деятельность научных школ Алтайского государственного технического университета, признанного центра материаловедения не только в России, но и за рубежом. Синтез фундаментальной и прикладной направленности материаловедения отражен в работах, опубликованных в настоящем сборнике.

Желаю творческих успехов руководителям научных школ и авторам, представленным в сборнике публикаций.

*Доктор технических наук,
профессор,
заслуженный работник высшей школы
Российской Федерации*



В. Б. Маркин

УДК 541.64:539.3

МАСШТАБНЫЙ ФАКТОР ПРИ РАЗРУШЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. Б. Маркин

*Алтайский государственный технический университет
им. И. И. Ползунова, г. Барнаул, Россия*

Аннотация. Конструкционные композиционные материалы, работают в условиях сложного напряженно-деформированного состояния в конструкциях различного назначения. Напряжения различного типа, возникающие при этом, могут приводить к появлению деформаций и нарушению структуры на различных уровнях. Эти нарушения могут прогрессировать и приводить к разрушению материала в конструкции, поэтому исследования и изучение повреждений структуры на различных уровнях является надежной гарантией сохранения работоспособности изделий из композиционных материалов.

Ключевые слова: композиционные материалы, напряженно-деформированное состояние, акустическая эмиссия, электромагнитная эмиссия, трещиностойкость.

Современный уровень техники и технологий невозможен без понимания того, что значительное развитие фундаментальной науки о материалах и процессах определяется развитием экспериментальных методов исследования, совершенствование которых направлено на получение нового уровня информации о строении и свойствах материалов.

Технический прогресс сопровождается постоянным расширением класса конструкционных материалов и совершенствованием их свойств. Как правило, новые материалы появляются в результате естественного стремления материаловедов улучшить характеристики создаваемых конструкций, а, будучи освоенными, они открывают новые возможности для разработки принципиально новых конструкций и

технологических процессов их изготовления. Одно из наиболее ярких проявлений такой взаимной обусловленности в разработке материалов, конструкций и технологии связано с композиционными материалами, находящими всё более широкое распространение в различных областях современной техники [1]. Композиционные материалы по праву считаются материалами XXI века – они обладают высочайшими физико-механическими характеристиками при низкой плотности, они крепче стали и легче алюминиевых сплавов.

Композиционные материалы представляют собой многосложные гетерогенные структуры, образованные комбинацией армирующих элементов и изотропного связующего. Армирующие элементы в виде тон-

ких волокон, нитей, жгутов или тканей обеспечивают физико-механические характеристики материалов, а связующее, или матрица, обеспечивает её монолитность. Современные композиционные материалы обладают удельной прочностью и жесткостью в направлении армирования, значительно (в несколько раз) превышающей аналогичные характеристики сталей, алюминиевых и

титановых сплавов. В таблице 1 приведены физико-механические характеристики современных конструкционных материалов и их конструктивная эффективность, определяемая удельными значениями прочности и жесткости, которые для композиционных материалов (органопластиков и углепластиков) значительно превышают характеристики традиционных материалов [2].

Таблица 1. Физико-механические характеристики современных конструкционных материалов

| Основной материал | Марка | Свойства | | | Плотность ρ (г/см ³) | Конструкционная эффективность | |
|-------------------|-----------------|------------------|----------------------|-------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------|
| | | σ_e (Мпа) | $\sigma_{0,2}$ (Мпа) | E (10 ⁴ Мпа) | | $\frac{\sigma_e}{\rho \cdot g}$, (кМ) | $\frac{E}{\rho \cdot g}$, (кМ) |
| Алюминий | 2024-T3 | 440 | 270 | 7,2 | 2,8 | 16 | 2600 |
| | 7075-T6 | 540 | 490 | 7,1 | 2,8 | 19 | 2540 |
| Титан | 6Al-4V | 1080 | 1050 | 11,0 | 4,4 | 24 | 2500 |
| Сталь | 4340 | 1240 | 1190 | 20,0 | 7,8 | 16 | 2560 |
| | 300M | 1930 | 1700 | 20,0 | 7,8 | 25 | 2560 |
| Никель | Inconel | 1070 | 690 | 21,4 | 8,3 | 13 | 2580 |
| Бериллий | SR200D | 450 | 300 | 29,3 | 1,8 | 25 | 16300 |
| Магний | AZ31B-H24 | 270 | 170 | 4,5 | 1,8 | 15 | 2500 |
| Стекло | Glass/Эпоху* | 550 | 410 | 3,4 | 1,8 | 30 | 1890 |
| Кевлар | Kevlar/Эпоху* | 1100 | 280 | 8,3 | 1,4 | 79 | 5930 |
| Графит | Graphite/Эпоху* | 1200 | 970 | 15,0 | 1,6 | 75 | 9400 |

* Композиты с содержанием однонаправленных волокон 60%.

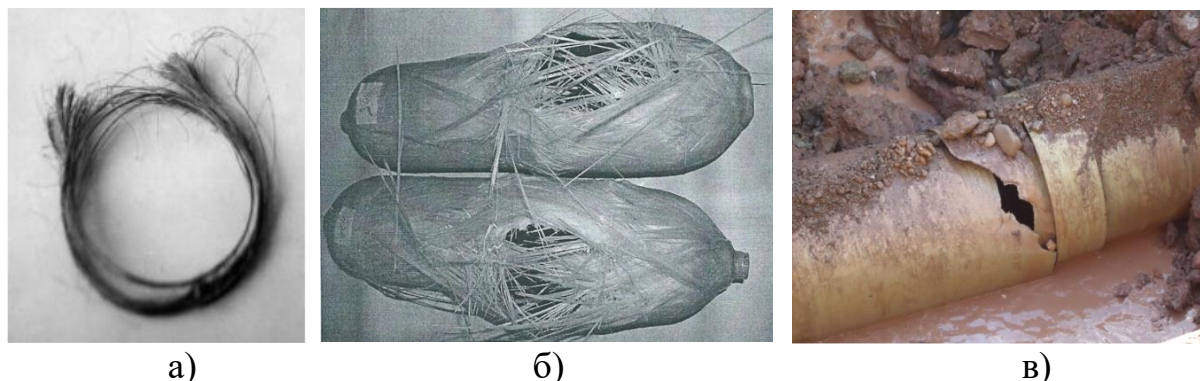
Характеристики напряженно-деформированного состояния композитных конструкций в процессе эксплуатации определяются величиной и характером внешних нагрузок, вызывающих соответствующий отклик структуры материала. Это приводит, как правило, к возникновению нарушений структуры, представляющие собой микротрещины,

которые при длительной эксплуатации создают магистральные трещины и последующее разрушение материала. При этом очевидно, что деформация и разрушение представляют две стороны одного процесса. Разрушение материала – макроскопическое нарушение сплошности материала в результате тех или иных воздействий на него. Разрушение часто развивается одновременно с

упругой или пластической деформацией.

Для конструкционных материалов разрушение происходит по одному из двух вариантов: пластичное

или хрупкое. Всё зависит от того, какой тип деформации создается в материале при нагружении. На рисунке 1 представлены варианты разрушения композитных конструкций различного назначения.



а)

б)

в)

Рисунок 1 – Разрушение композитных конструкций: а – кольцевой образец органопластика («размочаливание» при разрушении);

б – металл-композитные баллоны высокого давления (безосколочное разрушение); в – стеклопластиковая труба (хрупкое разрушение)

Во всех случаях разрушение сопровождается звуковым эффектом, нарастающим от слабого потрескивания до звукового удара при полном разрушении. Разрушение происходит по типу хрупкого, пластическая деформация практически отсутствует, поэтому распространение трещины происходит быстро. Считается, что хрупкость - свойство материала разрушаться при небольшой (преимущественно упругой) деформации под действием напряжений, средний уровень которых ниже предела текучести [3]. При деформации материала, находящегося в напряженном состоянии, генерируются механические колебания акустического диапазона. Это явление является основой акустико-эмиссионного контроля. Акустическая эмис-

сия представляет собой метод неразрушающего контроля, который направлен на выявление трещин, разломов и расслоений. При этом она позволяет определять не статические дефекты, а развивающиеся дефекты, представляющие наибольшую опасность.

В отличие от других методов неразрушающего контроля акустическая эмиссия не требует применения каких-либо внешних источников сигнала, так как этот метод предполагает улавливание и регистрацию упругих колебаний, которые генерируются самим исследуемым объектом, чем обеспечивается высокая точность обнаружения опасных деформаций. Это можно использовать для контроля композитных конструкций, например, крупногабаритных композитных конструкций,

композитных баллонов давления и др.

Отмечается, что при хрупком разрушении кроме акустических волн объемного характера на берегах развивающейся трещины генерируются и поверхностные волны Рэлея. Они имеют те же временные и частотные характеристики, что и объемные, но локализованы в поверхностных областях конструкции и считаются более чувствительными к изменениям напряженного состояния в вершине трещины. Отраженные от свободной поверхности образца, упругие волны могут проводить дифракцию на трещине и вызывать значительное (на 20...30 %) локальное повышение напряжений в ее вершине, что приводит зачастую к развитию трещины или её торможению.

Для выделения механизма разрушения композитных конструкций используются два типа измерения формы сигналов: прямые или сравнительные измерения спектральных и энергетических характеристик акустической эмиссии. Методы обработки сигналов основаны в основном, на информационных системах распознавания образов. Быстрое разрушение даёт высокую мощность энергии, выделяемой при образовании хрупкой трещины, поэтому сигналы акустической эмиссии регистрируются как «взрывная эмиссия».

Скорость роста хрупких трещин регулируется величиной действующего напряжения, жесткостью напряженного состояния, скоростью

нагружения и структурой материала, что приводит к увеличению крутизны фронта акустического импульса и уменьшению времени нарастания сигнала до его максимальной амплитуды. При этом спектральная плотность энергии сигнала смещается в область более высоких частот. Это позволяет по форме и структуре акустических сигналов судить о скорости хрупкого разрушения на разных этапах нагружения.

Блок-схема аппаратуры для регистрации импульсов акустической эмиссии при испытаниях образцов на различные схемы нагружения (растяжении, изгибе, кручении) приведена на рисунке 2.

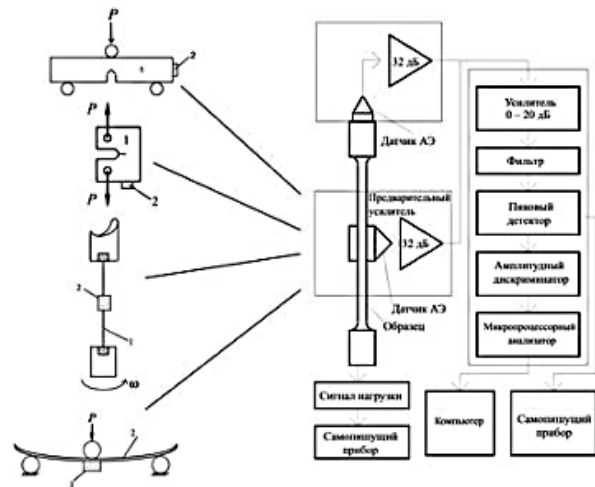


Рисунок 2 – Блок-схема установки для лабораторных испытаний материалов с измерением акустической эмиссии: 1 – возможные варианты образцов для испытаний; 2 – датчики для снятия информации; справа – современная измерительная система, которая включает в себя аналоговый и цифровой тракты [3]

Современная измерительная система акустической эмиссии представляет многоканальную компьютерную систему, которая состоит из аналогового и цифрового трактов. В аналоговый тракт входит датчик акустической эмиссии, электронный предварительный усилитель, блок предварительной аналоговой обработки. Цифровой тракт имеет контроллер ввода (вывода) сигналов и аналого-цифровой преобразователь, а также процессор для предварительной цифровой обработки сигналов и буфер памяти для сохранения результатов.

На рисунке 3 приведена фотография композитного сферического баллона давления, подготовленного для исследования акустической эмиссии при нагружении внутренним давлением, а на рисунке 4 показаны результаты компьютеризированного эксперимента по исследованию акустической эмиссии.

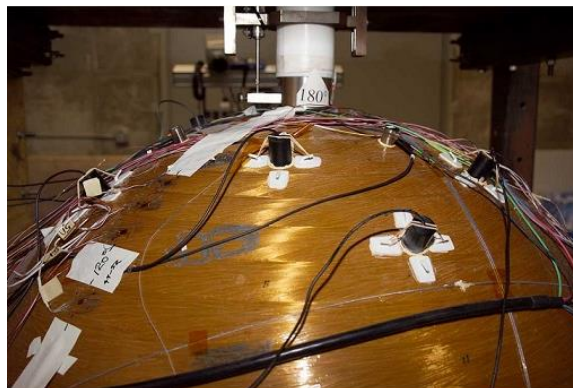


Рисунок 3 – Композитный баллон давления с датчиками акустической эмиссии, подготовленный к испытанию

Одним из перспективных методов исследования прочностных характеристик и разрушения композиционных материалов является метод, основанный на регистрации импульсного электромагнитного излучения (ЭМИ), возникающего при рождении и распространении трещин.

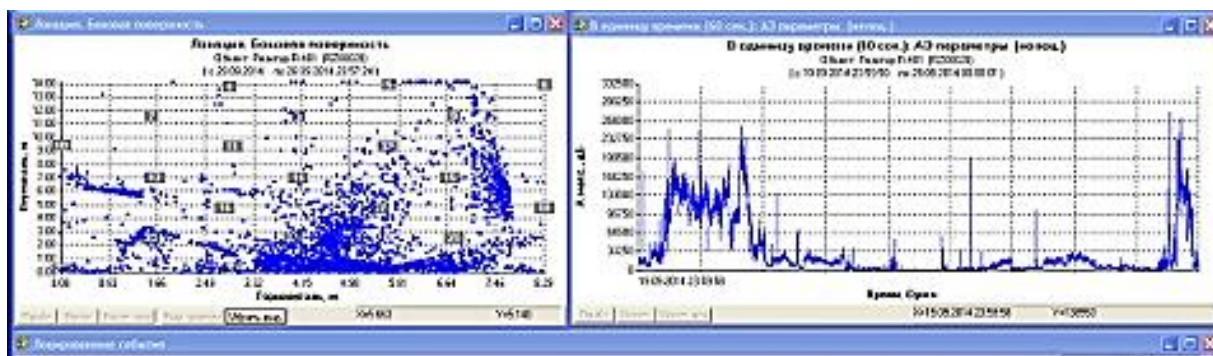


Рисунок 4 – Результаты исследования акустической эмиссии, возникающей при нагружении баллона давления: слева – локация акустических импульсов по боковой поверхности баллона давления; справа – временное распределение импульсов акустической эмиссии за 60 с

Возможность использования этого метода для контроля разрушения требует его научного обоснования, создания необходимой теоретической и экспериментальной базы для лабораторных и промышленных исследований, а также научной интерпретации контролируемой информации.

Анализ литературных данных показал: несмотря на то, что количество элементарных механизмов разрушения, составляющих физическую картину повреждения композитов, невелико (растрескивание связующего, межслойное расслоение, отслоение волокна и матрицы, разрыв и местная потеря устойчивости волокна), завершенная механическая модель, описывающая накопление, взаимодействие и распространение повреждений вплоть до исчерпания несущей способности композита посредством перечисленных локальных актов разрушения, не создана даже применительно к статическому нагружению.

Разрушение структуры композиционных материалов при механическом нагружении представляет собой неравновесный необратимый термодинамический процесс, при котором возникает целый ряд вторичных явлений: электронная эмиссия, электромагнитное излучение в широком диапазоне частот – от инфракрасного до рентгеновского спектра излучения, распространение акустических волн и другие явления. При этом наиболее важными являются электризация материала и релаксация возникающего электромагнитного поля при рождении и

распространении трещин.

Особый интерес при изучении разрушения композитов и электромагнитного излучения при распространении в них трещин представляют явления контактной электризации, так как композиционные материалы являются гетерогенными структурами, состоящими из связующего и дискретного наполнителя. Разрушение композитов может приводить к разделению двойных электрических слоев на их границе что приводит к образованию зарядов на поверхности трещин и остаточным явлениям после разрушения.

При анализе экспериментальных данных по кинетике накопления импульсов ЭМИ установлено, что электромагнитное излучение сопровождает процесс нагружения от начала вплоть до разрушения для всех исследованных образцов как при сжатии, растяжении, так и при циклических нагрузках.

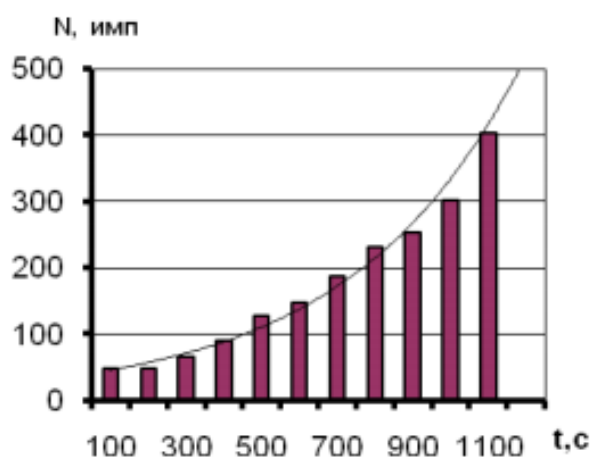
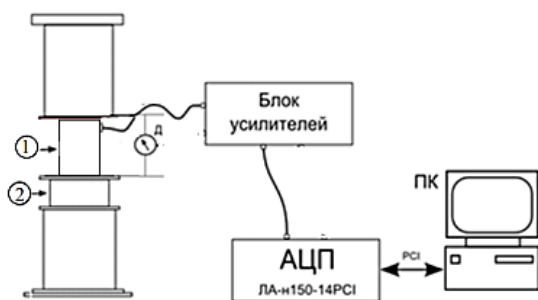


Рисунок 5 – Кинетика накопления импульсов электромагнитного излучения в углепластике при нагружении

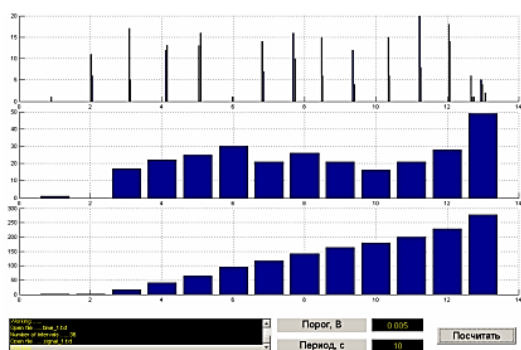
Поскольку генерация импульсов электромагнитного излучения происходит вследствие движения заряженных берегов распространяющейся трещины и движущегося заряда в её вершине, по параметрам импульсов ЭМИ определяются скорость прорастания трещины и её размеры.

Состав связующего влияет как на энергию активации разрушения так и на структурно-чувствительный коэффициент.

Структурная схема установки для регистрации и анализа импульсов электромагнитного излучения и кинетика импульсов ЭМИ приведены на рисунке 6.



а)



б)

Рисунок 6 – Структурная схема установки для регистрации импульсов ЭМИ (а): 1 – экранированная

ячейка с образцом и датчиком электромагнитной эмиссии; 2 – нагружающее устройство; 3 – датчик, измеряющий усилие механического нагружения образца. (б) Кинетика выделения импульсов ЭМИ для образца углепластика [4]

Основными физическими механизмами электризации трещин в композиционных материалах, позволяющими объяснить возникновение импульсного электромагнитного излучения при нагружении композитов являются механизмы контактной электризации, пьезоэффект и дилатационное взаимодействие точечных дефектов структуры с неравновесным механическим полем движущейся трещины. Наибольшая поверхностная плотность заряда в вершине трещины может достигать $10^{-4} - 10^{-2}$ Кл/м². Линейная плотность заряда не превосходит 10^{-10} Кл/м.

Современная техника позволяет проводить исследования разрушения материалов *insitu* и анализировать характер поверхности разрушения. В рамках Европейской научной программы Tempus проводились исследования такого уровня для выяснения роли ультрадисперсных частиц алмаза в формировании фронта разрушения в эпоксидной матрице. На рисунке 7 представлены результаты изменения фронта микротрещины в образцах отвержденной эпоксидной смолы ЭД-20.

На основании полученных экспериментальных данных можно су-

дить о целесообразности модификации эпоксидных связующих наноразмерными частицами. Природа, размер и степень наполнения такими частицами оказывает существенное

влияние на формирование структуры и дефектность полимерного материала. Но при этом, в зависимости от дисперсности частиц, основными являются различные структурные механизмы.

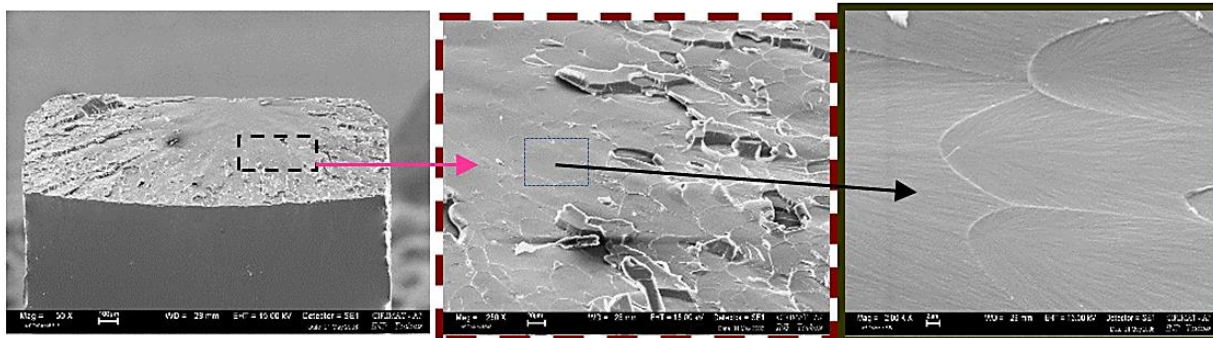


Рисунок 7 – Микрофотографии исследования поверхности разрушения образцов эпоксидного связующего, усиленного наноразмерными углеродными частицами [5]

Для более крупных частиц основным является механизм задержки фронта трещины, прилегающими к агрегатам, структурированными областями полимера. Для более мелких – преобладает механизм сопротивления образованию трещин за счет снижения дефектности и неоднородности эпоксидной матрицы. Следовательно, образуются новые площади поверхностей разрушения, что приводит к увеличению длины фронта и росту энергии, необходимой для разрушения материала [6].

Таким образом, процессы разрушения полимерных композиционных материалов отмечаются на нескольких «масштабных» уровнях:

- возникновение трещин (от микротрещин до магистральных) сопровождается появлением импульсов звукового диапазона, анализ которых позволяет установить степень

нарушения структуры материала и целостности конструкции;

- разделение электрических зарядов импульсного характера при образовании структурных нарушений (трещин) приводит к возникновению импульсов электромагнитного излучения, регистрация и анализ которого позволяет прогнозировать ресурс работы композитной конструкции;

- упрочнение композиционных материалов за счет введения в состав связующего углеродных наноразмерных частиц позволяет изменять характер трещинообразования при нагружении и увеличивать трещиностойкость композиционного материала в конструкции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маркин В. Б. Конструкции из композиционных материалов: учебное пособие // Барнаул: АлтГТУ, 2022 – 258 с. http://new.elib.altstu.ru/uploads/open_mat/2022/Markin_KonstrKompMat_up.pdf
2. Каллистер У.Д. Материаловедение от технологии к применению (металлы, керамики, полимеры). <https://plastinfo.ru/information/articles/370/>
3. Шабанов Д.Н., Зябкин Е.А., Трамбицкий Е.А. Компьютерное моделирование и анализ эксплуатационных характеристик стеклопластиковой арматуры периодического профиля. // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия Ф. Строительство. Прикладные науки. № 8, 2017.- с.72-76
4. Черникова, Т.М. // Статистика накопления и линейчатые спектры электромагнитного излучения микротрещин в композиционных материалах / Т.М. Черникова, В.В. Иванов, Е.А. Михайлова // Ползуновский вестник.– 2011. – № 3/1. – С. 66-70
5. Маркин В.Б. Современные проблемы наук о материалах и процессах: учебное пособие / Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2019. – 205 с.
6. Воробей В.В. Контроль качества изготовления и технология ремонта композитных конструкций / В.В. Воробей, В.Б. Маркин. – Новосибирск: Наука, 2006. – 190 с.

© Маркин В. Б. 2023

УДК 620.22-419.8:678-047.37

ГИБРИДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

В. Б. Маркин, Д. В. Меркишкин

*Алтайский государственный технический университет
им. И. И. Ползунова, г. Барнаул, Россия*

Аннотация: Современное машиностроение требует разработки новых материалов конструкционного назначения, способных существенно снизить материалоемкость изделий и конструкций. В настоящее время трудно представить технический прогресс без расширения класса конструкционных материалов, разработка и исследования которых проводятся на различных уровнях.

Ключевые слова: композиционный материал, гибридные композиты, эпоксидное связующее, минеральное связующее.

Основной текст: Гибридные композиты – это материалы, которые состоят из двух или более типов волокон или связующих. В отличие от классических композитов, где используется только один тип волокна и связующее, гибридные композиты объединяют различные материалы с целью получения лучших свойств. Они могут найти применение в различных отраслях промышленности, таких как авиастроение, судостроение, автомобилестроение и другие.

Гибридные композиты могут обладать уникальными свойствами, которые невозможно получить с помощью одного типа связующего, например, высокую прочность, устойчивость к износу, термостойкость, и др. Кроме того, гибридные композиты могут сочетать низкую плотность и высокую механическую прочность, что делает их идеальными для использования в технологическом и конструкторском.

Поэтому разработка методов

совмещения эпоксидного и минерального связующих для создания гибридных композитов представляется актуальной задачей и представляет интерес для научных и производственных целей [1].

Многокомпонентные гибридные композиты могут иметь различные сочетания связующих материалов, включая полимеры, керамику, металлы, стекла и другие. Каждый связующий материал может вносить свой вклад в итоговые свойства и обеспечивать определенные функциональные свойства.

Например, гибридный композит с эпоксидной смолой и керамической матрицей может иметь высокую температурную устойчивость, а гибридный композит с металлической матрицей и стекловолокном может обладать высокой прочностью и устойчивостью к коррозии.

Многокомпонентные гибридные композиты также могут быть

созданы с использованием комбинаций связующих материалов, которые могут обеспечивать определенные функциональные свойства, такие как устойчивость к ударам, электрическая проводимость, теплопроводность и другие.

Совмещение эпоксидного и минерального связующих может быть полезным для создания материалов с улучшенными механическими свойствами, такими как прочность, устойчивость к воздействию воды и химических веществ, а также устойчивость к высоким температурам.

Метод совмещения эпоксидного и минерального материалов заключается в добавлении минерального наполнителя в эпоксидную смолу. Это позволяет увеличить жесткость и твердость материала, а также уменьшить его линейное расширение. При этом эпоксидная смола сохраняет свои хорошие адгезионные свойства. Этот метод совмещения может быть улучшен использованием специальных модификаторов, которые позволяют улучшить сцепление между эпоксидной смолой и минеральным наполнителем. Это позволяет создавать материалы с улучшенными механическими свойствами.

Основными особенностями создания гибридных композитных материалов можно считать следующее:

- выбор подходящих материалов, которые будут хорошо сочетаться и дополнять друг друга, что может быть достигнуто путем анализа механических, термических и других свойств каждого материала и

их сравнения;

- выбор связующих, которые будут хорошо сочетаться с друг другом и обладать хорошими адгезионными свойствами;

- сочетание наполнителей и связующих, что позволяет достичь максимальной прочности, устойчивости к воздействию внешних факторов и других характеристик гибридного материала;

- процесс создания гибридного композитного материала может включать различные методы, такие как вакуумная инфузия, ламинирование, экструзия и другие, особенности которых необходимо учитывать при создании материала;

- оценка свойств полученного материала, его механических свойств и других характеристик, что позволяет определить, соответствует ли материал требуемым характеристикам и может ли он быть использован в конкретных условиях [2].

Важная задача - совмещение неотвержденных связующих:

- механическое сцепление (покрытие): этот метод основан на создании механической адгезии между поверхностью материала и связующим. Процесс заключается в нанесении слоя эпоксидного связующего на поверхность, после чего наносится минеральное связующее. Для улучшения этого метода, уже после отверждения, поверхность материала может быть шлифована или обработана другими механическими способами, чтобы создать грубую и

шероховатую поверхность. Это позволяет верхнему связующему лучше прочно закрепиться на поверхности материала;

- инъекционный метод: этот метод заключается в использовании специального иньектора для внедрения эпоксидного связующего в материал. После того, как связующий затвердевает, он связывает материал и придает ему жесткость;

- жидкостно-гидравлический метод: этот метод включает использование гидравлического давления, чтобы заставить эпоксидное связующее проникнуть в материал. Связующее затвердевает, создавая механическую связь между материалом и связующим;

- реакция смешивания: этот метод включает смешивание эпоксидного и минерального связующих до тех пор, пока не будет достигнута определенная консистенция. Затем смесь наносится на поверхность материала, где происходит взаимодействие между компонентами и создается прочный и цельный материал;

- использование добавок: добавки могут быть применены для усиления связи между эпоксидным и минеральным связующими. Например, можно добавить силикатные или кремниевые наполнители, которые улучшат адгезию между связующими;

- промежуточный слой: этот метод включает использование промежуточного слоя между эпоксидным и минеральным связующим. Промежуточный слой может быть пред-

ставлен из другого материала, который обеспечивает лучшую адгезию между двумя слоями.

Совмещение отвержденных связующих:

- электростатическое сцепление: этот метод основан на электростатических свойствах материала и связующего. При этом, эпоксидный слой заряжается положительно, а минеральный слой – отрицательно. Затем они притягиваются друг к другу и создают прочное соединение;

- термическое сцепление: этот метод основан на использовании термической энергии для создания связи между материалом и связующим. При этом, эпоксидный и минеральный слои сначала наносятся на поверхность материала, а затем нагреваются, чтобы произошла полимеризация эпоксидного связующего и появилась его связь с минеральным связующим [3].

Рассматривается несколько методов совмещения эпоксидного связующего с жидким стеклом:

- предварительное покрытие поверхности жидким стеклом, когда поверхность сначала покрывается жидким стеклом, а затем наносится эпоксидное связующее;

- предварительное покрытие поверхности эпоксидной смолой, а затем на него наносится жидкое стекло.

Также эти методы могут видоизменяться в зависимости от условий отверждения:

- второй материал наносится на заранее отвержденное покрытие;

- второй материал наносится на ещё не отвержденное покрытие, и процесс затвердевания двух материалов происходит одновременно, что способствует небольшому смешиванию на границе раздела фаз тем самым увеличивая сцепление связующих между собой и, соответственно, адгезионную прочность;

- некоторые модификаторы могут улучшить сцепление между эпоксидным связующим и жидким стеклом, например, можно добавить в состав эпоксидного связующего небольшое количество силикатного порошка или кремнийорганических соединений.

Эпоксидные смолы – это класс полимерных материалов, обладающих рядом характерных свойств;

- обладают хорошей устойчивостью к влаге и коррозии, поэтому могут защитить металлические поверхности от окисления и коррозии;

- отличаются высокой механической прочностью, то есть обладают отличной устойчивостью к разрыву, изгибу и удару;

- обладают хорошей химической стойкостью ко многим растворителям, кислотам и щелочам, что позволяет им успешно функционировать в агрессивных средах;

- обладают отличной адгезией к различным поверхностям, включая металлы, стекло, керамику, дерево и многие другие материалы.

- имеют высокую теплостойкость, что делает их устойчивыми к высоким температурам и могут сохранять свои механические свойства

и структуру при повышенных температурах.

Жидкое стекло, также известное как нанокерамика или стеклокерамика, представляет собой силикатный материал, который образует защитное покрытие на поверхностях различных материалов. Оно получает свое название из-за своей консистенции, похожей на жидкость при нанесении [4].

Жидкое стекло обладает рядом уникальных свойств и преимуществ: [5]

- поглощает воду и жидкость и в процессе этого растворяется в ней, что облегчает очистку поверхности от жидкого стекла;

- защищает поверхность, так как при нанесении на поверхность образует тонкую прозрачную пленку, которая защищает от царапин, ультрафиолетового излучения, агрессивных химических веществ и загрязнений;

- обладает высокой механической прочностью и твердостью, что позволяет улучшить стойкость поверхностей к повреждениям и истиранию.

- обладает некоторыми теплоизоляционными свойствами, то есть может уменьшать теплопроводность поверхностей;

- не содержит вредных химических веществ и обладает антибактериальными свойствами, что способствует созданию гигиеничных и безопасных условий.

Существует несколько методов совмещения эпоксидного связую-

щего с жидким стеклом, среди которых можно выделить предварительное покрытие поверхности эпоксидной смолой, а затем на него наносится жидкое стекло.

В зависимости от условий отверждения можно выделить два варианта изготовления образцов для испытаний:

- минеральное связующее наносится на отвержденное эпоксидное связующее;

- минеральное связующее наносится на неотвержденный эпоксидный слой и процесс отверждения обоих материалов происходит одновременно, что способствует небольшому смешиванию на границе раздела фаз тем самым увеличивая сцепление связующих между собой и, соответственно, адгезионную прочность.

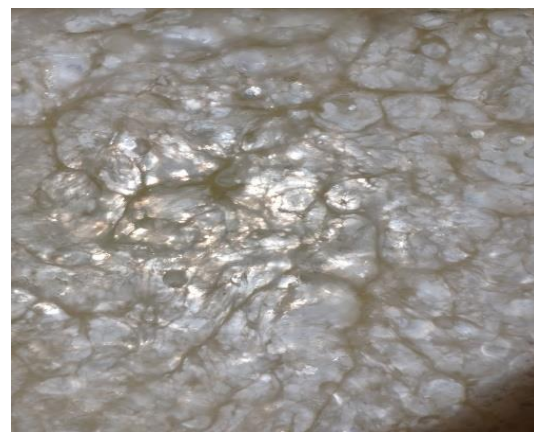
В образцах, изготовленных методом послойной заливки связующих, отмечено проникновение минерального связующего вследствие более высокой его плотности через эпоксидное на дно формы и отверждение происходило в местах их соприкосновения с поверхностью формы. Был получен гибридный композит с низкой плотностью порядка $0,47 \text{ г/см}^3$, обладающий высокой пористостью с видимой границей раздела в местах контакта с формой ((рисунок 1а).

Низкая плотность материала обусловлена наличием газовой фазы, создающей неравновесную структуру, представленную на рисунке 1б.

Образцы, изготовленные по методу послойной заливки с добавлением мелкодисперсных частиц силикатов, показали следующие результаты.



а



б

Рисунок 1 – Пористый гибридный композит низкой плотности (а) и его структура (б)

Минеральное связующее, нанесенное на поверхность эпоксидного связующего, содержащего небольшое количество дисперсных частиц силикатов для повышения плотности, после отверждения образовало специфическую «холмистую» структуру по всей поверхности образцов с проявлением острых структур повышенной прочности (рисунок 2).

Если минеральное связующее наносится на подотвержденный

эпоксидный слой, то дальнейший процесс отверждения материалов происходит одновременно с увеличением прочности границы раздела, определяемой адгезионной прочностью. На рисунке 3 приведена фотография образца, полученного данным способом.

Проведены исследования прочностных характеристик полученного гибридного композита при действии ударных нагрузок с определением энергии разрушения и ударной вязкости на копровом маятнике.

В таблице 1 приведены результаты испытаний, которые показали возможности получения гибридных композитов с хорошими прочностными свойствами при действии ударных нагрузок.

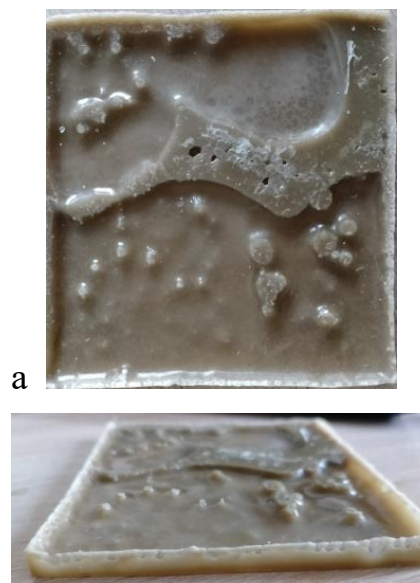


Рисунок 2 – Характерная структура образцов гибридного композита, в котором слой эпоксидного связующего «утяжелен» силикатными частицами (фронтальный (а) и боковой (б) виды)

Таблица 1 – Размеры образцов и результаты испытания на ударную вязкость

| Группа образцов | Длина, l , мм | Ширина b , мм | Толщина h , мм | Расстояние между опорами i , мм | Ударная вязкость, кДж/м ² |
|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 100±2 | 15,12 | 3,72 | 60 | 15,4 |
| 2А | 100±2 | 16,84 | 3,58 | 60 | 6,8 |
| 2Б | 100±2 | 14,24 | 4,06 | 60 | 29,3 |
| 3А | 100±2 | 12,52 | 3,44 | 60 | 30,8 |
| 3Б | 100±2 | 16,01 | 2,84 | 60 | 39,1 |

Группы образцов определены следующим образом:

- группа 1 – образцы контрольной группы, полностью состоящие

из отвержденного эпоксидного связующего без включения дисперсной фазы;

- группа 2 – образцы изготовлены методом покрытия, когда на слой эпоксидного связующего после времени отверждения 3 часа наносится минеральное связующее;

- группа 3 – образцы изготавливались по методике второй группы, но отверждение эпоксидного слоя проходило в течение 24 часов.



Рисунок 3 – Образец гибридного композиционного материала на основе минерального и эпоксидного связующих, армированных силикатными частицами

Также для каждой из групп были изготовлены образцы подгруппы Б, где применялся метод использования добавок, когда в эпоксидное связующее добавлялись дисперсные частицы силикатов;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маркин В.Б., Гибридные композиционные материалы с двухосновным связующим.- Ползуновский вестник, №3, 2022.- С 181-185.

2. Воробей В.В., Контроль качества изготовления и технология ремонта композитных конструкций / В.В. Воробей, В.Б. Маркин. – Новосибирск: Наука, 2006. – 190 с.

3. Материаловедение. Методы исследования структуры и состава материала / Суворов Э.В./ Издательство: ЮРАЙТ/ Серия: Высшее образование 2022. 181с.

4. ГОСТ 13078-81 Стекло натриевое жидкое. Технические условия. <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294849/4294849022.pdf>

5. Киреева Ю.И. Современные строительные материалы и изделия / Ю.И. Киреева, Р н/Д: Феникс, 2010.– 245 с.

© Маркин В. Б., Меркишкин Д. В. 20232016. - Т. 55. - №3. - С. 388-390.

УДК 620.19

ПОВЕРХНОСТНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ В ПРОЦЕССЕ ЛИТЬЯ В УСЛОВИЯХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ НАНЕСЕНИЯ НАСЫЩАЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ ПРИ ЛГМ И ХТС – ПРОЦЕССАХ

А. И. Аугсткалн, М. А. Гурьев, С. Г. Иванов

*Алтайский государственный технический университет, г. Барнаул,
Россия*

Аннотация. Исследованы покрытия на стали 20ГЛ, полученные способом комплексного поверхностного легирования бором, хромом и титаном в процессе литья. В процессе формирования отливок использовались методы литья по газифицируемым моделям (ЛГМ) и формы из холоднотвердеющих смесей (ХТС). В ходе исследований варьировались способы нанесения легирующей композиции и виды связующего. Наилучшие результаты по величине легирующего слоя (до 500 мкм) и значениям микротвердости (1000 HV_{0.1}) показала технология ЛГМ. Оптимальным связующим, удовлетворяющим всем требованиям, является лигносульфонат технический.

Ключевые слова: Сталь, борирование, легирующая композиция, газифицируемые модели, холоднотвердеющая смесь, связующее, поверхностнолегированный слой.

Применение насыщающих обмазок формы в литейном производстве позволяет проводить легирование поверхностного слоя отливки в процессе ее формирования. Такой подход является наиболее простым и технологичным, так как позволяет исключить дополнительные операции (химико-термическую обработку, гальваническое осаждение покрытий и т.д.) [1-4]. Кроме того, данный способ технологичного повышения эксплуатационных характеристик в разных зонах отливки, является единственно возможным при необходимости дифференцированного легирования поверхности изделий.

Особенно актуальными на сегодняшний день являются процессы

комплексного поверхностного легирования (борохромирование, боротитанирование, борхромтитанирование и т. д.), являющиеся более эффективными, чем традиционно используемые цементация, азотирование и другие, практически по всем параметрам свойств поверхностных свойств материала [4,5].

В настоящей работе проведены исследования, направленные на повышение износостойкости стальных изделий за счет комплексного насыщения поверхностного слоя отливки бором, хромом и титаном с помощью литейных технологий [6]. Опытные отливки размером 100x50x20мм изготавливались как методом по газифицируемым моделям, так и литьем в формы, изготов-

ленные из холоднотвердеющих смесей (Alpha-set-процесс). Выплавка стали осуществлялась на индукционной печи KGPS -350 – 1. Температура расплава при заливке форм составляла 1560 -1580°С. Химический состав отливок определялся на спектрометре Аргон – 5СФ. Приготовление образцов для изучения микроструктуры производили на автоматическом прецизионном станке «MICRACUT – 201». Вырезанные темплеты запрессовывались в бакелитовый компаунд на автоматическом прессе «METAPRESS» и полировались на станке «DIGIPREP». Травление для выявления микроструктуры производилось травителем «Ниталь» (4% раствор HNO₃ в этиловом спирте). Металлографические исследования образцов проводили на микроскопе «CarlZeissAxioObserverZlm». Микротвердость покрытия измеряли при помощи полуавтоматического микротвердомера МН – 6, при нагрузке 100г. (0,96Н).

Работы по изготовлению форм и заливке опытных отливок были проведены в ЗАО «РОУ» и ООО «ТСП» г. Барнаула. Результаты металлографических и дюрметрических исследований были получены в лаборатории ЛМИ ИЦ «ХимБиоМаш» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

При нанесении легирующей композиции на поверхность модели (стенки формы в случае Alpha-set-процесса) варьировались способ нанесения и вид связующего. Выбор

оптимального связующего компонента [7-14], определялся исходя из следующего: 1) между материалами легирующей композиции и связующим, не должны происходить химические реакции при смешивании; 2) связующее должно обеспечить надежное закрепление на стенках рабочей полости формы или модели; 3) для процесса ЛГМ важна высокая газопроницаемость на границе металл-форма (в нашем случае металл-насыщающее покрытие) [15,16].

В ходе работ испытывали два способа нанесения легирующей композиции на стенки формы (поверхность модели): 1) нанесение связующего пульверизатором с последующим обсыпанием; в два слоя; 2) нанесение кистью заранее изготовленной краски.

В качестве связующего были выбраны натриевое жидкое стекло (ГОСТ 13078-2021), лигносульфонат технический порошкообразный (ЛСТ), (ТУ 2455-055-589011825-2008) и поливинилацетат. Лигносульфонат технический порошкообразный использовался в виде 5% водного раствора [16-18]. Поливинилацетат и жидкое стекло разбавлялись водой до плотности, позволяющей нанесение пульверизатором и обеспечивающей фиксацию легирующего порошка при обсыпании модели.

При нанесении покрытий на поверхность пенополистироловой модели или формы из холоднотвердеющей смеси оценивали способность краски давать равномерное

покрытие, прочность сцепления с подложкой и возможность нанесения покрытия разной толщины. Вышеперечисленные характеристики входят в определение кроющей спо-

собности краски [16] и определяются визуально. На рисунках 1-2 представлены этапы подготовки форм и моделей с нанесенным легирующим покрытием к заливке.



аб

Рисунок 1 – Этапы подготовки к заливке в форму из холоднотвердеющей смеси: *а* – нанесение легирующего состава, *б* – готовая форма

Слой легирующего покрытия на пенополистироловых моделях и поверхности форм из ХТС составлял 0,5 - 0,7мм.

Наиболее приемлемый показатель кроющей способности краски был у состава, где в качестве связующего был использован лигносульфонат в виде 5% водного раствора. Также следует отметить более быстрое высыхание краски на лигносульфонатном связующем, так как известно свойство его отверждения без нагрева в присутствии некоторых оксидов [19], в частности оксида хрома (III), оксида железа (III) и других веществ, обладающих окислительными свойствами [20]. Адгезия к пенополистироловым моделям (ППМ) композиции на основе

ЛСТ оказалась удовлетворительной, чему способствовало наличие у данного связующего поверхностно – активных свойств [15]. При окраске форм выполненных из ХТС, вязкость краски должна быть снижена во избежание растрескивания слоя, вызванного резким уменьшением количества дисперсионной среды из-за впитывания в песчаную форму.

Кроющая способность покрытий, где связующими выступали разбавленные водой жидкое стекло и поливинилацетат, оказалась неудовлетворительной при нанесении на модели из пенополистирола (ППМ). Низкая смачиваемость ППМ устранялась обработкой поверхностно–активными веществами

[16]. В целом способ нанесения легирующей композиции на модель

или форму обсыпанием имеет свои ограничения.



аб

Рисунок 2 – Этапы подготовки модели из пенополистирола к заливке: *а* – нанесение легирующего состава на модель, *б* – готовый блок

Во-первых, в геометрически сложной форме, с множеством вертикальных плоскостей будут возникать трудности с нанесением покрытия. Во-вторых, припылы непрочно сцепляются с поверхностью формы, и в процессе заливки могут смываться металлом или сдуваться потоками газов.

Обсыпание легирующим порошком проводилось на хорошо подготовленную (обработанную ПАВ и хорошо окрашенную связующим) поверхность, подсушивалось на спокойном воздухе и еще раз обрабатывалось связующим. При ЛГМ–процессе тщательность выполнения данных операций особенно важна, поскольку при после-

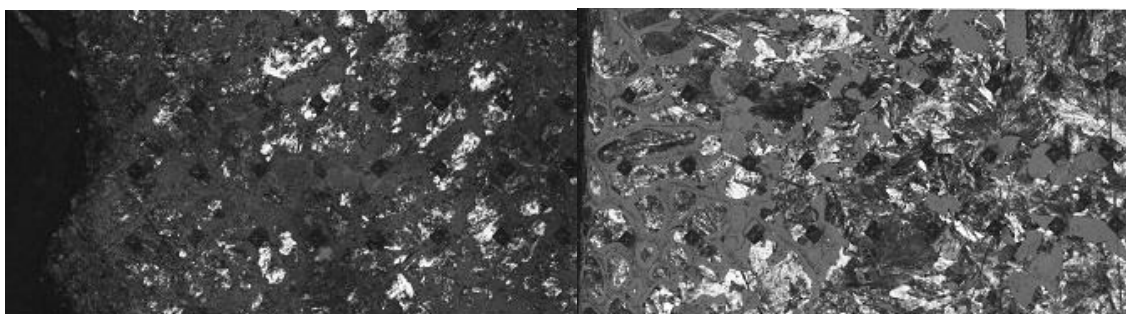
дующей формовке струи песка, заполняющего опоку, оказывают существенное динамическое воздействие на поверхность модели.

Подготовленные формы заливались расплавом следующего химического состава: C = 0,15% масс.; Mn = 1.43% масс.; Si = 0.36% масс.; P = 0.017% масс.; S = 0.006% масс.; Cr = 0.06% масс. Время нахождения отливок в форме после заливки – 20 минут.

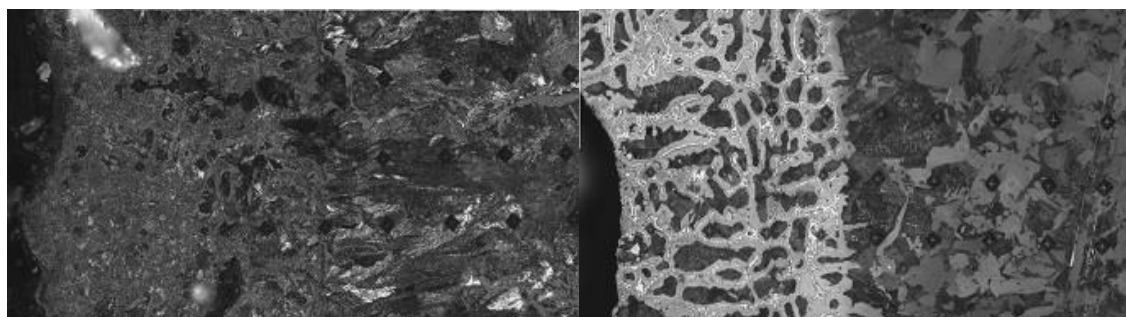
Выбитые отливки с вырезанными для исследования образцами изображены на рисунке 3. Микроструктура поверхностнолегированных слоев на стали 20ГЛ в литом состоянии и дюрометрические исследования показана на рисунках 4 и 5 соответственно.



Рисунок 3 – Выбитые отливки и вырезанные для исследования образцы



№1№2



№3№4

Рисунок 4. Микроструктура опытных образцов: 1 – ЛГМ, связующее поливинилацетат, нанесение обсыпкой; 2 – ЛГМ, связующее жидкое стекло, нанесение обсыпкой; 3 – ЛГМ, связующее ЛСТ, нанесение кистью; 4 – Alpha-set-процесс, связующее ЛСТ, нанесение кистью.

Как видно из представленных микроструктур и графика распределения микротвердости по сечению легированного слоя в опытах, где в качестве связующего были использованы поливинилацетат (№1) и

жидкое стекло (№2) поверхностно-упрочненный слой не выражен. Поливинилацетат не обеспечил требуемой фиксации легирующего порошка на поверхности пенополистироловой модели.

В опытных отливках при ЛГМ (№3) и ХТС – процессах (№4) с использованием в качестве связующего лигносульфоната, поверхностнолегированный слой достигает 500 мкм и 300 мкм соответственно.

Максимальная микротвердость 1000 HV_{0.1} получена в случае ЛГМ–процесса. Это сопоставимо с микротвердостью нелегированного ледебурита, но ниже значений, характерных для боридной эвтектики. Более высокие показатели микротвердо-

сти были получены именно при реализации ЛГМ–процесса, где помимо упрочнения посредством активной краски, сказался эффект поверхностного науглероживания отливки при термодеструкции модели[21]. Образующийся при деструкции модели атомарный углерод, взаимодействуя с легирующим составом на поверхности отливки, способствует образованию сложных химических соединений (различные карбиды, карбобориды).

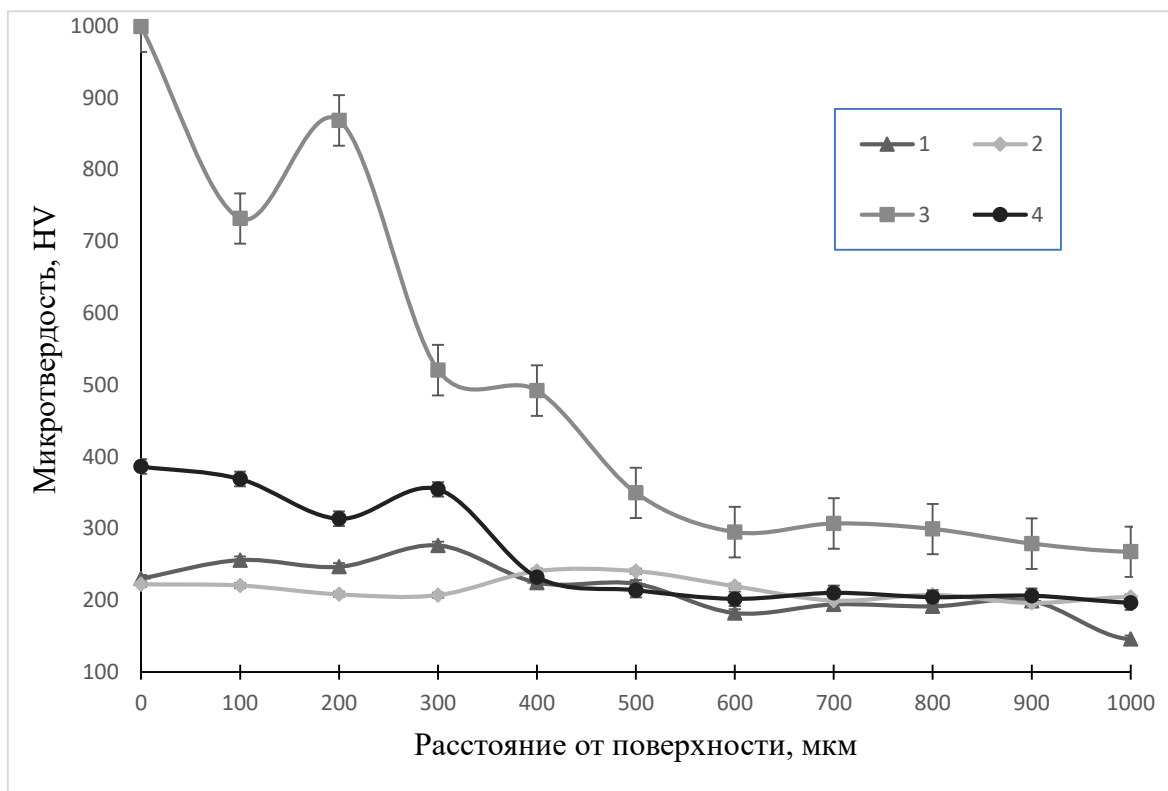


Рисунок 5 – Распределение микротвердости по сечению образцов: 1 – ЛГМ, связующее поливинилацетат, нанесение обсыпкой; 2 – ЛГМ, связующее жидкое стекло, нанесение обсыпкой; 3 – ЛГМ, связующее ЛСТ, нанесение кистью; 4 – Alpha-set-процесс, связующее ЛСТ, нанесение кистью

В отливке, полученной в форму из холоднотвердеющей смеси микротвердость упрочненного слоя со-

ставляла 400 HV_{0.1}. Поверхностнолегированный слой в отливке был представлен доэвтектической

структурой. Карбидная составляющая (ледебурит) упрочненного слоя занимает меньшую площадь, вокруг нее выражена ферритная оторочка, области продуктов превращения первичного аустенита намного более выражены, чем в образцах, выполненных с помощью ЛГМ – процесса.

Заключение

Для проведения комплексного поверхностного упрочнения литых изделий в процессе их изготовления, в результате проведенной работы было найдено связующее и способ его нанесения для двух применяемых технологий литья. Таким связующим оказался лигносульфонат технический, наносимый на поверхность формы или ППМ кистью.

В случае с ХТС-формой, имеющей сложную и развитую рабочую полость (при выполнении сложных изделий), нанесение легирующей композиции на стенки формы трудоемка. Наилучшие результаты по величине легирующего слоя (до 500 мкм) и значениям микротвердости (1000 HV_{0.1}) показала технология ЛГМ. Данный способ получения литых изделий дает возможность не только получать комплексноупрочненные поверхностные слои, но также имеет потенциал для легкой автоматизации процесса, что снизит трудоемкость операций нанесения легирующей композиции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сварика А.А. Покрытия литейных форм. М.: Машиностроение, 1977. – 216 с.

2. Гурьев А.М., Хараев А.П. Теория и практика получения литого инструмента. Барнаул, 2005. 220 с.

3. Гурьев М.А., Фильчаков Д.С., Иванов С.Г., Гурьев А.М., Деев В.Б. Технология упрочнения стальных изделий в процессе литья. // Литейщик России 2013, №6. С. 36-38.

4. Гурьев М.А. Повышение износостойкости деталей машин и инструмента поверхностным легированием при производстве литых изделий. // Дисс. К.т.н. 2010. 191с.

5. Гурьев А.М., Гурьев М.А., Черных Е.В., Иванов С.Г. Тонкая структура переходной зоны бор – хром – титанового покрытия на стали 45. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. Т. 16. №1. 2019. С. 106 – 111.

6. Гурьев М.А., Иванов С.Г., Гурьев А.М., Фильчаков Д.С. Способ изготовления упрочненных стальных и чугуновых деталей // Патент RU 2508959 С2. Подача: 04.06.2012. Публикация: 10.03.2014.

7. Сосненко М.Н. Приготовление формовочных и стержневых смесей. М.: «Высшая школа» 1972. 255с.

8. Жаркова В.Ф., Кидалов Н.А., Гребнев Ю.В., Родин А.С., Симаков А.В. Совершенствование состава краски для поверхностного легирования износостойких отливок. // Известия ВолгГТУ, №23 (150). 2014. С. 125-127.

9. Фурман М.И. Способ сульфидирования чугуновых и стальных деталей. // Патент SU 105796 А2. Подача: 20.08.1956. Публикация: 01.01.1957.

10. Гурьев М.А., Аугсткалн А.И. Повышение износостойкости литых

деталей машин и инструмента поверхностным легированием // [электронный ресурс] URL: http://rectors.altstu.ru/ru/periodical/archiv/2020/2/articles/2_1.Pdf

DOI: 10.25712/ASTU.2410-485X.2020.02.005

11. Крушенко Г.Г., Решетникова С.Н. Применение нанотехнологий для повышения физико-механических характеристик поверхности металлоизделий. // Вестник СибГАУ. – 2008. – Вып.3. – с. 113 – 117.

12. Лыгденов Б.Д., Фильчаков Д.С. Упрочнение деталей агропромышленного оборудования. // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ). №4(13), 2015. С. 26-28.

13. Крушенко Г.Г., Буров А.Е., Усков И.В. Поверхностное легирование тонкостенных отливок. // Технология машиностроения. 2004. №1. С. 6-8.

14. Мартюшов Н.В. О возможности легирования поверхности отливок нанопорошками. // Современные проблемы науки и образования. – 2013. - №4.; [электронный ресурс]. URL : <http://www.Science-educacion.Ru/article/view?id=9760>.

15. Знаменский Л.Г., Ивочкина О.В., Варламов А.С., Франчук А.Н., Южакова А.А. Отечественные краски для литья по газифицируемым моделям. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2017. Т.17. с. 58-64.

16. Белоборов Е.А., Белоборов Л.Е., Карпенкова О.Л. О свойствах противопопригарных красок. // Литейное производство. №11. 2014. С. 12-15.

17. Комаров О.С., Немененок Б.М., Розенберг Е.В., Комарова Т.Д. Совершенствование составов противопопригарных красок. // Литье и металлургия. №1(82), 2016. С. 53-57.

18. Вансович Э.А., Сидоренкова Л.А., Гельбштейн Я.И., Жолнеров В.П. Отверждаемые без нагрева смеси на основе технических лигносульфонатов. // Вопросы теории и технологии литейных процессов: Тематический сборник научных трудов. / Под. Ред. Д.т.н. В.М. Александрова. – Челябинск. ЧПИ. – 139с.

19. Дорошенко С.П., Потапенко Г.Г., Семик А.П. и др. Влияние концентратов сульфитно – дрожжевой бражки на технические свойства холоднотвердеющих смесей. – В кн.: Кристаллогидратные самотвердеющие смеси. Липецк, 1976. С. 15-20.

20. Белый Г.В., Момот В.М., Белобров Е.А. Стержневые смеси на основе связующих лигносульфонатов. // Литейное производство. № 2. С. 14-18.

21. Ерболатов, А.Е., Гурьев, М.А., Иванов, С.Г., Аугсткалн, А.И. Особенности структуры тонких образцов из стали 20ГЛ, полученных литьем по газифицируемым моделям // Ползуновский вестник. №2. 2022. С. 139–144. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.02.019

© Аугсткалн А.И, Гурьев М.А., Иванов С.Г., 2023

УДК 620.22-419.8:621.642.17

ПРОИЗВОДСТВО ПРОПЕЛЛЕРОВ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

А. В. Смирнов, В. В. Ткаченко, Е. Д. Черенков, Н. А. Мягкова

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, г. Барнаул, Россия

Аннотация: Данная статья представляет собой разработку метода производства пропеллеров для мультикоптеров. С целью снижения массы пропеллеров предполагается уделить внимание топологической оптимизации и формы лопостей пропеллера, а также применить магнитоактивные дискретные волокна, которые следует ориентировать вдоль направления распространения предполагаемых напряжений внутри детали.

Ключевые слова: БПЛА, пропеллеры из композиционных материалов, магнитоактивные волокна, магнитная ориентация, топологическая оптимизация, аддитивные технологии.

Текущие темпы внедрения беспилотной техники во все сферы жизни человека предполагают активное развитие всех составляющих БПЛА (беспилотный летательный аппарат), одной из наиболее ответственных деталей, которого является пропеллер (рисунок 1).



Рисунок 1 – Пропеллер, изготовленный из композиционных материалов.

Пропеллер применяется как в БПЛА самолетного типа, так и в

мультикоптерных вариантах беспилотных летательных аппаратов, в рамках текущей публикации будет рассматриваться производство пропеллера для мультикоптерного БПЛА. Традиционно пропеллер изготавливают из различного рода пластиков, не так давно во флагманских моделях квадрокоптеров стали применять пропеллеры из различного рода ортотропных композиционных материалов, в первую очередь – из углепластика. Однако ортотропные композиционные материалы не способны обеспечить высокий показатель эффективной реализационной прочности, в связи, с чем отсутствует возможность достигнуть предела снижения массы пропеллера, как части коптера, так и целого.

Как следует из определения, данного в литературе [1], для макси-

мизации эффективной реализационной прочности необходимо увеличить степень анизотропии в направлении воспринимаемых материалом нагрузок. Ввиду того, что в композиционных материалах основную нагрузку воспринимают армирующие волокна, следовательно, необходимо обеспечить ориентацию волокон должным образом. Для ориентации волокон предлагается использовать дискретные волокна, на концы которых нанесено покрытие, позволяющие магнитоактивировать эти волокна для того, чтобы ориентировать волокна вдоль силовых линий магнитного поля в отверждаемом слое. После отверждения слоя на него накладывается следующий слой с волокнами, ориентированными в направлении вдоль направления распространения напряжений в текущем слое, далее операция повторяется до получения детали.

Распространение напряжений прогнозируется при помощи метода конечных элементов, предполагающее трехмерный анализ модели пропеллера в симуляции реальных условий. Рассмотрим процесс получения детали подробнее.

Проектирование изделия, как и его топологическая оптимизация осуществляется в программе SolidWorks. В данной программе можно проектировать наиболее оптимальную форму модели с учетом целевой функции и обязательных поверхностей.

Технология изготовления компаунда включает в себя следующие этапы.

1) Приготовление компаунда осуществляется путем помещения армирующего наполнителя в виде дискретным волокон, массовая доля которого должна соответствовать пропорциям компаунда (60%/40% в соотношении наполнитель/компаунд) в связующее, в качестве которого можно использовать фотополимерных смолу (рисунок 2).



Рисунок 2 – Полученный компаунд

2) Произвести дегазацию средним вакуумом, предварительно обеспечив доступ смешивающей аппаратуры к объёму компаунда.

3) Произвести смешение армирующего компонента в среднем вакууме до состояния условной гомогенизации.

4) Поместить резервуар в состоянии герметичности в порционные элементы принтера (рисунок 3).

Формирование алгоритма послойной печати детали:

-полученную деталь разделить на слои толщиной не менее 175 мкм при помощи программы Slic3r;

-отредактировать модель в рамках программы Slic3r таким образом, чтобы у неё образовались поддержки;

-задать методику отверждение таким образом, чтобы избежать незапланированного изменения формы и размеров;

-запустить программу деливеризации компаунда в рабочую полость;

-запустить алгоритм печати, составленный ранее;

-после окончания работы принтера отсоединить поддержки от детали и поместить деталь в камеру ультрафиолета (рисунок 4) до отверждения.



Рисунок 3 – 3D принтер Anycubic Photon Mono SE

Таким образом, использование аддитивных технологий при создании пропеллеров из композиционных материалов для беспилотных летательных аппаратов имеет ряд преимуществ. За счет ориентирования волокон вдоль направления распространения напряжений есть воз-

можность использовать более низкую концентрацию армирования не теряя жесткость и прочность.

За счет топологической оптимизации удастся сохранить необходимые и достаточные физико-механические показатели, уменьшив толщину изделия, что в свою очередь способствует снижению стоимости изделий и его массы, при этом изменив его форму с сохранение аэродинамических свойств.



Рисунок 4 – Камера для отверждения 3D-принтера FUNGDO[2].

В сравнение с металлическими пропеллерами, композиционные изделия обладают заметно более высоким ресурсом.

Основными поставщиками сырья для данной продукции являются ООО «Научно-производственное предприятие 3Д аддитивные технологии» (далее GorkyLiquid)[3] и АО «КаменскВолокно»[4]. Предприятие GorkyLiquid занимается разработкой и производством фотополимерных смол для 3Д печати. АО «КаменскВолокно» является пред-

приятием химической промышленности, специализирующееся на производстве синтетических волокон.

Анализируя рынок комплектующих БПЛА, можно выделить следующих возможных конкурентов в данной области (таблица 1). Как видно из данной таблицы конкурентов в Алтайском крае не наблюда-

ется, но если рассматривать конкурентов по всей России, то можно выделить ООО «Промкомпозит». Данная компания занимается производством комплектующих к БПЛА. Сейчас, серийная продукция ООО «Промкомпозит» успешно применяется в самолетостроении, оборонном комплексе и в различных областях народного хозяйства.

Таблица 1 – Ключевые конкуренты

| Критерий | Название компаний | | | |
|------------------------|--|--|--|--|
| | ООО «Промкомпозит» | ООО "СПГТ" | ООО "АВИС" | ООО "СПО" |
| Местоположение | г. Санкт-Петербург | г. Новосибирск | г. Казань | г. Калининград |
| Ассортимент | Беспилотники, комплектующие для беспилотников. | Стеклопластиковые композиты | Композитных изделий для авиационной и космической промышленности | Композитных изделий для судостроительной и нефтегазовой отраслей |
| Потребители | Авиация, машиностроение, энергетика | Автопроизводители, перевозчики | Авиационная отрасль | Широкий спектр производственных кампаний |
| Применяемые технологии | Вакуумная инфузия, пултрузия | Экструзия и надув | Литье под давлением | Вакуумная инфузия, экструзия |
| Материалы | Термопластичные /термореактивные полимеры | Термопластичные/термореактивные полимеры | Термопластичные/термореактивные полимеры | Термопластичные /термореактивные полимеры |

Потенциальными клиентами данной продукции могут быть такие предприятия, как:

-АО «Авиановации» - БЛА аэромобильности, разработка и производство беспилотников широкого спектра применения;

-АО «Автономная транспортная робототехника» (АТР РТ) - занимается разработкой беспилотных летательных аппаратов для использования в различных сферах, включая аграрную промышленность, гражданскую авиацию, мониторинг и контроль;

-АО «Авираптор» - разрабатывает БПЛА для коммерческих и военных целей, в том числе для обеспечения безопасности и мониторинга объектов.

Приобретение пропеллеров из композиционных материалов, полученных методом аддитивных технологий, позволит понизить цену на беспилотные летательные аппараты, за счет топологической оптимизации удастся сохранить необходимые и достаточные физико-механические показатели, уменьшив толщину изделия.

Результаты расчета показали, что при вложении в размере 241,1 тыс. руб., окупаемость проекта составит 6 месяцев.

Основываясь на данных результатах, можно сделать вывод о возможности освоения производства пропеллеров из композиционных материалов, полученных методом аддитивных технологий в Алтайском крае с дальнейшим выходом на Российский рынок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ананьева Е.С. Механика композиционных материалов. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2013. – 34 с.

2. FUNGDO UV Resin Curing Box // UV Resin URL: https://www.fundo3d.com/index.php?route=product/product&product_id=56 (дата обращения: 20.09.2023).

3. ООО «Научно-производственное предприятие 3Д аддитивные технологии» URL: <https://gorkyliquid.ru> (дата обращения: 20.09.2023).

4. Каменскхимволокно URL: <https://www.kvolokno.ru> (дата обращения: 20.09.2023).

5. Маркин В.Б. Применение композиционных материалов в современной технике – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2021. - 213с. Режим доступа: http://elib.altstu.ru/eum/download/ssm/Markin_PrimKMvST_up.pdf

6. Маркин В.Б. Конструкции из композиционных материалов – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2022. - 258с. Режим доступа: http://elib.altstu.ru/eum/download/opemat/Markin_KonstrKompMat_up.pdf

7. Мягкова Н.А. Интеллектуальный, инновационный потенциал Алтайского края в области производства изделий из композиционных материалов //XVI Международная научная школа-конференция «Фундаментальное и прикладное материаловедение», Барнаул, АлтГТУ.- 2019.-С.83-88. Режим доступа: https://journal.altstu.ru/konf_2019/2019_1/24/

© Смирнов А. В., Ткаченко В. В., Черенков Е. Д., Мягкова Н. А.

УДК 678.7.066.029.46

РОЛЬ АРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СТЕКЛОВОЛОКНА

Д. А. Мусатова, С. А. Ханёрских

ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова», г. Барнаул, Россия

Аннотация. Один из самых распространённых материалов нашего времени – это стекловолокно. Оно используется в производстве трубопровода, в строительстве, судо- и автостроении. В статье рассматриваются оптимальные углы укладки стеклоткани для производства различных изделий.

Стеклоткань – тканый или нетканый материал, который производится из стекловолокна. Производство стекловолокна основано из специальных сортов стекла. Оно изготавливается методом экструзии (выдавливания) тонких нитей из расплавленного стекла с последующим охлаждением. Чаще всего толщина нитей стекловолокна лежит в пределах 3-100 мкм, при такой толщине они могут легко гнуться и не ломаться. Нити собираются в пучки (ровинги), из которых в дальнейшем формируется стеклоткань, либо укладываются в материале хаотично (без сбора в пучки) – в первом случае получается тканый материал, во втором – нетканый [1].

Автором были изготовлены образцы на основе стеклоткани с различными углами армирования. Проведя анализ прочностных данных, на основе композиционных материалов, полученных путем армирования под различными углами укладки стеклоткани, получены результаты, а также сделаны выводы о наиболее оптимальном варианте армирования.

Результаты данного исследования могут заинтересовать специалистов в различных областях производства композиционных материалов с целью повышению прочностных характеристик материала.

Ключевые слова: прочность при растяжении, стекловолокно, композитный материал, армирование, стекловолокно, угол армирования, стеклоткань.

Композиционные материалы, армированные различными видами волокна, обладают хорошими показателями прочностных характеристик. Рассматривая различные технологии производства композитов, вариации связующих и наполнителей, появляется возможность создания материала, который будет подходить для эксплуатации в различных отраслях не только своими физико-механическими свойствами, но и внешним видом, что еще

больше расширяет его области применения.

Армирование КМ происходит несколькими видами [2]:

1. нити;
2. ткани;
3. маты.

Ткани представляют собой вид переплетения волокон, определяющий взаимное перпендикулярное расположение нитей.

Одним из существенных недо-

статков использования волокон является то, что полученный материал будет работать лишь в направлении ориентации волокон. Как-то исключить это можно использованием тканых структур, из которых создаются многослойные композиты с различными углами укладки. Именно разные направления волокон в одном композите позволяют приблизить материал к изотропной структуре. Один из способов повышения прочности при сдвиге высокомодульных композитов – изменение схем армирования, позволяющее при небольшом снижении жесткости и прочности в направлении укладки волокон значительно увеличить сопротивление материала сдвигу в плоскости армирования.

Чтобы урегулировать свойства слоистых композиционных материалов нужно осуществляется перекрестной укладкой слоев по высоте материала и изменением углов ориентации волокон в отдельных слоях.

Чаще всего в производстве используется перекрестная укладка.

При этой укладке волокна в слоях отклоняются на угол $\pm\varphi$ относительно главных осей симметрии. Укладка волокна под углом 90° называется ортогонально-армированной укладкой и является частным случаем перекрестной укладки [3].

В настоящей работе уделяется внимание полимерным композиционным материалам, армированным тканью из стекловолокна и отвержденным связующим ЭД-22 с отвердителем полиэтиленполиамин (ПЭПА).

В процессе создания образцов использовался метод ручной выкладки. Он заключается в пропитке стеклоткани связующим с помощью валика. Волокно прокатывается с целью распределения по нему смолы, а также удаления воздуха. Готовый материал отверждается при комнатной температуре, а после отверждения композит подвергается вырезке с целью получения образцов для испытаний по ГОСТ 32656 – 2017 [4].

Таблица 1 – Исходные данные образцов

| № образца | Угол выкладки | Толщина, мм | Ширина, мм |
|-----------|---------------|-------------|------------|
| 1 | 0° | 0,66 | 11,38 |
| 2 | | 0,88 | 10,97 |
| 3 | | 0,94 | 10,09 |
| 1 | 30° | 0,72 | 11,39 |
| 2 | | 0,68 | 11,14 |
| 3 | | 0,87 | 11,46 |
| 1 | 45° | 0,71 | 9,66 |
| 2 | | 0,69 | 10,16 |
| 3 | | 0,63 | 10,96 |

С целью получения определенных прочностных характеристик, в процессе работы полученные образцы испытали на растяжение. По результатам испытаний были получены следующие данные, представленные на рисунке 1.

Обработка данных произведена на основании следующих формул (1-3). Напряжение при растяжении [4]:

$$\sigma = \frac{F}{A}, \quad (1)$$

где F – измеренное значение силы, Н; A – начальная площадь поперечного сечения образца, мм².

Величина относительной деформации при растяжении, определяется при помощи следующей формулы:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0}, \quad (2)$$

где ΔL_0 – увеличение длины образца между контрольными метками, мм.

И, наконец, модуль упругости при растяжении находим по формуле:

$$E = \frac{\sigma'' - \sigma'}{\varepsilon'' - \varepsilon'}, \quad (3)$$

где δ'' – напряжение при растяжении, измеренное при относительной деформации при растяжении $\varepsilon'' = 0,0025$, МПа; δ' – напряжение при растяжении, измеренное при относительной деформации при растяжении $\varepsilon' = 0,0005$, МПа.

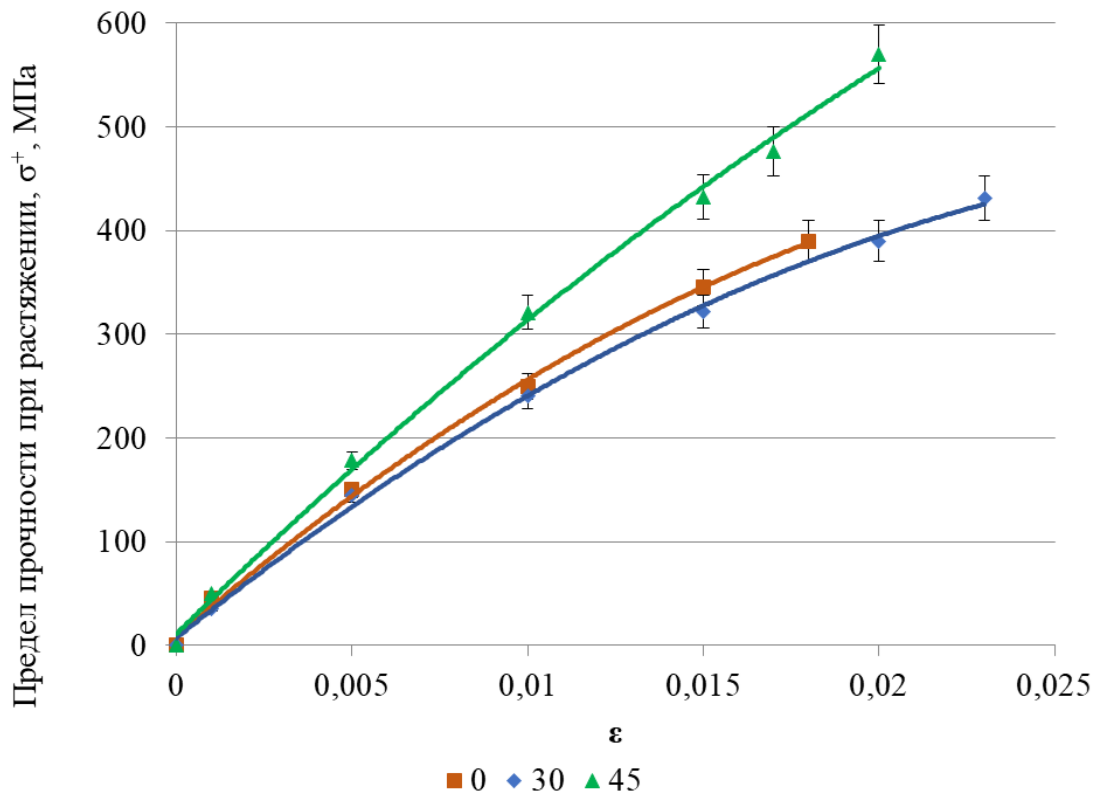


Рисунок 1 – Зависимость напряжения от деформации образцов с углом армирования стеклотканью 0°, 30°, 45°

При испытании на растяжения для ортогонально-армированного композита можно обратить внимание на то, что волокна которые разрушаются в слоях, имеют перпендикулярное направления. Можно обратить внимание на то, что ортогонально-армированный композит обладает хорошей жесткостью и прочностью, но только в направлении армирования. Так же тот же самый композит обладает низким сопротивлением сдвигу.

Анализируя рисунки 1-3, наблюдается рост напряжения в образцах, армированным под углами 30° и 45° . Модуль сдвига в плоскости армирования увеличивается и проходит через максимум, соответствующий значениям углов $\pm\pi/4$, а затем уменьшается, возвращаясь к исходной величине. При этом модуль упругости при межслойном сдвиге остается практически постоянным.

Полученные результаты исследований сведены и показаны в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты исследования

| Материал | Угол выкладки | Максимальное напряжение, σ_{max} , МПа | Максимальное удлинение Δl , мм |
|-------------|---------------|---|--|
| Стеклоткань | 0° | 390 | 2 |
| | 30° | 430 | 2,3 |
| | 45° | 580 | 2 |

Таким образом, проанализировав результаты, полученные в ходе исследования образцов, армированных стеклотканью под разными углами, наилучший результат показали образцы с углом выкладки 45° . Значение максимального напряжения при таком варианте армирования составило 580 МПа при удлинении в 2 мм.

Если просматривать общую тенденцию изменения напряжения, то по результатам видно, что с изменением угла выкладки стеклоткани значения увеличиваются. Используя эти результаты, можно создавать материалы с необходимыми пределами прочности для различных условий эксплуатации, а также чередовать в одном образце различные углы укладки стеклоткани, тем самым приближая полученный его к изотропному по своим свойствам материалу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стеклоткань: свойства, применение, типы, виды, разновидности, фото, производство, характеристики. – Режим доступа: <https://zelenstroy--biysk.ru.turbopages.org/zelenstroy-biysk.ru/s/vse-othody/steklotkan-primenenie.html> (Дата обращения 16.10.2023).
2. Перепелкин К. Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 380 с.
3. Влияние угла армирова-

ния на степень реализации жесткости слоев композиционного материала на основе стеклоткани / А.Е. Емельянова, Д.П. Мясоедов, С.А. Хапёрских / Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 90-летию академика Саковича Г.В. / Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – г. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2021. – С. 158-161. – Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=46462747>.

4. ГОСТ 32656 – 2017 «Ком-

позиты полимерные. Метод испытаний. Испытания на растяжения» принят протоколом № 102-П от 30 августа 2017 года.

5. Сатдинов Р.А. Влияние угла отклонения уточной нити в армирующем наполнителе на упругопрочностные свойства ПКМ / Р.А. Сатдинов, Р.С. Савицкий // Труды ВИАМ. – 2023.

Славин А.В. Композиционные материалы с объемно-армированной структурой (обзор) / А.В. Славин, А.Н. Силкин, Д.В. Гриневич, П.О. Яковлев // Труды ВИАМ. – 2022.

© Мусатова Д. А., Хапёрских С. А.

УДК 620.22-419.8:621.642.17

**ПРОЕКТНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ МАГИСТРАНТОВ НАПРАВЛЕНИЯ
«МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИИ МАТЕРИАЛОВ»**

Н.А. Мяжкова

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, Россия

Аннотация: В условиях необходимости решения вопросов импортозамещения на уровне всей страны, а также реализации потенциала регионов по различным направлениям, данная статья затрагивает проблему, позволяющую представить на примере проектов стартапов, подготовленных магистрантами, возможности реализации производственного потенциала г. Барнаула, впоследствии Алтайского края, в области производства изделий из композиционных материалов.

Ключевые слова: стартапы изделий из композиционных материалов, производственный потенциал Алтайского края.

В Алтайском крае производственный потенциал в области создания изделий из композиционных материалов представлен, созданным в крае 2019 году, инновационным кластером - НП «Алтайский полимерный композитный кластер». Интеллектуальный потенциал формируется в процессе подготовки бакалавров, магистров по направлению «Материаловедение и технологии материалов» в ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». В период обучения исследования проводятся в различных областях, например, в строительстве, медицине и проч.

В Алтайском крае основными видами продукции из композиционных материалов, выпускаемые предприятиями, являются: теплоизоляционные материалы, арматура из стеклопластика и других композиционных материалов, товары для

спорта, рыбной ловли, электроизоляционные материалы. Проекты, подготовленные магистрантами, ориентированы на малый бизнес, вносят вклад в реализацию производственного потенциала края.

Подготовленные магистрантами проекты в период обучения по направлению «Материаловедение и технологии материалов» демонстрируют широкий диапазон применения композиционных материалов, а также возможности реализации производственного потенциала г. Барнаула. Темы проектов касаются изготовления элементов кузова автомобиля из композиционных материалов [2,3,6]; проектирования производства мембранной ткани из полимерных материалов для занятий спортом и активного отдыха [4]; создания центра по восстановлению режущего инструмента с нанесением наноструктурированных покрытий на базе промышленного

предприятия [7]; разработки технологии, увеличивающей ресурс зимнего спортивного инвентаря [8]. Среди разработанных проектов, есть отмеченный в 2020 году на краевом конкурсе «Фабрика бизнес-идей», где занял третье место [1,2,3].

При всём разнообразии областей, в рамках которых разработаны проекты, методика экономического, маркетингового обоснования предполагает, что все проекты проходили следующие этапы:

- дизайн-спринта по генерации идей – выбор темы проекта; данный этап характеризуется творческим подходом к изучаемой проблематике, трудоёмкостью, выполняемых в результате обсуждений, действий;

- командообразования – проекты выполнялись, как командами [2,3], так и инициативные индивидуальные, также были представлены [4,5,6,7,8];

- оценка рынка с целью проанализировать поведение потребителей, выявить ёмкость рынка и долю компании, выявить незанятые ниши рынка, обосновать привлечение ресурсов, партнеров;

- анализ объёма рынка: общий объем целевого рынка (TAM); доступный объём рынка (SAM); реально достижимый (SOM);

- анализ конкурентов по выбранным критериям с учетом специфики каждого проекта;

- выявление ценностных предложений для потребителей, выбор каналов продвижения;

- MVP продукта, предлагаемого рынку; выявление минимально жизнеспособного продукта, который обладает минимальными, но достаточными функциями для удовлетворения потребностей новаторов и ранних последователей и получения обратной связи;

- календарный план выполнения проекта;

- расчет затрат стартапа;

- установление потенциальных партнеров;

- построение воронки продаж; выбор типа клиентов по методике B2B (продажа бизнесу); B2C (продажа потребителю); B2B2C (продажа бизнесу, который продает конечному потребителю); B2G (продажа государству);

- выявление источников финансирования проекта (собственные средства; заёмные; привлечённые)

- расчёт точки безубыточности [3].

Завершается работа над проектом подготовкой презентации, выступления, а затем защитой проведенного исследования перед потенциальными инвесторами. [2,3,4,5,6,7,8]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Призовые места студентов АлтГТУ в конкурсе «Фабрика бизнес-идей». Режим доступа: <https://www.amic.ru/news/473481/>

2. Герцен В.С., Мягкова Н.А. Производство элементов кузова для автомобилей методом автоклавного формования.- Материалы XXII го-

родской научно-практической конференции молодых ученых «Молодежь – Барнаулу» -Барнаул, 2020.-С.277-278. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47361308>

3. Овечкин С.В., Мягкова Н.А. Использование композитных материалов при производстве элементов кузова для автомобилей.- Материалы XXII городской научно-практической конференции молодых ученых «Молодежь – Барнаулу» -Барнаул, 2020.-С.282-283. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47361308>

4. Белоусова А.А., Мягкова Н.А. Проектирование производства мембранной ткани из полимерных материалов для занятий спортом и активного отдыха.- Материалы XXII городской научно-практической конференции молодых ученых «Молодежь – Барнаулу» -Барнаул, 2020.-С. 279-281. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47361308>

5. Катайцева Д.Г. , Мягкова Н.А. Стартап производства армированной клейкой ленты в г. Барнауле. - Современные направления технологического развития и повышения эффективности промышленного производства в экономике Алтайского края : материалы Всероссийской научно-практической конференции.-Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2021.-С.154-157. Режим доступа: <https://www.altstu.ru/structure/unit/ord/news/21079/>

6. Марченко И.А., Мягкова Н.А.

Стартап производства в Барнауле капотов легковых автомобилей из стеклопластика.- Основные проблемы и направления воспитательной работы в современном вузе : материалы докладов V Всероссийской научно-практической конференции с международным участием по воспитательной работе.-Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2022.- С.95-98. Режим доступа:

<https://elibrary.ru/item.asp?id=49479363&pff=1>

7. Золотарев В.С., Мягкова Н.А. Создание центра по восстановлению режущего инструмента с нанесением наноструктурированных покрытий на базе Алтайского завода прецизионных изделий.- Основные проблемы и направления воспитательной работы в современном вузе : материалы докладов V Всероссийской научно-практической конференции с международным участием по воспитательной работе.-Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2022.- С.90-94. Режим доступа:

https://journal.altstu.ru/konf_2022/2022_1/100/

8.Марковский М.Е., Мягкова Н.А. Разработка технологии, увеличивающей ресурс сноубордов. - Материалы XXII городской научно-практической конференции молодых ученых «Молодежь – Барнаулу» - Барнаул, 2022.-С.70-72. Режим доступа:

https://journal.altstu.ru/konf_2022/2022_1/104/

© Мягкова Н.А.

УДК 687.174

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ В СРЕДСТВАХ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ

Е. И. Антонова

*Алтайский государственный технический университет
им. И. И. Ползунова, г. Барнаул, Россия*

Аннотация: уникальные свойства полимерных композиционных материалов находят свое применение во всех областях, в том числе в средствах индивидуальной защиты. Бронепластины из ПКМ в настоящее время становятся необходимостью, так как растут баллистические требования к средствам защиты, а ПКМ обладают всеми необходимыми характеристиками и повышают общие защитные свойства.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, полимер, матрица, наполнитель, терморезистивный ПКМ, бронепластина, средства индивидуальной защиты, противоосколочная стойкость.

Современный мир трудно представить без полимеров, они проникли во все сферы человеческой деятельности: медицина, сельское хозяйство, машиностроение, быт. Полимеры – это высокомолекулярные соединения, состоящие из повторяющихся мономерных звеньев, связанных между собой химическими или координационными связями. Такие макромолекулы обладают рядом уникальных свойств, что обуславливает высокий интерес к ним. В современном материаловедении большую роль играют композиционные материалы. В области модификации свойств полимеры являются достаточно перспективными за счет своего многообразия и хорошей совместимостью с модифицирующими элементами. На базе одного полимера возможно создать большое количество композитов с различными целевыми характеристиками, зависящими от природы наполнителя и матрицы.

Полимерный композиционный материал (ПКМ) – это многокомпонентный материал, получаемый путем армирования полимерной матрицы органическим или неорганическим наполнителем. Соответственно, классификация ПКМ производится по типу наполнителя и матрицы. Свойства будущего композита и метод изготовления изделия в значительной степени зависят от материала матрицы. Матрица обуславливает прочность, стойкость к воздействию агрессивных сред, влаго- и теплостойкость. Существуют полимерные матрицы двух типов [1]:

- Терморезистивные. Матрицы такого типа представляют собой реактопласты – низкомолекулярные олигомеры. Конечный продукт характеризуется неплавкой структурой, обусловленной необратимой каталитической реакцией, что делает изделие не перерабатываемым. При этом изделие обладает высокой

адгезией, прочностью, термостойкостью, низкой вязкостью, но при этом является высокопористым и хрупким;

- **Термопластичные.** Термопласты – высокомолекулярные соединения, способные при повышении температуры переходить из стеклообразного или кристаллического в высокоэластическое, а затем в вязко-текучее состояние, причем, такие переходы являются обратимыми. Термопластичная матрица наделяет композит высоким поверхностным трением, ударной прочностью, эластичностью, химической инертностью.

Наполнители служат для изменения технологических и эксплуатационных свойств полимерной матрицы: делают их более стойкими к различным видам деструкции, горению, упрощают переработку продукта, снижают производственные затраты. Различают следующие типы наполнителей для ПКМ [1]:

- **Дисперсные.** Являются наиболее распространенным наполнителем для ПКМ, размер дисперсных частиц не превышает 40 мкм. Основным назначением такого наполнителя яв-

ляется удешевление стоимости композита;

- **Листовые.** К слоистым наполнителям относят ткани, холсты, бумагу, ленты, шпон и так далее. Чаще всего используются такие наполнители для производства крупногабаритных плоских изделий. Основным преимуществом является легкость формования и возможность регулирования анизотропии свойств будущего изделия;

- **Волокнистые.** Наполнители такого типа оказывают огромное воздействие на механические свойства композита. Представляют собой различные ровинги, жгуты, нити, монокристаллические волокно, диаметр таких волокон 5-100 мкм.

Для применения полимерных композитов в области бронематериалов и средств индивидуальной защиты, они должны обладать определенными характеристиками, которые зависят от наполнителя и матрицы. В связи с таким назначением наполнитель должен обладать очень высокими физико-механическими свойствами. Чаще всего используются наполнители листового и волокнистого типа, а именно арамидные волокна и ткань, их характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства некоторых марок арамидных волокон [4]

| Наименование показателя | Кевлар | Руслан | Русар-С |
|--|---------|---------|---------|
| Плотность, г/см ³ | 1,44 | 1,46 | 1,45 |
| Модуль упругости при растяжении, ГПа | 130-140 | 150-155 | 165-175 |
| Удельная разрывная нагрузка нити, сН/текс | до 220 | от 240 | от 260 |
| Удлинение нити при разрыве, % | 2,7-3,5 | 2,0-3,0 | 2,0-3,0 |
| Прочность нити в микропластике, кг/мм ² | 380-400 | 450-475 | 530-600 |
| Количество филаментов, шт. | 1000 | 300 | 200 |

Основными показателями, на которые ориентируются при конструировании бронепластин являются противоимпульсная, противоосколочная стойкость, масса изделия, его эргономичность, толщина.

Полимерные матрицы, имеющие разную химическую природу, показывают различные результаты по определению вышеперечисленных показателей, при одинаковом наполнителе (таблица 2).

Таблица 2 – Свойства композитных материалов, изготовленных на основе матриц различной химической природы [3]

| Показатели | ВК-3 | ЭД | ПЭ+СЭ ВА | ПЭ _{эп} | СЭВА | ПФ | ПП |
|--|------|------|-------------|------------------|-------------|-------------|-------------|
| Прочность при изгибе, кгс/мм ² | 6,1 | 15,6 | 4,6 | 6,4 | 2,8 | 3,6 | 7,4 |
| Модуль упругости при изгибе, кгс/мм ² | 60 | - | 98 | 261 | 77 | 62 | 296 |
| Адгезия, кгс | 4,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 1,5 | 1,0 | 2,0 |
| Стойкость к удару 42 Дж | Скв. | Скв. | Скв. | Непр об. | Непр об. | Непр об. | Непр об. |
| Противоосколочная стойкость, V50, м/с | 210 | 280 | - | 323 | 349 | 339 | 353 |

Таким образом, самых высоких баллистических характеристик достигли полимерные композиционные материалы с термопластичной матрицей.

Бронепластины на основе термопластичных ПКМ обладают хорошей противоосколочной стойкостью, они легки и комфортны при эксплуатации за счет легкой формуемости, что позволяет создавать изделия сложной формы.

Создание и усовершенствование средств индивидуальной защиты на основе таких ПКМ является весьма перспективным направлением в современном материаловедении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное посо-

бие /. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.

2. Лебедева О. В., Сипкина Е.И. Полимерные композиты и их свойства//Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2022. №2.

3. Морозова Т.В., Дворцевая А.М., Зайцева Л. В., Осипчик В. С. Свойства композитных материалов, используемых в средствах бронезащиты// Успехи в химии и химической технологии. 2018. №6.

4. Исследование перспективных арамидных волокон Русар-С в средствах индивидуальной бронезащиты/ Морозова Т. В., Дворцевая А. М., Куприянова Е. В., Осипчик В. С.// Успехи в химии и химической технологии. 2019. №6 (216).

© Антонова Е. И., 2023

УДК 539; 533.924

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ Ag-C-Si ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ
КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ**

**Д.А. Романов¹, С.В. Московский¹, В.В. Почетуха¹, Е.С. Ващук²,
Ю.Ф. Иванов³, А.В. Ионина⁴**

¹Сибирский государственный индустриальный университет,
г. Новокузнецк, Россия

²Кузбасский государственный технический университет имени
Т.Ф. Горбачева, филиал в г. Прокопьевске, г. Прокопьевск, Россия

³Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН,
г. Томск, Россия

⁴Кузбасский государственный технический университет имени
Т.Ф. Горбачева, филиал в г. Новокузнецк, г. Новокузнецк, Россия

Аннотация: Покрытие Ag–C сформировано на медном основании характеризуется высокоразвитой толщиной покрытия от 50 мкм до 550 мкм. Покрытие представляет собой матрицу из атомов меди, серебра и углеграфитового волокна. Концентрации атомов меди изменяется при изменении расстояния от поверхности покрытия в глубину имеет положительный градиент. Формирование твердых растворов внедрения на основе меди и серебра подтверждено данными рентгенофазового анализа. Исследования методом микрорентгеноспектрального анализа фольг для просвечивающей электронной микроскопии показали, что медь в покрытии располагается в виде тонких прослоек по границам зерен серебра, либо формирует включения (зерна) субмикрористаллических размеров. Установлено, что графит присутствует в виде наноразмерных (10–15 нм) частиц в объеме зерен серебра и зерен меди, а также располагается на границах зерен серебра. В системе Ag–C/Si выявлено формирование переходного слоя толщиной 250–300 нм. Размер субзерен в переходном слое изменяется в пределах 150–250 нм. Модуль упругости и микротвердость по Виккерсу уменьшаются с увеличением глубины покрытия. Износостойкость покрытия составляет 6·10⁻⁶ мм³/Н·м. Полученный набор свойств и характеристик структуры позволяет сделать вывод о пригодности сформированных покрытий для работы в электрических контактах мощных электрических сетей. Конкретный выбор определенной модели контактов требует дополнительных уточняющих исследований.

Ключевые слова: серебро, медь, углерод, микротвердость, модуль Юнга, концентрированные потоки энергии.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-4292.2022.4. Электровзрывное напыление

произведено с использованием оборудования научной лаборатории электровзрывного напыления высоконадежных покрытий, – создана согласно постановлению Правительства Кемеровской области – Кузбасса № 632 от 19 сентября 2022 г., соглашение № 8. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет».

В настоящее время актуальной проблемой электротехники является получение материалов, из которых изготавливаются электрические контакты. Взаимодействующие контакты должны быть прочными, стойкими к электрокоррозии, залипанию и окислению в процессе включения и выключения электрической цепи, а также обладать высокими значениями тепло- и электропроводности. Такие требования к материалам реализовываются в композиционных покрытиях. Максимальные значения электропроводности наблюдаются у сплавов, включающих в состав углерод и медь, золото, серебро, кобальт, алюминий, никель [1,2] в различных концентрациях.

Электрические контакты на основе серебра с несколькими весовыми процентами углерода в виде графита нашли широкое применение в низковольтной энергетике [3–8]. Однако их недостатком являются сильное прогорание и плохое рассеивание дуги. Поэтому в настоящем исследовании было предпринята попытка заменить углеграфитовое волокно вместо порошка графита. Углеродное волокно служит каркасом изделия, а в качестве матрицы применяются различные металлы. Са-

мую высокую тепло- и электропроводность имеет серебро, но оно имеет низкую твердость. Как правило, в электрических соединениях должны использоваться контакты из одного и того же материала. Ток, проходящий через контакт серебро-серебро имеет относительно большую площадь проводимости. Выбранный металл также имеет хорошие характеристики паяемости, а его оксиды обеспечивают проводимость тока. Поэтому, серебро может быть подходящим выбором для сочетания с медью. Примесь меди увеличивает твердость и понижает его эрозию.

Серебряные сплавы применяются в слаботочных электромагнитных реле постоянного или переменного тока частотой 50 Гц для управления аппаратурой автоматики и связи в цепях повышенной мощности. Композиционные сплавы востребованы для изготовления в электромеханических реле для устройств сигнализации, контактов автоматов, электрических щеток, контакт-деталей заклепочного типа, контактах реле в блоках питания, централизации и блокировки на железнодорожном транспорте [1, 2, 8]. Они должны обладать максимальными эксплуатационными свой-

ствами, которые обеспечат их работоспособность в количестве более миллиона циклов замыкания и размыкания [1, 2, 8].

Целью настоящей работы служит изучение структуры и свойств композиционного покрытия серебро-углерод на медных электродах после обработки импульсным электронным пучком.

Методы и принципы исследования. Предметом исследования были электровзрывные покрытия серебро-углерод, сформированные на медных электродах. В итоге электрического взрыва серебряной фольги массой 400 мг и углеграфитового волокна массой 50 мг было создано покрытие на меди при поглощаемой плотности мощности $5,5 \text{ ГВт/м}^2$ на облучаемой поверхности. Давление в ударно-сжатом слое около места обработки составляет $\sim 12,5 \text{ Мпа}$, остаточное давление газа в рабочей камере $\sim 100 \text{ Па}$. Температура оплавления поверхности порядка $\sim 10^4 \text{ К}$. Время плазменного воздействия составляет $\sim 100 \text{ мкс}$. Покрытия напыляли на образцы-мишени из электротехнической меди. Химический состав меди приведен в [1]. После электровзрывного напыления медные образцы-мишени с покрытиями подвергали дополнительному облучению импульсным электронным пучком, характеризующимся энергией ускоренных электронов 18 кэВ , плотностью энергии пучка электронов 60 Дж/см^2 , длительностью импульса – 100 мкс , частотой следования импульсов – $0,3$

с^{-1} , числом импульсов – 10. Элементный и фазовый состав проводили на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 Tescan и просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100F, JEOL. Так же был проведен рентгенофазовый и рентгено-структурный анализ поверхности на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 в медном отфильтрованном излучении $\text{Cu-K}\alpha 1$; монохроматор CM-3121 Микротвердость измеряли на приборе ТТХ-ННТ S/N: 01-04538. Методика эксперимента указана в [1]. Также был определен модуль Юнга. Износостойкость определяли на трибометре Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester [1]. Профиль канавки износа и ее параметры исследовали контактным нанопрофилометром.

Основные результаты. Электронно-микроскопические исследования поперечных травленных шлифов данной системы показало формирование слоев неоднородной структуры (рис. 1), толщиной от 50 до 550 мкм. Покрытие имеет неоднородный фазовый состав и содержит включения преимущественно пластинчатой (цилиндрической) формы и размеров (рис. 1).

Как и следовало ожидать, данные включения являются графитом, что было убедительно показано методами микрорентгеноспектрального анализа (метод картирования), результаты которого приведены на рис. 2. Часто включения графита в системе «покрытие (Ag–C)/ (медь) подложка» наблюдаются в виде скоплений разнообразной формы и

размеров (рис. 3). В совокупности это указывает на формирование в покрытии механической смеси двух фаз – серебра и графита.

Метод картирования «по точкам» продемонстрировал распре-

ление химических элементов покрытия рассмотрено в количественном отношении. Результаты такого исследования приведены на рис. 4, а также представлены в табл. 1.

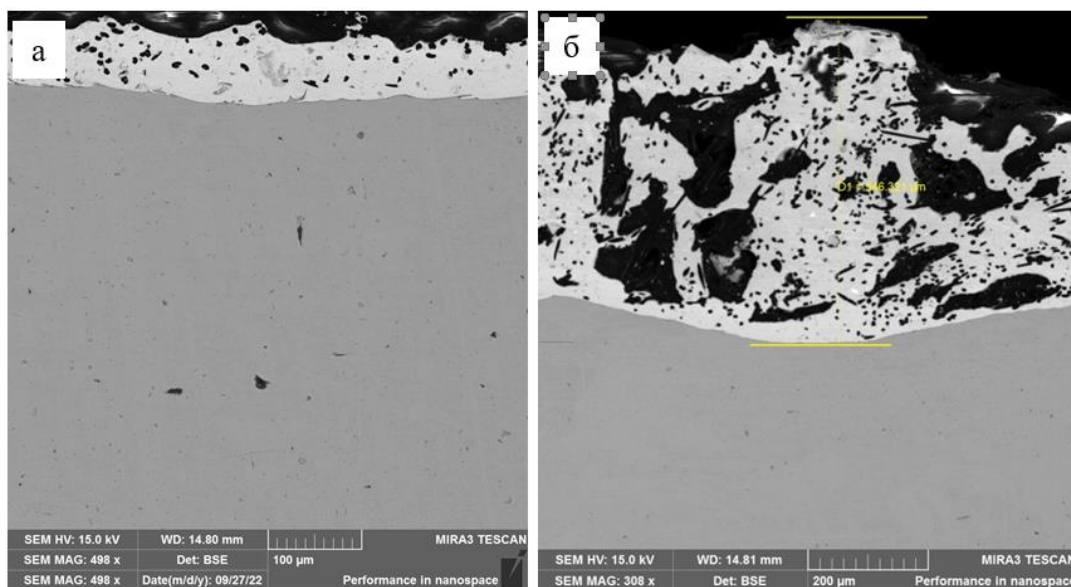


Рисунок 1 – Сканирующая электронная микроскопия поверхности серебро-углерод на медном электроде при увеличении SEM MAG 498x (а) и 308 x (б). Поперечный шлиф

Таблица 1 – Данные микрорентгеноспектрального количественного анализа элементного состава поверхности серебро-углерод, определенные «по точкам» на рис. 4, а соответственно

| Элемент | Номер спектра, представленного на рис. 4 | | | | | | | | | | | | |
|---------|--|-----|------|-----|------|------|------|-------|-------|------|------|------|--|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 13 | |
| Cu | 5,6 | 0,0 | 5,6 | 0,0 | 8,9 | 8,1 | 37,4 | 100,0 | 100,0 | 17,2 | 25,6 | 52,1 | |
| Ag | 94,4 | 0,0 | 94,4 | 0,0 | 91,1 | 91,9 | 62,6 | 0,0 | 0,0 | 82,8 | 74,4 | 47,9 | |

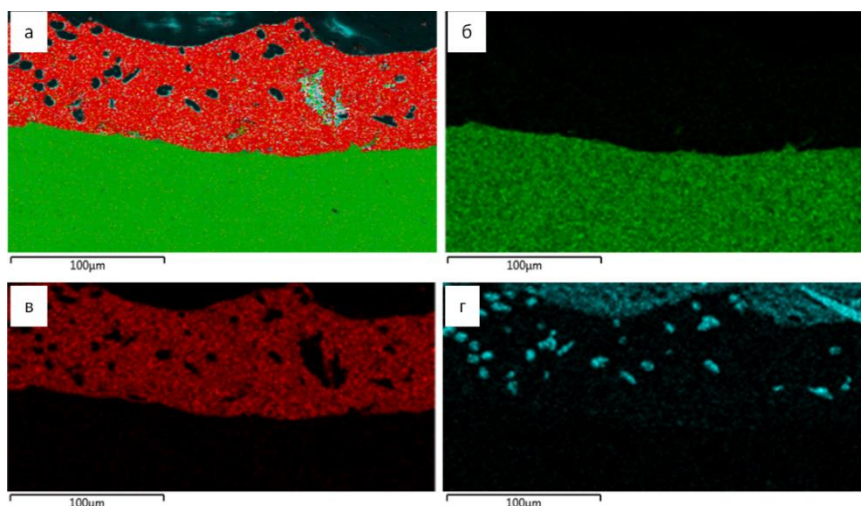


Рисунок 2 – Характеристическое рентгеновское излучение атомов меди (б), серебра (в) и углерода (г); а – многослойная карта ЭДС, полученная наложением изображений (б–г) поверхности серебро-углерод на медном электроде

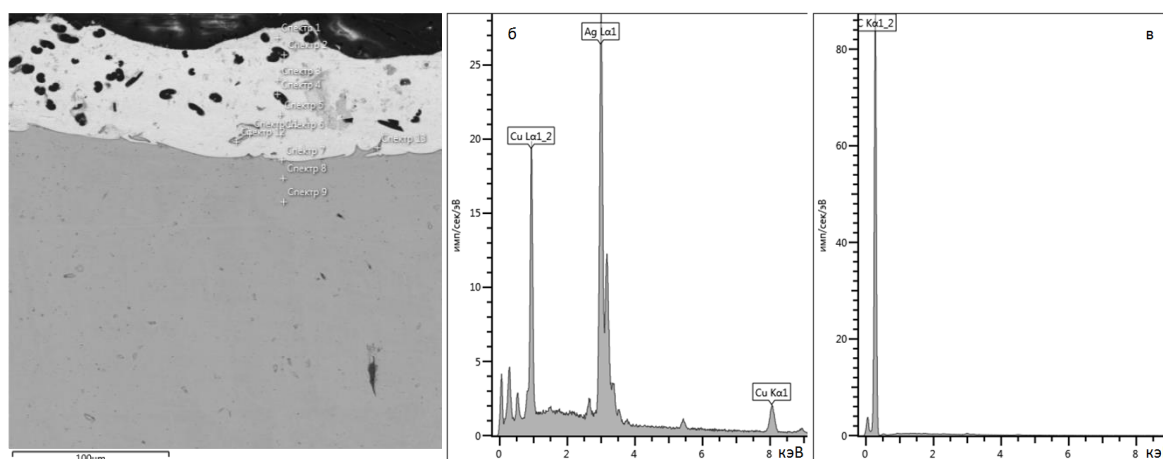


Рисунок 3 – Сканирующая электронная микроскопия поперечного шлифа поверхности серебро-углерод (а); энергетические спектры, полученные с участков № 7 и № 4 (б, в). На (а) обозначены локальные точки образца, в которых проведен микрорентгеноспектральный анализ

Анализируя представленные в табл. 1 данные, можно также отметить неоднородное распределение химических элементов в покрытии. Кроме этого, отчетливо видно легирование покрытия атомами меди (подложка). При этом концентрация атомов меди увеличивается по мере удаления от поверхности покрытия.

Рентгенофазовый анализ поверхности показал формирование двухфазного покрытия (рисунок 4). Сплав серебро-медь имеет эвтектический состав, в котором растворимость элементов друг в друге незначительна. Температуре эвтектического равновесия системы серебро-

медь соответствует 781 °С, а ее концентрации – 39,8 (ат.) Cu. Предельная растворимость меди в серебре составляет равна 13,6 % (ат.), а предельная растворимость серебра в меди – 4,9 % (ат.).

Относительная массовая доля фаз и их параметры приведены в таблице. 2.

Анализ результатов относительного

фазового содержания, представленного в табл. 2, показывает, что параметр кристаллической решетки и меди и серебра отличается от параметра кристаллической решетки чистых металлов. Это свидетельствует о присутствии в покрытии твердого раствора медь-серебро. Графит методами рентгенофазового анализа не выявлен.

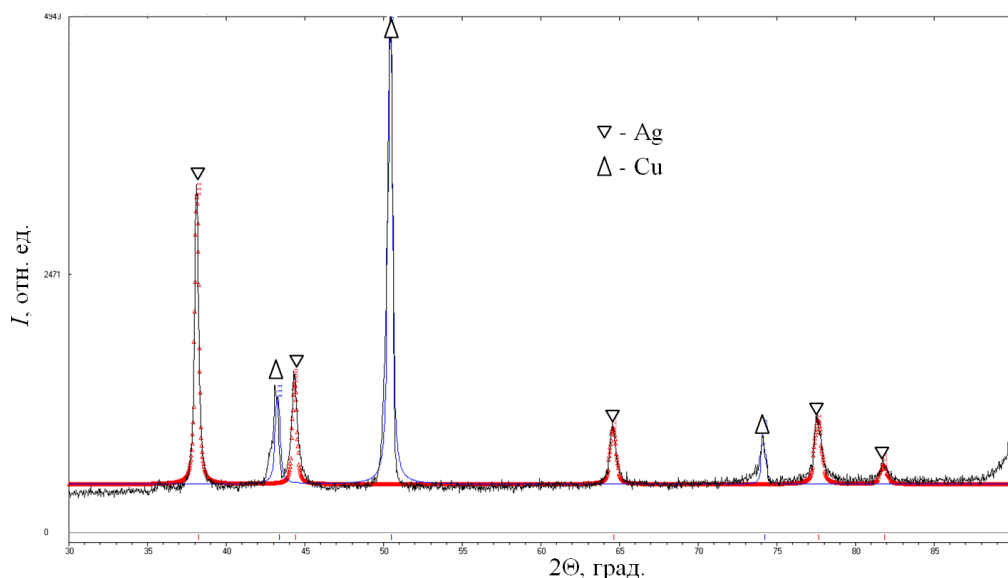


Рисунок 4 – Рентгенограмма поверхности серебро-углерод после облучения электронным пучком

Таблица 2 – Данные элементного содержания и параметров кристаллической решетки поверхности серебро-углерод после облучения электронным пучком

| Образец | Обнаруженные фазы | Содержание фаз, масс. % | Параметры решетки, Å | Размер областей когерентного рассеяния, нм | $\Delta d/d, 10^{-3}$ |
|---|-------------------|-------------------------|----------------------|--|-----------------------|
| Система «(Ag–C)/(медь)» + электронно-пучковая обработка | Ag | 34,4 | $a = 4,0743$ | 63,29 | 1,507 |
| | Cu | 65,6 | $a = 3,6106$ | 34,34 | 1,032 |

Результаты механических свойств рассматриваемой системы показывают, что твердость и модуль

Юнга снижаются при удалении от поверхности к границе контакта покрытия и подложки (рисунок 5).

Трибологические свойства данной системы после обработки электронным пучком характеризуются параметром износа поверхности, равным $6,0 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м, который меньше в 12,2 раза параметра износа основы. Коэффициент трения поверхностных слоев равен 0,3 и равен коэффициенту трения основы.

Таким образом, на основании

данных фазового состава и структуры поверхности кратное увеличение твердости полученного слоя и износостойкости покрытия можно соотнести с формированием субмикро-нанокристаллической многофазной структуры вследствие облучения покрытия импульсным электронным пучком.

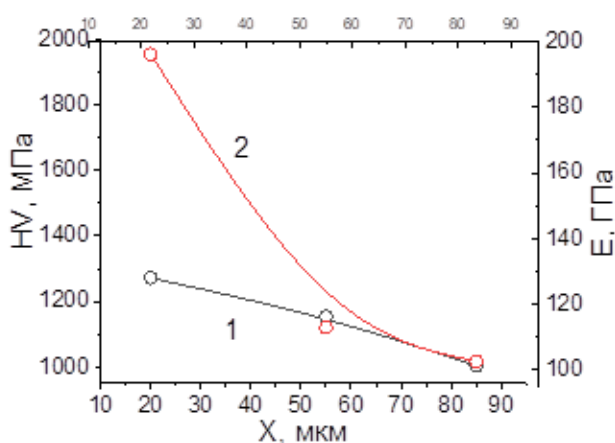


Рисунок 5 – Зависимости твердости (кривая 1) и модуля Юнга (кривая 2) от расстояния от поверхности покрытия, облученного импульсным электронным пучком

Выводы. Установлено, что формируется неоднородное по структуре покрытие Ag–С толщиной 50 до 550 мкм. В данном покрытии графит представлен пластинчатой формой и в виде скоплений разнообразной формы и размеров. Также данное покрытие насыщается атомами меди, концентрация которых увеличивается по глубине обработки. Исследования рентгенофазового анализа показали образование твердого раствора меди и серебра, графит не был выявлен. Анализ тонких фольг установил, что медь в покрытии располагается в

виде тонких прослоек по границам зерен серебра, либо формирует включения (зерна) субмикронных размеров. Наблюдается уменьшение микротвердости и модуля упругости по глубине покрытия. Параметр износа покрытия составляет $6 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м, что в 12,2 раз меньше параметра износа основы. Коэффициент трения покрытия и основы совпадают, и равны 0,3. Увеличение твердости и износостойкости поверхностного слоя связано с формированием субмикро-нанокристаллической многофазной струк-

туры вследствие облучения покрытия импульсным электронным пучком.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Формирование структуры и свойств электровзрывных электроэрозионностойких покрытий на медных контактах переключателей мощных электрических сетей: монография / В.В. Почетуха [и др.] Новокузнецк: ООО Полиграфист, 2023. 257 с.

2. Материал для электрических контактов и способ изготовления электрических контактов: пат. 2380781 С1 Рос. Федерация № 2008139279/09; заявл. 03.10.2008; опубл. 27.01.2010 / В. С. Аркатов, В. В. Васин, Е. Н. Емельянов [и др.]; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "НТЦ Информационные Технологии"

3. Luo, G., Li, P., Hu, J., Guo, J., Sun, Y. & Shen, Q. (2022) Ag and C addition into Al–Cu matrix composites. *Journal of Materials Science*, (57).11013–11025.

4. Sytshev, A. E. Vadchenko, S. G. Busurina, M. L. Boyarchenko, O. D. & Karpov, A. V. (2022) High-Temperature Interaction between Carbon Fibers and Cu–Ag Eutectic Alloy. *International Journal of*

Self-Propagating High-Temperature Synthesis, (31). 188–194.

5. Wang, J., Hu, D., Zhu, Y. and Guo, P. (2022) Electrical Properties of In Situ Synthesized Ag-Graphene/Ni Composites. *Materials*, (15(18)), 6423, <https://doi.org/10.3390/ma15186423>

6. Songsong, Li, Hao, Yu., Chen, X., Andrew, A., Gewirth, Jeffrey, S. Moore and Charles, M., Schroede. (2020) Covalent Ag–C Bonding Contacts from Unprotected Terminal Acetylenes for Molecular Junctions. *Nano Letters*, (20, 7), 5490–5495.

7. Fernández S., Molinero A., Sanz D., González J.P., Cruz M., Gandía J.J. and Cárabe J. (2020) Graphene-Based Contacts for Optoelectronic Devices *Micromachine*, (11(10)), 919; <https://doi.org/10.3390/mi11100919>

8. Romanov, D.A., Pochetukha, V.V., Sosnin, K.V., Moskovskii, S.V., Gromov, V.E., Bataev, V.A., Ivanov, Yu.F., Semin, A.P. (2022) Increase in properties of copper electrical contacts in formation of composite coatings based on Ni–C–Ag–N system *Journal of Materials Research and Technology*. (19), 947-966.

© Романов Д.А., Московский С.В., Почетуха В.В., Ващук Е.С., Иванов Ю.Ф., Ионина А.В. 2023

УДК 678.07(075.8)

**ИССЛЕДОВАНИЕ БИОРАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА И
РАЗНОВИДНОСТЬ УПАКОВКИ НА БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ**

А. Э. Фишер, Е. А. Головина

*Алтайский государственный технический университет
им. И. И. Ползунова, г. Барнаул, Россия*

Аннотация: Существует ряд проблем, связанных с современными синтетическими пластиками из невозобновляемых ископаемых источников. Эти пластмассы разработаны так, чтобы быть практически неразрушимыми и могут десятилетиями сохраняться в окружающей среде, не разлагаясь. Неразлагаемость синтетических пластиков в сочетании с множеством экологических проблем, которые они создают, вызвала необходимость в биоразлагаемых альтернативах для их замены в различных прикладных целях и для создания устойчивой окружающей среды.

Ключевые слова: биоразложение, крахмал, полиэтилен, пластики, микрокристаллическая целлюлоза, полимолочная кислота.

В настоящее время наш мир сталкивается со многими проблемами, такими как увеличение потоков отходов, истощение энергии и изменение климата. Кроме того, мировое производство пластмасс превышает 180 миллионов тонн в год при ежегодном увеличении спроса и предложения. После окончания срока службы эти пластмассы превращаются в твердые отходы и накапливаются в окружающей среде. Следовательно, производство биоразлагаемых пластиков важно с экологической точки зрения, чтобы уменьшить накопление пластиковых отходов в окружающей среде. Пластиковые изделия на нефтяной основе характеризуются трудностью разложения из-за их относительно высокой стабильности и гидрофобных характеристик.

Следовательно, деградация яв-

ляется важным процессом экологического распада полимерного субстрата на органические отходы. Для биоразлагаемых материалов компостирование используется в качестве альтернативы традиционному захоронению на свалках или сжиганию. В результате этого процесса биоразлагаемые отходы или органический материал преобразуются в гуминовые вещества, которые ценны в качестве высококачественного удобрения для сельскохозяйственных нужд. Таким образом, обращение с твердыми бытовыми отходами (ТБО) путем компостирования является экологически чистым, поскольку сокращает поток отходов на свалки, экономит энергию и позволяет использовать ценные органические соединения и питательные вещества в сельском хозяйстве.

В последнее время многие ис-

следователи изучали кинетику компостирования, регулируемую разложение органических отходов. Параметры (доля исходной легко, средне и медленно гидролизуемой фракции углерода; процент исходной промежуточной твердой фракции углерода; константы скорости легко, умеренно и медленно гидролиза; константа скорости минерализации), полученные в результате модельного анализа, могут использоваться для оценки минерализации углерода в некоторых органических материалах. Кривая деградации производства углекислого газа в результате компостирования состоит из трех стадий: лаг-фазы, фазы роста и стационарной фазы. Кинетические исследования в условиях контролируемого компостирования показали, что разложение твердого углерода до диоксида углерода является реакцией первого порядка. Изменения в характере морфологии поверхности органических материалов, особенно пластиков, в процессе разложения исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Ученые предложили модель серийной деградации первого порядка (Комилис), которая включала как фазы роста, так и стационарные фазы, но не учитывала наличие лаг-фазы в характере минерализации углерода. В настоящем исследовании модель Комилиса использовалась в качестве кинетической модели экспериментальных результатов. Это было основано на последовательной реакции первого порядка с плоской

запаздывающей фазой. Предполагалось, что первая стадия внешней деградации состоит из легко, умеренно и медленно гидролизуемого твердого углерода. Внутреннюю деградацию клеток также предполагали, как минерализацию от промежуточного твердого углерода до углекислого газа. Целью настоящего исследования был расчет фракций твердого углерода и промежуточной фракции твердого углерода смеси ПЭ/крахмал (ПЭ/крахмал), микрокристаллической целлюлозы и полимолочной кислоты в условиях аэробного компостирования. Определены также соответствующие константы скорости гидролиза твердого вещества и константы скорости минерализации. Для интерпретации экспериментальных данных использовался нелинейный регрессионный анализ.

Рассмотрен потенциал разложения разлагаемых и биоразлагаемых пластиковых материалов в условиях аэробного компостирования. Полиэтилен был использован в качестве образца небiorазлагаемого пластика. Полиэтиленовую пленку получали с использованием пленки, полученной методом экструзии с раздувом. ПЭ/крахмал получали с использованием двухшнекового экструдера. Лист пластика был приготовлен прессованием.

Биоразлагаемость ПЭ, ПЭ/крахмал, МКЭ, а также ПЛА оценивалась в условиях контролируемого аэробного компостирования в лаборатории. В соответствии с испытанием на биоразлагаемость

химические свойства, такие как рН, общее количество сухого твердого вещества, летучее твердое вещество, содержание влаги и соотношение C/N инокулятов, регистрировались как до, так и после тестирования. Во время тестирования смеси ПЭ/крахмал и МКЭ рН инокулятов увеличивался с 7,97 до 8,30 и с 7,97 до 8,33 соответственно.

Цель упаковки пищевых продуктов – сохранить качество и безопасность содержащихся в ней продуктов питания с момента производства до момента их использования потребителем. Не менее важной функцией упаковки является защита продукта от физического, химического или биологического повреждения. Наиболее известными упаковочными материалами, отвечающими этим критериям, являются материалы на основе полиэтилена или сополимеров, которые используются в пищевой промышленности более 50 лет. Эти материалы не только безопасны, недороги, универсальны, но и гибки. Мировое производство упаковочных материалов оценивается в более чем 180 миллионов тонн в год, при этом рост и спрос ежегодно увеличиваются. На рынке пластиковой упаковки упаковка для пищевых продуктов является крупнейшим растущим сектором. По оценкам, на рынке упаковки в США стоимостью 100 миллиардов долларов 70% приходится на производство напитков и продуктов питания. Однако одним из ограничений пластиковых упаковочных материалов для пищевых

продуктов является то, что их следует выбрасывать, а переработке подлежит очень мало. Фактически, в 1990-е годы менее 10% всех пластиковых упаковочных материалов (не считая бутылок) подвергалось вторичной переработке потребителями. Наличие этих типов упаковочных материалов на свалках может быть проблематичным по многим причинам. Во-первых, если пластик не перерабатывать, эти предметы попадают на свалки, где могут храниться вечно и никогда не разлагаться. Во-вторых, многие страны сталкиваются с уменьшением площади свалок, особенно в густонаселенных районах. В-третьих, существующие свалки могут не соответствовать новым нормативным требованиям, установленным Агентством по охране окружающей среды США, и в конечном итоге могут закрыться (Агентство по охране окружающей среды, 2006). Таким образом, в будущем поиск свалок для бытовых и промышленных отходов может стать более трудным.

Еще одним фактором, который следует учитывать, является зависимость от нефтепродуктов при производстве пластиковых упаковочных материалов. С ростом цен на нефть возникает озабоченность по поводу поиска экономически эффективных способов производства упаковочных материалов. Вебер, Хаугаард, Фестерсен и Бертельсен заявляют, что «полимеры и материалы, используемые сегодня для упаковки пищевых продуктов, состоят из различных пластиков, полученных из

нефти, металлов, стекла, бумаги и картона или их комбинаций. За исключением бумаги и картона, все эти упаковочные материалы на самом деле основаны на невозобновляемых материалах, а это означает, что в какой-то момент необходимо будет найти больше альтернативных упаковочных материалов на основе возобновляемых ресурсов». Авторы также отмечают, что «природные ресурсы» становятся все более важными в производстве этой промышленной продукции.

Помимо вышеупомянутых экологических проблем, на упаковку пищевых продуктов повлияли заметные изменения в распределении продуктов питания, включая глобализацию поставок продовольствия, потребительскую тенденцию к более свежим и удобным продуктам питания, а также стремление к более безопасным и качественным продуктам питания. Учитывая эти и ранее упомянутые проблемы, потребители требуют, чтобы упаковочные материалы для пищевых продуктов были более натуральными, одноразовыми, потенциально биоразлагаемыми, а также пригодными для вторичной переработки.

Чтобы удовлетворить растущий спрос на перерабатываемые или натуральные упаковочные материалы, а также потребительский спрос на более безопасные и качественные продукты питания, разрабатывались и продолжают разрабатываться новые и новые упаковочные материалы или технологии для

пищевых продуктов. Примеры таких упаковочных материалов включают полимеры на биологической основе, биопластики или биополимерные упаковочные продукты, изготовленные из сырья, полученного из сельскохозяйственных или морских источников. Эти типы упаковочных материалов включают, помимо прочего, крахмал, целлюлозу, хитозан/хитин, белок (животного, растительного происхождения) или липиды (животного, растительного происхождения и т. д.). В контексте упаковки съедобные пленки, гели или покрытия можно рассматривать как биополимеры с некоторыми биоразлагаемыми свойствами. Другим примером биополимера является полимолочная кислота. Другие биополимеры были получены из морских прокариот.

Помимо разработки упаковочных материалов из этих полимеров, исследователи используют различные типы упаковочных материалов, которые могут быть активными, интеллектуальными или интерактивными. Такие системы упаковки пищевых продуктов были разработаны для различных химических (хелаторы, антиоксиданты, ароматизаторы, эфирные масла и т. д.) или противомикробных соединений (бактериоцины, органические кислоты, лизоцим и т. д.); поглотители или излучатели газа (т.е. этилена, диоксида углерода, кислорода, азота и т.д.); поглотители или контроллеры влажности; поглотители или излучатели ароматов; или активные

ферментные системы. Исследования показали, что при применении упаковка может повысить качество или безопасность пищевых продуктов, замедлить порчу и придать пищевым продуктам желаемые характеристики.

Учитывая обилие информации в области упаковки пищевых продуктов, а также заметные и недавние разработки в области активных, интерактивных и интеллектуальных упаковочных систем, в этом обзоре будут рассмотрены вопросы применения биополимеров (т.е. съедобных гелей, пленок или покрытий). Пластиковые упаковочные материалы на биологической основе, а также включение в эти упаковочные материалы противомикробных веществ для улучшения качества и/или безопасности свежих или подвергнутых дальнейшей обработке продуктов из мяса и птицы.

Обычно полимеры биологического происхождения или биополимеры разрабатываются из возобновляемых ресурсов. Примеры возобновляемых ресурсов, используемых при производстве этих типов полимеров, включают полисахариды (т.е. крахмал, альгинаты, пектин, каррагинаны, хитозан/хитин), белки (казеин, сыворотка, коллаген, желатин, кукуруза, соя, пшеница и т. д.), и липиды (жиры, воски или масла и т. д.).

За последние 50 лет были проведены значительные исследования по разработке и применению полимеров на биологической основе, из-

готовленных из различных сельскохозяйственных продуктов и/или отходов, в пищевых продуктах. Были разработаны съедобные покрытия и пленки, изготовленные из ряда этих продуктов, которые предлагают ряд преимуществ свежему мясу и птице, подвергнутым дальнейшей обработке, такие как съедобность, биосовместимость, эстетический внешний вид и барьерные свойства.

Когда дело доходит до усовершенствования технологий производства съедобных пленок, большинство исследований касаются рецептур пленок с использованием различных комбинаций съедобных материалов. Два или более материалов могут быть объединены для улучшения газообмена, прилипания к продуктам с покрытием или свойств паропроницаемости. Композитные пленки, состоящие из липидов и смеси белков или полисахаридов, используют свойства отдельных компонентов.

Полимолочная кислота представляет собой биоразлагаемый полимер, получаемый в основном из возобновляемых сельскохозяйственных ресурсов (например, кукурузы) после ферментации крахмала и конденсации молочной кислоты. Полимолочная кислота состоит из цепей молочной кислоты и обладает прочностью на разрыв, сравнимой с другими коммерчески доступными полимерами.

Использование пленок на биологической основе и полимеров в качестве систем доставки антими-
кробных препаратов для уменьшения

количества нежелательных бактерий в пищевых продуктах не является новой концепцией. Были предложены и продемонстрированы различные подходы к использованию этих пленок для доставки соединений на различные поверхности пищевых продуктов, включая мышечные продукты. Как упоминалось ранее, этим типам пленок, гелей или покрытий уделяется значительное внимание, поскольку они удовлетворяют спрос потребителей на продукцию, изготовленную из экологически чистых материалов.

Потребительские запросы стимулируют исследования и разработки альтернатив упаковочным материалам пригодные для вторичной переработки или съедобные, а также материалы, изготовленные из возобновляемых/устойчивых сельскохозяйственных продуктов. Съедобные пленки, гели или покрытия считаются биополимерами с многочисленными желательными свойствами и могут быть изготовлены из различных материалов, включая полисахариды, липиды, белки, отдельно или в сочетании с другими компонентами. Биоразлагаемость пласт-

масс – сложный процесс, на который влияет природа каждого пластика. В настоящем исследовании отслеживалась биоразлагаемость, чтобы предложить и оценить кинетику выделения $C-CO_2$ четырех пластиков, а именно полиэтилен, полиэтилен/крахмал, микрокристаллическая целлюлоза и полимолочной кислоты в контролируемых аэробных условиях

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ханлон, Дж. Ф. Упаковка и тара. Проектирование, технологии, применение / Дж. Ф. Ханлон, Р. Дж. Келси, Х. Е. Форсино.: пер. с англ. Под общей ред. В. Л. Жавнера. – СПб.: Профессия, 2004. – 360 с.
2. Гуль, В. Е. Полимеры сохраняют продукты / В. Е. Гуль. – М.: Знание, 1985. – 128 с.
3. Полимеры на основе природных компонентов: пат. 5821299 США опубл. 1998
4. Переработка пластических масс. Общие требования безопасности: ГОСТ 12.3.030-83

© А. Э. Фишер, Е. А. Головина

УДК 538.9

ЛОКАЛЬНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

А. А. Неплюева, И. С. Сафронов, А. И. Ушаков

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», г. Москва, Россия

Аннотация: *Обработка нанокристаллических металлических сплавов лазерными импульсами позволяет получить новые материалы с повышенными физико-механическими свойствами. Воздействие короткоимпульсного лазера на поверхность аморфно-нанокристаллического металлического сплава показал возможность управления физико-механическими свойствами на локальных участках. Одним из показателей является повышение пластичности образца внутри зоны оплавления при незначительном снижении микротвердости. Практические результаты проведенного исследования позволяют расширить область применения хрупких аморфно-нанокристаллического металлического сплава за счет локальных изменений характеристик без изменения основных свойств.*

Ключевые слова: *аморфно-нанокристаллический материал, селективная лазерная обработка, микротвердость, микротрещины.*

Введение. Научно-технические технологии занимают приоритетные места в современной промышленности. Одним из перспективных материалов в области машиностроения и материаловедения являются аморфные и нанокристаллические металлические сплавы [1, с. 224; 2, с. 363]. Классические методы обработки, такие как механическая прокатка и ударное воздействие, термический отжиг и закалка, претерпевают изменения. Все большее внимание уделяется экстремальным методам поверхностной обработки – плазменная наплавка и модифицирование, лазерная обработка поверхности. Современные методы лазерной обработки позволяют локально изменять физико-механических свойства поверхности образца вместе с

тем, свойства материала по всему объему практически не претерпевают изменений [3, с. 301; 4, с. 68; 5, с. 489-494]. Изучение механических свойств поверхности, подвергнутой селективному лазерному воздействию, позволят выявить оптимальные режимы обработки материала, направленные на повышение физико-механических характеристик. Актуальной задачей является увеличение прочностных свойств аморфно-нанокристаллических сплавов малой толщины. На практике лазерная обработка позволяет увеличить микротвердость поверхностных слоев в несколько раз как для кристаллических, так и для аморфизированных сплавов [6, с. 1-7; 7, с. 121-124, 8, с. 469-474].

Целью работы является выявление возможности управления физико-механическими свойствами аморфно-нанокристаллического металлического сплава в результате воздействия серии лазерных наносекундных импульсов.

Материалы и методы испытаний. Обработке подвергались образцы аморфного металлического сплава на основе кобальта марки 82К3ХСР. Толщина образцов составляла порядка $30 \pm 0,01$ мкм. Материал подвергали термической обработке в диапазоне температур 988-1003 К. В результате отжига аморфный материал переводился в нанокристаллическое состояние. Далее образцы наносились на полимерную подложку с ровным металлическим основанием.

Лазерную обработку полученных образцов проводили с использованием автоматизированной системы при длительности импульса 18 ± 2 нс. Энергия накачки одного импульса была составляла 75 мДж при длине волны 1064 нм. В результате воздействия серии импульсов получены полосы оплавления (дорожки).

Микротвердость определяли по методу Виккерса с использованием стационарного твердомера ПМТ-3. Минимальная нагрузка на индентор составляла 0,98 Н. Увеличенное нагружение индентора до 2,94 Н проводилось для разрушения локальной области и анализа системы трещин.

Экспериментальные резуль-

таты. В ходе испытаний была получена зависимость микротвердости материала от расстояния до центральной зоны оплавления (рисунок 1). В центральной части зоны оплавления микротвердость составляет варьируется в пределе 9,4-10,6 ГПа. По мере приближения к границе зоны лазерного оплавления ≈ 200 мкм микротвердость возрастает. Однако для температуры 1003 К микротвердость изменяется скачком. Дальнейшее микроиндентирование показывает незначительные изменения прочностных характеристик. Снижение механических характеристик внутри зоны оплавления может быть связано с локальным отпуском материала и перевод его в кристаллическое состояние.

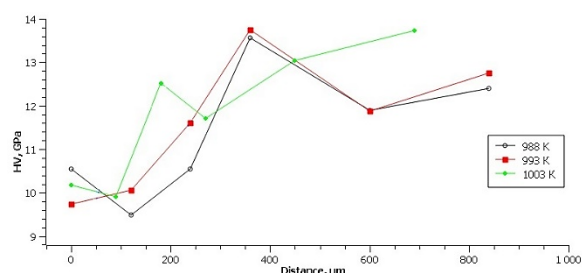


Рисунок 1 –Зависимость микротвердости по Виккерсу от расстояния до центральной зоны оплавления для температур отжига 988 К, 993К и 1003 К

Нанокристаллический исходный материал, как правило (рисунок 1 расстояние свыше 200 мкм) обладает более высокой твердостью в пределах 11,8-13,6 ГПа. Это позволяет косвенно судить об изменении структуры материала.

Качественный анализ структурных изменений на локальных

участках лазернообработанной поверхности затруднителен. В связи с этим проведен анализ характера разрушения локальных областей в результате избыточной нагрузки на индентор (рисунок 2 а, б).

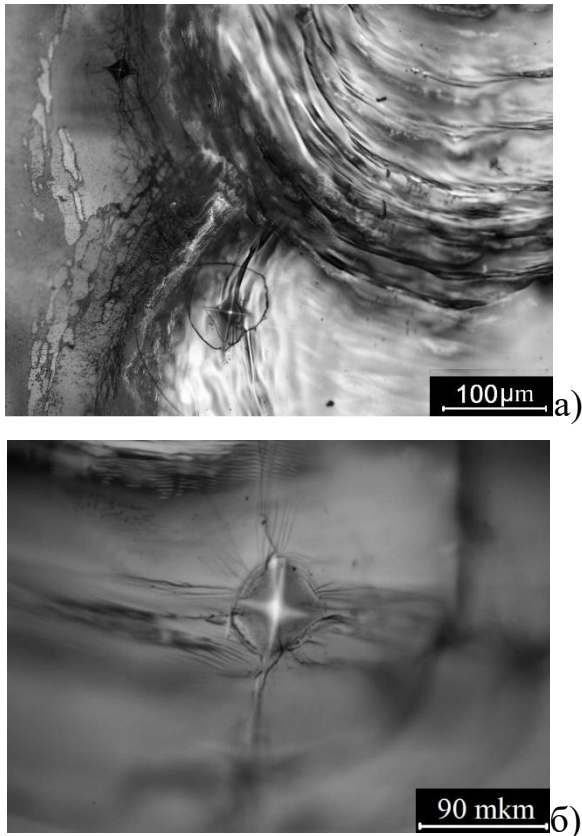


Рисунок 2 –Микрофотографии разрушения материала пирамидкой Виккерса при повышенной нагрузке: а) внутри и на границе зоны оплавления; б) центр полосы лазерной обработки

Индентирование исходного материала приводило к формированию характерного хрупкого разрушения. При хрупком разрушении трещины формируются вдоль граней пирамидки, соединяясь друг с другом. Индентирование в приграничной зоне (рисунок 2 а, верхний отпечаток) вызывало разрушение

исключительно со стороны исходного материала. Достигнув границы дальнейшее разрушение останавливается. Не хрупкое разрушение наблюдается внутри области оплавления. Трещина кольцевидная, одиночная (рисунок 2 а, нижний отпечаток). В случае отсутствия разрушения непосредственно в центре зоны оплавления, наблюдаются линии сдвиговой деформации (рисунок 2 б). Такой характер отпечатка индентора свидетельствует о пластичности материала. Отмечается подобная картина исключительно в зоне оплавления и характерна для кристаллических или аморфных металлических сплавов

Выводы. Локальное лазерное воздействие приводит к значительным структурным перестройкам в материале. Об этом свидетельствует снижение микротвердости в центральной части зоны оплавления. Увеличение температуры отжига практически не влияет на изменение микротвердости в диапазоне температур от 988 до 1003 К.

Одновременное снижение микротвердости в центре зоны лазерной обработки селективно повышает пластические характеристики, о чем косвенно может свидетельствовать возникновение линий сдвиговой деформации при повышенном нагружении индентора.

В исходном материале сохраняются свойства практически без изменений. Материал хрупко разрушается и в приграничных областях. Вместе с тем, граница зоны оплавления

ния является эффективным барьером для растущих трещин.

Дальнейший подбор оптимальных режимов селективной лазерной обработки аморфно-нанокристаллических металлических сплавов позволит осуществлять контроль физико-механических свойств в необходимом диапазоне. Так же это позволит выявить закономерности изменения механических свойств от параметров лазерного импульса различной длительности и мощности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.И. Гусев, А.А. Ремпель, Нанокристаллические материалы, Физматлит, Москва, 2001. – 224с.

2. Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Е.Л. Дзидзигури, Наноматериалы, БИНОМ, Москва, 2012. – 363с.

3. А.Г. Григорьянац, Основы лазерной обработки, Машиностроение, Москва, 1989. – 301 с.

4. Z. Wang, R. Ummethala, N. Singh, Sh. Tang, Ch. Suryanarayana, J. Ecker, K. Gokuldoss Prashanth, Selective laser melting of aluminum and its alloys, Materials, 2020, Vol.13, 4564. doi:10.3390/ma13204564

5. I.S. Safronov, A.A. Neplueva, I.V. Ushakov, Mechanical properties

of laser treated thin sample of an amorphous-nanocrystalline metallic alloy depending on the initial annealing temperature. Defect and Diffusion Forum. 2021. V. 410. 489–494. doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.410.489

6. И. Ушаков, Ю. Симонов, Изменения микротвердости титанового сплава, вызванные серией наносекундных лазерных импульсов, Веб-конференция МАТЕС, (2019) 298 1-7.

7. А.А. Неплюева, И.С. Сафронов, Механические характеристики аморфно-нанокристаллического металлического сплава, подвергнутого обработке лазерными импульсами, Материалы IV Всероссийской национальной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 4-х частях. 2021, 121-124.

8. I.S. Safronov, A.I. Ushakov, Targeted alternation in properties of solid amorphous-nanocrystalline material in exposing to nanosecond laser radiation, Defect and Diffusion Forum, 2021, Vol. 410. pp. 469–474. doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.410.469

© Сафронов И.С., 2023

УДК 621.793.18

**МИКРОТВЕРДОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ И СТРУКТУРА
КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ
КОНЦЕНТРИРОВАННЫМ ПЛАЗМЕННЫМ ПОТОКОМ И
ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ**

Е. С. Ващук¹, Д. А. Романов², А. В. Ионина³, К. В. Аксенова²

¹Кузбасский государственный технический университет имени
Т.Ф. Горбачева, филиал в г. Прокопьевске, г. Прокопьевск, Россия

²Сибирский государственный индустриальный университет,
г. Новокузнецк, Россия

³Кузбасский государственный технический университет имени
Т.Ф. Горбачева, филиал в г. Новокузнецк, г. Новокузнецк, Россия

Аннотация: Обработка концентрированными плазменными потоками конструкционной стали в отожженном состоянии приводит к формированию рельефа, обусловленного конденсацией на поверхности зоны легирования частиц продуктов взрыва медной фольги и порошка бора. Микротвердость поверхности в исследованной области увеличивается по сравнению с основой в 5–7 раз. При этом глубина упрочнения достигает 30 мкм. Повышение микротвердости происходит вследствие формирования градиентной мелкодисперсной структуры, включающей бориды FeB, Fe₂B, Fe₂₃(C, B)₆, B₄C. Электронно-пучковая обработка приводит к понижению микротвердости на поверхности легирования до четырех раз, но увеличивает глубину упрочнения до 200 мкм.

Ключевые слова: конструкционная сталь, микротвердость, плазменные потоки, электронный пучок.

Основной текст. В химико-термической возможно использование борирования стали 45 [1]. Борирование сталей увеличивает прочность, износостойкость и коррозионную устойчивость деталей. Вместе с этим, борированные среды характеризуются хрупкостью, которая уменьшается боромеднением [2, 3].

Химико-термическая обработка энергоемка и продолжительна по времени, по этой причине в последние десятилетия используют новейшие методы поверхностного

легирования, базирующиеся в применении концентрированных струй энергии. Среди них выделяется электровзрывное микролегирование металлов (ЭВЛ). Его сущность состоит в изменении структурно-фазовых состояний и характеристик поверхностных слоев металлов и сплавов путем электрического взрыва проводника, образования плазменных потоков, переплавления верхних слоев подложки и наполнение их легирующими элементами из плазменной струи и последующей

самозакалкой. Возможность электровзрывного боромеднения технически чистого железа показана в работе [4].

Исследование структурно-фазовых состояний и качественных свойств поверхности обработки после разных видов электровзрывного легирования показал [5], что по глубине зоны ЭВЛ присутствует резкий градиент легирующих элементов на границе с зоной термического влияния. В трудах [6, 7], описывающих исследования на титане ВТ 1-0 и сталь 45, представлено, что обработка электронным пучком (ЭПО), оплавающая подложку после боралитирования электровзрывным методом, дает возможность сократить ее шероховатость, повышает микротвердость и глубину области упрочнения. Таким образом, цель данной статьи заключается в исследовании отличительных черт рельефа ЭВЛ, текстуры и твердости верхних слоев зоны ЭВЛ стали 45 до и после ЭПО.

Сталь 45 выбрана для упрочнения в связи с тем, что она имеет продолжительные рабочие характеристики и обширно используется в промышленности [8]. Помимо этого, в научной периодике присутствуют данные [9] о воздействии влияния ЭПО на конструкционную сталь без обработки, что дает возможность основательно объяснить информацию.

Цилиндрические образцы стали в отожженном состоянии диаметром 20 мм и высотой 5 мм обрабатывали электрическими плазменными потоками [4]. Потоки плазмы

переплавливали поверхностные слои, и насыщали их легирующими элементами струи, которая состоит из расплавленных частиц взрывааемых проводников и имеет гетерогенный состав, характеризующимися тем, что частицы электрического взрыва затормаживают от плазмы и размещаются в большей степени в тылу потока. Электровзрывные потоки дают возможность сосредоточить за небольшой период времени (10^{-4} с) значительную плотность мощности (~ 1 ГВт/м²) в тонких (~ 10 мкм) поверхностных слоях материалов и позволяет оплавить и насытить поверхность легирующими элементами без выплеска расплава, формирующегося из-за разнородного давления (~ 10 МПа) плазменного потока. ЭВЛ и ЭПО совмещаются по значению термического влияния и периода импульса, диаметра и глубины области влияния. Вместе с тем, ЭПО не характеризуется высоким давлением на подложку, как плазменный поток электрического взрыва проводников.

ЭВЛ проводили в режимах, которые обеспечивали поглощаемую плотность мощности q , равную 5,5, 6,5, 7,5 и 8,6 ГВт/м². Взрывааемые медные фольги имели толщину 20 мкм и массу m_f , равную 35, 70 и 100 мг. В области взрыва размещали порошок аморфного бора массой m_p , равной 20 мг и 60 мг. Анализ поверхностных слоев после электровзрывного боромеднения проводили в случае, когда отношение n атомных концентраций бора и меди в струе было равно 1,2, 1,6, 3,4 и 3,5.

Дальнейшую ЭПО поверхности легирования осуществляли на установке Института сильноточной электроники СО РАН «СОЛО» при следующих основных параметрах облучения: интенсивность воздействия пучка электронов $q = 2,0, 2,5$ и $3,0 \text{ ГВт/м}^2$, длительность импульса $\tau = 100, 200 \text{ мкс}$; частота следования импульсов $f = 0,3 \text{ Гц}$; их число $N = 5$ и 10 . Обработку осуществляли в среде аргона рабочей камеры при давлении $0,02 \text{ Па}$.

Рельеф поверхности образцов после ЭВЛ изучали с помощью оптического интерферометра Zygo NewView™ 7300 и сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO50. Распределение микротвердости по глубине зоны легирования поверхности проводили с использованием микротвердомера ПМТ-3 с точностью 7% , рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометре ARLX' TRA в медном k_α -излучении.

Сканирующая электронная микроскопия показала, на поверхности зоны легирования формируется покрытие с высокоразвитым рельефом, образованным порошковыми частицами и конденсированными частицами продуктов взрыва проводников, которые располагаются в тылу струи. Самыми крупными элементами рельефа поверхности являются отдельно отстоящие друг от друга сравнительно гладкие области, образованные при взаимодействии с каплями, которые сталкивались с поверхностью уже после ее кристаллизации, деформировались и растекались вдоль нее (рис. 1, а). В

подобных обстоятельствах взаимодействия частиц с поверхностью повышают их диаметр в четыре раза [10]. Принимая во внимание, что диаметр данных сфер доходит до 100 мкм , можно сделать вывод, что объем частиц в потоке достигал 10 мкм , аналогичный толщине взрываемой фольги.

В отдельных зонах поверхности сферы перекрываются друг другом, создавая пористую структуру (рис. 1, а, б). На поверхности областей, образованных каплями, различаются отдельные частицы шарообразной формы (рис. 1, в). Они могут представлять собой частицы бора, провзаимодействовавшие с медью в процессе формирования струи. Их масштабы достигают $5\text{--}10 \text{ мкм}$. На участках поверхности, свободных от неоднородного по толщине медного покрытия с частицами бора, различимы отдельные микротрещины (рис. 1, б, г). Их возникновение можно пояснить воздействием термических напряжений, образующихся в условиях градиентов температуры как по глубине зоны легирования, так и вдоль поверхности вследствие конденсации на ней элементов из тыла плазмы.

Оптическая интерферометрия продемонстрировала (рис. 2), что после боромеднения при $n = 1,2$, соответственно, среднее значение параметра шероховатости $R_a - 2,3 \text{ мкм}$ при $q = 5,5 \text{ ГВт/м}^2 - 2,6$ и $2,8 \text{ мкм}$ при $q = 6,5$ и $7,5 \text{ ГВт/м}^2$, соответственно. При этом средние значения наибольшей высоты неровностей профиля R_{max} составляют $53,1, 65,6$ и $65,4 \text{ мкм}$, соответственно.

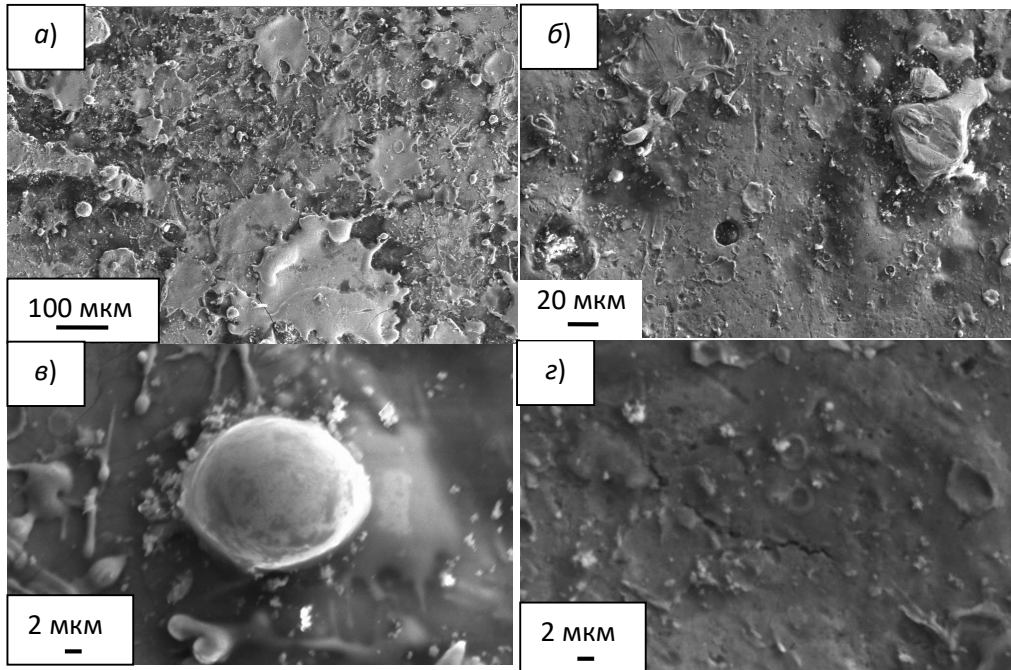


Рисунок 1 – Сканирующее электронное изображение поверхности конструкционной стали после ЭВЛ

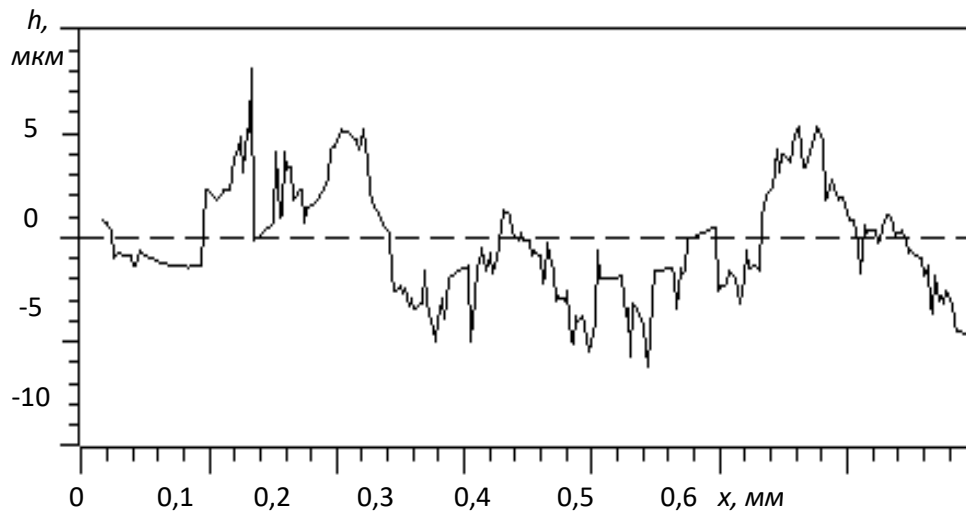


Рисунок 2 – Зависимость высоты неровностей h от координаты x вдоль базовой длины $l = 7$ мм на поверхности электровзрывного боромеднения стали 45 при $q = 5,5$ ГВт/м²

При $n = 3,4$ соответствующие значения R_a равны 6,4, 5,5 и 4,2 мкм, а R_{max} – 52,7, 58,0 и 45,3 мкм. Отсутствие явной зависимости параметров шероховатости от поглощаемой плотности мощности обусловлено случайным выбором участков для измерения и их небольшим размером по сравнению с обработанной поверхностью. Повышение параметра шероховатости R_a от 2,3 мкм до 6,4 мкм при $q = 5,5$ ГВт/м², когда параметр $n = 1,2$ и 3,4, соответственно, можно связать с процессами конвективного течения оплавленных слоев и осаждением конденсированных частиц тыла струи. Высокая величина параметров шерохо-

ватости обусловлена тем, что в вершинах закристаллизовавшихся частиц создаются острые выступы высотой вплоть до до 30 мкм (рисунок 3,а), которые не выявляются при сканирующей электронной микроскопии. Эти выступы легко удаляются механической полировкой. Источник их образования потребует специализированных исследований.

В случае, если $n = 1,6$ и 3,5 связь R_a от интенсивности воздействия плазмы и параметра n никак не прослеживается. При $n = 1,6$ параметр шероховатости $R_a = 2,7, 3,1, 5,5$ мкм, $n = 3,5$ – $R_a = 4,0, 3,8$ и 5,2 мкм для $q = 6,5, 7,5$ и 8,6 ГВт/м², в соответствии с этим.

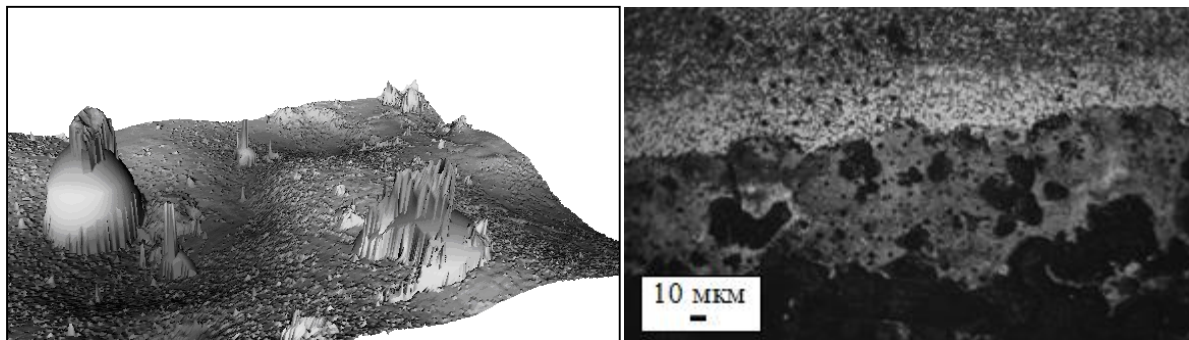


Рисунок 3 – Топограмма места поверхности стали 45 после электровзрывного боромеднения: $q = 5,5$ ГВт/м², $n = 3,4$ (а) и структура зоны боромеднения стали 45, выявляемая при световой микроскопии (косой шлиф) (б): $q = 6,5$ ГВт/м², $n = 3,4$

Световая микроскопия косых шлифов продемонстрировала, то что при $n = 1,2$ толщина зоны легирования составляет 12, 21 и 29 мкм при $q = 5,5, 6,5$ и 7,5 ГВт/м², соответственно. От основы она отделена зоной термического влияния, условную границу которой определяли по

зернам осветленного перлита (рисунок 3,б). Ее толщина составляет 10 мкм. При значении параметра $n = 3,4$ в объеме зоны легирования на разной глубине, которая достигает 20 мкм, наблюдаются крупные темные включения. По-видимому, они образуются вследствие незавершен-

ного перемешивания расплава, образующегося на поверхности при обработке, после внесения в него частиц меди и бора.

Наибольшая микротвердость на поверхности при $n = 1,2$ и q , равных $5,5, 6,5$ и $7,5$ ГВт/м², является $950, 1250, 1100$ HV, соответственно (рис. 5, а). С глубиной ее значения монотонно падают. При $n = 3,4$ и $q = 5,5$ ГВт/м² наблюдается повышение микротвердости в тонком (3 мкм) приповерхностном слое до 1100 HV

(рис. 4, б). С увеличением q до $6,5$ ГВт/м² в слое толщиной $8-10$ мкм она возрастает до 1250 HV. При дальнейшем увеличении интенсивности до $q = 7,5$ ГВт/м² в слое толщиной до 15 мкм она составляет $900-1000$ HV. Такое поведение микротвердости можно связать с увеличением степени легирования расплава и его конвективного перемешивания с ростом интенсивности плазменного воздействия на поверхность [11].

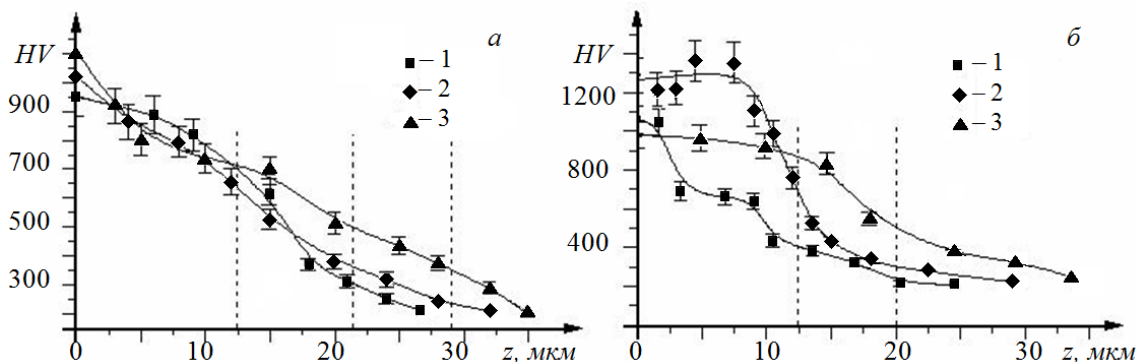


Рисунок 4 – Распределение микротвердости по глубине зоны электровзрывного боромеднения при $n = 1,2$ (а) и $n = 3,4$ (б). Поглощаемая плотность мощности q , ГВт/м²: 1 – $5,5$; 2 – $6,5$; 3 – $7,5$. Пунктиром показано положение границы зоны легирования

При значениях параметра n , равных $1,6$ и $3,5$, с увеличением q толщина зоны легирования изменяется от $12,5$ до 15 мкм. При этом толщина упрочненного слоя изменяется от 25 до 35 мкм (рис. 5). При $n = 1,6$ и q , равных $6,5$ до $8,6$ ГВт/м², микротвердость поверхности достигает значений 1050 и 1350 HV, соответственно (рис. 5, а). При $n = 3,5$ при тех же значениях q микротвердость увеличивается до значений

$1000-1400$ HV (рис. 5, б). Распределение микротвердости по глубине с учетом точности измерений является монотонно падающей. При $n = 1,6$ и $q = 8,6$ ГВт наблюдается увеличение микротвердости на глубине $5-15$ мкм до 1200 HV (рис. 5, а), что примерно в 6 раз больше по сравнению с исходным значением.

В соответствии со сведениями рентгеноструктурного анализа (рис. б) упрочнение зоны электровзрывного легирования боромеднения

обуславливается образованием фаз $Fe_{23}(C, B)_6$, FeB , Fe_2B .

Исследование структурно-фазовых состояний и поведения микротвердости в поверхностных слоях стали 45 после различных режимов

электровзрывного боромеднения демонстрирует, то что наилучшим с точки зрения уровня и зоны глубины упрочнения является режим, при котором $n = 3,5$, $q = 8,6$ ГВт/м².

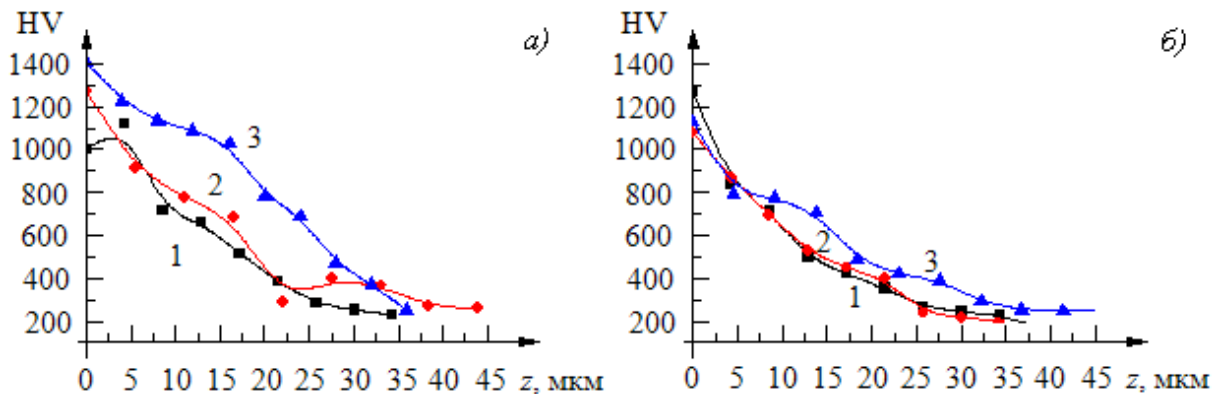


Рисунок 5 – Распределение микротвердости поверхностных слоев зоны электровзрывного упрочнения стали 45 по глубине при $n = 3,5$ (а) и $n = 1,6$ (б) и q , равных 6,5 (1), 7,6 (2) и 8,6 (3) ГВт/м²

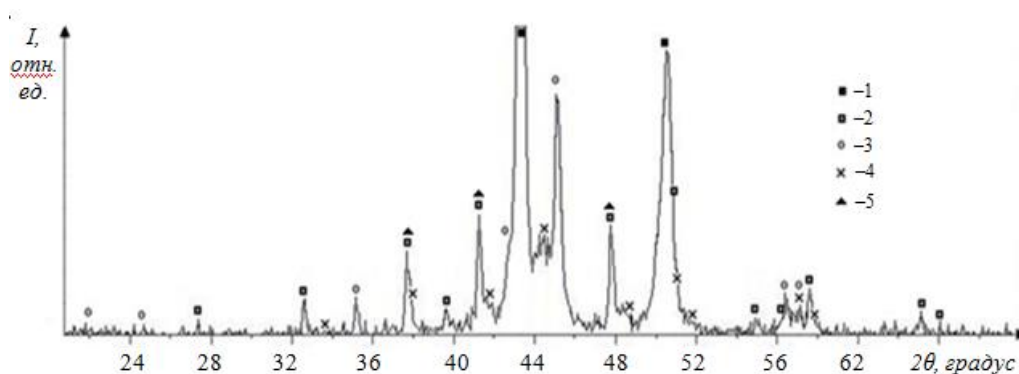


Рисунок 6 – Дифрактограмма поверхности стали 45 после электровзрывного боромеднения, где $n = 3,5$, $q = 7,6$ ГВт/м²: 1 – Cu , 2 – FeB , 3 – Fe_2B , 4 – $Fe_{23}(C, B)_6$, 5 – V_4C

Определение микротвердости выявило, то что уже после ЭВЛ в данном режиме и последующей ЭПО при $N = 10$ на поверхности микротвердость всегда выше при $\tau = 100$ мкс, чем при $\tau = 200$ мкс (рис. 7). В первом случае она составляет 800–900 HV по сравнению с 550–

700 HV во втором. В обоих случаях она меньше, чем сразу после ЭВЛ (рис. 4). В то же время с ростом q вблизи поверхности микротвердость уменьшается, а в глубине растет. При этом иногда формируется объемный максимум. Так, при $q = 2,0$ ГВт/м² уровень микротвердости,

равный 600 HV, при длительности импульса ЭПО 100 и 200 мкс наблюдается на глубине 75 и 20 мкм, соответственно, а при $q = 2,5$ ГВт/м² – на глубине 25 мкм в обоих случаях. При $q = 3,0$ ГВт/м² он

наблюдается только при $\tau = 200$ мкс на глубине около 50 мкм. Аналогичное, но менее выраженное поведение микротвердости при изменении параметров ЭПО наблюдается и при $N = 5$.

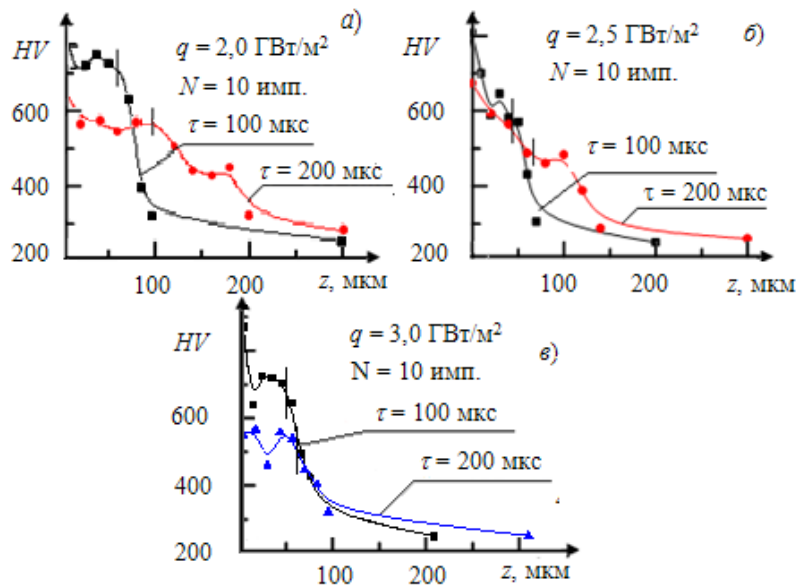


Рисунок 7 – Влияние времени импульса электронно-пучковой обработки на распределение микротвердости по глубине поверхностных слоев стали 45 после электровзрывного боромеднения при различных интенсивностях воздействия и $N = 10$. Вертикальными штрихами показаны границы диффузионной зоны

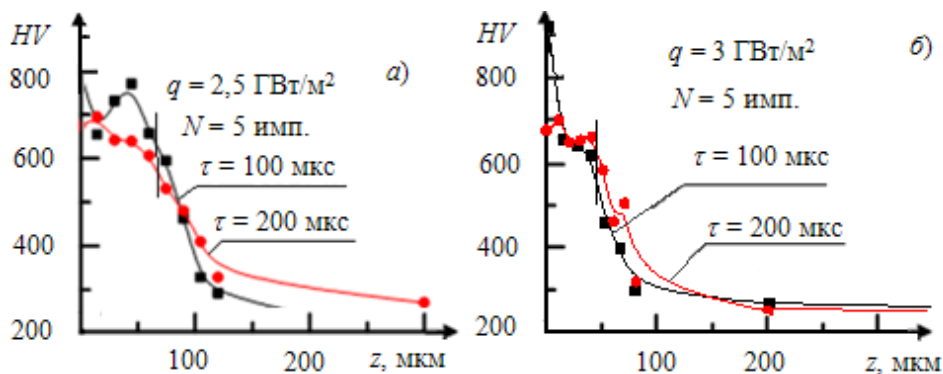


Рисунок 8 – Влияние времени импульса электронно-пучковой обработки на распределение микротвердости по глубине поверхностных слоев стали 45 после электровзрывного боромеднения при различных интенсивностях воздействия и $N = 5$. Вертикальными штрихами показаны границы диффузионной зоны

Ранее увеличение глубины упрочнения поверхностных слоев после электровзрывного бороалитирования технически чистого титана и стали 45 было обнаружено в работах [6, 7]. Причина такого поведения микротвердости может заключаться в развитии диффузионных процессов при ЭПО, вызывающих перераспределение легирующих элементов и, в частности, увеличение глубины проникновения бора [11].

Заключение. Электровзрывное боромеднение стали 45 в отожженном состоянии приводит к формированию рельефа, обусловленного конденсацией на поверхности зоны легирования частиц продуктов взрыва медной фольги и порошка бора. Микротвердость поверхности после электровзрывного боромеднения в исследованной области концентрации бора в струе и интенсивности плазменного воздействия увеличивается по сравнению с основой в 5–7 раз. При этом глубина упрочнения достигает 30 мкм. Повышение микротвердости происходит вследствие формирования градиентной мелкодисперсной структуры, включающей бориды FeB, Fe₂B, Fe₂₃(C, B)₆, B₄C. Электронно-пучковая обработка приводит к понижению микротвердости на поверхности легирования до четырех раз, но увеличивает глубину упрочнения до 200 мкм.

Работа выполнена в рамках:

1. *Стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов по проекту*

СП-4517.2021.1 «Закономерности и механизмы формирования наноразмерных структурно-фазовых состояний рельсовой стали при деформации» (2021-2023 гг.).

2. *Гранта Российского научного фонда № 22-79-10012, <https://rscf.ru/project/22-79-10012/>.*

3. *Государственного задания № 0809-2021-0013. Электровзрывное напыление произведено с использованием оборудования лаборатории электровзрывного напыления высоконадежных покрытий СибГИУ, создана согласно постановлению Правительства Кемеровской области – Кузбасса № 632 от 19 сентября 2022 г., соглашение № 8.*

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поляк М.С. Технология упрочнения. В 2-х т. Т. 2. – М.: Л.В.М. – СКРИПТ, Машиностроение, 1995. – 688 с.

2. Структурно-фазовые состояния и свойства поверхности стали 45 после электровзрывного боромеднения и электронно-пучковой обработки / Е. С. Ващук, Е. А. Будовских, Л. П. Бащенко [и др.] // Известия Алтайского государственного университета. – 2021. – № 4(120). – С. 17-23. – DOI

10.14258/izvasu (2021) 4-02.

3. Структура и свойства поверхности стали 45 после электро-взрывного боромеднения и электронно-пучковой обработки / Е. С. Ващук, Е. А. Будовских, К. В. Аксенова [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2022. – № 5. – С. 108-112. – DOI 10.31857/S1028096022010198.

4. Морфологические особенности кристаллизации поверхностных слоев железа и никеля при электро-взрывном легировании / О. А. Цвиркун, Е. А. Будовских, А. Я. Багаутдинов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2007. – № 6. – С. 40-45.

5. Багаутдинов А.Я., Будовских Е.А., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е. Физические основы электро-взрывного легирования металлов и сплавов. Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2007. 301 с.

6. Ионина, А. В. Модификация структуры и свойств поверхности титана VT1-0 после электронно-пучковой обработки / А. В. Ионина, И. А. Панченко // Инженерная физика. – 2023. – № 3. – С. 46-56. – DOI 10.25791/infizik.3.2023.1318.

7. Ионина, А. В. Электронно-пучковая модификация поверхности углеродистой стали / А. В.

Ионина // Инженерная физика. – 2022. – № 12. – С. 17-27. – DOI 10.25791

8. Марочник сталей и сплавов / Под ред. В.Г. Сорокина. – М.: Машиностроение, 1989. – 640 с.

9. Модификация поверхностного слоя стали при электронно-лучевой обработке / Ю.Ф. Иванов, Ю.А. Колубаева, С.В. Коновалов, Н.Н. Коваль, В.Е. Громов // Металловедение и терм. обраб. металлов. 2008. №12 (642). С.10-16.

10. Некоторые особенности движения и конденсации продуктов электрического взрыва проводников / Н.В. Гревцев, Ю.М. Кашурников, В.А. Летягин, Б.И. Махорин // Журнал прикл. математики и техн. физики. 1974. № 2. С. 92–97.

11. Сарычев, В. Д. Математические модели формирования градиентных структур в материалах при воздействии концентрированных потоков энергии / В. Д. Сарычев, С. А. Невский, А. Ю. Грановский, В. Е. Громов; Министерство науки и высшего образования РФ, Сиб. гос. индустр. ун-т. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2019 – 120 с.

© Ващук Е. С., Романов Д. А., Ионина А. В., Алсареева К. В. 2023

УДК 622.276

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОЙ ЗАЩИТНОЙ ОБОЛОЧКИ СБОРНОГО ШАРОВОГО ТЕПЛО ВЫДЕЛЯЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗООХЛАЖДАЕМЫХ АТОМНЫХ РЕАКТОРОВ

И. А. Осипов Е. А. Головина

*Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, Россия*

***Аннотация:** в настоящее время в атомной энергетике в высокотемпературных газоохлаждаемых атомных реакторах применяются тепловыделяющие элементы шарового типа сборных и монолитных конструкций, каждый из которых обладает рядом несовершенств, способных в долгосрочной перспективе отрицательно сказаться на их дальнейшем применении. На основе анализа существующих данных о материалах и исследований в виртуальной среде SolidWorks разработана технология изготовления сборного шарового тепловыделяющего элемента, выполненного из углерод-углеродного композиционного материала, расчетные характеристики которого превосходят существующие аналоги, за счет чего подразумевается нивелировать недостатки существующих конструкций.*

***Ключевые слова:** Углерод-углеродный композиционный материал, УУКМ, тепловыделяющий элемент, ТВЭл, пироуглерод, реакторный графит.*

На сегодняшний день в высокотемпературных газоохлаждаемых атомных реакторах применяются тепловыделяющие элементы (являющиеся непосредственно носителями топлива), ТВЭЛы, шарового типа, имеющие два вида конструкции: сборные и монолитные.

Первым свойственны низкие прочностные показатели, что приводит к быстрому приходу изделия в негодность, либо для нивелирования данной проблемы жертвуется внутренний объем, отводимый под ядро, содержащее в себе ядерное топливо, из-за чего снижается энергоэффективность такого изделия.

Монолитные ТВЭЛы на поря-

док превосходят сборные по прочностным и термодинамическим характеристикам, однако наличие ядра с топливом на всех этапах производства такого изделия приводит к ряду жестких ограничений в контексте технологического процесса производства, а многие решения в данной области, вплоть до проектирования новых решений, делает и вовсе невозможным. Данный факт сильно препятствует дальнейшему развитию такого типа конструкций.

На основе анализа существующих решений была разработана модель сборной конструкции, превосходящей по прочностным и термодинамическим характеристикам мо-

нолитные конструкции за счет применения углерод-углеродных композиционных материалов в технологическом процессе изготовления ТВЭла, что так же позволит повысить энергоэффективность, срок службы и безопасность шаровых ТВЭлов.

По результатам расчетов и проведенных испытаний в виртуальной среде SolidWorks предполагается, что разрабатываемый материал должен обладать характеристиками, сопоставимыми с расчетными значениями.

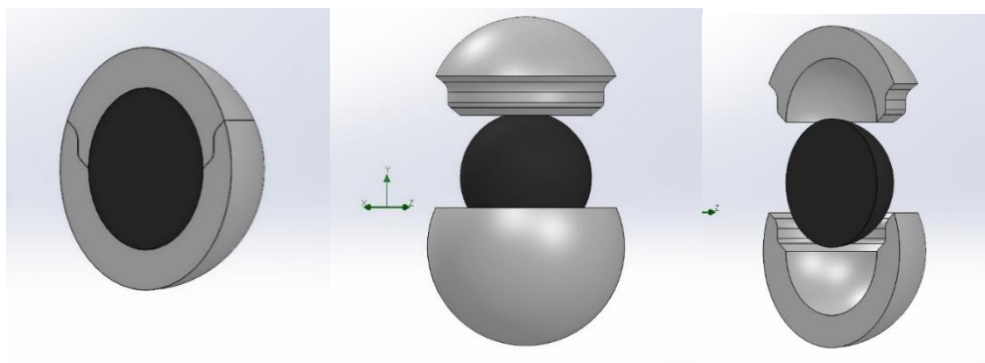


Рисунок 1 – 3D модель ТВЭла в разрезе, с разнесением, с разнесением в разрезе

Таблица 1 – Расчетные значения ТВЭла

| Свойство | Значение | Единица измерения |
|----------------------------------|-----------|-------------------|
| Модуль упругости | 25600 | Па |
| Коэффициент Пуассона | 0,1853 | – |
| Модуль сдвига | 21000000 | Па |
| Массовая плотность | 1493 | кг/м ³ |
| Предел прочности при растяжении | 69890000 | Па |
| Предел прочности при сжатии | 125000000 | Па |
| Коэффициент теплового расширения | 1, 35e-05 | 1/К |
| Теплопроводность | 155 | W/(м·К) |
| Удельная теплопроводность | 1051 | J/(кг·К) |

Конструкция же корпуса своими прочностными характеристиками должна соответствовать установленным значениям в ходе виртуальных испытаний: изделие должно выдерживать падение с высоты 10-20 метров; коэффициент прочности должен быть сопоставим с полученным значением 2,2; количество ударов до разрушения при падении на

стальную плиту с высоты 1 м должно превышать 3000 раз; сохранение целостности корпуса при воздействии температур до 2000 С; количество центральных соударений при $V = 3$ м/с без разрушения должно превышать 16000 раз; эффективная теплопроводность при температуре 250 С должна соответствовать значениям 60-80 Вт/(м·К).

Также подразумевается экспериментальное инкапсулирование защитных частиц (металлы свинец и железо) в структуру внешней оболочки корпуса, что прогнозируемо должно повысить его радиационно-защитные свойства.

Для достижения указанных характеристик композиционного материала, необходимо проанализировать существующие методы производства, применяемые в технологических процессах и подобрать наиболее выигрышные решения, сочетающие в себе доступность с точки зрения реализуемости и высокую эффективность.

Таким образом, для первого

этапа изготовления разрабатываемого ТВЭла, представленного формированием матрицы, в качестве главного материала при изготовлении определен порошок искусственного графита, уже использующийся в атомной энергетике и во многих иных отраслях. Данный материал давно освоен в отечественной промышленности еще с советских времен, обладает характеристиками, полностью удовлетворяющими прилагаемым к готовому изделию требованиям (таблица 3). Отдельно стоит отметить его высокую степень графитизации и плотность, выраженные в значениях 0,97 и 1,8 г/см³ соответственно, и удовлетворительные нейтронные характеристики.

Таблица 2– Характеристики искусственного графита 30ГП

| | |
|---|-----------|
| Плотность, г/см ³ | 1,8-1,9 |
| Модуль упругости, МПа | 5400-7100 |
| Предел прочности МПа: | |
| при изгибе | 30-33 |
| при сжатии | 63-74 |
| α в диапазоне 20-1000 °С, 10 ⁻⁶ К ⁻¹ | 5,2-6,3 |
| λ , Вт/(м·К): | |
| при 20 °С | 75-80 |
| при 100 °С | 32-35 |

Таким образом, чтобы подготовить материал к процессу формирования матрицы, в графит вводится небольшое количество связующего, которым должен выступать каменноугольный пек. Помимо него в состав смеси вводится пластификатор, которым может являться парафин, глицерин, масло и др. Основными требованиями к пластификатору яв-

ляются низкая температура испарения, колеблющаяся в диапазоне от 100 до 400 С, и сам процесс испарения должен проходить без выделения коксового остатка. Процесс перемешивания происходит в механических мешалках.

Далее полученная смесь размещается в стальную пресс-форму, где под высоким давлением и сравнительно невысоким температурным

воздействием и происходит процесс формирования необходимой матрицы.

Таблица 3 – Характеристики существующих шаровых ТВЭлов на основе графита 30ПГ.

| | |
|---|----------------------|
| Динамическая прочность: число падений на стальную плиту с высоты 1 м | 3000 |
| Высота двукратного падения на стальную плиту, не приводящую к разрушению, м | 17,5 |
| Средняя интенсивность износа в контуре циркуляции, мг/км | £ 30 |
| Коррозия в среде гелия с объемной долей Н ₂ О 1% при 1000 °С, мг(см ² ·ч) | < 0,25 |
| Исходная герметичность (относительная утечка ¹³⁵ Хе при 1050 °С из общего объема) | £ 3·10 ⁻⁶ |

Пред завершающим этапом в формировании матрицы проводится нанесение резьбы на стыковочные элементы компонентов. Завершается же изготовление двукратной пропиткой изделия фуриловым спиртом, с последующей термообработкой. Данная операция оказывает значительное влияние на характеристики износостойкости материала, значительно увеличивая ее.

Следующим этапом, после формования, будет производиться газофазное уплотнение в объеме полученной углеродной матрицы пироуглеродом. Данный этап необходим для повышения плотности, прочностных характеристик изделия, нивелирования анизотропии свойств, возникающей в ходе пресования графита, а также для повышения теплопроводности, что является очень важным аспектом для тепловыделяющего элемента в виду того, что практически напрямую связано с его эффективностью.

На данный момент описаны четыре варианта реализации данного процесса: изотермический, метод импульсного осаждения давление-вакуум, метод температурного градиента и метод перепада давления.

Метод температурного градиента предназначен для объемного уплотнения матрицы путем насыщения пор, благодаря чему становится возможным получение толстостенных изделий.

Суть метода состоит в создании температурного градиента в заготовке за счет ее размещения на обогреваемой оправке, либо прямым разогревом током. Весь технологический процесс происходит при давлении равном или сопоставимым с атмосферным. Насыщенный углеродом газ необходимо подавать со стороны изделия, обладающей более низкой температурой. Результатом этого становится осаждение пироуглерода в наиболее разогретой зоне, что приводит к повышению

плотности и теплопроводности изделия ввиду чего происходит сдвиг температурного фронта осаждения. Главным же эффектом достижения температурного градиента является охлаждающее действие газа, проходящего над поверхностью на большой скорости. Результатом чего становится объемное уплотнение изделия и получение композиционного материала, плотность которого будет находиться в диапазоне 1700–1800 кг/м³.

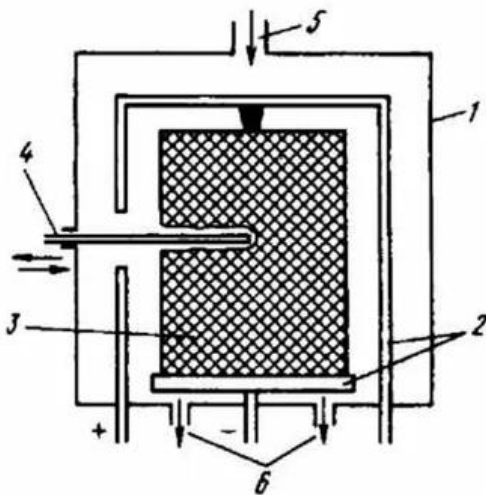


Рисунок 2 – Схема камеры для осаждения пироуглерода по методу температурного градиента, где 1 – корпус печи; 2 – тоководы; 3 – изделие; 4 – термопара; 5 – ввод углерода; 6 – выход продуктов реакции

Метод импульсного осаждения давление-вакуум представляет собой процесс, протекающий при постоянной температуре, достигающей за счет индукционного нагрева значений 800-1000 С, в условиях попеременного заполнения пространства камеры углерод содержащим

газом и чередованием его с вакуумом во временном интервале, равном нескольким секундам. Данный метод считается наиболее выгодным для объемного уплотнения изделия пироуглеродом, но обладает таким недостатком, как поверхностное осаждение пироуглерода, которое возможно свести к минимуму за счет наиболее оптимального подбора температуры и времени осаждения.

Способ, основанный на перепаде давления, подразумевает осаждение пироуглерода за счет принудительного пропускания газа под давлением через заготовку. В процессе возникает градиент давления, направленный по толщине, формирование которого будет зависеть от проницаемости каркаса, которая снижается при осаждении пироуглерода и приводит к замедлению инфильтрации газа. Данный метод лучше остальных подходит для работы с изделиями с низкой проницаемостью, однако является технически сложным и не нашел распространения в технологической промышленности в виду невоспроизводимости получаемых результатов.

В случае же с изотермическим методом заготовка помещается в равномерно обогреваемую камеру индукционной печи. Углеродсодержащий газ подается через днище печи и проникает через объем заготовки, газообразные продукты удаляются через выходные отверстия в верхней части печи. Процесс должен проходить при постоянной температуре 900–1150 С и давлении,

значения которого находятся в диапазоне от 130–2000 кПа. Данный метод преимущественно подходит для изготовления тонкостенных изделий, поскольку в подавляющем большинстве заполняются только поверхностные поры. Изменение температуры влияет на описываемый процесс следующим образом: ее увеличение ускоряет осаждение пироуглерода, однако газ не успевает диффундировать в объеме и образуется сугубо поверхностное наслоение углерода, уменьшение же температуры приводит к росту продолжительности процесса.

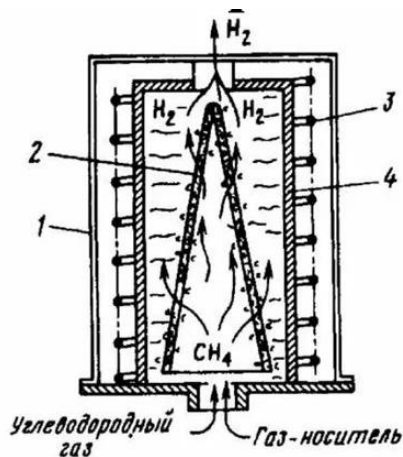


Рисунок 3 – Схема камеры для изотермического процесса химического осаждения: 1 – кожух, 2 – углеродный каркас; 3 – индукционная катушка; 4 – графитовый сердечник

Таким образом, основываясь на приведенных выше описаниях видов процессов газофазного осаждения, можно заключить, что изотермический метод не подходит для поставленной задачи по определению, применение методики, основанной на перепаде давления, недопустимо

по причине практически полной невозможности воспроизведения получаемых результатов и технологической сложности метода с точки зрения реализации. Таким образом наиболее выгодными решениями являются методы импульсного осаждения давление-вакуум и температурного градиента. Первый удобен сравнительной простотой реализации, однако подразумевает возникновение осложнений из-за сопутствующего процессу поверхностного осаждения, требующего продолжительного подбора наиболее оптимального подбора значений температуры и времени осаждения, направленного на устранение данной проблемы. Метод же температурного градиента лишен такого недостатка, однако с точки зрения технической реализации более сложен, но обладает менее высокими требованиями к производственному оборудованию.

На основе этого, в рамках исследования свойств первых прототипов сборного шарового ТВЭла с применением УУКМ, наиболее выгодным является температурного градиента, позволяющий изготовить достаточно качественный прототип, полностью соответствующий предъявляемым к нему требованиям.

После уплотнения объема матричного графита частицами осаждаемого пироуглерода следует этап формирования внешнего защитного слоя, содержащего внедренные частицы металлов.

Внешний защитный слой, помимо повышения физико-механических характеристик конструкции, необходим для создания возможности инкапсуляции частиц железа и свинца на поверхность изделия. Это необходимо для значительного повышения радиационно-защитных характеристик корпуса. Данные выводы обоснованы проведенными [НОМЕР] исследованиями, наглядно продемонстрировавшими то, насколько массовые коэффициенты ослабления у образцов с внедренными частицами металла выше, чем у чистых УУКМ.

В качестве защитных металлов предлагается ввести смесь из частиц железа и свинца. Они способны значительно повысить защитные свойства, удерживаясь в структуре УУКМ при температурах, превышающих их температуры кипения в чистом виде, что немаловажно в предполагаемых условиях эксплуатации в реакторе. Это означает что даже при критических и аварийных нагрузках изготавливаемый ТВЭЛ не будет испытывать потерь ни в одной из своих исходных характеристик.

Таблица 4 – Характеристики УУКМ

| Характеристика | УУКМ со свинцом | УУКМ с железом | Чистый УУКМ |
|--|-----------------|----------------|-------------|
| Плотность, г/см ³ | 1,46 | 1,58 | 1,41 |
| Открытая пористость, % | 11,96 | 8,7 | 8,9 |
| Предел прочности при сжатии, МПа | 83,54 | 74,38 | 93,85 |
| Содержание металла, % | 18 | 7 | – |
| Масса металла в 1 см ³ композита, г | 0,17 | 0,6 | – |

Дополнительно стоит отметить, что введение упомянутых выше металлов может способствовать снижению открытой пористости в структуре УУКМ. Согласно проведенным расчетам, содержание металлов в структуре разрабатываемого ТВЭЛа составит 7% свинец и 3% железо.

Возвращаясь же к самому внешнему защитному слою, то он будет получен путем многократного

повторения, представленного нанесением на поверхность (которая на этапе формирования матрицы специально создавалась с многочисленными небольшими углублениями, имитирующими поры) пропитки, ее карбонизацией, пропиткой слоя раствором солей инкапсулируемых металлов и их уплотнения в специальной установке; далее цикл начинается сначала.

Выбирая материал для пропитки необходимо будет учесть ряд

характеристик, включающий в себя вязкость, итоговый продукт пиролиза, выход кокса, его микроструктура и кристаллическая структура. Так же, как и в описанном газофазном этапе уплотнения обрабатываемой матрицы на данные факторы оказывают влияние подбираемые значения температуры и давления, правильный подбор которых предопределяет получение наиболее выгодных значений для названных характеристик.

Таким образом, число пригодных к использованию органических соединений для пропитки сводится к термореактивным смолам и пекам.

Применение первых обуславливается хорошей пропитывающей способностью, а также немаловажно наличие широкой технологической базы ввиду их распространенности в производстве различных сфер. Подавляющее число термореактивных смол полимеризуются при низких температурах, образуя твердое полимерное тело и при пиролизе образуют стекловидный углерод, не графитизирующийся при температурах ниже 3000°C. Выход кокса составляет от 50 до 56% по массе. Однако некоторые виды смол способны дать выход кокса до 73% при температуре до 800С.

Если же применять в качестве исходного материала Пеки, то их использование основывается на опыте обработки графита. Чаще всего для данного процесса подразумевается пек из каменноугольной смолы и нефти. Отличительной чертой пеков от термореактивных смол является

их термопластичность. И при нагреве до 400 °С подвержены различного рода изменениям, таким как полимеризация, либо же разрыв химических связей, улетучивание низкомолекулярных соединений и даже перегруппировку молекулярных структур.

Главным преимуществом пека является тот факт, что при воздействии повышенного давления (около 10 МПа) при температуре 550 °С в азотной атмосфере выход кокса может составить 90%

Таким образом, говоря о технологических процессах обработки описанных материалов можно выделить два возможных варианта реализации: пропитка под низким давлением и пропитка под высоким давлением.

Метод пропитки под низким давлением подразумевает под собой проведение насыщения матрицы под атмосферным, либо пониженным давлением. Неоднократное повторение процесса приводит к понижению пористости до приемлемого уровня.

При такой технологии пропитка происходит в вакууме. Иногда процесс может проходить под давлением с целью заполнения всех пор в армирующем каркасе. Далее идет отверждение и карбонизация для завершения процесса отверждения.

Если изделие пропитывается пеком, то оно не отверждается, а сразу подвергается термообработке в азотной атмосфере. Такая карбонизация проводится при нагреве с

заданной скоростью до температуры 650-1100 С.

После начинается графитизация, проходящая в температурном диапазоне 2600 – 2750 С в индукционной печи. В контексте многократного повторения всех описанных действий при изготовлении УУКМ графитизация не является обязательным элементом каждого цикла.

Говоря же о методе пропитки под высоким давлением, стоит отметить, что воздействие давления увеличивает выход кокса от 50% (атмосферное давление 85% и давление 68,9 МПа). Данное свойство пеков – основное в процессе уплотнения УУКМ, которое получило название «Давление-пропитка-карбонизация».

С целью обеспечить наиболее эффективную пропитку и уплотнение материала, на этапе плавления и коксования матрицы необходимо применять изостатическое давление в цикле карбонизации.

По сути, главной отличительной чертой описываемого метода от предыдущего является применения дополнительного давления при карбонизации.

В ходе реализации подготовки уплотнения пропитка должна происходить под высоким давлением горячим пеком. Твердый пек расплавляется в отдельной емкости, параллельно с этим заготовки нагреваются в вакууме в отдельных емкостях до той же температуры; горячий пек подается на заготовки, а оставшийся объем емкости необхо-

димо заполнить азотом для выравнивания давления. Далее контейнеры запечатываются и проводится обработка высоким давлением в специальном оборудовании.

После проведения обработки заготовки извлекаются из контейнеров и подвергаются графитизации с регулируемой скоростью повышения температуры до значения, превышающего 2300 С.

Далее описанный цикл необходимо повторять до достижения необходимой плотности материала.

Таким образом, по завершению сформированного технологического процесса, будет получено изделие, представляющее собой защитный корпус тепловыделяющего элемента шарового типа, который предназначен для применения в активной части высокотемпературного газоохлаждаемого атомного реактора. Конструкция будет сборной, состоять из двух полусфер,

соединяющихся между собой с помощью резьбы на внутренней части корпуса, внутри которых размещается ядро с ядерным топливом. Основа изделия представлена графитовой матрицей, получаемой методом прессования. Матрица проходит этап газофазного объемного уплотнения пироуглеродом методом температурного градиента, необходимого для повышения теплопроводности, плотности и прочностных свойств, а также снижению анизотропии свойств графита, возникающей в ходе прессования матрицы. На внешней поверхности мат-

рицы жидкофазным способом наращивается защитный слой карбонизированного углерода, в структуру которого инкапсулированы частицы металлов свинца и железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головина Е.А. Учебное пособие (Лекционный курс) «Композиционные материалы специального назначения»

2. Гребенник В. Н., "Высокотемпературные газоохлаждаемые реакторы – инновационное направление развития атомной энерге-

тики." / В.Н. Гребенник, Н.Е. Кухаркин, Н.Н. Пономарев-Степной – Энергоатомиздат Москва 2008.

3. Гончаров И. Г., "Высокотемпературные радиационно-защитные материалы на основе углерод-углеродных композиционных материалов." / И.Г. Гончаров, А.В. Мазиллов, И.В. Гурин. – Вопросы атомной науки и техники. 2008 № 1 Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (17), с.173– 174.

© Осипов И. А., Головина Е. А., 2023

УДК 674.04(07)

СТРОЕНИЕ ДРЕВЕСИНЫ И СПОСОБЫ ЕЕ ПРОПИТКИ

А. Е. Емельянова, Е. А. Головина

Алтайский государственный технический университет
им. И. И. Ползунова, г. Барнаул, Россия

Аннотация: Древесина – это пористая и волокнистая структурная ткань, содержащаяся в стеблях и корнях деревьев и других древесных растений. Это органический материал – натуральный композит из целлюлозных волокон, которые сильны при растяжении и встроены в матрицу лигнина, которая сопротивляется сжатию. Но стоит помнить, что древесина подвержена возгоранию и биоразрушению, поэтому нужно уметь защищать древесину от каких-либо нежелательных воздействий.

Ключевые слова: виды древесины, структура древесины, пропитка, способы нанесения пропитки.

В первую очередь пропитываемость конструкций из древесины зависит от сырья, из которого оно сделано. В строительстве в основном используют заболонь и сердцевину.

Заболонью называют наружный (молодой) слой дерева, от ядра и сердцевины отличается более светлым оттенком. По молодому слою поступает к кроне вода, поэтому по сравнению со зрелой древесиной заболонь менее плотная и прочная, содержит больше влаги, более беззащитна перед грибками, плесенью и насекомыми.

Серцевина – внутренняя часть дерева, в отличие от заболони по ней не поступает вода, отличается большей плотностью и прочностью. Имеет более темный оттенок. Ниже приведен ствол дерева в разрезе, рисунок 1.

По своей сути древесина представляет собой композиционный материал армированный волокнами. Древесина состоит из нескольких

основных компонентов: целлюлозы (занимает 40-50%), гемицеллюлоза (занимает 24-40%) и лигнина (занимает 18-30%).



Рисунок 1 – Ствол дерева в разрезе

Целлюлоза представляет собой соединение $(C_6H_{10}O_5)_n$, состоящих из длинных цепей глюкозы. Он образует основной строительный материал древесины и придает ей прочность и жесткость. Лигнин, другой основной компонент древесины, является фенольным соединением. Он служит для связывания целлюлозных волокон вместе и

обеспечивает дополнительную прочность при сжатии. Волокна, расположенные внутри древесины, служат в качестве арматуры, которая усиливает материал. Вместе эти компоненты создают структуру древесины, делая ее одним из самых прочных и устойчивых материалов в природе. Так дерево является природным полимером.

В структуре древесины разделяют три основных вида клеток:

- проводящие, проводят питательные вещества от корней к кронам;
- запасные, запасают и сохраняют питательные вещества;
- опорные клетки, представляют собой узкие полости и толстые стенки, такая ткань устойчива к загниванию и придает древесине прочность.

Главным элементом у лиственных пород древесины, которые растут в условиях более благоприятного водоснабжения, являются сосуды. Сосуды представляют собой широкие и длинные трубки, так называемых «древесными волокнами». Древесные волокна являются опорной тканью лиственных пород.

В хвойных породах такую функцию выполняют трахеиды. Они составляют основную массу древесины. Трахеида – основная клетка древесины хвойных пород, вытянутые, длинные волокна с утолщенными и косо срезанными концами. Разделяются на трахеиды ранней древесины (тонкостенные,

находясь в молодой древесине, выполняют проводящую функцию) и трахеиды поздней древесины (толстостенные, находятся в сердцевине дерева, выполняют опорную функцию)

В целом, проводящие и опорные функции в растениях необходимы для поддержания их жизнедеятельности, обеспечения транспорта питательных веществ и защиты от механических повреждений. Различия в структуре древесины хвойных и лиственных пород связаны с особенностями их экологической адаптации и выработанной эволюционно оптимальной стратегией выживания.

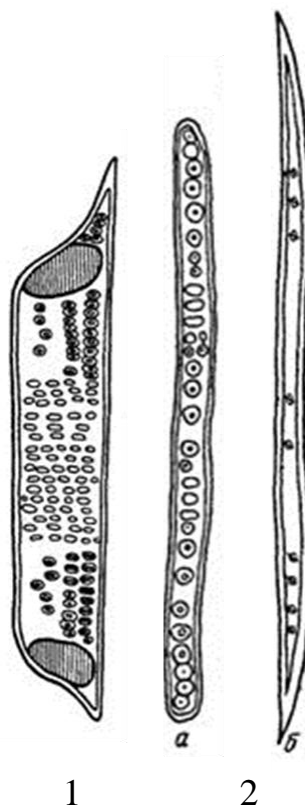


Рисунок 2 – Структура 1) Сосуды лиственных деревьев; 2) Трахеиды хвойных деревьев: а – ранней древесины; б – поздней древесины [2]

Из-за разницы в строении хвойных и лиственных деревьев различается и пропитываемость данных материалов.

Таблица 1 – Классификация древесины по пропитываемости [3]

| Группа | Порода древесины | |
|------------------------|--|--|
| | Заболонь | Ядро |
| Легкопропитываемые | Обыкновенная сосна, береза, бук | – |
| Умеренно пропитываемые | Кедр, европейская лиственница, дуб, клен, липа, ольха, осина | Кедр, обыкновенная сосна, осина, ольха |
| Трудно пропитываемые | Ель, сибирская лиственница, пихта | Ель, европейская лиственница, сибирская лиственница, пихта, береза, дуб, вяз, бук, ясень |

Рассмотрев структуру древесины и классифицировав ее, перейдем к способу пропитки. На сегодняшний день существует множество методов пропитки конструкций из древесины. Основные способы нанесения:

1. Нанесение составов на поверхность материала.

Нанесение специальных растворов на поверхность осуществляется с помощью кисточки, валика или распылителя, образуя тонкий защитный слой. Не самый надежный способ, но часто используемый в повседневной жизни.

Защитные свойства данного метода зависят от состава пропитки, а также от влажности и плотности обрабатываемой поверхности. При применении необходимо учитывать толщину отдельных элементов.

2. Работа в условиях вакуума, под высоким давлением.

Метод пропитки древесины в вакууме и под давлением позволяет достичь глубокого проникновения антисептика внутрь материала, что обеспечивает эффективную защиту от различных гнилостных и древесных вредителей. Вакуумное давление помогает вытеснить воздух из структуры древесины, создавая условия для лучшего проникновения пропитывающего состава. Не стоит забывать о предварительной просушке материала.

После пропитки в вакууме может быть выполнена дополнительная обработка материала маслами, которая укрепляет его структуру и повышает его устойчивость к воздействию влаги, плесени и грибка. Эта обработка также выполняется в

условиях вакуума, что способствует более равномерному распределению масла внутри древесины.

Кроме того, во время процесса подсушки материала проводится обработка водорастворимыми антисептическими составами, которые также проникают внутрь древесины и обеспечивают дополнительную защиту от вредителей и гниения.

Метод пропитки в вакууме и под давлением является одним из наиболее эффективных способов защиты древесины, особенно в случае, когда требуется максимальная защита от разрушения и повреждений. Этот метод обеспечивает длительное сохранение качества и долговечность древесины, что делает его широко применяемым в строительстве, производстве мебели и других отраслях, где использование древесины является необходимостью.

3. Пропитка путем погружение (на короткое и длительное время).

Способ является наиболее простым, так как не требует сложного оборудования. Для данного способа потребуется емкость соответствующая размерам изделия, и время, в течение которого будет, вымачивают древесина.

Емкость оборудуют специальным противосплывающим механизмом, для пропитки материала со всех сторон. От времени зависит глубина диффузионного слоя, чем больше дней выдержка, тем глубже попадает раствор. После пропитывание идет сушка материала, так же

в течение нескольких дней.

4. Погружения в ванны.

Способ пропитки прогрев – холодная ванна (ПРХВ), также известный как способ горяче-холодных ванн, широко применяют для пропитки антисептиками и антипиренами строительных деталей и конструкций.

В данном методе изделие сначала погружают в горячую ванну, для того что бы удалить воздух в самом материале. Затем в холодную ванну, вследствие перепада температур раствор получает возможность проникнуть глубоко в виде пара в древесину, под действием атмосферного давления.

5. Под давлением в автоклавах.

Данный способ не требует дополнительной просушки, хорошо подходит для обработки сырой древесины. Осуществляется с помощью специальных ванн.

Сначала с помощью паровакуумной подсушки избавляются от влаги к древесине. Образцы подвергаются нескольким циклом «пропарка – вакуум». Пропарка заключается в следующем: материал поступает в специальную камеру и в течение часа, двух часов подвергается прогреву горячим паром, а затем в течение двух, двух с половиной часов идет просушка в вакууме.

В вакууме под давлением вводятся специальные диффундирующие средства, которые обладают водорастворимыми свойствами.

После нанесение средств дре-

весину выдерживают в специальных условиях на складах в течение двух, четырех недель, что бы все компоненты полностью зафиксировались в древесине.

В зависимости от способа пропитки и применимого давления срок

службы древесины увеличивается с 5-10 лет до 30-45.

Ниже приведена таблица глубины диффузионного слоя из разных групп пропитываемости древесины путем погружение ее в ванны на 72 часа.

Таблица 2 – Глубина пропитки разных пород древесины

| Наименование | Высота изделия (мм) | Ширина изделия (мм) | Длина изделия (мм) | Глубина пропитки (ориентировочные значения) | |
|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---|------------------------------|
| | | | | Заболонная часть (% от площади сечения п/м) | Ядровая часть/сердцевина, мм |
| Сосна обыкновенная | 50 | 50 | 50 | 60-80 | 2-5 |
| Дуб | 50 | 50 | 50 | 50-70 | 2-5 |
| Ель | 50 | 50 | 50 | 40-60 | 2-3 |

Из таблицы выше стоит помнить, что глубина пропитки и времени, затраченное на нее, зависит не только способов нанесения, а еще от структуры древесины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Микроструктура древесины – Режим доступа: <https://poznayka.org/s69941t1.html>(Дата обращения 14.10.2023).

2 Микроструктура древесины – Режим доступа: <https://specstroitel.com/mikrostruktura-drevesini>(Дата обращения 14.10.2023).

3 ГОСТ 20022.2-80 – Режим доступа:

<https://docs.cntd.ru/document/1200002085>(Дата обращения 14.10.2023).

4 Технологии и основные способы пропитки древесины – Режим доступа:

<https://mokke.ru/tekhnologii-i-osnovnye-sposoby-propitki>-(Дата обращения 14.10.2023).

5 Технология пропитки и средства защиты древесины – Режим доступа:

<https://masterbrusa.ru/zashhita/tehnologiya-propitki-drevesiny.html>(Дата обращения 14.10.2023).

© Емельянова А. Е., Головина Е. А., 2023

УДК 538.915

**ФОРМИРОВАНИЕ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ БОРА В УСЛОВИЯХ
СИЛЬНОЙ НЕРАВНОВЕСНОСТИ**

А.В. Попов

*Алтайский государственный технический университет
им. И. И. Ползунова, г. Барнаул, Россия*

Аннотация: Исследована электронная структура метастабильных малых кластеров бора, формирующихся из газовой фазы, с использованием гелия в качестве буферного газа. Рассмотрены метастабильные двухатомные структуры, образующиеся в плазменном потоке гелия, с оценкой их времени жизни.

Ключевые слова: наноматериалы, электронная структура, метастабильные состояния, время жизни, бор.

Несмотря на то, что первое экспериментальное наблюдение малых ионов бора в кластерах уходит в 60-е годы прошлого века, лишь в последнее десятилетие экспериментальные исследования анионных и катионных кластеров бора показали возможность образовывать плоские структуры в широком диапазоне размеров [1]. В настоящее время B_{48} - самый большой экспериментально характеризованный кластер бора [2]. Известно, что 12-гранники B_{12} встречаются как строительные блоки в объемном боре и многих борных соединениях [3]. Несмотря на успехи в теоретическом описании, экспериментальные исследования нейтральных кластеров бора остаются недоступными [4].

В последние годы было проведено значительное количество исследований в области теории борových кластеров. Малые кластеры бора оказались в основном плоскими структурами, в отличие от объемного бора, где преобладают

трехмерные полиэдрические оболочки [5]. Несмотря на значительные успехи в изучении различных структур на основе бора, точное количество аллотропов бора по-прежнему неизвестно.

Особый интерес вызывают условия внешнего воздействия для достижения химического равновесия. Например, присутствие буферного газа позволяет контролировать процесс кластеризации [6–7]. Недавние данные сообщают о значительном взаимодействии между недостаточно координационными участками бора и атомами благородных газов [8].

Несмотря на современные средства исследований, которые позволяют исследовать интересные химические и физические процессы, происходящие в молекулярных и кластерных системах, требуются дополнительные теоретические усилия для понимания первых шагов молекулярных реакций [9]. Следует отметить, что во время процесса

кластеризации электроны переходят между орбиталями, что приводит к образованию метастабильных структур с различным временем жизни, что добавляет значительные сложности не только в теоретическом описании, но и в экспериментальном изучении текущих процессов. Существует необходимость в теоретических исследованиях таких процессов для получения глубокого и полного понимания каждого этапа синтеза [10].

В работе [11] описана общая идея учета орбитальных переходов электронов с комплексной оценкой их времени жизни. Исследование процессов образования малых кластеров гелия в условиях сильной неравновесности показало образование новых метастабильных состояний, возникающих на расстояниях между атомами с коэффициентом масштабирования около 1,6 [12]. Основное состояние в нашем приближении соответствует состоянию Хартри-Фока, в котором значение полной энергии для гелия равно $-5,7233 R_y$, что хорошо согласуется с другими теоретическими расчетами [13]. Для описания возбужденных состояний рассмотрена глубину возбуждения до $9 R_y$, что соответствует всем возможным переходам электронов, включая ионизацию. При этом наблюдается резкое падение полной энергии на расстояниях между атомами гелия 35.5, 22.8, 14.0, 8.5 боровских радиусов с коэффициентом масштабирования около

1.6, что связано с перестройкой электронной структуры, вызванной мощным внешним возбуждением.

При добавлении бора в газовой фазе в атмосферу инертного гелия были обнаружены метастабильные комплексы В-He, стабильные только в условиях внешнего воздействия [14]. При этом одиночные атомы бора образуют в потоках гелиевой плазмы устойчивые димеры и многоатомные кластеры, содержащие только бор.

В целом, можно констатировать, что исследование кластеров бора является развивающейся областью исследований, и дальнейшие исследования более крупных систем с использованием нашей методики продолжат раскрывать новые химические связи и метастабильные структуры для поатомной сборки наноматериалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alexandrova A. N. et al. All-boron aromatic clusters as potential new inorganic ligands and building blocks in chemistry // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2006. – V. 250. – N. 21-22. – P. 2811-2866.
2. Chen W. J. et al. B_{48}^- : a bilayer boron cluster // *Nanoscale*. – 2021. – V. 13. – N. 6. – P. 3868-3876.
3. Albert B., Hillebrecht H. Boron: elementary challenge for experimenters and theoreticians // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2009. – V. 48. – N. 46. – P. 8640-8668.

4. Jian T. et al. Probing the structures and bonding of size-selected boron and doped-boron clusters // *Chemical Society Reviews*. – 2019. – V. 48. – N. 13. – P. 3550-3591.
5. Oganov A. R. et al. Ionic high-pressure form of elemental boron // *Nature*. – 2009. – T. 457. – №. 7231. – С. 863-867.
6. Ermak S. V., Petrenko M. V., Semenov V. V. Coherent population trapping on 87 Rb atoms in small-size absorption cells with buffer gas // *Technical Physics Letters*. – 2016. – V. 42. – P. 127-130.
7. Lou J. W., Cranch G. A. Characterization of atomic spin polarization lifetime of cesium vapor cells with neon buffer gas // *AIP Advances*. – 2018. – T. 8. – №. 2.
8. Wöhner K. et al. Strong Binding of Noble Gases to $[B_{12}X_{11}]^-$: A Theoretical Study // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2021. – V. 125. – N. 22. – P. 4760-4765.
9. Zettergren H. et al. Roadmap on dynamics of molecules and clusters in the gas phase // *The European Physical Journal D*. – 2021. – V. 75. – N. 5. – P. 152.
10. Попов А. В. Электронная структура наноразмерных систем в условиях сильной неравновесности: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / А. В. Попов. – Барнаул, 2021. – 261 с.
11. Popov A. Exact solution of the non-Hermitian eigenvalue problem for electron orbital excitations in a hydrogen atom // *Canadian Journal of Physics* – 2021. – Vol. 99(5). – P. 387
12. Popov A.V. Small helium clusters formation // *International Journal of Quantum Chemistry* – 2019. – Vol. 119, is 24. – P.e26045.
13. Schwartz C. Experiment and theory in computations of the He atom ground state // *International Journal of Modern Physics E*. – 2006. – V. 15. – N. 04. – P. 877-888.
14. Popov A. V. Electronic structure of small metastable gas-phase boron clusters formed in a helium buffer gas // *Chemical Physics*. – 2023. – Vol. 570. – P. 111896.

© А.В. Попов, 2023

УДК 621.743.07

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОРМ ИЗ ХТС

В. Ю. Куликов¹, А.А. Алина¹

¹Карагандинский технический университет имени Абылкаса Сагинова, г. Караганда, Казахстан

Аннотация: Одним из важных необходимых качеств формовочного песка или глины является их огнеупорность. При недостаточной огнеупорности материала зёрна его, соприкасаясь с жидким металлом, размягчаются и привариваются к отливке, образуя термический пригар. Понижение огнеупорности формовочной смеси может быть вызвано, например, влиянием примесей, сплавляющихся с песком или глиной. При заливке металла в сырую песчаную форму часть тепла расходуется на испарение влаги формы, что ускоряет теплоотдачу и увеличивает скорость затвердевания отливки. С целью регулирования скорости охлаждения отливки в формовочную смесь добавляют специальные компоненты с повышенной или пониженной теплопроводностью.

Ключевые слова: холоднотвердеющие формы, смола, глина, песок, отливка, затвердевание, теплопроводность.

Перед выполнением исследований по определению теплопроводности представим теплопроводность каждого составляющего холоднотвердеющей смеси.

Теплофизические свойства смесей определяют теплообмен отливки и формы, от которого зависит скорость затвердевания, а, следовательно, и структура отливок, и их механические свойства, а также время выбивки отливок [1-2]. Кроме того, от теплообмена отливки с формой зависит глубина прогрева формы, от которой, в свою очередь, зависит потеря активности компонентами смеси и необходимое их освежение (восстановление технологических свойств).

Фенолформальдегидные смолы из-за отсутствия в них со-

единений серы и фосфора не провоцируют зависимо от них брака по горячим и холодным трещинам.

Примерами теплопередачи могут служить: передача теплоты от греющей воды к воздуху помещения через стенки нагревательных батарей центрального отопления, передача теплоты от дымовых газов к воде через стенки кипятильных труб в паровых котлах и т.д. Во всех рассматриваемых случаях стенка служит проводником теплоты и изготавливается из материала с высокой теплопроводностью. В других случаях, когда требуется уменьшить потери теплоты, стенка должна быть изолятором и изготавливаться из материала с хорошими теплоизоляционными свойствами [3, 4].

Далее по формуле Ньютона-Рихмана [5] количество теплоты, пе-

редающееся горячим теплоносителем к стенке на образце получения струбины.

$$Q = \alpha_1 F (t_1 - t_{ст})$$

где α_1 – коэффициент теплоотдачи от горячего носителя, то есть от заливаемого металла, t_1 – постоянная температура горячего носителя, то есть температура металла равна 1600 °С; F – расчетная поверхность

плоской стенки, m^2 (расчетная поверхность плоской стенки полости модели)

$$\alpha = \frac{\lambda}{\delta}$$

где λ – теплопроводность материала, то есть стали, она равна 47 Вт/м·град; δ – толщина стенки формы, в данной работе составляет 10 см.

Таблица 1 – Данные о теплопроводности связующих материалов ХТС

| Состав | % содержание | Коэффициент теплопроводности | % содержание | Коэффициент теплопроводности |
|--------------|--------------|------------------------------|--------------|------------------------------|
| Песок | 97 | 0,796 | 95 | 0,796 |
| Глина | - | - | 3,5 | 1,3-1,5 |
| Смола эпокс. | 3 | 0,20 | 1.5 | 0,20 |

Для уменьшения расхода смолы целесообразно предварительно перемешивать песок с глиной, затем высушивать до влажности 0,2-0,4 % и после этого вводить смолу с отвердителем.

Коэффициент теплопроводности смеси при влажности 2% - 0,512 Вт/м С°, -при влажности 10% - 0,629 Вт/м С°.

Поэтому для хорошей теплопроводности данной экспериментальной смеси влажность должна быть 0,3% - 0,25 Вт/м С°.

В лабораторных условиях были проведены исследования по определению теплопроводности. Для исследований были применены 6 образцов из ХТС с разным соотношением глины, один образец из ПГС.

Образцы подогревали до определенного градуса и с помощью термометра измеряли температуру нагревания в определенном времени.

Данные по другим образцам из ХТС приведены в таблице 2.

В заключении можно сказать, что на теплообмен влияют три фактора:

- продолжительность прямого контакта заливки с формой. Именно в данном периоде в отливке образуются поверхностные дефекты на что влияет свойства ХТС;

- температурное-временное поле на поверхности формы по отношению в любой поверхности момент времени

- скорость нагрева формы в определенной точке.

Таблица 2 – Результаты исследования теплопроводности форм из ХТС

в лабораторных условиях на базе НАО «Карагандинский технический университет имени Абылкаса Сагинова»

| Образец | Достижение определенной температуры по времени | | | | | |
|--|--|--------|--------|--------|--------|--|
| | 2 мин | 4 мин | 8 мин | 10 мин | 12 мин | Более 12 мин |
| ХТС 1 (без глины) | 100 ° | - | - | - | - | Полное разупрочнение формы |
| ХТС 2 (2 % глины) | 100 °С | 200 °С | - | - | - | Полное разупрочнение формы |
| ХТС 3 (3,5 % глины) | 100 °С | 200 °С | 300 °С | 400 °С | 500 °С | Форма держит твердость, температура повышается |
| ХТС 4 (5 % глины) | 100 °С | 200 °С | 300 °С | 300 °С | 400 °С | Форма твердая, температура не меняется (продержали 13 мин) |
| ХТС 5 (2 % глины, фракция песка 250 мкм) | 100 °С | 200 °С | 300 °С | 300 °С | 300 °С | Форма твердая, температура не меняется (продержали 16 мин) |
| ХТС 6 (3,5 % глины, фракция песка 250 мкм) | 100 °С | 200 °С | 300 °С | 300 °С | 300 °С | Форма твердая, температура не меняется (продержали 17 минут) |



А) Образец без глины



Б) Образец с 2 % глиной



В) Образец ХТС с 3,5 % глиной



Г) Образец ХТС с 5 % глиной

Рисунок 1 – Образцы ХТС с разным количеством глины после подогревания

Нужно отметить, что скорость охлаждения эпоксидной смолы обладает меньшей степенью. И это в свою очередь служит тем, что при заливке возможно большее количество центров кристаллизации, и от этого сформируется мелкозернистая структура отливки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alina, A.A., Kulikov, V.Y., Omarova, A.E., Kovalev, P.V. X-RAY phase analysis (XPA) of a cold-hardening mixture (CHM) and the effect of the mixture properties on the casting // *Metalurgija disabled*, 2023, 62(2), 271–274

2. Chsherbakova, Y.P., Dostaeva, A.M., Kulikov, V.Y., Kvon, S.S., Alina, A.A. Studying properties and structure of antifriction cast iron additionally alloyed with titanium // *Metalurgija*, 2023, 62(3-4), 455–457.

3. Исследование газотворности при термодеструкции холодно-твердеющих формовочных смесей // Баженов В.Е., Плисецкая И.В., Санников А.В., Титов А.Ю., Колесников Е.А., Колтыгин А.В., Белов В.Д., Юдин В.А. *Литейное производство*. 2021. № 4. С. 5-11.

4. Квон С.С., Куликов В.Ю., Щербакова Е.П. Использование глиен некоторых месторождений Казахстана для изготовления оболочек при ЛВМ // *Литейщик России*. 2020. № 2. С. 18-23.

5. Развитие представлений о формировании точности отливок, получаемых литьем в формы из холоднотвердеющих смесей // Лукашик К.А., Бурцев Д.С., Пономарев А.А., Солохненко В.В. *Заготовительные производства в машиностроении*. 2019. Т. 17. № 9. С. 387-389.

© В. Ю. Куликов¹, А.А. Алина¹, 2023

УДК 621.9.014.8;621.9.015

**ИССЛЕДОВАНИЕ КРИТЕРИЕВ ВЫБОРА ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ
БРИКЕТИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУЖЕК ИЗ ОТХОДОВ
ШАРИКОПОДШИПНИКОВОЙ СТАЛИ**

**²П. В. Ковалев, В. Ю. Куликов¹, Е.А. Байсеитова¹, Ш. Н. Тулегенова¹,
Е. И. Малашкевичуте-Брийан¹**

¹Карагандинский технический университет имени Абылкаса Сагинова,
г. Караганда, Казахстан

²НИУ Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого,
г. Санкт-Петербург

***Аннотация:** Данная статья посвящена анализу и выбору оптимального оборудования для процесса брикетирования металлических стружек. Производство брикетов из металлической стружки имеет большое значение для управления и повторного использования металлических отходов. В работе рассматриваются различные технические характеристики оборудования, его эффективность, экономический аспект и влияние на качество брикетов.*

Лабораторные гидравлические прессы, такие как РП-50, могут быть потенциально эффективным инструментом для производства брикетов из металлической стружки. Однако необходимо тщательно оценить соответствие этого оборудования критериям выбора для оптимизации процесса брикетирования.

***Ключевые слова:** металлическая стружка, брикетирование, промышленные отходы, прессы, пресс-форма.*

Процесс брикетирования металлической стружки является важным этапом для повторного использования металлических отходов и оптимизации производственных процессов. Эффективное оборудование играет ключевую роль в этом процессе, влияя на качество брикетов и общую эффективность производства.

Для анализа были использованы данные о различных типах оборудования, применяемого в процессе брикетирования металлической стружки. Были рассмотрены технические параметры, характеристики, экономические аспекты и отзывы пользователей.

В целях переработки металлических стружек в экспериментальных условиях, в первую очередь рассматриваем пресс-оборудования исходя из их габаритов, мощности и производительности. В основном прессы для брикетирования делятся на 2 вида: горизонтальные и вертикальные. Этот критерий является конструктивной особенностью оборудования, а исходя из характера наших отходов нам необходимо выбрать подходящий класс оборудования.

Если останавливаться на критериях выбора, то на рынке имеется многообразие машин для брикетирования металла, которые различаются:

габаритами, усилием сжатия и размером (диаметром) готового брикета. Выбор той или иной модели должен определяться характером металлического лома (стружка, обрезки, и др.), образующегося на предприятии и размером готового брикета. В противном случае можно ошибиться в выборе оборудования. Чтобы этого не произошло обращайте внимание на такие параметры, как: объём загрузочного бункера, уровень производительности, способ установки: стационарная или мобильная, мощность двигателя и степень сжатия рабочего объёма, размер брикетов, наличие возможностей менять их размеры.

В результате анализа были выявлены оптимальные параметры и характеристики оборудования для брикетирования металлической стружки. Это включает в себя тип прессы, его производительность, мощность, уровень автоматизации и другие технические аспекты.

Исходя из вышеизложенного является одним из вариантов оборудования для брикетирования металлической стружки является - лабораторный гидравлический пресс РП-50.

Лабораторный гидравлический пресс РП-50 представляет собой подходящий инструмент для брикетирования металлических стружек. Его технические характеристики, включая мощность и производительность, обеспечивают возможность эффективного формирования металлических брикетов. Кроме того, этот пресс обладает уровнем автоматизации, соответствующим требованиям лабораторного использования. Гидравлические прессы хорошо подходят для

брикетирования металлической стружки, обеспечивая достаточное давление для создания прочных брикетов. Производительность прессы - ключевой параметр. Пресс РП-50 имеет умеренную производительность, что делает его подходящим для лабораторного использования и небольших объемов брикетирования. Пресс РП-50 имеет определенную мощность, что обеспечивает необходимое давление для формирования металлических брикетов.

Уровень Автоматизации у них обычно базовый уровень автоматизации, что позволяет человеку управлять процессом брикетирования.

Для получения качественных брикетов с использованием данного прессы требуется тщательный контроль процесса и оптимальный подбор параметров.

Выбор подходящего оборудования для брикетирования металлической стружки является критически важным для эффективности и экономической целесообразности производства брикетов. Эффективное оборудование может повысить качество брикетов, улучшить производственные процессы и способствовать устойчивому управлению металлическими отходами.

Лабораторный гидравлический пресс РП-50 является приемлемым вариантом для брикетирования металлической стружки, особенно в условиях лабораторных и маломасштабных производств. Лабораторный гидравлический пресс РП-50 соответствует основным критериям выбора оборудования для брикетирования

металлических стружек. Его технические параметры позволяют достичь высокого качества брикетов, а уровень автоматизации обеспечивает удобство управления процессом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Дьяконов О.М. Комплексная переработка стружки и металлосодержащих шламов. Минск: Технология, 2012. 262 с.

2 Терлецкий С.В. О некоторых проблемах переработки стружки в современных дуговых сталеплавильных печах. // Литье и металлургия, 2005. № 3. С. 76–78.

3 Стеблов А. Б., Герман М. Л. Переработка стружки черных металлов / А. Б. Стеблов, М. Л. Герман // Рынок вторичных металлов. 2007. № 1/39. С. 46–49.

4 Терлецкий С. В. О некоторых проблемах переработки стружки в современных дуговых сталеплавильных печах / С. В. Терлецкий // Литье и металлургия. 2005. № 3. С. 76–78.

5 Жданович Г. М. Теория прессования металлических порошков / Г. М. Жданович. М: Металлургия, С.1969. 264

6 Свидунович Н. А. Проблемы получения и использования брикетированных металлоотходов / Н. А. Свидунович [и др.] // Литье и металлургия. 2003. № 3. С. 110–112.

7 Дьяконов, О. М. Сравнительный анализ холодного и горячего прессования стальной сливной дробленой стружки / О. М. Дьяконов // Порошковая металлургия. 2010. Вып. 33. С. 36–42.4 (63), 2011 /137

8 Дьяконов, О. М. Обезвоживание и обезмасливание металлической стружки / О. М. Дьяконов // Литье и металлургия. 2011. № 3 (спецвыпуск). С. 186–191

9 Дьяконов, О. М. Технология переработки металлосодержащих шламов / О. М. Дьяконов // Литье и металлургия. 2011. № 3 (спецвыпуск). С. 181–185.

10 Дьяконов, О. М. Горячее прессование стружки и стружко-порошковых смесей / О. М. Дьяконов // Порошковая металлургия. 2010. Вып. 33. С. 25–35.

© П. В. Ковалев, В. Ю. Куликов, Е. А. Байсеитова, Ш. Н. Тулегенова, Е. И. Малашкевичуте-Брийан, 2023

УДК554.332-971.2+661.88

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВА ТИТАН-ЖЕЛЕЗО ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

Д. И. Моисеева, В. Н. Кудияров, Н. Е. Курдюмов, А. Е. Жданов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия*

Аннотация: *TiFe* является привлекательным сплавом для хранения водорода из-за его низкой стоимости и значительной емкости. Однако следует отметить, что данное соединение имеет ряд недостатков, в частности, высокие параметры активации и эксплуатационные характеристики, которые, однако, можно устранить соответствующими заменами на другие химические элементы, например марганец, который, в свою очередь, приводит к последующему незначительному снижению водородной емкости образца.

Ключевые слова: *интерметаллические соединения, сплав титан-железо, активация материала, десорбция водорода, материал-накопитель водорода.*

Водородная энергетика рассматривается как одна из ключевых технологий для решения проблем, связанных с изменением климата и нехваткой энергетических ресурсов. Водород можно производить во всем мире экологически безопасным способом путем электролиза воды. Его можно использовать для питания топливных элементов и выработки тепла и электричества, выделяя в качестве побочного продукта только воду, тем самым завершая водородный цикл. Если водород не потребляется на месте, его можно транспортировать по газопроводам, грузовиками и судами. Для управления временем производства и долгосрочным использованием водорода в цепочку необходимо добавить стадию хранения, что, в свою очередь, порождает необходимость определения оптимальной системы хранения водорода.

Интерметаллические соединения, образованные тяжелыми элементами, обладают небольшой емкостью хранения водорода (1–2 масс.%) по сравнению с классическими способами хранения водорода (5–6 масс.% при хранении как в газообразном, так и в жидком состоянии). Однако условия эксплуатации (0–80 °С, 1–50 бар) обеспечивают более высокую безопасность, что является ключевым моментом при установке баллонов с водородом вблизи бытовых предметов или в замкнутых пространствах. Кроме того, в случае стационарных применений наиболее значимым показателем является не массовая доля поглощенного водорода, а площадь, занимаемая системой хранения водорода. Объемная плотность водорода в интерметаллических соединениях значительно выше, чем у сжатого газообразного или жидкого водорода.

Среди описанных в литературе интерметаллических соединений для хранения водорода в последнее время большой интерес вызывают системы на основе TiFe. Массовая доля водорода и его объемная емкость составляют 1,87 масс. % и 105 кг/м³, соответственно. Актуальность этой системы обусловлена ее низкой стоимостью по сравнению с другими соединениями, доступностью материалов. Экономические и производственные показатели свидетельствуют о том, что соединения на основе TiFe в настоящее время являются целевыми материалами для практического применения, о чем свидетельствует реализация исследовательских проектов по всему миру. Сплав TiFe перспективен для использования в резервуарах для хранения водорода благодаря высокой насыпной плотности, хорошей кинетике сорбции, и способности работать при относительно низких температурах и давлении.

Один из методов производства сплава TiFe – плавление смеси мелкодисперсных порошков данных металлов в высокотемпературной печи. Перед плавкой смесь необходимо спрессовать до получения плотной «таблетки», которую впоследствии можно без труда поместить в печь и провести спекание без риска того, что материал разлетится по камере.

При выполнении циклов абсорбции/десорбции водорода, TiFe подвергается расширению и сжатию соответственно, что приводит к изменению объема и растрескиванию

пассивирующего слоя. Поскольку TiFe является хрупким материалом, на свежих и чистых поверхностях TiFe образуются трещины, в которых водород может быстро поглощаться.

Замена на марганец имеет первостепенное значение при разработке сплавов TiFe для крупномасштабных хранилищ из-за улучшения условий эксплуатации. Кроме того, марганец, как и железо, является недорогим материалом.

Замена марганца на Fe позволяет сорбировать водород при более низком давлении за счет увеличения объема ячеек TiFe. Чем выше содержание марганца, тем ниже давление сорбции водорода. Кроме того, мягкая активация Mn- замещенного TiFe связана с высокорективными границами зерен, вызванными сегрегацией атомов металла или образованием кластерообразных выделений, которые могут нарушать соотношение концентраций компонентов, особенно на поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта №FSWW-2023-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dematteis Erika M., Berti Nicola, Cuevas Fermin, Latroche Michel, Marcello Baricco. Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage: a comprehensive review // *Materials Advances*. – 2021.
2. Тарасов Б.П., Бурнашева В.В., Лотоцкий М.В., Яртысь

В.А. Методы хранения водорода и возможности использования металлгидридов // Альтернативная энергетика и экология. – 2005.

3. Park Ki Beom, Fadonougbo Julien O., Park Chang-Soo, Lee Jeong-Hun, Na Tae-Wook, Kang Hyun-Su, Ko Won-Seok, Park Hyung-Ki. Effect of Fe substitution on first hydrogenation kinetics of TiFe- based

hydrogen storage alloys after air exposure // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021.

4. Reilly J. J., Wiswall R. H.. Formation and Properties of Iron Titanium Hydride // Inorganic Chemistry. – 1974.

© Д. И. Моисеева, В. Н. Кудияров, Н. Е. Курдюмов, А. Е. Жданов, 2023

УДК 62-971.2, 661.968, 620.92

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОРОШКА ОКСИДА МАГНИЯ НА
ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА ИЗ КОМПОЗИТА НА
ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И ОКСИДА МАГНИЯ.**

К. И. Бусуек, Р. Р. Эльман

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия*

Аннотация: В данной работе был получен образец на основе гидрида магния с добавлением 10 массовых процента оксида магния, впервые синтезированного в Лаборатории синтеза новых материалов Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН. Методом электронной сканирующей микроскопии установлен средний размер частиц композита 297 нм, что в 33 раза меньше исходного размера частиц порошка гидрида магния. Методом термостимулированной десорбции установлено снижение значения температуры пика выхода водорода для всех скоростей нагрева в сравнении с чистым измельченным MgH_2 на 107 °С, 124 °С и 127 °С при скоростях нагрева 8, 6 и 4 °С/мин, соответственно. Энергия активации десорбции водорода из композита составляет 72 ± 1 кДж/моль, что на 82 кДж/моль ниже энергии активации десорбции водорода из гидрида магния.

Ключевые слова: гидрид магния, оксид магния, температура десорбции водорода, материалы накопители водорода.

Использование ископаемого топлива является экологической угрозой, так как и его добыча, и сжигание наносят вред окружающей среде. Для решения этой проблемы предлагается использование водорода, в качестве альтернативного источника энергии.

Применяемые методы хранения водорода небезопасны, поэтому изучение способов твердотельного хранения водорода в связанном виде в металлгидридах является популярным направлением.

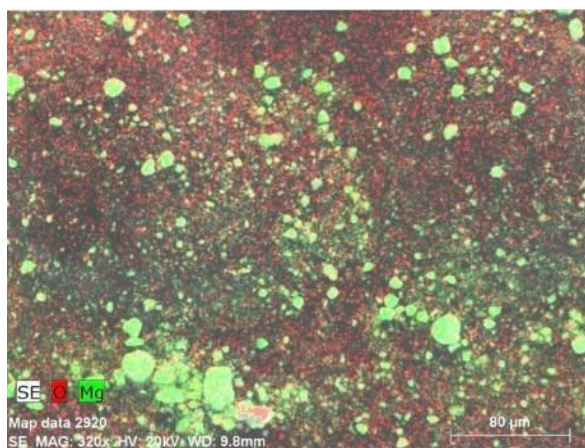
Гидрид магния обладает высокой емкостью, равной 7,6 масс. % водорода, и хорошей обратимостью к гидрированию и дегидрированию, а также достаточными ресурсами магния в природе [1], однако прак-

тическому применению магния мешает его высокая температура десорбции водорода [2]. Свойства магния могут быть улучшены с помощью шарового измельчения с различными добавками [3], что помогает добиться или катализирования реакции магния с водородом, путем создания структуры ядро-оболочка, дополнительных путей диффузии и диссоциации водорода [4-5], или более равномерного измельчения с достижением меньшего размера частиц порошка без каталитического эффект путем легирования в частности оксидами не переходных металлов [6].

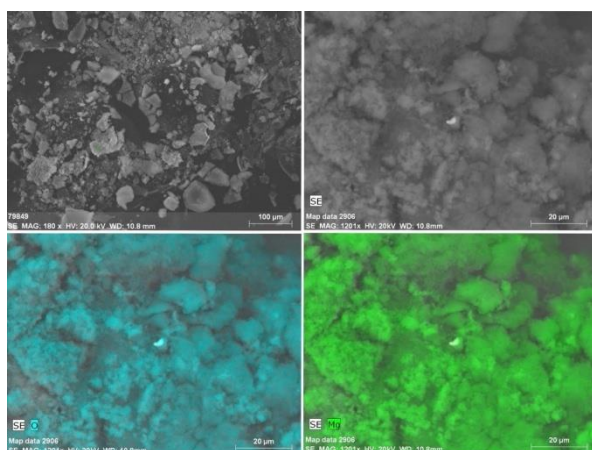
Таким образом, данная работа посвящена исследованию композита на основе гидрида магния с добавле-

нием порошка оксида магния, впервые синтезированного в Лаборатории синтеза новых материалов Института теплофизики им. С.С. Кута-таладзе СО РАН.

Настоящее исследование показало, что измельчение гидрида магния с 10 масс.% MgO способствует достижению меньшего размера частиц порошка по сравнению с чистым гидридом магния, что приводит к улучшению характеристики сорбции и десорбции водорода.



а



б

Рисунок 1 – Элементный состав композита MgH_2-10 масс.% MgO (а) и оксида магния (б)

Методом электронной сканирующей микроскопии было показано равномерное распределение кислорода на поверхности более крупных частиц гидрида магния в композите MgH_2-10 масс.% MgO. Средние размеры частиц MgH_2 и частиц полученного композита составили 10 ± 4 мкм и 297 ± 33 нм, соответственно. Таким образом, добавление оксида магния обеспечивает достижение более меньшего размера частиц порошка композита в сравнении с чистым гидридом магния в планетарной шаровой мельнице при одинаковых параметрах измельчения.

Методом термостимулированной десорбции показано снижение температуры десорбции водорода при всех скоростях нагрева $8^\circ C/мин$, $4^\circ C/мин$ и $6^\circ C/мин$ на $107^\circ C$, $124^\circ C$ и $127^\circ C$ относительно чистого гидрида магния, соответственно. Таким образом, наблюдается снижение энергии активации десорбции водорода на 82 кДж/моль, где энергия активации десорбции водорода для композита составила 72 ± 1 кДж/моль. Содержание водорода в полученном композите и в чистом гидриде магния составило $6,03$ масс.% и $7,22$ масс.% водорода.

Таким образом, наблюдается уменьшение энергии активации десорбции при добавлении к гидриду магния 10 масс. % MgO в $2,14$ раз, что подтверждает положительное влияние некаталитической добавки на кинетику десорбции водорода из магния.

Учитывая то, что оксид магния

является некаталитической добавкой и замедляет физико-химические реакции гидрида магния с водородом, улучшение кинетики дегидрирования может быть объяснено высокой электроотрицательностью оксида магния, что обеспечивает уменьшение силы трения во время шарового измельчения [7].

Таким образом, предполагается циклическая устойчивость данного композита к реакциям гидрирования и дегидрирования вызванная способностью оксида магния, как соединения на основе непереходного металла, ингибировать агломерацию частиц гидрида магния в циклических реакциях и в процессе шарового измельчения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта № FSWW-2023-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang X. L. Empowering hydrogen storage performance of MgH₂ by nanoengineering and nanocatalysis // *Materials Today Nano*. – 2020. – Т. 9. – С. 100064
2. Shelyapina M. G. Hydrogen Diffusion on, into and in Magnesium

Probed by DFT: A Review // *Hydrogen*. – 2022. – Т. 3. – №. 3. – С. 285-302.

3. Machmud M. N. Sorption behavior of MgH₂-Ti for Hydrogen storage material prepared by high pressure milling // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2021. – Т. 1882. – №. 1. – С. 0120.

4. Ponthieu M. et al. Structural properties and reversible deuterium loading of MgD₂-TiD₂ nanocomposites // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Т. 117. – №. 37. – С. 18851-18862

5. Jain, A.; Miyaoka, H.; Ichikawa, T. Destabilization of lithium hydride by the substitution of group 14 elements: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* 2016, № 41. – С. 5969–5978

6. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // *Progress in materials science*. – 2001. – Т. 46. – №. 1-2. – С. 1-184

7. Ares-Fernández J. R., Aguey-Zinsou K. F. Superior MgH₂ kinetics with MgO addition: A tribological effect // *Catalysts*. – 2012. – Т. 2. – №. 3. – С. 330-343.

© К. И. Бусуек, Р. Р. Эльман, 2023

УДК 536.24

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ЦИФРОВОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ НАКОПЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

А. К. Саядян, Р. Р. Эльман

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия*

Аннотация: *Одной из важнейших проблем в области водородной энергетики является хранение водорода. В число наиболее перспективных направлений входит металлгидридная технология хранения водорода. В данной работе в программном пакете COMSOL была создана модель металлгидридного баллона на основе магния для хранения водорода. Проведен анализ влияния добавления углеродных нанотрубок (УНТ) в порошок магния на эффективную теплопроводность материала-накопителя. Также было оценено влияние различных геометрий теплообменников на теплообмен внутри металлгидридного баллона. Показано, что добавление УНТ приводит к значительному повышению показателя эффективной теплопроводности металлгидридной засыпки.*

Ключевые слова: *цифровое моделирование, магний, углеродные нанотрубки, теплообменник-материал-накопитель водорода, сорбция водорода, десорбция водорода.*

Хранение водорода является одной из важнейших проблем широкого внедрения водородной энергетики. Существует множество исследований и разработок систем (материалов) для хранения водорода. Среди них баллоны высокого давления, хранение водорода в сжиженном состоянии, хранение водорода в различных структурах, таких как нанотрубки, в веществах (порошки металлов и их соединений), и тд. Одним из наиболее перспективных направлений является металлгидридная технология хранения водорода. Она, в отличие от тех же баллонов высокого давления, позволяет хранить большие количества водорода безопасно, так как водород в данном случае будет находиться в связанном твердофазном состоянии.

Видов гидридообразующих материалов довольно много, но особого внимания заслуживает магний. Данный материал довольно дешевый, а также обладает высокой гравиметрической емкостью хранения водорода, достигающую 7,6 масс. % [1].

Но у данного материала есть и свои недостатки, например, низкая кинетика сорбции, а также высокая энергия активации реакции, что требует поддержания температур порядка (350-400) °С [2].

Для компенсации выше-обозначенных недостатков существует большое количество каталитических добавок. Например, значительное улучшение свойств Mg/MgH₂ показывают углеродные нанотрубки (УНТ). Было обнаружено,

что композиты Mg–5 мас.% УНТ демонстрируют более быструю кинетику сорбции/десорбции водорода, чем композиты на основе Mg с другими каталитическими добавками, такими как графит или Cr₂O₃ [3].

Существует еще одна не менее важная проблема применения гидрида магния как материала-накопителя водорода, связанная с крайне низкой теплопроводностью порошка магния, порядка (0,1–1) Вт/(м·К) [4]. Задача по повышению эффективной теплопроводности внутри реактора может быть решена такими способами, как подбор эффективной конструкции теплообменника, а также добавление УНТ в состав материала-накопителя водорода. Влияние УНТ на эффектив-

ную теплопроводность слоя металлгидрида в первую очередь обусловлено превосходными свойствами теплопередачи углеродных нанотрубок [5].

В работе с помощью программного пакета COMSOL была создана модель металлгидридного баллона с внутренним нагревом (рис.1).

Теплообменники, представленные в работе, состоят из трубчатого электронагревателя и трех видов различных ребер (рисунок 2).

В ходе моделирования были отобраны наиболее эффективные геометрии теплообменников, которые были использованы при моделировании металлгидридной системы с добавлением 5 масс.% УНТ (рис.3).

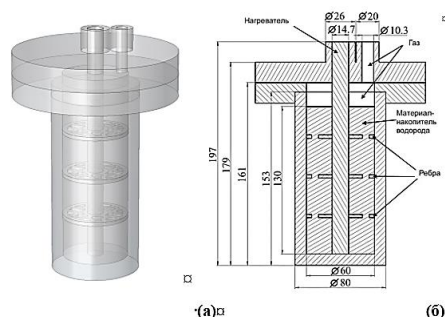


Рисунок 1 – Модель металлгидридного баллона (а), поперечное сечение металлгидридного баллона (б).

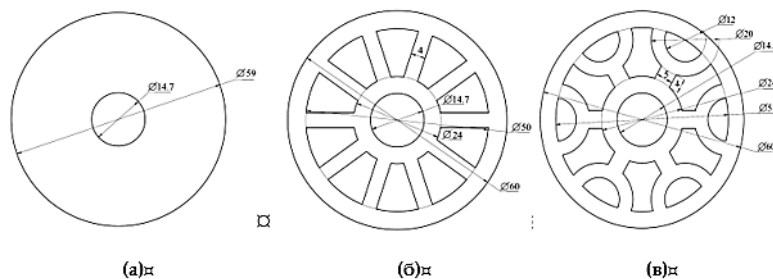


Рисунок 2 – Сплошные ребра (а), перфорированные ребра (б), сложные ребра (в)

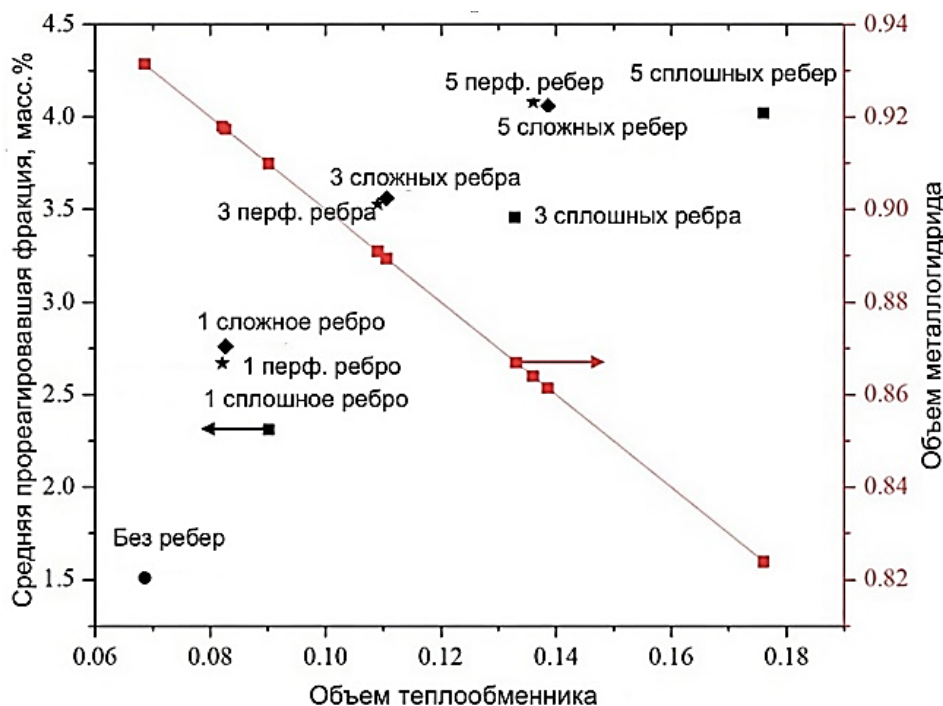


Рисунок 3 – Влияние числа и геометрии ребер на полезный объем и среднюю массовую долю прореагировавшего металлгидрида

Наибольшую эффективность показал теплообменник с 3 перфорированными ребрами. Далее данная система была использована для моделирования засыпки с 5 масс.% УНТ (рис. 4).

По полученным результатам можно сделать вывод о том, что добавление 5 масс.% УНТ к порошку магниту значительно улучшило его показатели теплопроводности, даже конфигурация с нагревателем без дополнительных ребер смогла достичь 90% заполнения за 160 минут.

Однако добавление трех дополнительных ребер в реактор улучшило как нагрев, так и скорость конверсии, что привело к 90% заполнению всего за 80 минут, что в два раза быстрее, чем показатель нагревателя без ребер.

Таким образом, добавление уг-

леродных нанотрубок может способствовать значительному увеличению теплопроводности слоя металлгидрида.

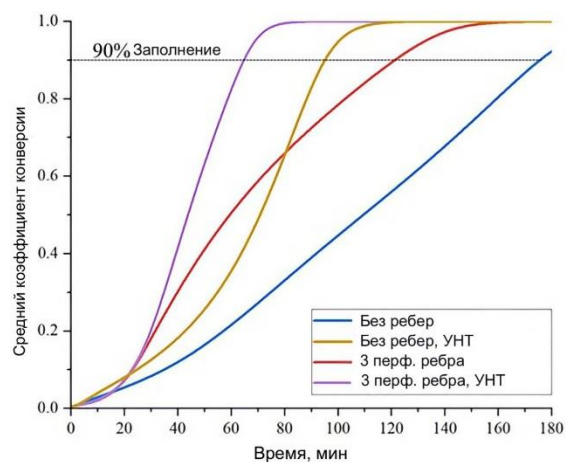


Рисунок 4 – Зависимость среднего коэффициента конверсии от времени

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-01280), а

также в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lyu J., Lider A., Kudiyarov V. Using ball milling for modification of the hydrogenation/dehydrogenation process in magnesium-based hydrogen storage materials: An overview //Metals. – 2019. – Т. 9. – №. 7. – С. 768.

2. Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J. O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage //Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – Т. 288. – №. 1-2. – С. 217-225.

3. Chen D. et al. Microstructure and hydrogen storage property of Mg/MWNTs composites //Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – Т. 372. – №. 1-2. – С. 231-237.

4. Visaria M. et al. Study of heat transfer and kinetics parameters influencing the design of heat exchangers for hydrogen storage in high-pressure metal hydrides //International journal of heat and mass transfer. – 2010. – Т. 53. – №. 9-10. – С. 2229-2239.

5. Han Z., Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review //Progress in polymer science. – 2011. – Т. 36. – №. 7. – С. 914-944.

© А. К. Саядян, Р. Р. Эльман, 2023

УДК 62-971.2, 661.968, 620.92

**МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ
ГИДРИДА МАГНИЯ И НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА НИКЕЛЯ**

Е. С. Леонова, А. А. Кенжиев, Н. Курдюмов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия*

Аннотация: В настоящие дни существует проблема глобального потепления, его причиной является деятельностью людей, а именно: при сжигании ископаемого топлива в атмосферу выбрасывается углекислый газ CO_2 , он приводит к возникновению парникового эффекта и перегреву планеты. Защита окружающей среды имеет первостепенное значение для развития и роста нации. Поэтому серьезную актуальность приобрела разработка альтернативных источников энергии, которые смогут решить данную проблему. Водород как энергоноситель является наиболее перспективным дополнением источникам энергии, полученным на основе ископаемого топлива, так как обладает высокой топливной эффективностью (141,7 МДж/кг) и экологичностью (продуктом сгорания является вода). Гидриды металлов, в частности гидрид магния MgH_2 , являются перспективным методом хранения водорода. Такой метод отличается доступностью, объемной плотностью (109 г. H_2 /л) и высокой емкостью (7,6 масс. %). В результате механохимического синтеза гидрида магния совместно с наноразмерным порошком никеля, полученного методом электровзрыва проводников, был получен композит. В связи с этим проводилось исследование метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного анализа, с помощью чего было показано, что композит представляет собой структуру типа ядро-оболочка, где крупные частицы гидрида магния MgH_2 покрыты наноразмерными частицами никеля.

Ключевые слова: композитный материал, гидрид магния, наноразмерный порошок никеля, материалы-накопители водорода, сорбция водорода, десорбция водорода.

В настоящие дни существует проблема глобального потепления, его причиной является деятельностью людей, а именно: при сжигании ископаемого топлива в атмосферу выбрасывается углекислый газ CO_2 , он приводит к возникновению парникового эффекта и перегреву планеты. Защита окружающей среды имеет первостепенное значение для развития и роста нации. Поэтому серьезную актуальность приобрела разработка альтернативных

источников энергии, которые смогут решить данную проблему.

Водород как энергоноситель является наиболее перспективным дополнением источникам энергии, полученным на основе ископаемого топлива, так как обладает высокой топливной эффективностью (141,7 МДж/кг) и экологичностью (продуктом сгорания является вода).

Разработка безопасного, эффективного и экономичного спо-

соба хранения водорода – необходимый шаг на пути к получению конкурентоспособного вида топлива.

Гидриды металлов, в частности гидрид магния MgH_2 , являются перспективным методом хранения водорода. Такой метод отличается доступностью, объемной плотностью (109 г. H_2 /л) и высокой емкостью (7,6 масс. %).

Однако, стоит отметить, что гидрид магния имеет высокую температуру сорбции и десорбции и низкую скорость протекания данных процессов. Это связано с ограниченной скоростью диссоциации молекул водорода на поверхности, наличием оксидного слоя и низкой подвижностью водорода в гидридной фазе. И для того чтобы извлечь водород требуется приложить большую энергию. Поэтому необходимо разработать методику по снижению энергии активации десорбции водорода.

Одним из направлений является синтез композитов на основе гидрида магния и каталитических добавок, которыми могут выступать металлы и их оксиды. Метод электрического взрыва проводников (ЭВП) является одним из перспективных методов для получения каталитических добавок к гидриду магния.

Одним из таких методов является синтез гидрида магния с порошком никеля, полученного электрическим взрывом проводника (ЭВП) – процессом взрывного разрушения проволоки под действием тока с плотностью ($>10^{10}$ А/м²). При

высокой плотности вводимой энергии материал проволоки трансформируется в наночастицы. Характеристики данного метода: длительность импульса тока и мощность взрыва.

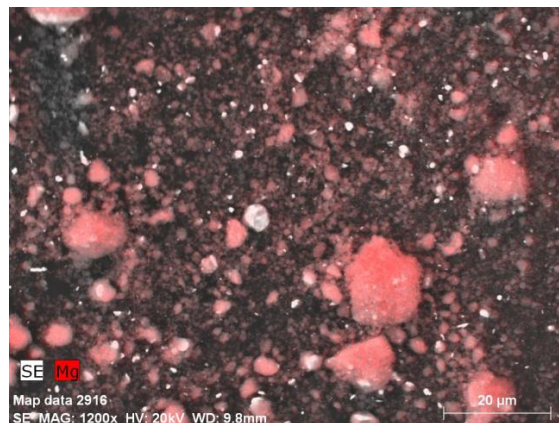


Рисунок 1 – SEM изображение магния в композите

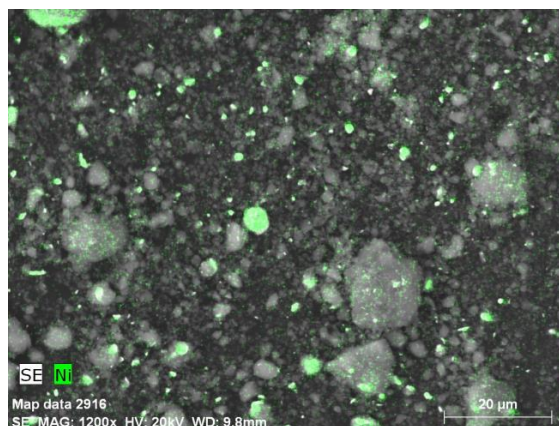


Рисунок 2 – SEM изображение порошка никеля в композите

В результате механохимического синтеза гидрида магния совместно с наноразмерным порошком никеля, полученного методом электровзрыва проводников, был получен композит. С помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного анализа было показано, что

композит представляет собой структуру типа ядро-оболочка, где крупные частицы гидрида магния MgH_2 покрыты наноразмерными частицами никеля.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-01280), а также в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов Д. Н. Водород-аккумулирующие сплавы и композиты на основе магния // ISJAEE. – 2008. – С. 33-38.

2. Можжухин С. А., Арбузов А. А., Тарасов Б. П. Влияние добавок восстановленного оксида графита и никеля на процесс обратимого гидрирования магния // ISJAEE. – 2015. – С. 78.

3. Middeli A., Dincer I. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2007. – 32, No.5. – P. 511-524.

4. Фурсиков П. В., Фокин

В. Н., Фокина Э. Э., Можжухин С. А., Арбузов А. А., Лапшин А. Н., Ходос И. И., Тарасов Б. П. Микроструктура водородсорбирующих композитов на основе эвтектического сплава магния с никелем // ЖПХ. – 2022. – 95, No 8. – С. 1006-1010.

5. Фурсиков П. В., Слепцова А. М., Можжухин С. А., Арбузов А. А., Фокин В. Н., Фокина Э. Э., Ходос И. И., Тарасов Б. П. Фазовый состав и микроструктура сорбирующих водород композитов эвтектического сплава Mg-Ni с графеноподобным материалом // ЖФХ. – 2020. – 94, No 5. – С. 789-795.

6. Арбузов А. А., Можжухин С. А., Володин А. А., Фурсиков П. В., Тарасов Б. П. Синтез графеноподобных наноструктур и формирование на их основе катализаторов и водород-аккумулирующих композитов // Известия Академических наук. Серия химическая. – 2016. – No 8. – С. 1893-1901.

© Е. С. Леонова, А. А. Кенжиев, Н. Курдюмов, 2023

УДК 62-971.2, 661.968, 620.92

**СТРУКТУРА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И
НАНОРАЗМЕРНОГО АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ**

П. А. Баранова, А. А. Кенжиев, Н. Курдюмов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия*

Аннотация: Важным направлением водородной энергетики является получение, хранение, транспортировка и безопасное использование водорода. Водород, за счет своего крайне небольшого размера и массы, может накапливаться в кристаллической решетке металлов с образованием гидридов. Поэтому чаще всего в качестве материала для хранения водорода используются гидриды металлов. Магний – одним из подходящих материалов-накопителей водорода является. Но данный материал имеет существенный недостаток – высокая температура сорбции и десорбции. Добавление порошка алюминия, полученного электровзрывом проводника (ЭВП), позволит снизить температуры сорбции и десорбции водорода. В результате механохимического синтеза гидрида магния совместно с наноразмерным порошком алюминия, полученного методом электровзрыва проводника, получен композит, который с помощью метода сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа показан, что композит представляет из себя структуру типа ядро-оболочка, где крупные частицы MgH_2 покрыты наноразмерными частицами Al .

Ключевые слова: гидрид магния, наноразмерный порошок алюминия, метод электровзрыва проводника, десорбция водорода, материал-накопитель водорода.

Важным направлением водородной энергетики является получение, хранение, транспортировка и безопасное использование водорода. Водород, за счет своего крайне небольшого размера и массы, может накапливаться в кристаллической решетке металлов с образованием гидридов. В связи с этим чаще всего в качестве материала для хранения водорода используются гидриды металлов. Одним из подходящих материалов-накопителей водорода является магний. Но данный материал имеет существенный недостаток – высокая температура сорбции

и десорбции. Существует необходимость разработки метода по устранению этого недостатка.

Добавление порошка алюминия, полученного электровзрывом проводника (ЭВП), позволит снизить температуры сорбции и десорбции водорода.

Метод ЭВП представляет собой процесс взрывного разрушения проволоки под действием тока, высокой плотности ($>10^{10}$ А/м²). Материал проволоки трансформируется в наночастицы при условии, что плотность вводимой энергии достаточно высокая, чтобы качественно диспергировать металлическую

проволоку на наночастицы.

Характеристиками метода ЭВП являются длительность импульса тока и мощность взрыва [1].

Ранее, изучение влияния добавление порошка ЭВП-алюминия на свойства гидрида магния никем не проводилось. Из этого следует **цель работы** – изучение влияния концентрации алюминия, полученного методом электровзрыва проводника, и параметров синтеза на свойства композита на основе гидрида магния и алюминия.

Для получения гидрида магния используется порошок магния, предварительно активированный в шаровой мельнице AGO-2 в течение 120 минут в атмосфере аргона при скорости вращения банки 900 об/мин и размером стальных шаров 5 мм. Гидрирование производилось при температуре 643 К, давлении водорода 3,5 МПа и выдержкой 240 минут.

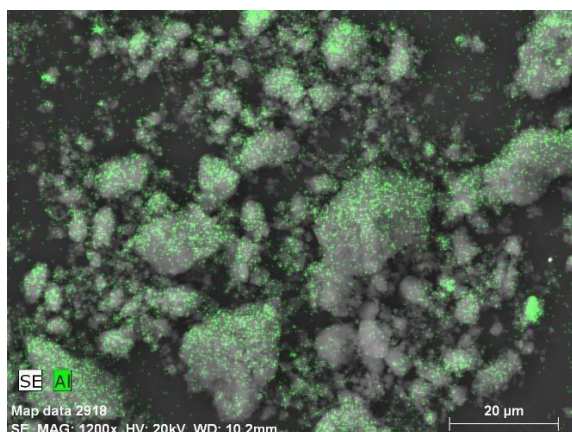


Рисунок 1 – SEM изображение порошка алюминия в композите

Получение композита гидрида магния с 10% содержанием нанопорошка алюминия производится также с помощью механосинтеза в

шаровой мельнице.

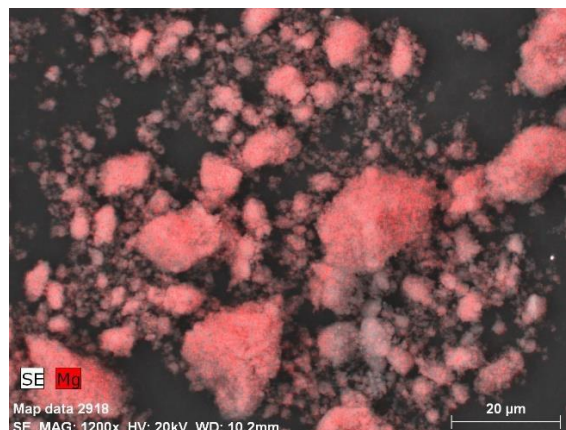


Рисунок 2 – SEM изображение магния в композите

В результате механохимического синтеза гидрида магния совместно с наноразмерным порошком алюминия, полученного методом электровзрыва проводника, получен композит, который с помощью метода сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа показан, что композит представляет из себя структуру типа ядро-оболочка, где крупные частицы MgH_2 (рис. 2) покрыты наноразмерными частицами Al (рис 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта № FSWW-2023-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mostovshchikov Andrei V., Goldenberg Boris G., Nazarenko Olga B. Effect of synchrotron radiation on thermochemical properties of aluminum micro- and nanopowders // Materials Science and Engineering. – 2022. – Vol.285.

2. Nazarenko Olga, Gromov Alexander, P'in Alexander, Pautova Julia, Tikhonov Dmitry. Electroexplosive nanometals // Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications. – 2014. – 67-69p.

3. Ильин А. П., Мостовщиков

А. В., Корщун А. В., Рот Л. О.. Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов // ТПУ. – 2017. – 212с.

© П. А. Баранова, А. А. Кенжиев, Н. Курдюмов, 2023

УДК 661.96

**ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛА ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА
 $V_{75}Ti_{10}Zr_{7,5}Cr_{7,5}$ В СРЕДЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЕЧИ**

Е. Д. Анжигатова, Р. Р. Эльман

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия*

Аннотация: В данной работе образцы $V_{75}Ti_{10}Zr_{7,5}Cr_{7,5}$ были синтезированы с использованием электродуговой печи при трех различных режимах тока. Были проведены исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа, которые свидетельствуют о разделении фазового состава на фазы $TiCr_2$ и $ZrCr$, этот факт также подтверждается рентгеноструктурным анализом. Для гомогенизации сплава был проведен отжиг при $1100^\circ C$ в течение 50 часов, при котором изменение структуры сплава происходит незначительно для некоторых образцов. Также были проверены сорбционные характеристики сплавов при 50, 70 и $100^\circ C$.

Ключевые слова: интерметаллические соединения, сплав на основе ванадия, материал-накопитель водорода, водородная энергетика, электродуговая печь.

В настоящее время рост индустриализации и повышение динамики потребления ресурсов заставляет задуматься об их исчерпаемости, что активно подталкивает человечество для поиска альтернативных источников энергии. Помимо этого, присутствует фактор ухудшения экологической ситуации в мире [1,2]. Актуальной целью является поиск материалов накопителей водорода, так как с их помощью можно реализовать источник возобновляемой энергии [2]. В связи с этим материалы накопители должны обладать высокой емкостью и устойчивостью к водородному разрушению (после нескольких циклов использования). Такие характеристики можно придать материалу благодаря введения новых добавок [1,3]. Целью данной работы является синтез сплава

$V_{75}Ti_{10}Zr_{7,5}Cr_{7,5}$ методом электронно-дугового плавления в среде аргона.

Для синтеза материала $V_{75}Ti_{10}Zr_{7,5}Cr_{7,5}$, использовались чистые порошки (не менее 99.9 масс. %): ванадия, титана, циркония и хрома. Перед синтезом порошки были предварительно спрессованы холодным статическим одноосным методом в закрытой пресс-форме. Плавку 8 г навесок производили в дуговой печи 5SA Centorr Vacuum Industries с не расходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемом медном поде в атмосфере аргона (содержание Ar не менее 99,998 об. %) при силе тока от 150 до 300 А, время выдержки при максимальной температуре составляло от 15 до 30 сек. Для гомогенизации состава образцов слитки переплавили от 3 до 8 раз. С целью придания

сплавам однородной структуры и избавления сплавов от примесей производился отжиг образцов при температуре 1100 °С в течение 50 часов.

ИМС $V_{75}Ti_{10}Zr_{7,5}Cr_{7,5}$ изготавливали с помощью электродуговой печи при трёх режимах спекания (Таблица 1) в г. Екатеринбург.

Для сплавления один образец (диаметром 12 мм, высотой 5-7 мм, массой 3 г) помещался в вакуумную

камеру.

Таблица 1 – Режимы спекания исследуемых образцов

| Ток, А | 240 | 220 | 200 |
|-------------------|-----|-----|-----|
| N (Номер образца) | 1 | 2 | 3 |

Затем в камеру подавался инертный газ (аргон) под давлением 0,5 атм. На рисунке 1 изображены снимки микроструктуры образца N1.

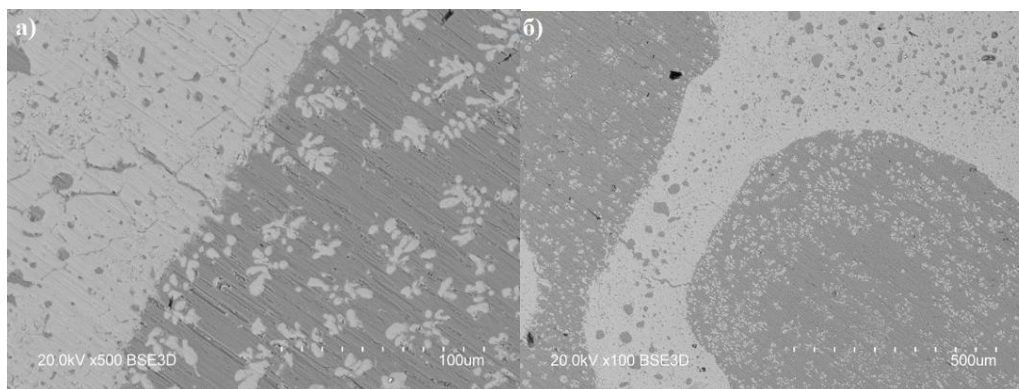


Рисунок 1 – Микроструктура образца N1 при увеличении: а) 100 мкм; б) 500 мкм

На рисунке 1а изображена микроструктура сплава при увеличении 100 мкм, на ней можно наблюдать разделение две области. Первая область – это матрица циркония (светло-серый) с вкраплениями ванадия (темно-серый), и вторая область матрица ванадия (темно-серый) с вкраплениями циркония (светло-серый). Рисунок 1б демонстрирует глобулярное включение ванадия (темно-серый), окруженное слоем циркония (светло-серый). Аналогичная картина наблюдается и для образца N2 (рисунок 2).

На рисунке 3 изображены снимки микроструктуры образца

N3.

На рисунке 3а изображена микроструктура сплава при увеличении 100 мкм, на ней можно наблюдать глобулярное включение ванадия (темно-серый), окруженное слоем циркония (светло-серый).

На рисунке 3б изображена микроструктура сплава при увеличении 100 мкм, на ней можно наблюдать разделение две области первая область – это матрица циркония (светло-серый) с вкраплениями ванадия (темно-серый), и вторая область матрица ванадия (темно-серый) с вкраплениями циркония (светло-серый).

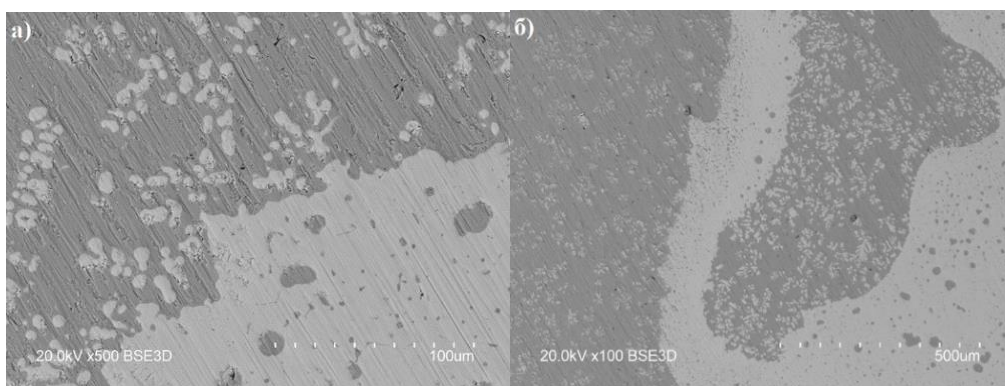


Рисунок 2 – Снимки микроstructures ИМС N2: а) увеличение 100 мкм; б) увеличение 500 мкм

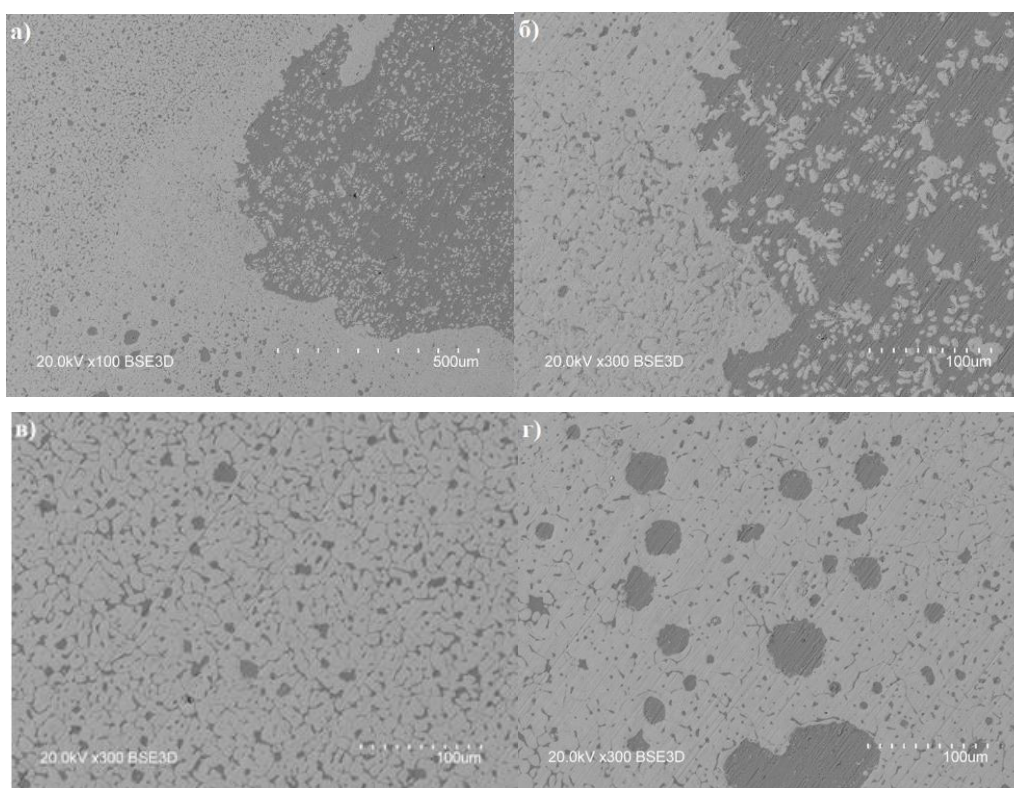


Рисунок 3 – Снимки микроstructures ИМС: а) увеличение 500 мкм; б) увеличение 100 мкм; в) увеличение 100 мкм; г) увеличение 100 мкм

На рисунок 3 в изображена микроstructure сплава при увеличении 100 мкм, на ней можно наблюдать матрицу циркония и выделившиеся по границам ванадий. На рисунок 3 г изображена микроstructure сплава при увеличении 100 мкм, глобулярные включения

ванадия (темно-серый), окруженное слоем циркония (светло-серый).

С целью придания сплавам однородной структуры и избавления сплавов от примесей, было принято решение производить отжиг образцов. Отжиг проходил при температуре 1100 °С в течение 50 часов.

На рисунок 4а, б изображены микроструктуры сплавов N1 и N2 при увеличении 100 мкм, на ней можно наблюдать глобулярные объемные включения ванадия (темно-серый), в матрице циркония (светло-серый). Структура после отжига

стала более однородной. Для образца N3 наблюдаются две области, в первой находится сплошная фаза циркония с неоднородными включениями и вкраплениями, во второй можно заметить выделившуюся сетку из циркония (светло-серая) в матрице ванадия (темно-серая).

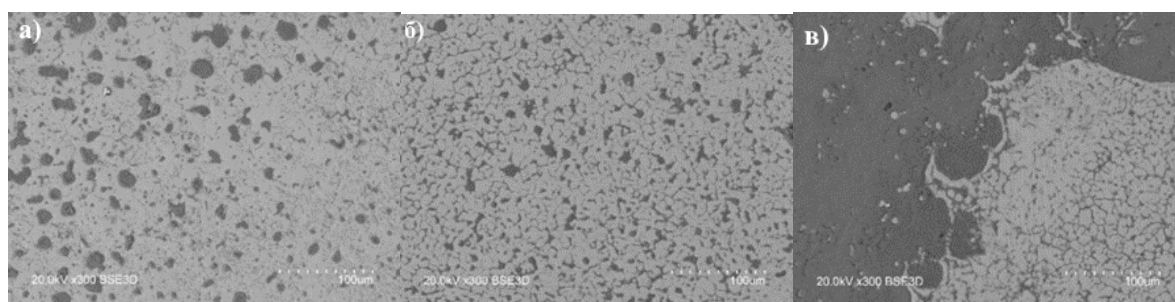


Рисунок 4 – Снимки микроструктуры ИМС: а) N1, б)N2, в)N3

По результатам проведенных исследований, в образцах, помимо основных элементов, из которых и были произведены образцы, присутствуют ещё и кислород с углеродом, что свидетельствует о наличии оксидов и карбидов, что в дальнейшем может ухудшить водородную ёмкость сплавов. Анализ микроструктуры показал, что в полученных образцах N1 и N2 нет однородных областей, в глобулярные осадки выпали цирконий и ванадий. В образце N3 существует несколько областей, одна из них более однородная.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2021-0017

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Viano A. M. et al. Hydrogenation of titanium-based quasicrystals //Physical Review B. – 1995. – Т. 51. – №. 17. – С. 12026.
2. Yartys V. A., Burnasheva V. V., Semenenko K. N. et al. // Int. J. Hydrogen Energy 1982. Vol. 7. P. 957.
3. Lys A. et al. Enhancing the hydrogen storage properties of $AxBy$ intermetallic compounds by partial substitution: a short review //Hydrogen. – 2020.–Т. 1. – №. 1. – С. 38-63.

© Е. Д. Анжигатова,
Р. Р. Эльман, 2023

УДК 62-971.2, 661.968, 620.92

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НИКЕЛЯ НА НАКОПЛЕНИЕ ВОДОРОДА В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ

А. Кенжиев, В. Н. Кудияров

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия*

Аннотация: В данной работе был механически синтезирован новый композит из материалов для хранения водорода на основе гидрида магния и порошка никеля, полученным методом электровзрыва проводника (далее **ЕЕWNi**). Поведение десорбции водорода в композите было исследовано в диапазонах температур 380–773 К. Пик выделения водорода для композита MgH_2 –ЕЕWNi(20 масс.%) смещается в сторону более низких температур примерно на 290 К по сравнению с чистым измельченным MgH_2 во время десорбции с запрограммированной температурой при скорости нагрева 6 К/мин. Энергия активации десорбции водорода из композита составляет 42 ± 1 кДж/моль, что на 113 кДж/моль ниже энергии активации десорбции водорода из гидрида магния (155 ± 2 кДж/моль). Сканирующая электронная микроскопия показала, что ЕЕWNi был однородно распределен на поверхности частиц MgH_2 . Предполагается, что большинство структур гидрида магния разлагаются при измельчении шарами в планетарной мельнице, и частицы никеля образуют структуру ядро-оболочка («core-shell structure») с частицами MgH_2 . Таким образом, композит MgH_2 –ЕЕWNi(20 масс.%) обладает лучшими десорбционными свойствами, чем чистый магний/гидрид магния, благодаря нанокompозиции MgH_2 .

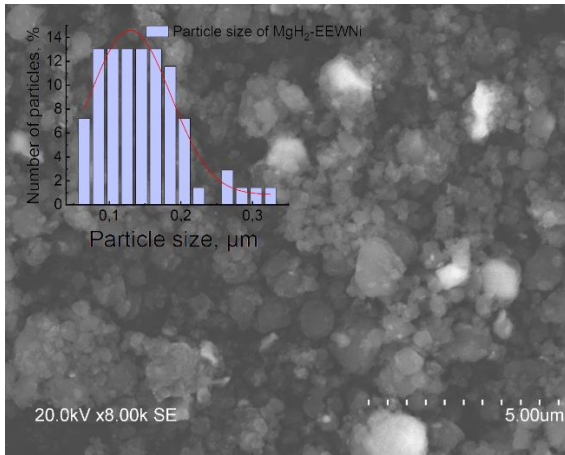
Ключевые слова: водород, накопление водорода, наноразмерные порошки, десорбция, механический синтез, гидрид магния, никель.

Одним из наиболее актуальных направлений в последнее время является разработка материала для эффективного, безопасного хранения и транспортировки водорода для его дальнейшего использования в качестве альтернативного топлива. Это, в первую очередь, связано непосредственно с его теплотой сгорания, а именно 141,9 МДж/кг [1–3]. Создание такого материала, который бы отвечал всем характеристикам эффективного хранения водорода, на данный момент является затруднительной задачей, так как такой материал в первую очередь дол-

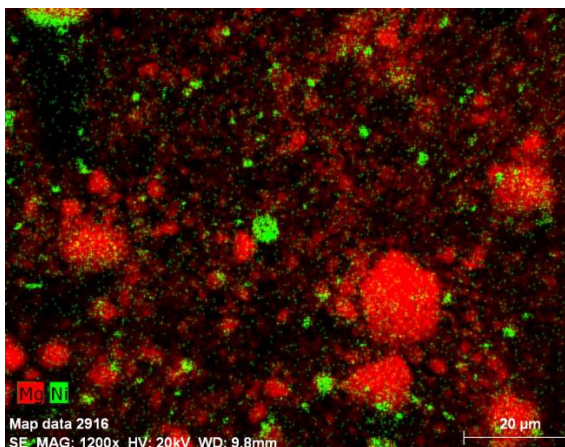
жен отвечать требованиям приемлемой сорбционной емкости, достаточной кинетики сорбции и относительно низкой температурой десорбции водорода [4–5]. В связи с чем предлагается добавление различных катализаторов, позволяющих улучшить данные характеристики. Таким перспективным материалом служит никель, который позволяет значительно снизить температуру десорбции водорода для его дальнейшего использования [6].

Работа посвящена исследованию композита на основе гидрида магния с добавлением порошка ни-

келя, произведенного методом электровзрыва проводника (ЭВП) (англ. EEW – Electrical Explosion of Wire). —



а



б

Рисунок 1 – СЭМ микрофотографии (а) и элементный состав (б)

Настоящее исследование показало, что измельчение гидрида магния с 20 масс% EEWNi улучшает характеристики сорбции и десорбции водорода из композита по сравнению с исходным MgH₂. По результатам сканирующей электронной микроскопии продемонстрировано, что

композит представляет собой частицы гидрида магния, на поверхности которых осаждены наночастицы никеля. Такая микроструктура композита может быть благоприятна для сорбции и десорбции водорода.

По результатам БЭТ-анализа площадь поверхности композита в 3,7 раза превышает для чистого MgH₂, что свидетельствует о дополнительном совместном измельчении гидрида магния частицами порошка ЭВП-Ni. Десорбционные кривые показали, что добавление данного материала к гидриду магния позволило снизить температуру выхода водорода на 290 К в сравнении с чистым гидридом магния.

Содержание водорода в полученных порошках MgH₂ и MgH₂-20 масс% ЭВП-Ni составило 7,2 масс% и 5,6 масс% соответственно. Согласно построенным графикам по методу Киссенджера, для композита наблюдается значительное снижение энергии активации сорбции и десорбции.

Это позволяет сделать вывод, что водород начинает выделяться при более низкой температуре в условиях эксплуатации.

Таким образом, экспериментально продемонстрировано, что наночастицы EEWNi, локализованные на поверхности частиц MgH₂ при его совместном измельчении, обладают каталитическим эффектом, который проявляется в снижении энтальпии реакции сорбции/десорбции и уменьшением температуры выделения водорода из MgH₂. Это

указывает на синергетический эффект композита MgH_2 -20 масс.% EEWNi, который улучшает сорбционные и десорбционные свойства.

Предполагается, что снижение энергии активации диссоциации гидрида магния при добавлении порошка наноразмерного никеля может быть связано с тем, что осаждение наночастиц никеля на частицах гидрида магния снижает энергию связи водорода с магнием.

В данной работе предполагается, что образовалась микроструктура "ядро-оболочка", составленная в подобие агломератов, которая играет положительную роль в эффективности хранения водорода в магнии.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2021-0017»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang X., Liu Y., Ren Z., Zhang X., Hu J., Huang Z., Lu Y., Gao M., Pan H. Realizing 6.7 wt% reversible storage of hydrogen at ambient temperature with non-confined ultrafine magnesium hydrides // *Energy & Environmental Science.*, 2021. Vol. 14, N. 4. P. 2302–2313.

2. Shelyapina M. G. Hydro-

gen Diffusion on, into and in Magnesium Probed by DFT: A Review // *Hydrogen.* – 2022. – Т. 3. – №. 3. – С. 285-302.

3. Shelyapina, M.G. Metal hydrides for energy storage. In *Handbook of Ecomaterials*; Martínez, L., Kharissova, O., Kharisov, B., Eds.; Springer: Cham, Switzerland, 2019; pp. 775–810, ISBN 978-331968255-6.

4. Barkhordarian G., Klassen T., Bormann R. Catalytic mechanism of transition-metal compounds on Mg hydrogen sorption reaction // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2006. – Т. 110. – №. 22. – С. 11020-11024.

5. Barkhordarian G., Klassen T., Bormann R. Catalytic mechanism of transition-metal compounds on Mg hydrogen sorption reaction // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2006. – Т. 110. – №. 22. – С. 11020-11024.

6. Varin R. A. et al. Catalytic effects of various forms of nickel on the synthesis rate and hydrogen desorption properties of nanocrystalline magnesium hydride (MgH_2) synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM) // *Journal of alloys and compounds.* – 2007. – Т. 432. – №. 1-2. – С. 217-231.

© А. Кенжиев, В. Н. Кудияров, 2023

УДК 661.96

ПРИМЕНЕНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ *IN SITU* ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРИДОВ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ MIL-101

Н. Курдюмов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия*

Аннотация: Разработка материалов-накопителей водорода на основе гидрида магния являются одним из наиболее перспективных кандидатов для хранения водорода благодаря своей высокой водородной емкости. В данной работе композитных материалов для хранения водорода на основе гидрида магния и металл-органической каркасной структуры MIL-101(Cr). Проведено *in situ* исследование разложения гидридов в композитах на основе гидрида магния и металл-органической каркасной структуры MIL-101(Cr). Приведен анализ изменения фазового состава композита гидрида магния и металл-органической каркасной структуры MIL-101(Cr) при термостимулированной десорбции водорода в атмосфере аргона. Показано что добавление металл-органической каркасной структуры MIL-101(Cr) позволяет снижать энтальпию процесса сорбции и десорбции.

Ключевые слова: композит, металлгидридный реактор, гидрид магния, металл-органическая каркасная структура, материал-накопитель водорода, сорбция водорода, десорбция водорода.

Хранение водорода является важнейшим компонентом разработки водородных топливных элементов, которые способны заменить традиционное ископаемое топливо в качестве основного источника энергии. Водород может использоваться в качестве экологически чистого и возобновляемого источника энергии, поскольку при его сгорании образуется только водяной пар [1, 2]. Однако безопасное и эффективное хранение водорода остается сложной задачей, поскольку водород является легковоспламеняющимся и взрывоопасным газом. Перспективной альтернативой тра-

диционным методам хранения газообразного водорода стало хранение водорода в гидридах металлов. Этот метод обеспечивает более высокую объемную и гравиметрическую емкость хранения водорода и повышенную безопасность по сравнению с хранением газообразного водорода [3]. Поэтому разработка материалов и технологий для хранения водорода в гидридах металлов является одним из ключевых направлений исследований, а гидрид магния – одним из наиболее перспективных кандидатов для хранения водорода благодаря его высокой емкости 7,6 масс.%, дешевизне и доступности

(8-й по распространенности элемент) [4]. Однако гидрирование таких сплавов осуществляется медленно и требуется высокая температура до 400 °С. Поэтому исследования, направленные на улучшения процессов сорбции и десорбции водорода в магнии, являются актуальными. Понимание взаимодействия водорода с композитами является важной задачей для осуществления оценки, прогнозирования и улучшения свойств таких материалов.

Механический синтез в планетарных шаровых мельницах может использоваться как один из методов для получения материалов накопителей водорода. В результате механического синтеза происходит смешивание помещенных в барабан компонентов на микроскопическом уровне, и как следствие, происходит активация их химического взаимодействия [5].

В работе был получен композит MgH_2+5 масс. % MIL-101(Cr) путем механического синтеза в шаровой планетарной мельнице.

Для исследования эффективности десорбции водорода из композитов MgH_2+5 масс. % MIL-101(Cr) по сравнению с гидридом магния на рисунке 1 представлены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии.

При дифференциальной сканирующей калориметрии для гидрида магния MgH_2 наблюдается только один широкий эндотермический пик, который соответствует выделению водорода. Пиковые температура десорбции из гидрида магния

MgH_2 составляет 446 °С при скорости нагрева 10 °С/мин. Для композита MgH_2+5 масс. % MIL-101(Cr) при дифференциальной сканирующей калориметрии получается два эндотермических пика, наиболее широкий соответствует выделению водорода. Пиковые температуры десорбции водорода из композита MgH_2+5 масс. % MIL-101(Cr) при скорости нагрева 10 °С/мин составила 304 °С, что ниже, чем у чистого MgH_2 . Из этого следует что добавление МОКС MIL-101(Cr) положительно сказывается на десорбции водорода.

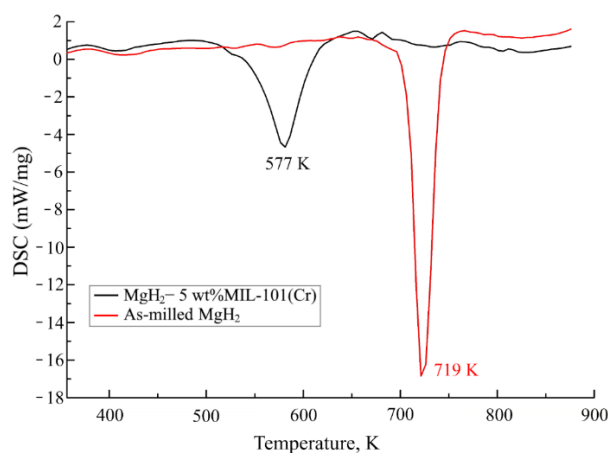
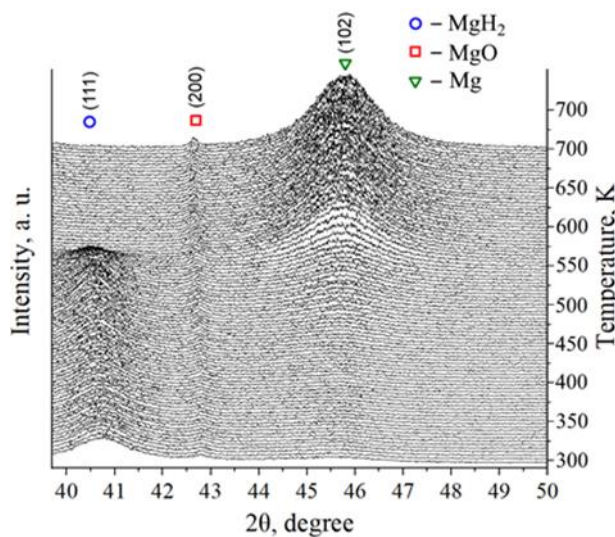


Рисунок 1 – Дифференциальная сканирующая калориметрия гидрида магния MgH_2 и композита MgH_2+5 масс. % MIL-101(Cr)

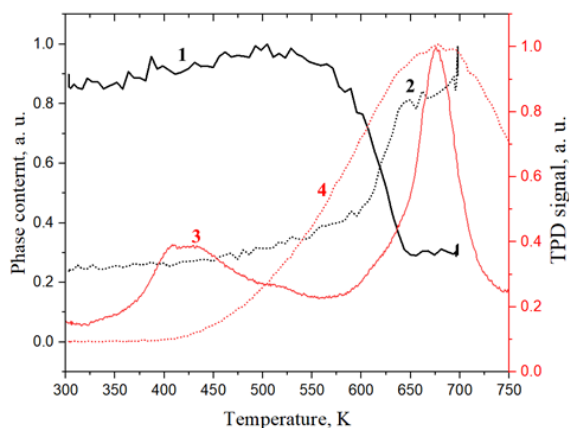
In-situ исследования изменения фазового состава композита MgH_2+5 масс. % MIL-101(Cr) при термостимулированной десорбции водорода в атмосфере аргона

Анализ изменения фазового состава полученного композита MgH_2+5 масс. % MIL-101(Cr) при термостимулированной десорбции

водорода в атмосфере аргона осуществлялся в режиме *in situ* методом рентгеновской дифракции (рисунок 2а).



а



б

Рисунок 2 – Дифракционные картины *in situ* PCA

При линейном нагреве со скоростью 6 °С/мин в диапазоне углов 38,5-50 (2θ) наблюдаются рефлексы β-MgH₂ с тетрагональной решеткой типа рутила, ГПУ Mg и слабые отражение MgO с ГЦК решеткой. Снижение интенсивности рефлекса (111) β- MgH₂ начинается при температуре ~ 277 °С, а при 307-327 °С

рефлекс полностью исчезает, что указывает на полное разложение MgH₂. С ростом температуры наблюдается небольшое смещение рефлексов β- MgH₂ в сторону меньших углов 2θ. Объемная доля фазы MgO не изменяется.

Из рисунка 2б видно, что доля гидридной фазы уменьшается на 75 % в температурном диапазоне от 277 до 377 °С. Увеличение объемной доли Mg (рисунок 2б-2) хорошо коррелирует с относительным выходом водорода из MgH₂ при температурно-программированной десорбции (рисунок 2б-4). Видно, что гидрид магния начинает разлагаться при температуре 227 °С, что вероятно связано с каталитическим эффектом внедрения МОКС и с уменьшением размера частиц в результате механического синтеза.

Для композита MgH₂+5масс.%MIL-101(Cr) наблюдаются два максимума выделения водорода: первый – низкой интенсивности в диапазоне температур 77-287 °С, второй – высокой интенсивности в диапазоне температур 277-457 °С, совпадающий с максимумом десорбции водорода из MgH₂ (рисунок 2б-3 и 2б-4).

При этом форма первого и второго пиков термодесорбции существенно отличается, что свидетельствует о разной кинетики. Первый максимум выделения водорода для композита MgH₂+5масс.%MIL- 101(Cr) находится в области, в которой разложения гидридов магния еще не проис-

ходит. Это может быть связано с частичным сохранением структуры МОКС в композите, за счет чего он обладает большей площадью поверхности и способен адсорбировать молекулы водорода.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-01280), а также в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hwang H. T., Varma A. Hydrogen storage for fuel cell vehicles //Current Opinion in Chemical Engineering. – 2014. – Vol. 5. – P. 42-48.
2. Ross D. K. Hydrogen storage: the major technological barrier to the development of hydrogen

fuel cell cars //Vacuum. – 2006. – Vol. 80. – №. 10. – P. 1084-1089.

3. Fan L., Tu Z., Chan S. H. Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review //Energy Reports. – 2021. – Vol. 7. – P. 8421-8446.

4. Pang X. et al. Enhancing hydrogen storage performance via optimizing Y and Ni element in magnesium alloy //Journal of Magnesium and Alloys. – 2022. – Vol. 10. – №. 3. – P. 821-835.

5. Andersson J., Grönkvist S. Large-scale storage of hydrogen //International journal of hydrogen energy. – 2019. – Vol. 44. – №. 23. – P. 11901-11919.

© Н. Курдюмов, 2023

УДК 669.721, 661.968, 620.92

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МЕХАНОСИНТЕЗА НА
МИКРОСТРУКТУРУ И ДЕСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИТА MgH₂-5%ОУНТ.**

С. В. Синявский

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия*

Аннотация: Одним из наиболее важных направлений развития в области водородной энергетики является разработка материалов-накопителей водорода. В последние годы гидриды металлов и композиты на их основе отлично показывают себя в данном сегменте. За основу данной работы принято исследование композита на основе гидрида магния и одностенных углеродных нанотрубок в качестве материала-накопителя водорода. Произведена оценка десорбционных характеристик и влияние на микроструктуру композита MgH₂-5%ОУНТ от параметров шарового измельчения в атмосфере аргона. Композитные порошки MgH₂-5%ОУНТ были успешно получены с использованием планетарной шаровой мельницы АГО-2 при различных скоростях измельчения: 300, 660 и 900 об/мин.

Ключевые слова: композитный материал, наводороживание, системы хранения водорода, гидрид магния, одностенные углеродные нанотрубки, десорбция водорода, планетарная шаровая мельница.

Истощение запасов ископаемого топлива является одной из наиболее актуальных проблем в настоящее время. В связи с этим, требуется изучение и внедрению альтернативных источников энергии. Уже несколько десятилетий водород как самый легкий, экологически чистый и возобновляемый элемент интересует исследователей как альтернативный энергоноситель. Водородная энергия нашла свое применения в аэрокосмической промышленности, а также, например, в автомобилях на топливных элементах. В этом контексте водород стал многообещающим вариантом из-за его высокой теплотворной способности и отсутствия негативного воздействия на окружающую среду.

Поэтому развитие водородной энергетики привлекает все больше внимания международного сообщества.

Гидриды металлов можно рассматривать как один из наиболее перспективных, безопасных и эффективных способов хранения водорода. Они проявляют хорошие свойства хранения водорода при низких давлениях, а их объемная плотность сравнима с плотностью жидкого водорода.

Большой интерес представляет гидрид магния, отличающийся доступностью, высокой емкостью (7,6 масс. %) и объемной плотностью (109 г. Н₂/л). Несмотря на преимущества гидрида магния перед конкурентами, высокая температура сорбции/десорбции и ограниченной

скорости диссоциации молекул водорода на поверхности не позволяет в полной мере использовать магний как идеальный материал-накопитель водорода [1]. Для улучшения свойств хранения водорода требуется модификация структуры гидрида магния наноструктурными материалами путём измельчения в шаровых планетарных мельницах.

Для понижения температуры сорбции водорода, а также улучшения кинетических свойств гидрида магния одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) являются перспективным материалом за счет высокой теплопроводности [2]. Основным преимуществом планетарных мельниц является большой диапазон энергий, прилагаемых к частицам порошка, а также простота эксплуатации. Измельчение в планетарной мельнице позволяет удалить

оксидную пленку с поверхности магния, уменьшить размеры частиц измельчаемого материала и способствует получению композитной системы Mg/MgH₂-ОУНТ. Однако влияние параметров смешивания на микроструктуру композитной системы Mg/MgH₂-ОУНТ и десорбцию водорода до сих пор не были определены.

В связи с вышеперечисленным, в данной работе представлено изучение влияния параметров механо-синтеза на микроструктуру и десорбционные свойства композитов MgH₂-5%ОУНТ.

В данной работе в качестве переменного параметра получения композита была выбрана скорость измельчения стаканов, т.к. данный параметр вносит наибольший вклад в свойства получаемого композита MgH₂-5%ОУНТ.

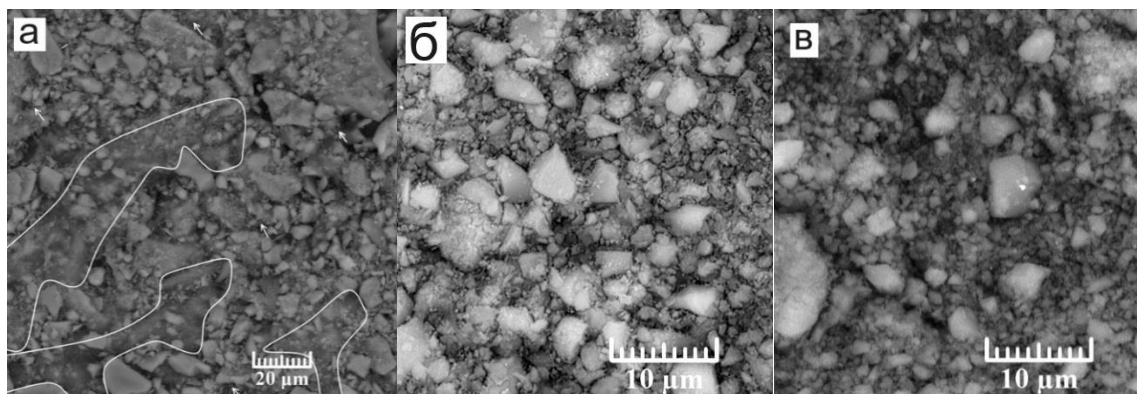


Рисунок 1 – СЭМ-изображения MgH₂-5%ОУНТ, полученные после 60 мин шарового измельчения при скорости 300 об/мин (а), 660 об/мин (б) и 900 об/мин (в)

Из рисунка 1 (а) видно, что ОУНТ имеют неравномерное распределение в композите MgH₂-5%ОУНТ. При увеличении скорости вращения стаканов (рисунок 1 б,

в) обнаружено, что несмотря на получение уменьшенных размеров частиц гидрида магния (от 2 до 10 мкм) структура УНТ разруша-

ется за счет увеличения трения частиц. Предположительно, увеличение скорости вращения приводит к внедрению частиц УНТ и образованию аморфного углерода.

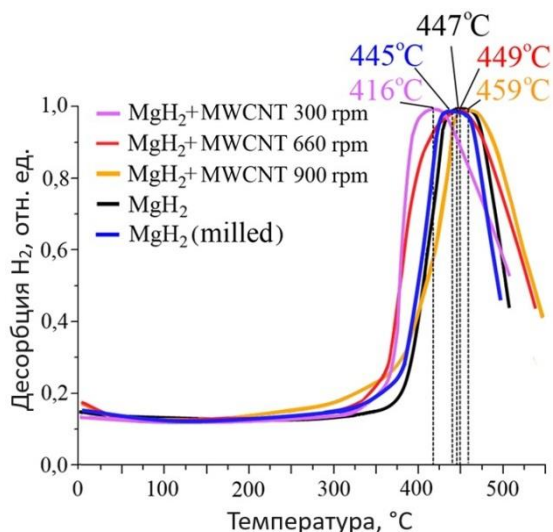


Рисунок 2 – Кривые термодесорбционной спектроскопии водорода для композитов гидрида магния и MgH_2 –5%ОУНТ, полученных в результате помола в течение 60 минут при разных скоростях (300, 660 и 900 об/мин)

В данной работе было выяснено, что наименьшая температура десорбции водорода наблюдается у композита MgH_2 –5%ОУНТ, размолотого со скоростью 300 об/мин. Выделение водорода начинается при более низкой температуре для композитов, размолотых со скоростью 900 об/мин, 660 об/мин и для гидрида магния за счет разрушения

крупных частиц и образования ультрамелких частиц. Композит MgH_2 –5%ОУНТ, полученный при скорости 660 об/мин, также имеет низкую температуру начала десорбции водорода. Однако пик десорбции водорода для композита MgH_2 –5%ОУНТ, полученного при 660 и 900 об/мин, наблюдается при более высокой температуре.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-01280), а также в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang X., Liu Y., Ren Z., Zhang X., Hu J., Huang Z., Lu Y., Gao M., Pan H. Realizing 6.7 wt% reversible storage of hydrogen at ambient temperature with non-confined ultrafine magnesium hydrides // *Energy & Environmental Science.*, 2021. Vol. 14, N. 4. P. 2302–2313.
2. Lototsky M. et al. Magnesium–carbon hydrogen storage hybrid materials produced by reactive ball milling in hydrogen // *Carbon.* 2013. Vol. 57. P. 146–160.

© С. В. Синявский, 2023

УДК 661.968

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ ВОДОРОДА ИЗ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР MIL-101(CR).

Е. С. Карпенко

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия*

Аннотация: Проблема антропогенного изменения климата и ее неразрывная связь с нынешними и будущими энергетическими потребностями нашего глобального общества, возможно, являются величайшей проблемой, стоящей перед нашей планетой. В настоящее время водород широко рассматривается как один из ключевых элементов потенциального энергетического решения XXI века, способный помочь в решении проблем выбросов в окружающую среду, устойчивости и энергетической безопасности. Водород обладает потенциалом для обеспечения энергией на транспорте, в распределенном производстве тепла и электроэнергии, а также в системах хранения энергии, практически не оказывая воздействия на окружающую среду, как на местном, так и на глобальном уровне. Таким образом, разработка безопасного, эффективного и экономичного способа хранения водорода является необходимым шагом, чтобы стать более конкурентоспособным по сравнению с другими видами топлива. Чтобы реализовать безопасное, эффективное и компактное хранение водорода, за последние десятилетия были разработаны различные твердотельные материалы для хранения водорода, основанные на физической или хемосорбции водорода. Среди них гидрид магния MgH_2 считается одним из наиболее многообещающих кандидатов из-за его высокой плотности хранения водорода, низкой стоимости и обилия элемента Mg. Однако медленная кинетика и высокая термодинамическая стабильность MgH_2 приводят к его высокой рабочей температуре и низкой скорости сорбции водорода, что затрудняет его практическое применение. Для улучшения свойств MgH_2 одним из способов является синтез MgH_2 с металлоорганическими каркасными структурами MIL-101, позволяющий снизить энергию активации десорбции водорода. В экспериментальной части работы были получены композиционные материалы на основе MgH_2 –5 мас.% МИЛ-101(Cr). Механический синтез композита MgH_2 –5 мас.% МИЛ-101(Cr) проводился в планетарной шаровой мельнице со следующими параметрами: массовое соотношение шаров и порошка – 20:1, продолжительность – 60 минут, частота вращения – 15 Гц. Пиковая температура десорбции из гидрида магния MgH_2 – 446 °C при скорости нагрева 10 °C/мин. Для оценки эффективности десорбции водорода из композита MgH_2 +MIL-101(Cr) строили зависимости $\ln(\beta/Tr^2)$ от $1000/Tr$ (где β – скорость нагрева, Tr – температура пика выхода водорода) для чистого MgH_2 и композита MgH_2 –5 мас.% MIL-101 (Cr). Энергия активации десорбции водорода для композита MgH_2 –5 мас. % МИЛ-101(Cr) на 36 % ниже, чем для чистого гидрида магния, и составляет (120 ± 2) кДж/моль. Так разрабатывается технология получения композита на основе MgH_2 и MIL-101(Cr).

Ключевые слова: композитный материал, металлгидридный реактор, гидрид магния, углеродные нанотрубки, материалы-накопители водорода, сорбция водорода, десорбция водорода.

Растущая проблема истощения энергетических ресурсов и загрязнения окружающей среды стимулировали поиск альтернативной и устойчивой чистой энергии. Водородная энергетика считается одним из наиболее перспективных кандидатов из-за ее высокой плотности энергии, экологичности и возобновляемости [1, 2]. Водород безвреден для окружающей среды, поскольку, в зависимости от источника энергии, из которого он получен, его можно производить из воды, а после окисления он снова превращается в воду. Таким образом, разработка безопасного, эффективного и экономичного способа хранения водорода является необходимым шагом для того, чтобы стать более конкурентоспособным по отношению к другим видам топлива. Хранение водорода в твердом состоянии дает некоторые преимущества по сравнению с хранением под давлением или в жидком состоянии с точки зрения объемной плотности. Водород может обратимо поглощаться твердыми соединениями в условиях температуры и давления. Гидрид магния MgH_2 , как потенциальная твердотельная среда для хранения водорода, привлек большое внимание благодаря своей высокой объемной и весовой емкости по хранению водорода, низкой стоимости и обилию элемента Mg, но гидрид магния имеет высокую энергию активации десорбции, и чтобы извлечь водород необходимо приложить большую энергию. Для снижения этой энер-

гии используется метод синтеза гидрида магния с металл-органическими каркасными структурами MIL-101, что позволяет уменьшить энергию активации десорбции водорода.

Были получены композиционные материалы на основе MgH_2 -5 масс.% MIL-101(Cr). Механический синтез композита MgH_2 -5 масс.% MIL-101(Cr) проводился в планетарной шаровой мельнице при параметрах: соотношение масс шаров к порошку – 20:1, продолжительность – 60 минут, частота вращения – 15 Гц.

Для композита MgH_2 -5 масс.% MIL-101(Cr) при дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) наблюдается один широкий эндотермический пик, который соответствует выделению водорода (рисунок 1).

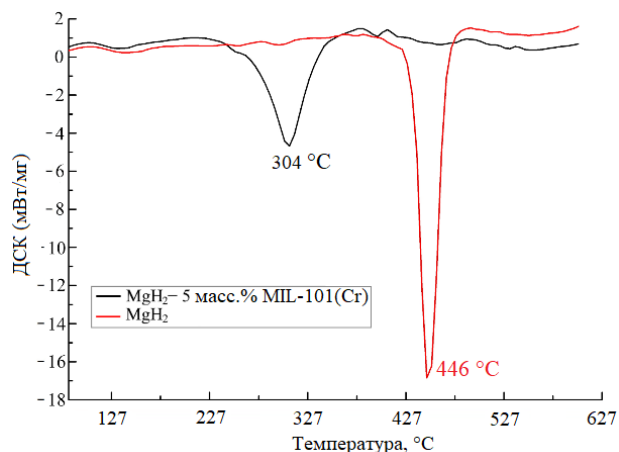


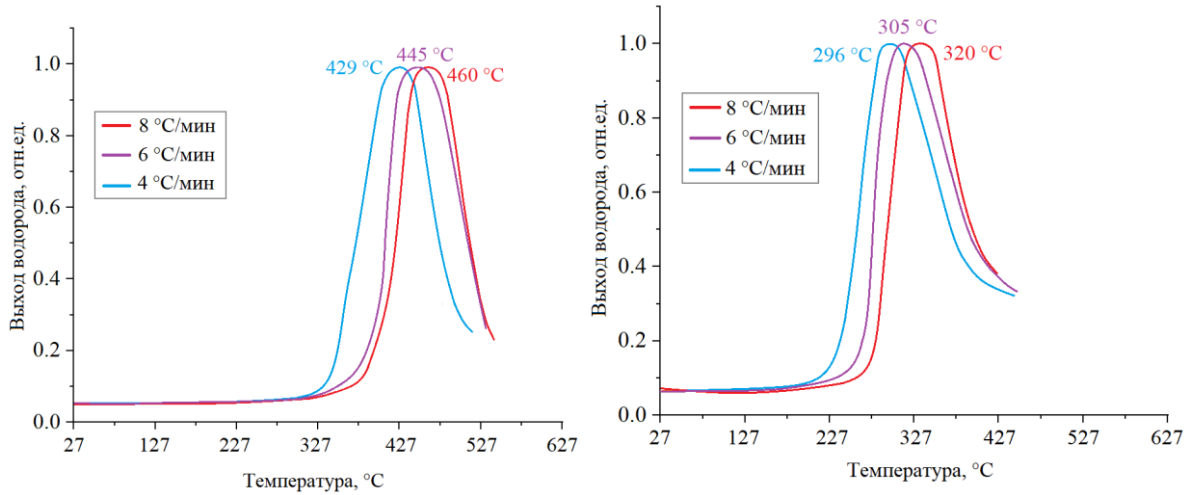
Рисунок 1 – ДСК, красный - гидрид магния; черный - композит MgH_2 -5 масс.% MIL-101(Cr)

Пиковая температура десорбции водорода из MgH_2 -5 масс.% MIL – 101(Cr) при скорости нагрева

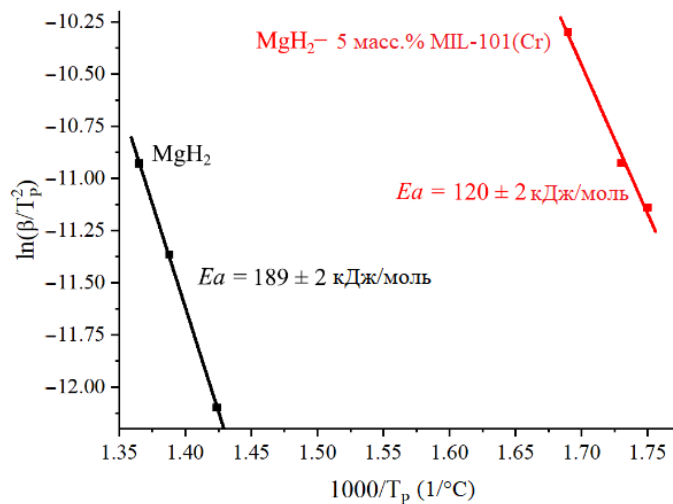
6 °C/мин составляет 304 °C, для гидроксида магния она составила 446 °C.

Для оценки эффективности десорбции водорода из композита MgH₂+MIL-101(Cr) была построена зависимость $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$ от $\frac{1000}{T_p}$, (где β -скорость нагрева, T_p - температура пика

выхода водорода) для чистого MgH₂ и композита MgH₂-5 масс.% MIL-101(Cr). Энергия активации десорбции водорода композита MgH₂-5 масс.% MIL-101(Cr) снизилась на 36 % по сравнению с MgH₂ и составляет (120 ± 2) кДж/моль (рисунок 2).



(а)(б)



(в)

Рисунок 2 – Кривые сорбуции (а) MgH₂, (б) MgH₂-5 масс.% MIL-101(Cr), (в) график зависимости $\ln(\beta/T_p^2)$ от $1000/T_p$ для MgH₂ и MgH₂-5 масс.% MIL-101(Cr)

Уменьшение энергии может быть связано с тем, что МОКС является прекурсором для осаждения

атомов хрома на поверхности частиц магния, где может формироваться структура ядро-оболочка

особой морфологии при механосинтезе композита.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-01280), а также в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang F. et al. The survey of key

technologies in hydrogen energy storage // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41, №. 33. – 14535- 14552 p.

2. Schlapbach L., Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications // Nature. – 2001. – Vol. 414, – 353-358 p.

© Е. С. Карпенко, 2023

УДК 538.971

ИЗУЧЕНИЕ НАНОТВЕРДОСТИ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110 С ХРОМОВЫМ ПОКРЫТИЕМ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ КР

**М. А. Кругляков¹, В. Н. Кудияров¹, И. А. Шелепов², Е. А. Буланцова²,
Н. С. Сабуров², В. В. Углов³**

1 Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

2 АО «ВНИИНМ» им. академика А.А. Бочвара, г. Москва, Россия

3 Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

Аннотация: В исследованиях, направленных на изучение хромовых покрытий и сплавов циркония под воздействием облучения, используются различные виды частиц, обычно, нейтроны или тяжелые ионы. Нейтронное облучение, несмотря на большую проникающую способность и возможность в достаточной мере осуществить исследование возникающих в материале радиационных эффектов, обладает некоторыми серьезными недостатками, в частности дороговизной и сложностью проведения экспериментов, а также возникновения явления радиоактивности, в результате чего исследуемый материал становится источником излучения. Облучение ионами позволяет осуществлять исследование радиационных дефектов в условиях, недоступных для работы с нейтронами. В данной работе было рассмотрено изменение нанотвердости циркониевого сплава Э110 с хромовым покрытием после облучения ионами Кр. Было установлено, что значения нанотвердости для исходного образца в слое, где осуществлялось изменение структуры (17-20 мкм), характеризуются более низкими показателями модуля упругости и нанотвердости.

Ключевые слова: цирконий, хромовые покрытия, водород, криптон, облучение ионами, модификация поверхности, механические свойства, нанотвердость.

Циркониевые сплавы широко применяются для производства комплектовующих тепловыделяющих сборок (ТВС) водоохлаждаемых энергетических реакторов на тепловых нейтронах ввиду уникальности их свойств: низкого сечения захвата тепловых нейтронов, коррозионной стойкости в воде и водяном паре, приемлемых механических характеристик и стойкости к радиационному набуханию [1-2].

Аварии на АЭС «Три Майл-Айленд» (США) и АЭС «Фукусима»

(Япония), произошедшие в результате потери теплоносителя и всплесках реактивности, показали реальную опасность высокотемпературной пароциркониевой реакции, ведущей к образованию взрывоопасного водорода [3-5].

В настоящее время основные исследования направлены на создание циркониевых оболочек с защитными покрытиями, способными повысить стойкость циркония к радиационным повреждениям и окисле-

нию при нормальном режиме эксплуатации и в случае аварии с потерей теплоносителя, при этом обеспечить минимальное влияние на обогащение топлива, физику реактора, геометрию и другие функциональные свойства ТВЭЛов. Особое внимание при исследовании АТФ топлива уделяется его стойкости в среде водяного пара при высоких температурах, коррозионной стойкости, структурно-фазовым превращениям под облучением, склонности к накоплению водорода, износостойкости (в том числе фреттинг-износу) и механическим характеристикам.

Кроме того, отсутствует экспериментальное подтверждение выполнения данного критерия, в случае разнородности поверхности материалов оболочки и дистанционирующая решетки (ДР). Рассматривается вариант нанесения защитного покрытия на ДР с целью исключения возможного фреттинг-износа материалов активной зоны реактора. Таким образом, установление закономерностей влияния режимов нанесения покрытий хрома и дозы облучения на структурно-фазовое состояние, адгезионную прочность и механические характеристики, устойчивость к окислению и наводороживанию отечественных циркониевых сплавов представляет собой не только фундаментальный, но и практический интерес.

В существующих немногочисленных исследованиях, направленных на изучение хромовых покры-

тий и сплавов циркония под воздействием облучения, используются различные виды частиц, обычно, нейтроны или тяжелые ионы. Нейтронное облучение, несмотря на большую проникающую способность и возможность в достаточной мере осуществить исследование возникающих в материале радиационных эффектов, обладает некоторыми серьезными недостатками. К ним относится дороговизна и сложность оборудования для проведения экспериментов, необходимость в мощном по плотности и энергии источнике нейтронного излучения, и возникновение явления наведенной радиоактивности, вследствие чего исследуемый материал сам становится источником излучения. В то же время ионное облучение обладает преимуществами перед нейтронным. Облучение ионами позволяет осуществлять исследование радиационных дефектов в условиях, недоступных для работы с нейтронами. Способность контролировать количество повреждений в четко определенных экспериментальных условиях позволяет ионному облучению быть предпочтительным подходом по сравнению с нейтронным облучением для исследований радиационных эффектов [6-7].

В данной работе было рассмотрено изменение нанотвердости циркониевого сплава Э110 с хромовым покрытием после облучения ионами Кг.

На рисунках 1 и 2 представ-

лены микрофотография области индентирования исследуемого материала после облучения, а также значения нанотвердости по глубине исследуемого материала после облучения, соответственно.

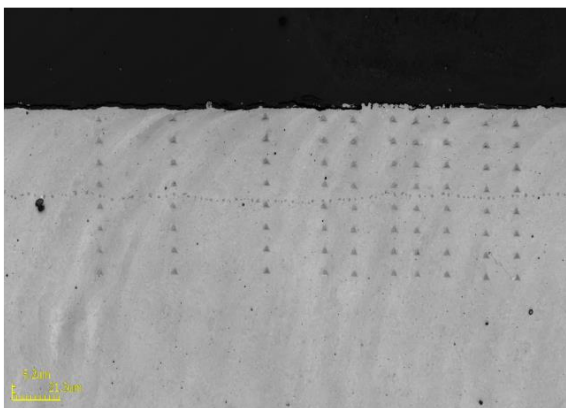


Рисунок 1 – Микрофотография области индентирования исследуемого материала после облучения

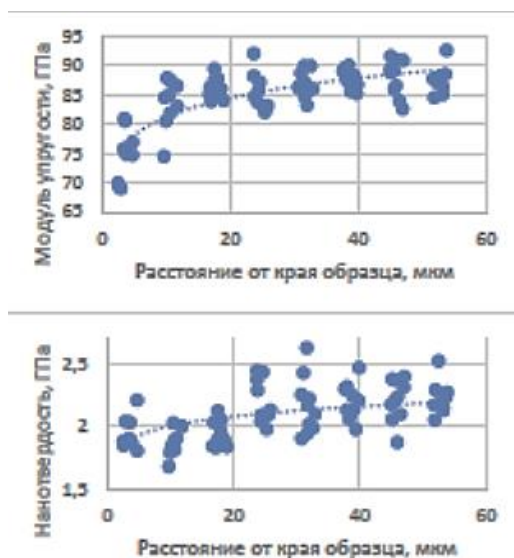


Рисунок 2 – Значения нанотвердости по глубине исследуемого материала после облучения

В ходе анализа было установлено, что значения нанотвердости исходного образца на глубине 17-20

мкм, что соответствует толщине модифицированного ионным излучением слоя исследуемого материала, характеризуются более низкими показателями модуля упругости и нанотвердости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта № FSWW-2023-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Займовский А. С. Циркониевые сплавы в атомной энергетике / А. С. Займовский, А.В. Никулина, Н.Г. Решетников. – М.: Энергоатомиздат, 1981. – 232 с.

2. Маркелов В.А., Новиков В.В., Никулина А.В., Шишов В.Н., Перегуд М.М., Коньков В.Ф., Целищев А.В., Шиков А.К., Кабанов А.А., Бочаров О.В., Аржакова В.М., Ахтонов С.Г., Лосицкий А.Ф., Черемных Г.С., Штуца М.Г., Агапитов В.А., Заводский С.Ю., Молчанов В.Л., Пименов Ю.В., Долгов А.Б. Состояние разработки и освоения циркониевых сплавов для твэлов и ТВС активных зон ядерных водоохлаждаемых реакторов в обеспечении перспективных топливных циклов и конкурентоспособности на мировом рынке // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. – 2006. № 2 (67). – С. 63 – 72.

3. N. Minin, T. Vl cek, Post-Fukushima performance of the major global nuclear technology providers, Energy Strategy Rev. 21 (2018) 98-110.

4. C. Stan-Sion, Post Fukushima accident ^{129}I concentrations in the North Pacific Ocean, *Nucl. Instrum. Methods B* 438 (2019) 107-112.

5. Z. Duan, H. Yang, Y. Satoh, K. Murakami, S. Kano, Z. Zhao, J. Shen, H. Abe, Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors, *Nucl. Energy Des.* 316 (2017) 131-150.

6. Блохин А. И. и др. Ядерно-физические свойства хромо-никелевого сплава 42ХНМ и циркониевых сплавов Э110 и Э635 при облучении в нейтронных полях реактора

ВВЭР-1000 и после облучения // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2020. – N. 2. – С. 135-152.

7. Zinkle S. J., Snead L. L. Opportunities and limitations for ion beams in radiation effects studies: Bridging critical gaps between charged particle and neutron irradiations // *Scripta Materialia*. – 2018. – Vol. 143. – P. 154-160.

© М. А. Кругляков, В. Н. Кудияров, И.А. Шелепов, Е.А. Буланцова, Н. С. Сабуров, В. В. Углов, 2023

УДК 62-971.2, 661.968, 620.92

**НАКОПЛЕНИЕ ВОДОРОДА В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ
ГИДРИДА МАГНИЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ
ПРИМЕНЕНИЯ В МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ СИСТЕМАХ ХРАНЕНИЯ
ВОДОРОДА**

Р. Р. Эльман, Н. Курдюмов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия*

Аннотация: Разработка материалов-накопителей водорода является одним из приоритетных направлений исследований в области водородной энергетики. Наиболее предпочтительными кандидатами для этого являются гидриды металлов и композиты на их основе. В данной работе рассмотрен один из композитных материалов для хранения водорода на основе гидрида магния и одностенных углеродных нанотрубок. Произведена оценка сорбционных и десорбционных характеристик композита. Поведение сорбции и десорбции водорода в композите исследовано в диапазонах температур и давлений 553–613 К и 0–3 МПа соответственно.

Ключевые слова: композитный материал, гидрид магния, углеродные нанотрубки, материалы-накопители водорода, сорбция водорода, десорбция водорода.

Разработка новых материалов для хранения водорода с заданными характеристиками является важным направлением развития водородной энергетики. К материалам, используемым в системах хранения водорода, предъявляются серьезные требования по емкости, рабочей температуре и давлению, волюметрической и гравиметрической плотности, и т.д. При этом такие материалы должны быть доступными и дешевыми. В этом случае оправдано использование материалов для хранения водорода на основе гидрида магния, поскольку магний распространен в земной коре, дешев, а его свойства можно улучшить для достижения требуемых характеристик. В то же время применение чистого гидрида магния ограничено из-за высоких значений энергии активации процессов сорбции и десорб-

ции водорода [1]. Эффективной стратегией улучшения свойств гидридов металлов, в частности и гидрида магния, является создание на их основе композитов с наноматериалами. Углеродные нанотрубки, являясь эффективной каталитической добавкой и прекурсором для осаждения наночастиц металлов, представляются экономически выгодным решением для улучшения свойств гидрида магния. Имеется множество публикаций, показывающих, что добавление одностенных (ОУНТ) или многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) оказывает положительное влияние на сорбционные и десорбционные свойства, а также на теплопроводность засыпки Mg/MgH₂ [2]. Однако существуют и сведения об отсутствии каталитического эффекта углеродных нанотрубок или даже ухудшения

свойств Mg/MgH₂ при их добавлении [3]. Кроме того, необходимо понимание механизмов взаимодействия водорода с композитами MgH₂-ОУНТ, а также поведения композита в рабочих условиях. В этом случае данным вопросам уделяется лишь ограниченное внимание. В связи с этим актуальным является исследование водородсорбционных и десорбционных характеристик композита MgH₂-ОУНТ. Понимание взаимодействия водорода с композитами является важной задачей для осуществления оценки, прогнозирования и улучшения свойств таких материалов.

Помимо проблем выбора материалов-накопителей водорода стоит и необходимость в выборе геометрии системы хранения водорода. В активированном состоянии материалы-накопители водорода представляют собой мелкодисперсные порошки с размером частиц (1–10) мкм, которые обычно характеризуются крайне низкой эффективной теплопроводностью (0,1–1) Вт/(м·К) [4]. Кроме того, локальный нагрев в сочетании с большим тепловым эффектом реакции поглощения водорода может привести к агрегации частиц и возникновению кризисных явлений, что приводит к резкому снижению производительности системы хранения водорода [5]. Поэтому значительное внимание также уделяется организации температурного менеджмента в металлгидридных системах хранения водорода. Использование теплообменников является наиболее распространенным, простым и эффективным методом решения задач тепло-массопереноса в металлгидридной

засыпке. Для выявления наилучшего решения, обеспечивающего высокую производительность металлгидридной системы хранения водорода, необходимо решить задачи оптимизации с учетом занимаемого объема теплообменника и температуры металлгидридной засыпки. Особую роль в решении задач оптимизации играют методы численного моделирования.

Таким образом, для реализации технических решений в области эффективного и экологически чистого хранения энергии в виде водорода необходимо провести комплексные фундаментальные и прикладные исследования, направленные на улучшение свойств материала хранения водорода и оптимизацию проектирование металлгидридных реакторов, оснащенных теплообменником.

Настоящее исследование показало, что измельчение гидрида магния с 5 масс% ОУНТ улучшает характеристики сорбции и десорбции водорода из композита по сравнению с исходным MgH₂. По результатам сканирующей электронной микроскопии показано, что композит представляет собой частицы гидрида магния, на поверхности которых осаждены и внедрены углеродные нанотрубки и наночастицы. Композиты с такой микроструктурой могут быть благоприятны для реакций сорбции и десорбции водорода. Исходя из полученных электрограмм видно, что рефлекс ОУНТ отсутствуют. Также можно сделать вывод о том, что углеродные нанотрубки способствуют восстановлению кислорода из фазы MgO. По результатам БЭТ-анализа площадь

поверхности композита в 3 раза превышает таковую для чистого MgH_2 , что свидетельствует о сохранении структуры некоторых ОУНТ. Изотермы сорбции-десорбции показали, что добавление ОУНТ снижает максимальную емкость гидрида магния на 8%, однако существенно снижает равновесное давление плато десорбции. Содержание водорода в полученных порошках MgH_2 и MgH_2 -5 масс% ОУНТ составило 6,01 масс% и 5,54 масс% соответственно. Согласно построенным графикам Вант-Гоффа, для композита наблюдается незначительное снижение энергии активации сорбции и десорбции. Методами *in situ* показано, что водород способен десорбироваться из композита до разложения фазы MgH_2 в интервале температур 350–560 К. При этом в композите наблюдаются два максимума выделения водорода, что можно объяснить влиянием ОУНТ. Это позволяет сделать вывод, что водород начинает выделяться при более низкой температуре в условиях эксплуатации.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-01280), а также в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang X., Liu Y., Ren Z., Zhang X., Hu J., Huang Z., Lu Y., Gao M., Pan H. Realizing 6.7 wt% reversible storage of hydrogen at ambient temperature with non-confined ultrafine magnesium hydrides // *Energy & Environmental Science.*, 2021. Vol. 14, N. 4. P. 2302–2313.
2. Lototskyy M. et al. Magnesium-carbon hydrogen storage hybrid materials produced by reactive ball milling in hydrogen // *Carbon.* 2013. Vol. 57. P. 146–160.
3. Cai W. et al. Positive and negative effects of carbon nanotubes on the hydrogen sorption kinetics of magnesium // *The Journal of Physical Chemistry C.* 2015. Vol. 119, N.45. P. 25282–25290.
4. Visaria M. et al. Study of heat transfer and kinetics parameters influencing the design of heat exchangers for hydrogen storage in high-pressure metal hydrides // *International Journal of Heat and Mass Transfer.*, 2010. Vol. 53, N. 9–10. P. 2229–2239.
5. Borzenko V. I. et al. Characteristic features of heat and mass transfer in hydrogen energy storage systems // *Journal of Physics: Conference Series.* – IOP Publishing., 2018. Vol. 1128, N. 1. 6 p.

© П. Р. Эльман, Н. Курдюмов, 2023

УДК 669.295.5

**СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАКОПИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА
СО СТЕХИОМЕТРИЕЙ $Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$ И $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДАМИ ПЛАВЛЕНИЯ В ПЛАЗМЕ
АНОМАЛЬНОГО ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА И ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ
ПЛАВКИ**

А. Е. Жданов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия*

Аннотация: Одной из актуальных целей на сегодняшний день, является поиск оптимальных материалов для хранения водорода, которые могли бы иметь более высокую объемную плотность, чем сжатый и/или жидкий водород. В рамках работы описываются структурно-фазовые состояния и сорбционные характеристики сплавов $Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$ и $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$, полученных путем их синтеза с использованием методов плавления в плазме аномального тлеющего разряда и дуговой плавки. Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о наличии основной интерметаллической фазы $TiVCr$ с ОЦК-решеткой в сплавах, полученных методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда, а также о присутствии фазы $\alpha-Ti$. Сплавы, полученные методом электро-дуговой плавки, демонстрируют повышенную циклическую стабильность, в то время как сплавы, полученные методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда, обладают повышенной максимальной водородной емкостью.

Ключевые слова: интерметаллические соединения; плавление в плазме аномального тлеющего разряда; электро-дуговая плавка; сорбция/десорбция водорода.

В настоящее время водород является одним из самых перспективных носителей возобновляемой энергии. Однако важной задачей является поиск оптимальных материалов для хранения водорода, которые обладали бы более высокой объемной плотностью, чем сжатый и жидкий водород. Одним из наиболее перспективных материалов, являются интерметаллиды на основе титана. Они характеризуются высокой емкостью водорода, составляющей около 3,5-4 масс.% [1].

Целью данной работы являлся синтез сплава $TiVCr$ с различной стехиометрией с использованием

метода плавления в плазме аномального тлеющего разряда и дугового плавления, а также в исследовании его структурно-фазового состояния.

Для синтеза материалов со стехиометриями $Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$ и $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$, использовались порошки титана, ванадия и хрома. Образцы были получены методами аномального разряда и электродуговой плавкой. После синтеза материалов, проводился 48-часовой отжиг при температуре 1400 °С [2].

Элементный анализ показал, что синтезированные сплавы методами плавления в плазме аномаль-

ного тлеющего разряда, является достаточно однородными и соответствуют стехиометрическому составу, близкому к $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$ и в случае $Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$, на образцах, полученных методом электродуговой

плавкой, наблюдаются спектры с содержанием кислорода.

На дифрактограммах (рисунок 1 и 2), для всех образцов наблюдаются рефлексы основной фазы $TiVCr$ с ОЦК-решеткой, а также фазы Ti_3O с ГПУ-модификацией.

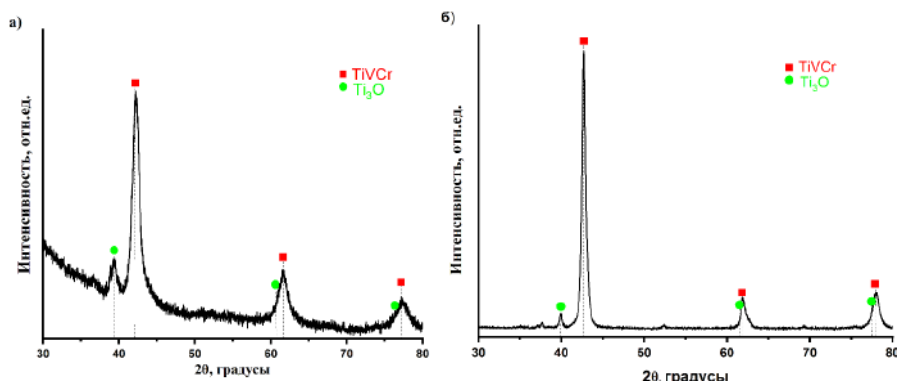


Рисунок 1 – PCI кривые сорбции/десорбции порошка $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$, полученного методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда

Фаза Ti_3O , образуется в результате разного типа процессов. Если использовать метод плавления в плазме аномального тлеющего разряда, то эта фаза образуется в результате отжига материала. А если

использовать метод электродуговой плавки, то образование остаточного кислорода в реакционной камере также приводит к образованию этой фазы

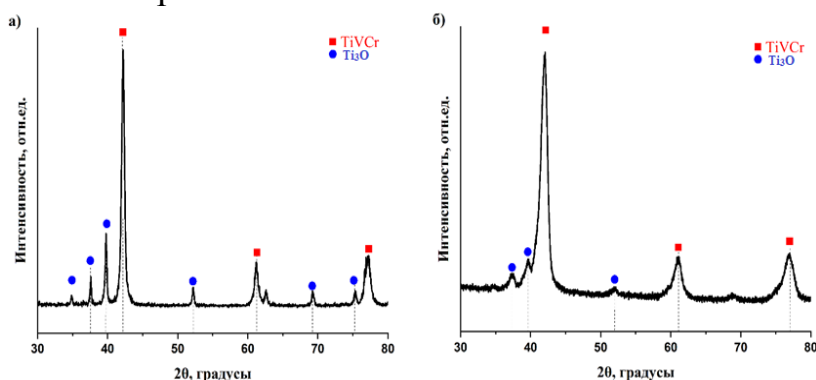


Рисунок 2– Дифрактограммы сплавов $Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$ полученных методом электродуговой плавки (а) и методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда (б).

Параметры решеток для образцов:

$Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$ электродуговой – 2.9980 Å,

$Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$ плавление в плазме аномального тлеющего разряда – 3.0028 Å,

$Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$ электродуговой –

3.0257 Å,

Ti₃₃V₃₃Cr₃₃ плавление в плазме аномального тлеющего разряда – 3.0299 Å.

Циклические процессы сорбции/десорбции проводились непосредственно после активационной обработки в едином технологическом

цикле в автоматическом режиме «РСІ» при температуре 120 °С. На рисунке 1 и 2, представлены данные первых трех циклов для материалов накопителей Ti_{21.5}V₄₀Cr_{38.5}. На рисунке 3 и 4, представлены данные первых шести циклов для материалов накопителей Ti₃₃V₃₃Cr₃₃.

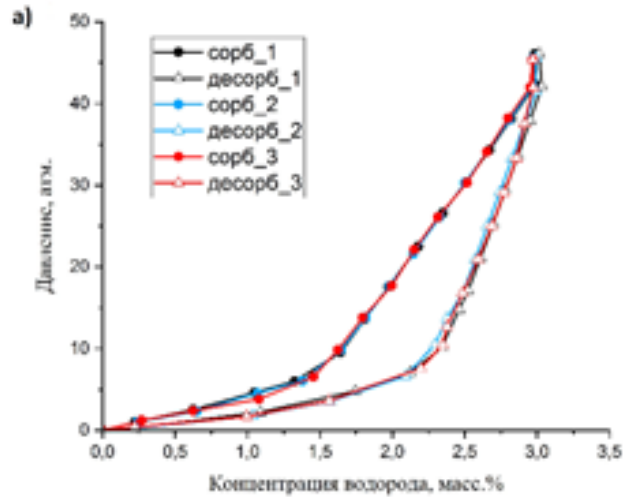


Рисунок 3 –РСІ кривые сорбции/десорбции порошка Ti_{21.5}V₄₀Cr_{38.5}, полученного методом электродуговой плавки

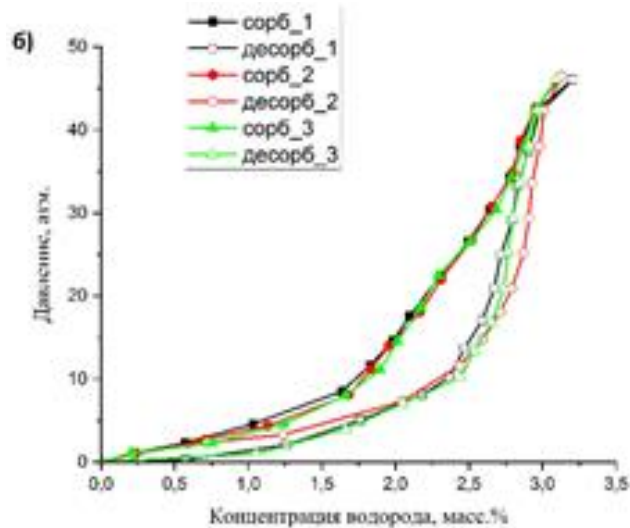


Рисунок 4 – РСІ кривые сорбции/десорбции порошка Ti_{21.5}V₄₀Cr_{38.5}, полученного методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда

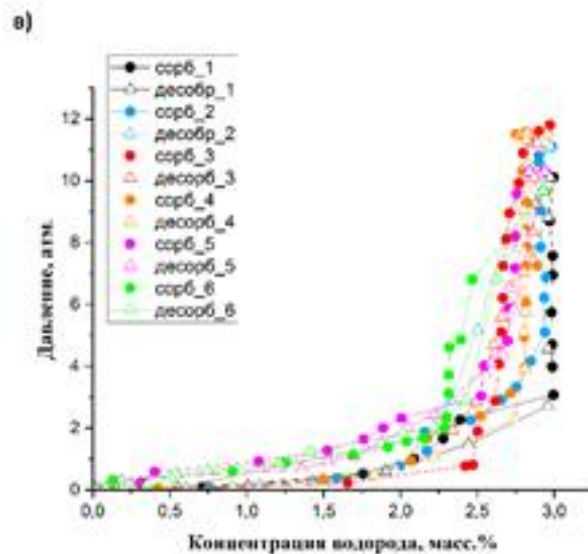


Рисунок 5 –P-CI кривые сорбции/десорбции порошка $Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$ полученного методом электродуговой плавки

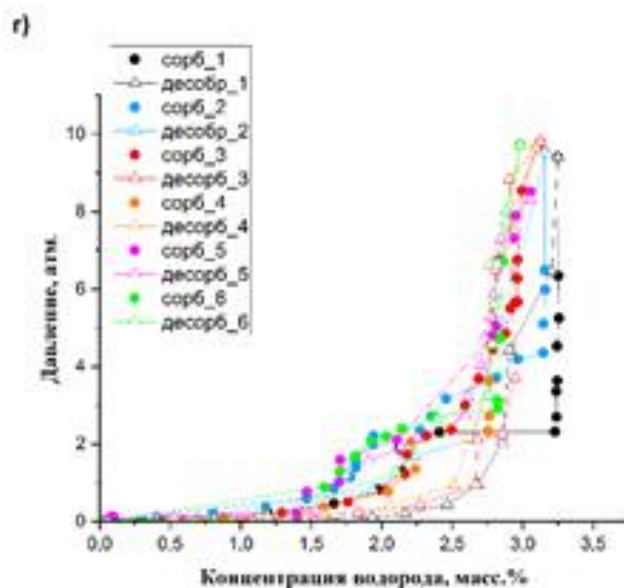


Рисунок 6 –P-CI кривые сорбции/десорбции порошка $Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$ полученного методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда

По данным рисунков 3, 4, 5 и 6, можно сделать вывод, что материал-накопитель со стехиометрией в среднем $Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$ имеет большую сорбционную емкость на 1.13%, в отличии от $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$, а также метод плавления в плазме аномального тлеющего разряда имеет на

8.1% больше максимальную сорбционную емкость материала при первом наводороживании накопителя $TiVCr$, по сравнению с методом электродуговой плавки. Так же стоит отметить, что наличие фазы оксида в сплаве, приводит к уменьшению максимальной сорбционной емкости.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2021-0017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ажажа В. М. и др. Материалы для хранения водорода: анализ тенденции развития на основе данных об

информационных потоках // Вопросы атомной науки и техники. – 2006.

2. Zhdanov A. E. et al. Synthesis of $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$ alloy by abnormal glow discharge plasma // Materials Letters. – 2023. – Т. 335. – С. 133736.

3. . – 2023. – Т. 335. – С. 133736.

© А. Е. Жданов, 2023

УДК 667.621

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
СТЕКЛОПЛАСТИКА СО СТАЛЬЮ И ТЕРМОПЛАСТАМИ,
ПОЛУЧЕННЫХ В ПРОЦЕССЕ ФОРМОВАНИЯ**

Г. И. Русских

*АО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», г. Бийск,
Россия*

***Аннотация:** Доклад посвящен результатам исследований неклеевых адгезионных соединений получаемых в процессе формования стеклопластиков с закладным элементом, а также получаемых наплавлением полимеров на стеклопластиковый стержень.*

***Ключевые слова:** адгезионное соединение, стеклопластик, сталь, термопласт, процесс формования.*

Разнообразие современных материалов, как металлов, так и пластмасс создает особые проблемы в их совместном применении при проектировании и изготовлении изделий. Это связано с различием их физико-механических характеристик (прочности, пластичности), и часто трудно реализуемыми технологическими возможностями их соединений в единое целое. Так известны соединения металлических труб с термоусаживаемыми муфтами из реактопластов [1]. Особый интерес представляют соединения полимерных композитов на основе волокнистых реактопластов, таких как стеклопластики с заформованными (приформованными) деталями из стали и термопластов.

Исследование адгезионных характеристик стальной цилиндрической законцовки, заформованной в стеклопластиковый стержень.

Стеклопластиковые стержни со

стальными законцовками представляют практический интерес в конструкциях, работающих на растяжение.

В частности, их применение известно в полимерных изоляторах [2] и стеклопластиковых насосных штангах (патент РФ № 2236542). Применение технологии радиального обжатия [3] позволяет получать различные изделия (патенты РФ №№ 2142039, 2274715).

Поскольку способ радиального обжатия реализуем в непрерывном процессе, когда закладной элемент из другого материала укладывается вовнутрь формируемого не отвержденного полуфабриката стержня. Эта технология обеспечивает равенство площадей сечения самого стержня и материала вокруг закладного элемента.

Использование этой технологии позволяет получение стержней из волокнистого полимерного композита (ВКПМ) со стальными законцовками имеющими резьбу.

На адгезию полимера к металлу Андреевская Г.Д. [4], в частности, эпоксидной смолы к стали влияют следующие факторы:

- химическое строение полимера;
- микрорельеф, чистота поверхности металла;
- операционные факторы технологии, включающие термообработку, давление прессования (обжатия), площадь контакта и пр.

В способе радиального обжатия адгезионные характеристики ВПКМ и закладной детали зависят от степени обжатия, что связано как с плотностью материала, например, стеклопластика, толщиной клееного шва и толщиной матрицы между волокнами.

При сложных формах закладного элемента (конус, ступенчатый цилиндр, волнообразная поверхность) картина контактных давлений на разных сечениях будет различной, что приводит к разной плот-

ности ВПКМ, а значит и разной степени объёмного армирования [5].

Характеристики адгезионного соединения стеклопластикового стержня с замотанным в него закладным элементом цилиндрической формы с разными сочетаниями диаметров (рисунок 1) представлены в таблице 1.

Результаты испытаний на адгезию.

Цилиндрические образцы закладных элементов диаметром 7, 10, 13 мм изготавливались из стали с шероховатостью 12,5-25 мкм. Соединение получалось способом радиального обжатия стеклопластиковых стержней диаметром от 13 до 19,6 мм



Рисунок 1 – Вид законцовки стержня в разрезе с закладным элементом цилиндрической формы

Таблица 1 – Адгезионные свойства соединения стеклопластик-сталь

| № опыта | Диаметр стержня, мм | Содержание связующего, % | Диаметр закладного элемента, мм | Длина закладного элемента, мм | Усилие вырыва, (среднее значение), Н | Напряжение сдвига, $\tau_{сд}$, МПа |
|---------|---------------------|--------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 13 | 16,5 | 7 | 150 | 17400 | 5,24 |
| 2 | 13 | 16,5 | 10 | 145 | 22200 | 4,9 |
| 3 | 13 | 16,5 | 13 | 145 | 32000 | 5,4 |
| 4 | 15,5 | 14,7 | 13 | 145 | 38800 | 6,5 |
| 5 | 19,6 | 15,2 | 13 | 145 | 44600 | 7,5 |

Исследование адгезионных характеристик стекло-наполненного полиамида наплавленного на поверхность стекло-пластикового стержня.

Наплавка термопластичных полимеров на стеклопластик часто необходима для придания детали специфических свойств, например, для снижения трения по контактируемым поверхностям. В, частности, в насосных штангах для снижения трения о насосно-компрессорные трубы используют скребки-центраторы из полиамида. Для стеклопластиковых насосных штанг (ШНС) из-за их большей, чем у стальных штанг гибкости в условиях кривизны скважин использование скребков-центраторов является обязательным.

Работы по исследованию соединения термопласт-стеклопластик проводились на модельных образцах с диаметром наплавленного на концах стержня утолщения 30 мм (см. рисунок 2). В таком виде образцы пригодны для испытаний на разрывной машине

В качестве наплаваемого материала использовался ударопрочный полиамид марки Гроднамид ПА6-ЛУ имеющий усадку при литье 1,2-2,0 % (ТУ Р 6500048054.030-2003).

Использовались стержни двух видов, отличающиеся шероховатостью

1) Стержень диаметром 22,6 мм, полученный фильерным способом с оплеткой полиамидной нитью (Тип 1).

2) Стержень от ШНС 22 диаметром 21,4-22,6 мм, полученный способом радиального обжатия [2] с оплеткой полиамидной нитью (Тип 2).

3) Стержень с винтообразной волнистой поверхностью диаметром 22,6 мм (Тип 3) обжатый полиамидной нитью.



Рисунок 2 – Вид законцовки модельного образца стеклопластикового стержня с наплавленным из полиамида оконцевателем

На рисунке 3 показана диаграмма усилий сдвига наплавленного центратора диаметром 43 мм и длиной 100 мм на стеклопластиковом стержне диаметром 22,6 мм.

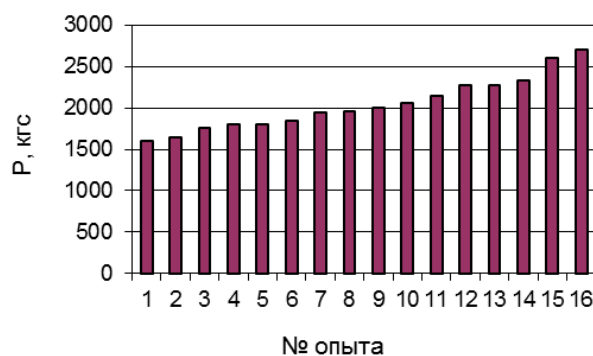


Рисунок 3 – Усилие сдвига центратора диаметром 43 мм и длиной 100 мм на стержне из стеклопластика диаметром 22,6 мм

В таблице 2 приведены адгезионные характеристики по напряжению сдвига наплавленных на стержень (тип 1) диаметром 22,6 мм макетов центраторов из полиамида диаметром 43 мм и длиной 200 мм.

В таблице 3 представлены результаты изменения усилия сдвига при разной шероховатости стеклопластикового стержня диаметром 21,7 – 22,7 мм.

Таблица 2 – Адгезионные свойства макетов соединений центратора из полиамида и стеклопластикового стержня

| № п/п | Тип стержня | Диаметр стержня, мм | Шероховатость Ra, мкм | Длина наплавки, мм | Усилие сдвига, Н | Напряже-ние сдвига, МПа |
|-------|-------------|---------------------|-----------------------|--------------------|------------------|-------------------------|
| 1 | 1 | 22,7 | 3,2-6,3 | 70 | 4983 | 1,0 |
| 2 | 1 | 22,6 | 3,2-6,3 | 70 | 4944 | 0,98 |
| 3 | 1 | 22,6 | 3,2-6,3 | 70 | 5396 | 1,1 |
| 4 | 2 | 22,4 | 12-20 | 70 | 7358 | 1,45 |
| 5 | 2 | 21,7 | 12-20 | 70 | 7358 | 1,54 |
| 6 | 3 | 22,6 | 250-500 | 30 | 6377 | 2,99 |
| 7 | 3 | 22,6 | 250-500 | 75 | 17168 | 3,22 |
| 8 | 3 | 22,6 | 250-500 | 50 | 10006 | 2,82 |
| 9 | 3 | 22,6 | 250-500 | 50 | 8044 | 2,26 |

Таблица 3 – Адгезионные свойства соединения стеклопластикового стержня и макетов центратора из полиамида с длиной наплавки 30-70 мм

| № обр. | Тип стержня | Диаметр стержня, мм | Длинанаплавки, мм | Усилие сдвига, кгс | Напряже-ние сдвига, МПа |
|--------|-------------|---------------------|-------------------|--------------------|-------------------------|
| 1 | 1 | 22,6 | 200 | 2250 | 1,6 |
| 2 | 1 | 22,6 | 200 | 1960 | 1,4 |
| 3 | 1 | 22,6 | 200 | 1980 | 1,4 |
| 4 | 1 | 22,6 | 200 | 3180 | 2,2 |
| 5 | 1 | 22,6 | 200 | 1600 | 1,1 |
| 6 | 2 | 22,45 | 200 | 2940 | 2,1 |
| 7 | 2 | 22,25 | 200 | 1340 | 0,96 |
| 8 | 2 | 22,6 | 200 | 2200 | 1,5 |
| 9 | 2 | 22,7 | 200 | 1550 | 1,1 |
| 10 | 3 | 23 | 200 | 4100 | 2,8 |
| 11 | 3 | 23 | 200 | 4150 | 2,9 |
| 12 | 3 | 23 | 200 | 4500 | 3,0 |
| 13 | 3 | 23 | 200 | 6700 | 4,5 |
| 14 | 3 | 23 | 200 | 6500 | 4,4 |

Заключение. Представленные результаты исследования соединений стеклопластикового стержня со стальными закладными элементами и с термопластичным жестким полимером показали, что адгезионные

характеристики таких соединений напрямую зависят от технологии их получения и геометрических особенностей соединяемых поверхностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев, К.П. Экспериментальное исследование механических характеристик термоусаживающихся муфт и муфто-клеевых соединений / К.П. Алексеев, В.Ф. Строганов, Д.Е. Страхов, И.В. Строганов // *Механика композиционных материалов и конструкций*, - т.11, - №3, - 2005, - С. 321-336

2. Блазнов, А.Н. Стеклопластиковые стержни ООО «Бийский завод стеклопластиков» для полимерных изоляторов. / А.Н. Блазнов, Ю.И. Ладыгин, А.Н. Луговой, Г.И. Русских, В.Ф. Савин // *Сб. «Подвесные и опорные полимерные изоляторы: производство, технические требования, методы испытаний,*

опыт эксплуатации, диагностика». Материалы международной научно-технической конференции 4-9 октября 2004г., С-Петербург. ПЭИПК, 2004, с.57

3. Русских, Г.И. Технология формования композитных стержней способом радиального обжатия. Ч.1. Анализ конструкций утяжек. / Г.И. Русских, Ю.Г. Афанасьев // *Ползуновский вестник*. – 2006. – №2 – С. 134-140.

4. Андреевская Г.Д. Высокопрочные ориентированные стеклопластики. М: Наука, 1966, 370с.

5. Русских Г.И. Исследование прочностных характеристик стеклопластиковых стержней со стальными законцовками / Г.И. Русских, Ю.Г. Афанасьев, А.И. Хе // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2006. Т. 3. – № 3. – С. 57-60.

© Русских Г. И.

УДК 677.1:678.8

**ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН
РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ**

**П. А. Медведев¹, А. Н. Блазнов^{1,2}, Г. С. Задворных^{1,3}, Е. Г. Сакошев^{1,3},
З. Г. Сакошев¹, В. В. Фирсов¹**

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, г. Бийск

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», г. Барнаул

³ Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», г. Бийск

Аннотация: Изготовлены листовые однонаправленные образцы композиционных материалов на основе волокон различной природы (минеральных, химических, растительных). Проведены испытания образцов методом продольного изгиба с определением прочности, модуля упругости и предельной деформации при разрушении образцов. Наибольшими значениями модуля упругости 67 ГПа обладают образцы углепластика, наибольшей деформацией при разрушении 6,35 % - образцы композита из полиакрилонитрильных нитей. Базальтопластик и стеклопластик имеют близкие значения прочности 1000-1200 МПа и модуля упругости 33-35 ГПа. Образцы композитов из волокон льна и конопли имеют прочность 100-127 МПа, модуль упругости 4,7-5,6 ГПа, сопоставимые с композитами из полиакрилонитрильных волокон. Полученные результаты изготовления и испытаний композитов из разных видов волокон могут использоваться для создания гибридных материалов с комбинированными свойствами.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, минеральные, химические и растительные волокна, прочность, модуль упругости, предельная деформация.

Направление вовлечения растительных волокон в создание биоразлагаемых материалов активно развивается во всем мире. Как правило, растительные волокна по механическим свойствам (прочности и модулю упругости) уступают распространённым наполнителям ком-

позиционных материалов – минеральным стеклянным и базальтовым волокнам и углеродным. Основными достоинствами растительных волокон являются их воспроизводимость, экологичность и невысокая стоимость [1-4].

Идея создания гибридных по-

лимерных композиционных материалов направлена на реализацию наилучших ресурсов волокон различной природы для создания нового материала с комбинированными свойствами. Например, гибридные композиты на основе углеродных и стеклянных волокон позволяют использовать высокий модуль Юнга от углеродных волокон в сочетании с высокой деформативностью стеклянных [5, 6].

В настоящей работе были созданы композиционные материалы из разных видов волокон (минеральных, химических, растительных) для оценки исходных свойств моноволоконистых композитов с целью их комбинирования. Ожидается, что гибридный материал на основе минеральных и растительных волокон или углеродных и растительных будет обладать повышенными прочностными свойствами (больше чем у растительных, но меньше чем у минеральных или углеродных). Но в то же время будет частично биоразлагаемым, как на основе растительных волокон.

Изготовление композитов осуществлялось в одинаковых условиях на установке намотки с числовым программным управлением [7]. Пропитанный связующим ровинг плотно, виток к витку укладывался на цилиндрическую оправку в несколько проходов до набора требуемой толщины изделия. Далее из

трубчатой заготовки изготавливали пластины (ламинаты) согласно способу, описанному в патенте [8]. Полученную заготовку разрезали вдоль оси оправки, делали развертку в лист в неотвержденном виде, прикатывали роликом, затем подпрессовывали между двумя металлическими пластинами в форме и в таком виде отправляли в печь для полимеризации. Использовали во всех случаях связующее ЭДИ горячего отверждение. Режимы отверждения композитов: 30 минут при 120 °С и 2 часа при 150 °С.

В одинаковых условиях были изготовлены пластины композиционных материалов на основе минеральных волокон (стеклоровинг, базальтовый ровинг), химических (углеродные волокна, полиакрилонитрильная нить) и растительных (лущьяные волокна льна и конопли). Выбор растительных волокон лущьяных культур, как наиболее длинных для изготовления однонаправленных композитов методом намотки обоснован в работе [9]. Внешний вид полученных листовых образцов показан на рисунке 1.

Из листовых материалов были вырезаны образцы вдоль волокон размерами 100×12×2 мм (толщиной равной толщине листа без обработки). Испытания по определению упруго-прочностных свойств проводили методом продольного изгиба на автоматизированной установке.

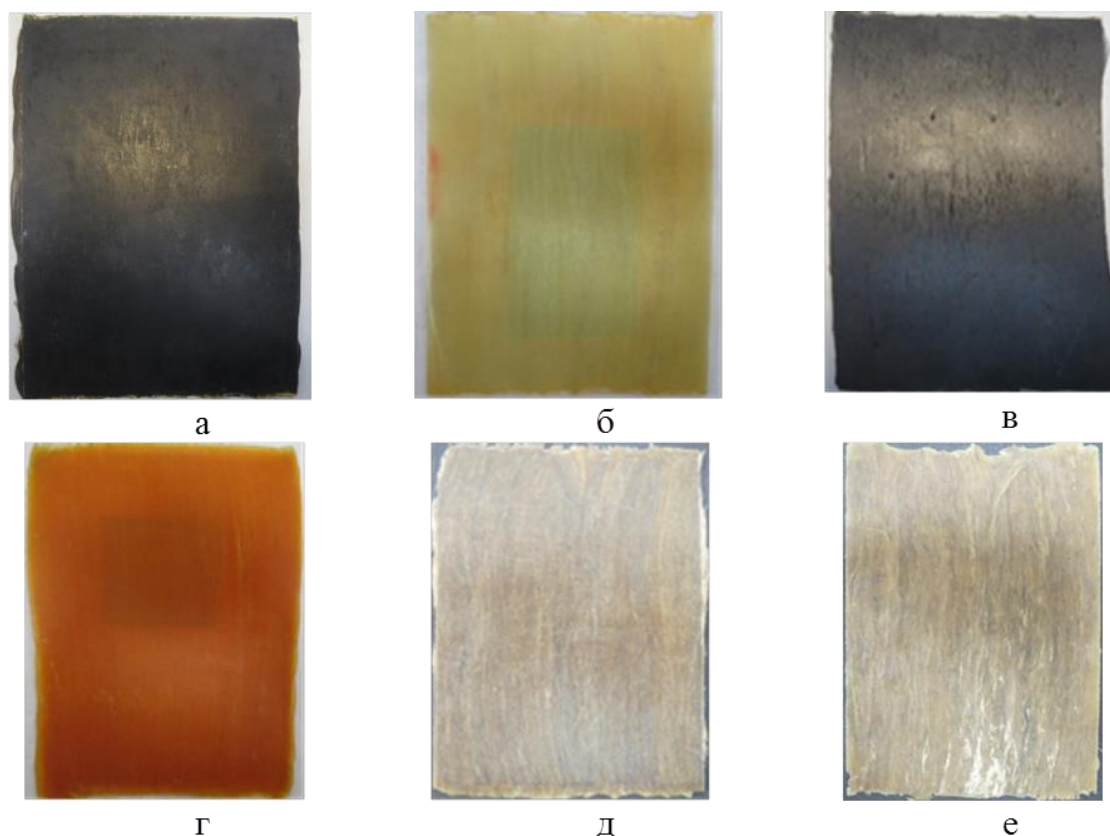
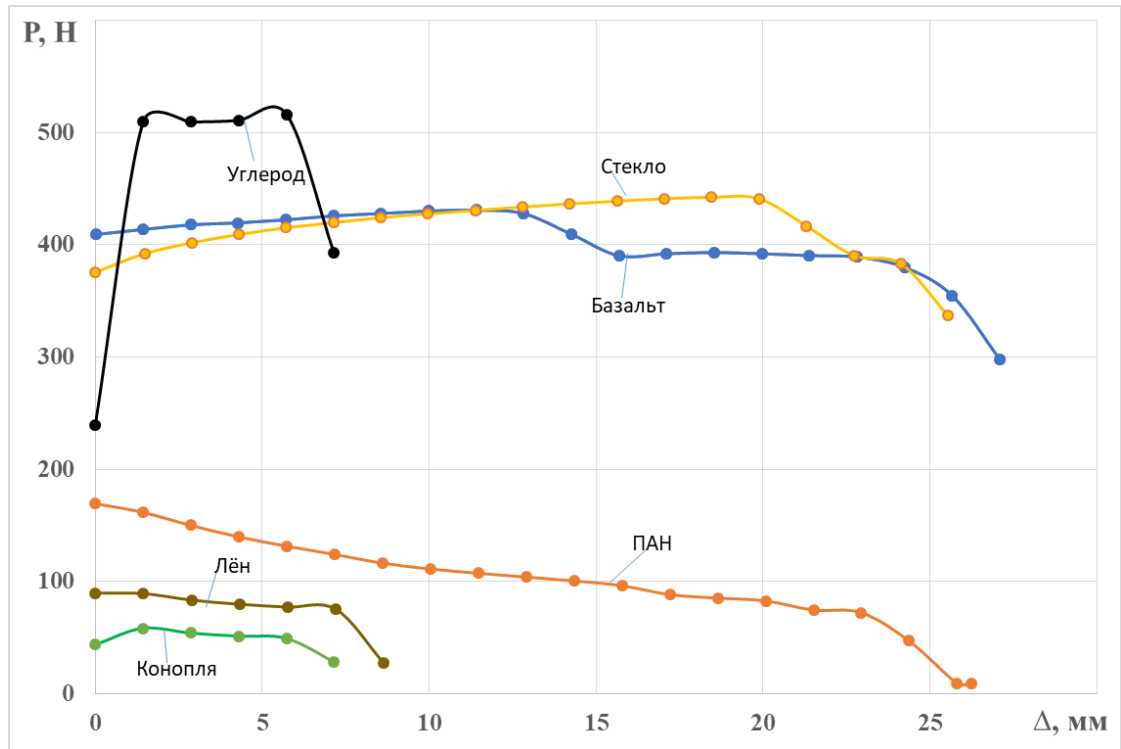


Рисунок 1 – Внешний вид изготовленных листовых образцов ПКМ на основе волокон: базальтовых (а), стеклянных (б), углеродных (в), полиакрилонитрильных (г), лубяных волокон льна (д) и конопли (е)

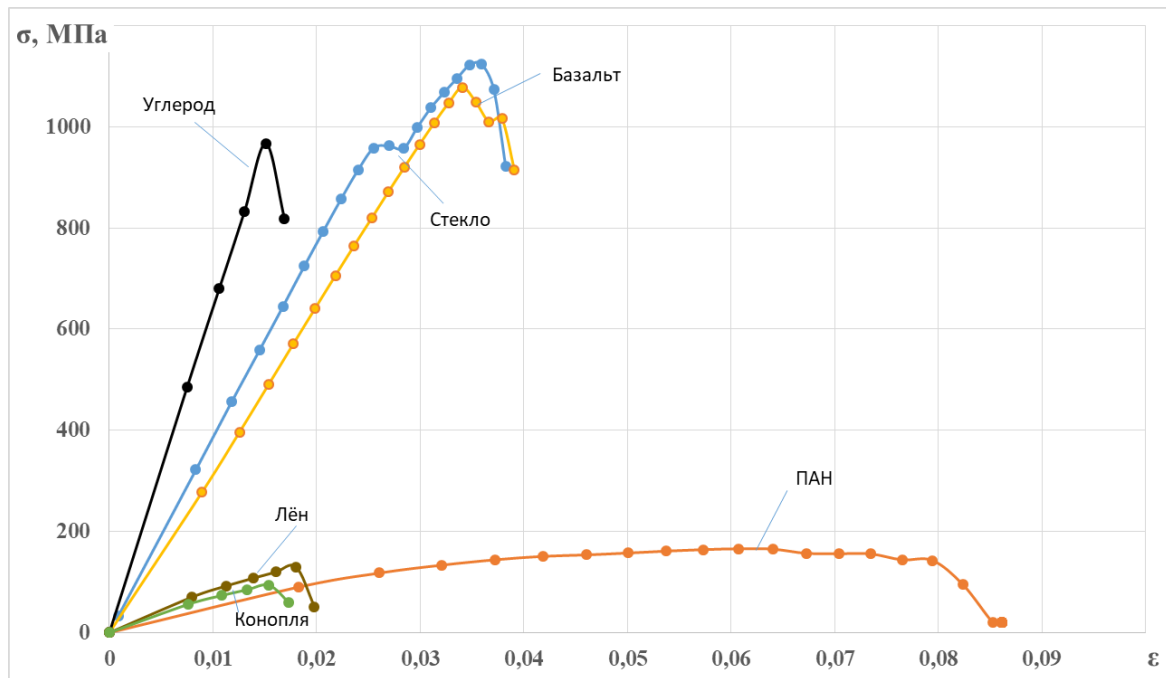
Сущность метода испытаний заключается в нагружении тонкого образца (в нашем случае отношение длины к толщине составляло около 50) продольным изгибом до разрушения, при этом фиксируются осевая сила силоизмерительным датчиком ДСТ и продольное перемещение шарнирной опоры с помощью датчика оборотов ВБИ. Получаем первичную диаграмму нагрузка – перемещение, после обработки которой по известным формулам вычисляются значения прочности, предельной деформации и модуля упругости [10, 11].

Полученные первичные диаграммы нагружения и обработанные компьютером в автоматическом режиме приведены на рисунке 2.

По данным графиков нагружения (рисунок 2 б) можно заключить, что «классические» композиты: стекло-, базальто- и углепластик обладают линейно-упругими свойствами вплоть до разрушения, композиты с растительными волокнами – также, но диаграмма меньшей протяженности, а композит на основе полиакрилонитрильных нитей имеет большую деформативность – до 8 %, при низкой прочности и модуле упругости.



а



б

Рисунок 2 – Типичные диаграммы нагружения продольным изгибом в координатах нагрузка-перемещение (а) и напряжение – деформация (б)

Программное обеспечение установки также выдает протокол испытаний в автоматическом режиме. Пример протокола для одной из пластин приведен на рисунке 3.

Испытательная лаборатория
ИПХЭТ СО РАН

| ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ НА ПРОДОЛЬНЫЙ ИЗГИБ | | | | | | | | | |
|--|-----------------|-------|------------|----------------------------|------------|-------|---------|----------|----------------------|
| ИЗДЕЛИЕ: | Лен Намотка | от | 10.05.2023 | Партия № | 1 | | | | |
| Акт отбора образцов: | 1 от 10.05.2023 | о | | Температура при испытании, | 23 | | | | |
| Дата изготовления | 10.05.2023 | Линия | 2 | Дата испытания | 10.05.2023 | | | | |
| № обр. | Lv, мм | a, мм | b, мм | F, Н | h, мм | e, % | E, МПа | Rси, МПа | W МДж/м ³ |
| 1 | 100,30 | 12,49 | 2,12 | 65,94 | 8,64 | 1,98 | 5314,15 | 128,48 | 1,55 |
| 2 | 99,80 | 13,18 | 2,10 | 75,45 | 7,21 | 1,80 | 5599,22 | 129,93 | 1,51 |
| 3 | 100,00 | 11,42 | 2,15 | 66,42 | 8,66 | 2,02 | 5577,96 | 137,51 | 1,70 |
| 4 | 100,60 | 12,00 | 2,04 | 67,36 | 5,76 | 1,54 | 6248,02 | 121,74 | 1,19 |
| 5 | 100,50 | 12,00 | 2,15 | 60,74 | 8,64 | 2,00 | 5304,41 | 119,90 | 1,35 |
| 6 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Среднее значение | 83,53 | 10,18 | 1,76 | 55,99 | 6,48 | 1,56 | 4673,96 | 106,26 | 1,22 |
| Стандартное отклонение | 40,92 | 5,02 | 0,86 | 27,83 | 3,38 | 0,78 | 2315,35 | 52,44 | 0,62 |
| Половина ширины 95% довер. интервала | 43,44 | 5,33 | 0,92 | 29,54 | 3,59 | 0,83 | 2457,62 | 55,66 | 0,66 |
| 95% минимум для среднего | 40,09 | 4,85 | 0,84 | 26,44 | 2,90 | 0,73 | 2216,34 | 50,60 | 0,56 |
| Коэффициент вариации, % | 48,99 | 49,33 | 49,04 | 49,71 | 52,13 | 50,37 | 49,54 | 49,35 | 51,05 |

Рисунок 3 – Пример протокола испытаний на продольный изгиб одной из пластин

Средние значения определяемых параметров приведены в таблице 1. По данным таблицы 1 можно заключить, что стекло- и базальтопластики имеют близкие значения механических характеристик: прочность 1000-1200 МПа, модуль Юнга – 33-35 ГПа, углепластики отличаются более высоким модулем упругости – 67 ГПа, но низкой деформацией при разрушении – 1,67 %. Композиты на основе растительных волокон сопоставимы с композитами из ПАН – прочность 100-160 МПа, модуль Юнга – 4,7-5,6 ГПа, что на порядок меньше чем у углепластика. Наиболее высокую деформацию до разрушения проявляет композит на основе ПАН – 6,35 %.

Полученные данные по исходным механическим свойствам однонаправленных образцов, изготовленных в лабораторных условиях, позволяют проектировать гибридные композиты на их основе. Так, например, можно смешать высокомодульные углеродные волокна (более жесткие) с более деформативными волокнами ПАН для получения гибридных материалов, обладающих как повышенным модулем упругости (по сравнению с ПАН), так и более высокой деформативностью (по сравнению с углепластиком).

Таблица 1 – Сравнительные результаты испытаний образцов ПКМ на основе минеральных, химических и растительных волокон

| № п/п | Армирующие волокна | ε , % | E , МПа | σ , МПа | W , МДж/м ³ |
|-------|---|-------------------|-----------|----------------|--------------------------|
| 1 | Базальтовый ровинг РБ12-2450-4С | 3,88 | 35348 | 1177 | 2,9 |
| 2 | Стеклоровинг ЕС17-1200-350 | 3,42 | 33154 | 1062 | 13,2 |
| 3 | Углеродный ровинг УКН-П/5000 | 1,67 | 66928 | 1100 | 9,2 |
| 4 | Полиакрилонитрильная нить ТУ-13-239-79 | 6,35 | 4786 | 168 | 5,3 |
| 5 | Лубяные волокна конопли <i>Cannabis Sativa L.</i> | 1,74 | 4753 | 101 | 1,1 |
| 6 | Лубяные волокна льна (Лен сантехнический ГОСТ Р 53549-2009) | 1,87 | 5609 | 127 | 1,5 |

Примечание: ε – предельная деформация при разрушении; E – модуль упругости (модуль Юнга), σ – прочность, W – удельная энергия разрушения ($W = \varepsilon \cdot \sigma / 2$)

Или стекло- и базальтовые волокна с натуральными волокнами льна и конопли для получения био-разлагаемых композитов. Комбинированные свойства полученных гибридных композитов будут определяться из соотношений разных видов волокон, которым легко управлять для получения материалов с заранее заданными свойствами.

Выводы

1. Изготовили лабораторные образцы листовых однонаправленных композиционных материалов (ламинаты) на основе волокон различной природы (минеральных, химических, растительных) методом мокрой намотки на установке с числовым программным управлением оригинальным способом. Для всех образцов применяли связующее ЭДИ горячего отверждения.

2. Провели испытания на автоматизированной установке методом продольного изгиба, определили механические свойства вдоль волокон (прочность, модуль упругости и предельную деформацию до разрушения).

3. По результатам испытаний установлено, что углепластик обладает наибольшим модулем упругости 67 ГПа, при низкой деформации до разрушения 1,67 %, в то время как композит из волокон ПАН обладает наибольшей деформацией 6,35 % при низком модуле упругости 4,8 ГПа. Стекло- и базальтопластики имеют сходные характеристики: прочность 1000-1200 МПа, модуль упругости – 33-35 ГПа, предельная деформация 3,4-3,8 %. Композиты из растительных волокон по прочности (100-127 МПа) и модулю

упругости (4,7-5,6 ГПа) сопоставимы с композитом на основе волокон ПАН, по деформации 1,7-1,9 % ближе к стекло- и базальтопластикам.

4. Полученные результаты наглядно демонстрируют возможность изготовления композитов с применением растительных волокон, а также позволяют проектировать гибридные композиты с сочетанием волокон различной природы для получения новых материалов с заданным комплексом свойств.

Исследования выполнены при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Работа выполнена в рамках госзадания на тему "Фундаментальные основы создания интегрированной технологии переработки легковозобновляемого непищевого растительного сырья в востребованные экономикой РФ продукты", № госрегистрации 121061500030-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bijlwan P.P., Prasad L., Sharma A. Recent advancement in the fabrication and characterization of natural fiber reinforced composite: A review // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 44, Part 1. – P. 1718-1722.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.878>.
2. Birniwa A.H., Abdullahi S.S., Ali M., Mohammad R.E.A., Jagaba A.H., Amran M., Avudaiappan S.,

Maureira-Carsalade N., Flores E.I.S. Recent Trends in Treatment and Fabrication of Plant-Based Fiber-Reinforced Epoxy Composite: A Review // *Journal of Composites Science*. – 2023, 7, 120.
<https://doi.org/10.3390/jcs7030120>

3. Krauklis A.E., Karl C.W., Gaganí A.I., Jørgensen J.K. Composite Material Recycling Technology—State-of-the-Art and Sustainable Development for the 2020s. // *Journal of Composites Science*. – 2021, 5, 28.
<https://doi.org/10.3390/jcs5010028>.

4. Сакошев Е.Г., Блазнов А.Н., Бычин Н.В., Фирсов В.В., Задворных Г.С., Сакошев З.Г., Хлыстова Т.А. Выделение и исследование лубяных волокон крапивы двудомной // *Южно-Сибирский научный вестник*. – 2023. – №2 (48). – С. 124-131.

5. Атясова Е.В., Блазнов А.Н. Гибридные полимерные композиционные материалы. Часть 1. Состав и свойства // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2019. – № 11. – С. 23-31.

6. Журковский М.Е., Сакошев З.Г., Блазнов А.Н., Зимин Д.Е., Фирсов В.В., Самойленко В.В., Ходакова Н.Н. Исследование механических свойств намоточных гибридных полимерных композиционных материалов // *Южно-Сибирский научный вестник*. – 2018. № 3 (23). С. 39-43.

7. Самойленко В.В., Фирсов В.В., Блазнов А.Н. Экспериментальная установка для изготовления образцов намоточных изделий // *Технологии и оборудование химиче-*

ской, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы IX Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (18–20 мая 2016 г., г. Бийск) / Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2016. – С. 180-182.

8. Патент № 2597811 РФ. Способ определения механических характеристик полых трубчатых изделий из полимерных композиционных материалов / Самойленко В.В., Блазнов А.Н., Фирсов В.В., Зимин Д.Е., Ходакова Н.Н., Углова Т.К., заявитель и патентообладатель ИПХЭТ СО РАН – № 2015128703, заявл. 14.07.2015, опубл. 20.09.2016, – Бюл. № 26.

9. Блазнов А.Н., Медведев П.А., Головина Е.А., Фирсов В.В., Сакошев З.Г., Бычин Н.В., Задворных Г.С., Сакошев Е.Г. Выбор растительных волокон для компози-

онных материалов // Южно-Сибирский научный вестник. – 2022. – №6 (46). – С. 268-274.

10. Патент № 2451281 РФ. Способ определения механических характеристик стержней из полимерных композиционных материалов и устройство для его реализации (варианты) / Рудольф А.Я., Поздеев С.П., Савин В.Ф., Луговой А.Н., Блазнов А.Н., Старцев О.В., Тихонов В.Б., Локтев М.Ю. - № 2010139689/28; заявл. 27.09.2010; опубл. 20.05.2012; бюл. № 14. – 12 с.: ил.

11. Блазнов А.Н., Савин В.Ф., Волков Ю.П., Рудольф А.Я., Старцев О.В., Тихонов В.Б. Методы механических испытаний композиционных стержней: монография; под ред. А.Н. Блазнова, В.Ф. Савина. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2011. – 314 с.

© П. А. Медведев, А. Н. Блазнов, Г. С. Задворных, Е. Г. Сакошев, З. Г. Сакошев, В. В. Фирсов, 2023

УДК 541.64:678.84

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЛОКОН РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ДЛЯ
АРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

**П. А. Медведев¹, А. Н. Блазнов^{1,2}, И. В. Черемухина³, Г. С. Задворных^{1,2},
Е. Г. Сакошев^{1,2}, З. Г. Сакошев¹, В. В. Фирсов¹**

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, г. Бийск

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», г. Барнаул

³ Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» (ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.), г. Энгельс, Саратовская область

Аннотация: Проведены сравнительные испытания в одних условиях волокон: минеральных (базальтовое, стеклянное), углеродное волокно, химических (поликапроамидная, полиакрилонитрильная, вискозная нить) и растительных (лубяные волокна льна, конопли, крапивы). Оценивались диаметр моноволокна, линейная плотность, разрывная нагрузка ровинга (пучка волокон) и микропластика, удельная разрывная нагрузка и коэффициент усиления. Наибольшую линейную плотность 1200-2500 текс имеют стеклянные и базальтовые волокна, углеродные – 378 текс, химические – 183 текс (кроме ПАН – 826 текс), лубяные растительные волокна – 440-630 текс. Удельная разрывная нагрузка для стеклоровингов и базальтовых ровингов сопоставима: 240-264 мН/текс, для углеродных – наиболее высокая 597 мН/текс, коэффициент усиления 2-2,25. Для химических волокон удельная разрывная нагрузка 282-323 мН/текс (у вискозных 92 мН/текс), коэффициент усиления 0,5-0,9. Из растительных наиболее высокая разрывная нагрузка у волокон льна и конопли 93-102 мН/текс, превышает вискозную нить, коэффициент усиления 1,6 у конопли и 4,39 у льна. У волокон крапивы результаты более низкие среди растительных волокон.

Ключевые слова: минеральные волокна, химические волокна, растительные волокна, линейная плотность, разрывная нагрузка, микропластик.

Различные волокна в композиционных материалах являются армирующим наполнителем и обеспечивают высокие механические свой-

ства [1]. Наиболее удобны для изготовления намоточных и пултрузионных изделий непрерывные волокна (ровинги). Они позволяют придать ориентацию волокон в

направлении главных действующих нагрузок, обеспечивая (для однонаправленных композитов) максимальную реализацию прочности волокон. Промышленностью выпускаются непрерывные минеральные и химические волокна. В последнее время в мире наблюдается возрастающий интерес к использованию растительных возобновляемых волокон для создания композитных материалов [2-5]. Наиболее длинные растительные волокна (ровницу) получают из лубяных культур – лен, конопля, джут, кенаф, крапива. Как правило, абсолютная прочность растительных волокон ниже, чем минеральных или химических, однако растительные имеют более легкий вес, поэтому для сопоставления свойств более грамотно оценивать не абсолютную, а относительную прочность, отнесенную к линейной плотности нити. По литературным данным, удельная прочность волокон льна превышает значения для стеклянных волокон.

Целью работы является испытание в одних условиях и сравнение характеристик минеральных, химических и растительных волокон в качестве армирующего компонента для полимерных композиционных материалов.

К основным параметрам входного контроля ровингов относятся следующие: диаметр элементарного волокна (мкм), линейная плотность (текс), разрывная нагрузка ровинга (Н), разрывная нагрузка микропластика (Н).

В качестве минеральных волокон исследовали следующие:

1) базальтовый ровинг ВСФ 17-2520-KV 12 (ООО «Каменный век» г. Дубна),

2) базальтовый ровинг РБН 12-2450-4С (Якутия, ТБМ г. Покровск),

3) стеклянный ровинг ЕС 17-1200-350 (ООО «П-Д Татнефть-Алабуга Стекловолокно»),

Также исследовали характеристики углеродной нити УКН-П/5000 (ООО «Орион» г. Балаково).

В качестве химических волокон выбрали следующие серийно изготавливаемые волокна:

- полиакрилонитрильная нить (ПАН) ТУ-13-239-79,

- поликапроамидная нить (ПКАН) ТУ 15-897-79,

- вискозная нить (ВН) ТУ-6-06-58-79.

Минеральные, углеродные и химические волокна представляли собой непрерывные жгуты (ровинги) на паковках.

В качестве растительных волокон использовали лубяные волокна льна, технической конопли (пеньки), крапивы. Волокна льна получены механическим путем (лен сантехнический чесаный), лубяные волокна крапивы и конопли выделены путем химической варки в 2 %-м водном растворе кальцинированной соды в течение 18 ч с последующей промывкой, механическим разделением и сушкой [6-8].

Растительные волокна представляли собой пряжи длиной 200-400 мм (крапивы и конопли) и до 1000 мм (льна). Характерные

снимки выделенных лубяных волокон приведены на рисунке 1.



а



б



в

Рисунок 1 – Лубяные технические волокна льна (а), конопли (б), крапивы (в)

Диаметр элементарного волокна определяли на электронном микроскопе, линейную плотность определяли измерением длины и взвешиваем мерных кусков ровингов, разрывную нагрузку ровингов и микропластиков определяли по

стандартной методике [9]. Микропластики изготавливали из бобин непрерывных минеральных и химических волокон на специальной установке (рисунок 2) методом намотки пропитанных связующим ЭДИ ровингов на оправку, с последующим

отверждением, вырезкой прямолинейных частей и их наклеивкой на

бумагу для лучшего удержания в захватах испытательной машины.

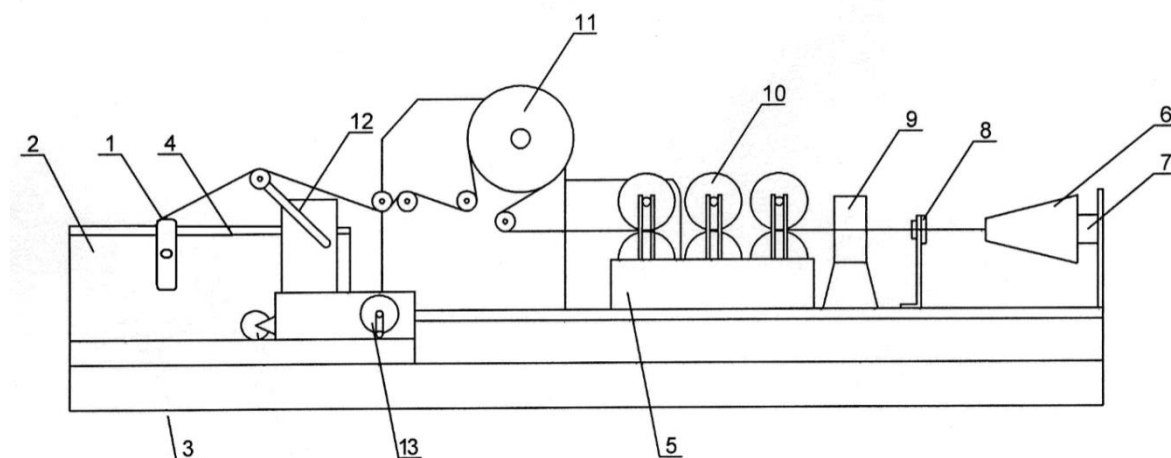


Рисунок 2 – Схема установки для изготовления микропластика, где 1 – рамка для намотки микропластика; 2 – редуктор; 3 – стойка; 4 – двигатель; 5 – пропиточная ванна; 6 – паковка с армирующим материалом; 7 – шпулдержатель; 8 – фильера; 9 – нитенаправитель; 10 – ролики пропиточной ванны и отжимные ролики; 11 – узел натяжения; 12 – раскладчик; 13 – счетчик

Растительные волокна отличаются от минеральных тем, что имеют конечную длину, не превышающую длину растения. Самыми длинными среди растительных являются лубяные волокна, максимальная длина которых не превышает 1-1,3 м. Поэтому изготовление микропластика на установке намотки невозможно. Пучки лубяных растительных волокон пропитывали связующим на специальном приспособлении в натянутом виде с последующим отверждением. Процесс изготовления микропластиков показан на рисунке 3а. От ровингов минеральных и химических волокон и пучков растительных волокон отрезали жгуты и наклеивали на бумагу для закрепления в захватах ма-

шины. Подготовка образцов ровингов и микропластиков для испытаний на растяжение одинакова, пример подготовленных к испытаниям образцов приведен на рисунке 3б.

Испытания ровингов и микропластиков проводили при растяжении на разрывной машине Р-05 в комнатных условиях, определяли разрушающую нагрузку. По результатам испытаний рассчитывали удельную разрывную нагрузку ровингов и микропластика (отнесенную к тексам) и коэффициент усиления микропластика связующим ЭДИ.

Результаты измерений и расчетов приведены в таблице 1.

По данным таблицы 1, можно сделать следующие выводы.

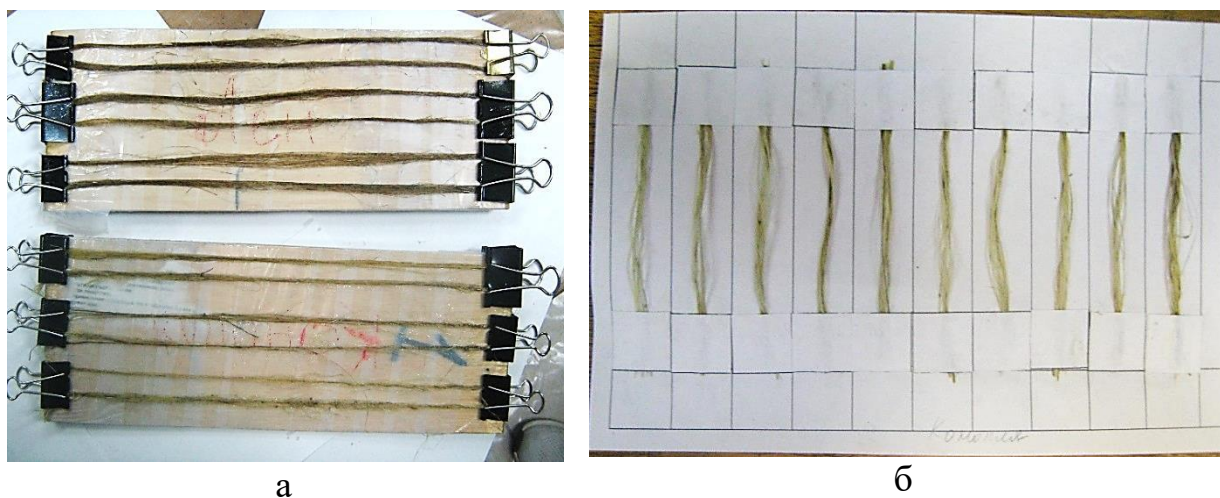


Рисунок 3 – Изготовление микропластиков из растительных волокон (а) и образцы микропластика, подготовленные к испытаниям (б)

Таблица 1 – Результаты сравнительных испытаний минеральных, химических и растительных армирующих волокон (средние значения)

| Армирующие волокна | Диаметр элементарного волокна, мкм | Линейная плотность, текс (г/км) | Разрывная нагрузка ровинга, Р, Н | Удельная разрывная нагрузка ровинга $P_{o(ров)}$, мН/текс | Разрывная нагрузка микропластика, Р, Н | Удельная разрывная нагрузка микропластика $P_{o(мпл)}$, мН/текс | Коэффициент усиления $K_y = P_{o(мпл)}/P_{o(ров)}$ |
|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--|--|--|--|
| Стеклоровинг ЕС17-1200-350 | 16,5 | 1207 | 317 | 264 | 675,8 | 563 | 2,16 |
| Базальтовый ровинг РБ12-2450-4С | 11,8 | 2450 | 698 | 285 | 1248 | 509 | 1,80 |
| Базальтовый ровинг ВСF17-2520-КВ12 | 16,3 | 2510 | 607 | 241 | 1271 | 504 | 2,12 |
| Углеродная нить УКН-П/5000 | 7,5 | 378 | 226 | 597 | 505,4 | 1337 | 2,25 |
| Вискозная нить (ВН) | 12,5 | 182 | 17 | 92 | 9 | 48 | 0,55 |
| Полиакрилонитрильная нить (ПАН) | 14,5 | 826 | 233 | 282 | 181 | 219 | 0,78 |
| Поликапроамидная нить (ПКАН) | 25,5 | 183 | 59 | 323,7 | 59,3 | 323 | 0,91 |
| Лубяные волокна конопли | 15,5 | 447 | 46 | 102,04 | 93 | 158,9 | 1,60 |
| Лубяные волокна льна | 20,0 | 607 | 52 | 93 | 206 | 317,7 | 4,39 |
| Лубяные волокна крапивы | 20,5 | 636 | 24 | 28 | 12 | 28 | 1,0 |

Минеральные волокна имеют наибольшую линейную плотность 1200-2500 текс, удельная разрывная нагрузка для стеклоровингов и базальтовых ровингов сопоставима 240-280 мН/текс, коэффициент усиления около 2. Наибольшую удельную прочность имеет углеродная нить 597 мН/текс при линейной плотности 378 текс, коэффициент усиления 2,25.

Химические волокна имеют низкую линейную плотность – 183 текс (кроме ПАН – 826 текс), более низкая удельная разрывная нагрузка у вискозных волокон 92 мН/текс, у полиакрилонитрильных и поликапроамидных волокон удельная нагрузка на уровне стеклянных и базальтовых – 282-323 мН/текс, но коэффициент усиления у всех 0,5-0,9.

Лубяные растительные волокна имеют линейную плотность 440-630 текс, наиболее высокая разрывная нагрузка у волокон льна и конопли 93-102 мН/текс, превышает вискозную нить, коэффициент усиления 1,6 у конопли и 4,39 у льна. У волокон крапивы результаты более низкие среди растительных волокон. Это может объясняться различным подходом к выделению волокон: волокна льна выделены с помощью механического реттинга, а волокна крапивы и конопли – химическим реттингом, что могло привести к нарушению структуры и снижению механических свойств волокон.

Работы ИПХЭТ СО РАН выполнены в рамках госзадания на

тему "Фундаментальные основы создания интегрированной технологии переработки легковозобновляемого непищевого растительного сырья в востребованные экономикой РФ продукты", № госрегистрации 121061500030-3 при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Армированные пластики – современные конструкционные материалы / Э.С. Зеленский, А.М. Куперман, Ю.А. Горбаткина, В.Г. Иванова-Мумжиева, А.А. Берлин // Рос.хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2001. – Т. XLV. – № 2. – С. 56-74.
2. Peças P., Carvalho H., Salman H., Leite M. Natural fibre composites and their applications: a review // Journal of composites science. – 2018, 2, 66/ doi: 10.3390/jsc2040066.
3. Birniwa A.H., Abdullahi S.S., Ali M., Mohammad R.E.A., Jagaba A.H., Amran M., Avudaiappan S., Maureira-Carsalade N., Flores E.I.S. Recent Trends in Treatment and Fabrication of Plant-Based Fiber-Reinforced Epoxy Composite: A Review // Journal of Composites Science. – 2023, 7, 120. <https://doi.org/10.3390/jcs7030120>
4. Донецкий, К.И. Применение натуральных волокон при изготовлении полимерных композиционных материалов / К.И. Донецкий,

А.В. Хрульков // Труды ВИАМ. – 2015. - №2. – С.50-55.

5. Чащилов Д.В., Атясова Е.В., Блазнов А.Н. Растительные волокна и применение полимерных композиционных материалов на их основе. Обзор // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2021. № 12. С. 18-27.

6. Блазнов А.Н., Медведев П.А., Головина Е.А., Фирсов В.В., Сакошев З.Г., Бычин Н.В., Задворных Г.С., Сакошев Е.Г. Выбор растительных волокон для композиционных материалов // Южно-Сибирский научный вестник. – 2022. – №6 (46). – С. 268-274.

7. Сакошев Е.Г., Блазнов А.Н., Бычин Н.В., Фирсов В.В., Задворных Г.С., Сакошев З.Г., Хлыстова

Т.А. Выделение и исследование лубяных волокон крапивы двудомной // Южно-Сибирский научный вестник. – 2023. – №2 (48). – С. 124-131.

8. Задворных Г.С., Блазнов А.Н., Бычин Н.В., Сакошев Е.Г., Сакошев З.Г., Фирсов В.В., Медведев П.А., Кортусов А.Н. Исследование технических лубяных волокон// Южно-Сибирский научный вестник. – 2023. – № 3 (49). – С. 173-178.

9. ГОСТ 6943.10-79 Материалы текстильные стеклянные. Метод определения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве. – М.: Издательство стандартов, 1979. – 8 с.

© П. А. Медведев, А. Н. Блазнов, И. В. Черемухина, Г. С. Задворных, Е. Г. Сакошев, З. Г. Сакошев, В. В. Фирсов, 2023

УДК 539.4.015

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ
СТЕКЛОПЛАСТИКА В РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНО-СИЛОВЫХ
УСЛОВИЯХ**

М. Г. Петров¹, А. Н. Блазнов²

¹ Федеральное автономное учреждение «Сибирский научно-исследовательский институт авиации имени С. А. Чаплыгина», г. Новосибирск, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, г. Бийск, Россия

Аннотация: *Анализируются результаты испытаний образцов стеклопластика при постоянных, монотонно нарастающих и циклических нагрузках в диапазоне температуры от +60 до –30 °С. Показаны отличия их поведения при растягивающих и изгибных нагрузках. Описаны особенности разрушения, связанные со структурой композита, зависящей от течения связующего, длительности процесса и вида напряжённо-деформированного состояния. Особенности разрушения выявляются с помощью термоактивационного анализа долговечности образцов.*

Ключевые слова: *композиционный материал, ползучесть, усталость, разрушение, долговечность, реология, внутренние напряжения.*

Введение. Большой объём испытаний круглых стержней однонаправленного стеклопластика, выполненных в течение ряда лет, позволяет подвести итоги и сделать анализ полученных результатов. Некоторая часть их опубликована, но эксперименты продолжаются до настоящего времени [1]. Однонаправленный стеклопластик – самый простой по конструкции композит, на примере которого можно увидеть основные закономерности и особенности разрушения композиционного материала (КМ). Основным методом испытаний, при котором выявляются законы разрушения, являются испытания при постоянных нагрузках. Во всех случаях, даже

если нагрузка изменяется (монотонно нарастает или является периодически действующей), прочность материала характеризуется одной мерой – долговечностью (временем разрушения) [2]. Основная особенность разрушения КМ – различие его несущей способности в зависимости от вида напряжённо-деформированного состояния (НДС), что связано с прочностными и реологическими свойствами связующего [3].

На рисунке 1 приведён пример пробного эксперимента на образцах углепластика при циклическом нагружении образцов с постоянной амплитудой. Выносливость резко возрастает, когда растяжение в

цикле нагружения начинает преобладать.

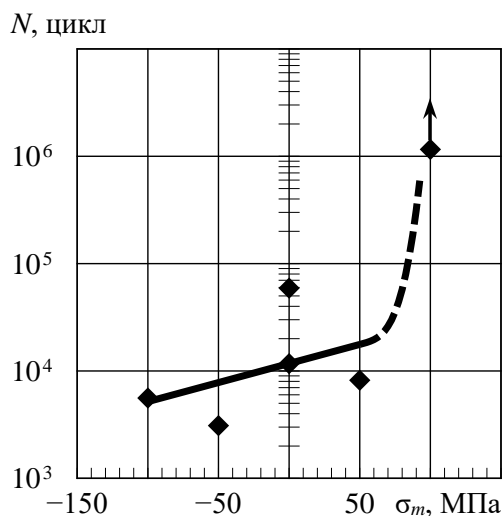


Рисунок 1 – Зависимость выносливости образцов углепластика в виде пластин с узким и длинным поперечным вырезом от средних напряжений цикла при амплитуде нагружения 180 МПа

Понятно, что при растяжении волокна могут нести нагрузку и без связующего, а при сжатии она будет определяться реологическими свойствами связующего, и при этом композит обычно имеет меньшую несущую способность.

При изгибных нагрузках однонаправленного стеклопластика этот же эффект проявляется в том, что область разрушения сечения стержня от сжатия начинает преобладать [1].

Для оценки влияния процесса течения связующего воспользуемся методом термоактивационного анализа, позволяющим этот процесс обнаружить [3].

Результаты испытаний однонаправленного стеклопластика. Результаты ранее проведенных испытаний стеклопластиковой арматуры (СПА) $\varnothing 5,5$ мм дополнены данными более длительных испытаний при комнатной температуре, продолжающихся до настоящего времени. Испытания начаты в 2001 году, и на данный момент разрушились 22 из 40 образцов, нагруженных продольным изгибом с одинаковым значением изгибных напряжений. Это позволяет определить среднее значение энергии активации разрушения (ЭАР) по среднему логарифмическому значению долговечности и сравнить его с данными разрушения при более высокой температуре.

На рисунке 2 приведены данные всех проведенных испытаний с добавлением результатов длительных испытаний, полученных в последние годы.

Для температуры -30 °С приведены значения ЭАР всех 20 образцов, испытанных при каждом режиме нагружения. Ромбиками обозначены режимы с нарастающей нагрузкой, кружками – режимы с постоянным значением изгибающего момента. Напряжения вычислены, исходя из гипотезы плоских сечений, и характеризуют только нагруженность образцов. Учет деформации сечений, выполненный на основе теории упругости, не даёт правильного результата.

Из рисунка видно, что при по-

стоянном изгибающем моменте получаем разброс по долговечности, а при нарастающем – разброс по напряжениям.

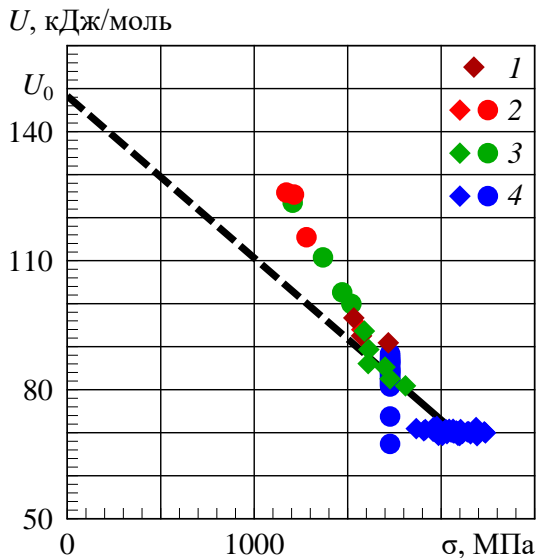


Рисунок 2 – Средние значения ЭАР образцов СПА Ø5,5 мм, испытанных продольным изгибом при постоянных и нарастающих нагрузках; температура, °С: 1 – +60, 2 – +50, 3 – +20 ÷ +25, 4 – -30

В последнем случае скоростью нагружения задаётся время разрушения, которое изменяется в небольшом интервале. Значение ЭАР вычисляется через интеграл от скорости разрушения по времени и приводится к максимальному значению напряжений в каждом опыте [3, 4].

На рисунке 3 показан характерный вид изломов образцов, длительно разрушавшихся при комнатной температуре. Особенностью здесь является более локализованный вид разрушения. При изгибе можно наблюдать своего рода трещину, развивающуюся в сжатой

зоне сечения. А окончательное разрушение происходит от разрыва оставшейся части сечения.



Рисунок 3 – Вид изломов образцов, имеющих различную долговечность (указаны годы испытаний; температура +20 ÷ +25 °С)

На рисунке 4 приведена макрофрактография сечения образца, разрушавшегося 16,67 года. Стрелками обозначены области разрушения от сжимающих и растягивающих напряжений. За счёт смыкания берегов «трещины» образец продолжает нести нагрузку, и лом образца происходит из-за разрыва растянутой зоны сечения.

На рисунке 2 видим, что значения ЭАР при напряжениях ~1200 МПа для температуры +20 ÷ +25 и

+50 °С близки. Различие составляет около 2 кДж/моль и находится в пределах погрешностей их определения, учитывая, что испытанные образцы были разных партий. То есть, это характеризует одинаковое структурное состояние материала при двух режимах нагружения, которые можно назвать эквивалентными.

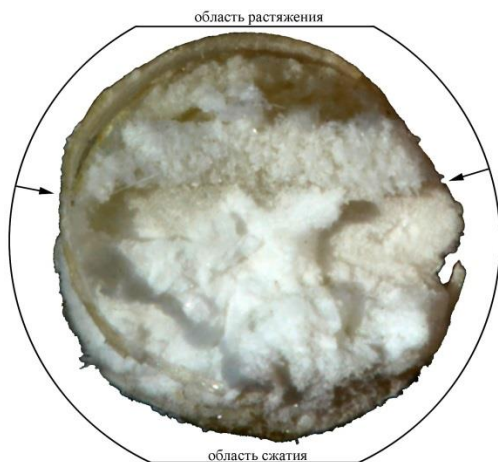


Рисунок 4 – Вид излома образца, разрушавшегося 16,67 года

Следовательно, для данного типа связующего (эпоксидная смола ЭД 20 или ЭД 22) длительные испытания образцов при комнатной температуре могут быть заменены менее продолжительными при повышенной и их результаты пересчитаны с одной температуры на другую.

Прямая $U(\sigma) = U_0 - \gamma\sigma$ характеризует структурное состояние материала, когда начальная стадия неустановившейся ползучести связующего уже закончилась, и далее идёт процесс его течения, постепенно выравнивающий распределе-

ние усилий по волокнам. Это приводит к отклонениям значений ЭАР от этой прямой (к уменьшению тангенса угла наклона прямой γ – росту долговечности), что, видимо, этим и объясняется.

Эти отклонения нарастают постепенно по мере увеличения длительности процесса разрушения. Это можно наблюдать, нагружая образцы с различной скоростью сближение их концов. Рисунок 5 демонстрирует такой результат.

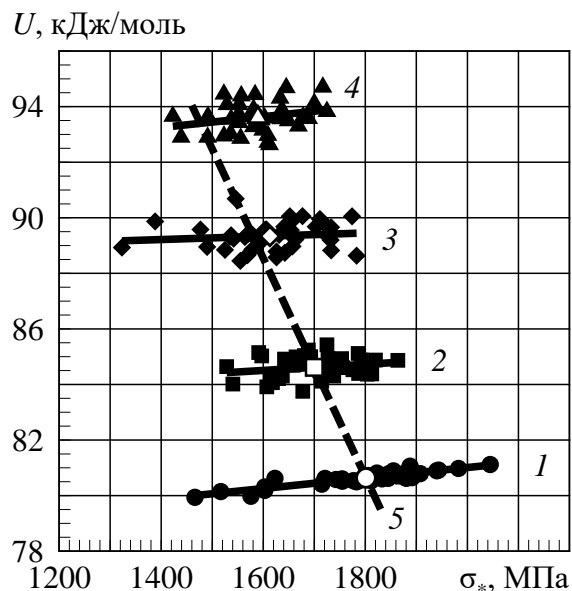


Рисунок 5 – Зависимость значений ЭАР от времени разрушения при нагружении стержней СПА с различными скоростями при комнатной температуре, где 1 – 10 мм/мин, 2 – 1,5 мм/(1 мин), 3 – 1,5 мм/(5 мин), 4 – 1,5 мм/(30 мин), 5 – участок прямой $U(\sigma)$

Таким образом, термоактивационный анализ долговечности СПА позволяет выявить закономерности разрушения КМ и его особенности, связанные с длительностью

этого процесса.

Результаты испытаний на долговечность циклическими нагрузками. Усталостное разрушение связано локальными пластическими деформациями и развитием в этих объёмах повреждений [4]. Если дополнить рисунок 2 данными разрушения циклическим продольным изгибом, получим характерную зависимость ЭАР от напряжений (рисунок 6).

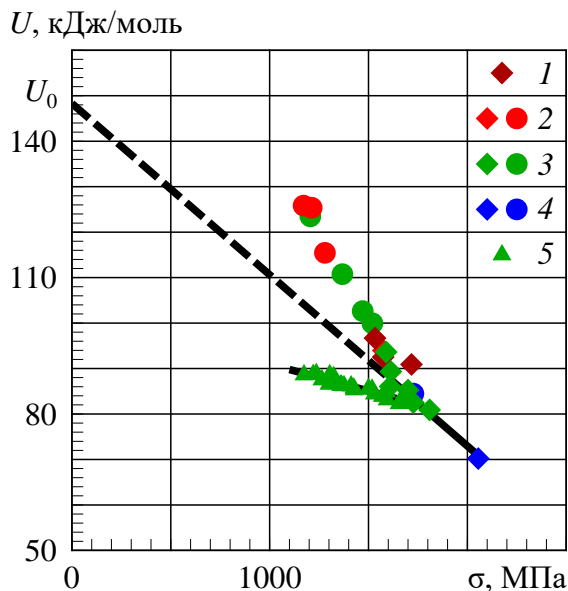


Рисунок 6 – Сравнение зависимости ЭАР СПА, нагружаемой продольным изгибом, при постоянных, монотонно нарастающих и циклически изменяющихся напряжениях, где 1–4 – постоянный или нарастающий изгибающий момент, 5– циклически изменяющийся изгибающий момент

Типичность зависимости ЭАР при переменных напряжениях выражается в том, что по мере их роста процесс усталостного разрушения

переходит в разрушение, происходящее в результате циклической ползучести, и ЭАР совпадает с её значением при постоянных или монотонно нарастающих нагрузках. Такое же происходит и при разрушении металлических сплавов [5].

Математические модели для расчётных оценок долговечности. Для расчётных оценок долговечности необходимы математические модели, описывающие кинетику течения и разрушения материалов как термодинамических процессов. Схема одномерной структурной модели материала, описывающей процессы ползучести связующего, показана на рисунке 7.

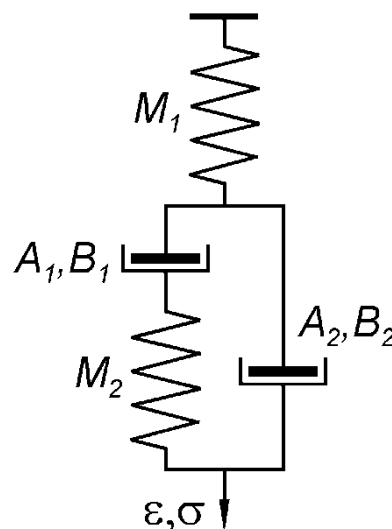


Рисунок 7 – Структурная модель с последовательной инициализацией процессов пластического течения в стеклопластике [6]

Параметры A и B характеризуют скорости термодинамических процессов течения соответственно распределённым в материале внутренним напряжениям:

$$A = \varepsilon_* \nu_0 \exp(-Q_0 / RT), \quad B = \alpha / RT.$$

Здесь Q_0 – начальная энергия активации течения (ползучести), $\varepsilon_* \nu_0$ – произведение остаточной деформации при разрушении ε_* материала на частотный множитель $\nu_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ – характерную дебаевскую частоту, α – активационный объём, соответствующий уровню внутренних напряжений, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура [2, 6]. Параметры A и B определяются по результатам термоактивационного анализа ползучести.

При усталостном разрушении КМ требуются модели, описывающие процессы локального течения и разрушения. Термоактивационный анализ в этом случае невозможен. Необходимо руководствоваться теми же законами разрушения, которые изучены при анализе процессов общего течения и разрушения – в простых опытах на ползучесть [4, 5]. На рисунке 8 показана структурная одномерная модель материала, описывающая как его общее течение (ползучесть), так и распределённые по объёму материала локальные пластические деформации, изменяющиеся во времени и связанные с усталостным разрушением. Имея реализацию температурно-силовых условий нагружения, можно просчитать по временным шагам любой произвольный процесс. Эта модель оказалась вполне пригодной при расчётах долговечности КМ.

Выводы. Таким образом, ком-

позиционные материалы как конструкции могут значительно различаться по своей структуре, которая претерпевает изменения в процессе течения связующего, что будет определять большое разнообразие их прочностных и деформационных характеристик.

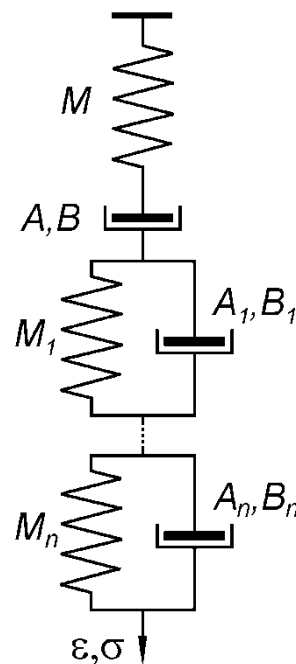


Рисунок 8 – Структурная модель материала с последовательным и параллельным соединением упругих тел и тел пластического течения

Принципиальное отличие поведения композиционного материала при растяжении и сжатии приводит к необходимости рассматривать его как два различных материала, каждый из которых имеет свои собственные характеристики.

Исследования ИПХЭТ СО РАН выполнены в рамках госзадания (№ госрегистрации темы 121061500030-3) при использовании

оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Старцев, О. В. Исследование долговечности полимерных композиционных материалов при статических нагрузках / О. В. Старцев, А. Н. Блазнов, М. Г. Петров, Е. В. Атясова // Все материалы. Энциклопедический справочник. Композиционные материалы. – 2019. – № 6. – С. 9–20.

2. Петров, В. А. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов / В. А. Петров, А. Я. Башкарев, В. И. Веттегрень. – СПб.: Политехника, 1993. – 475 с.

3. Петров, М. Г. Роль процесса ползучести связующего в кинетике разрушения стеклопластика / М. Г. Петров // *Фундаментальное и прикладное материаловедение: труды*

XII Международной научной школы-конференции. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2015. – С. 50–66.

4. Petrov, M. G. Mathematical Modeling of Failure and Deformation Processes in Metal Alloys and Composites / M. G. Petrov // *American Journal of Physics and Applications*. – 2020. – V. 8, No. 4. – pp. 46–55.

5. Petrov, M. G. Fracturing of Solids as a Thermodynamic Process / M. G. Petrov // *Alloys*. – 2023. – V. 2. – pp. 122–139.

6. Петров, М.Г. Особенности и закономерности разрушения однонаправленного стеклопластика при продольном изгибе / М. Г. Петров // Численные методы решения задач теории упругости и пластичности: материалы XXIV Всероссийской конференции, Омск, 2–4 июня 2015 г. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2015. – С. 167–170.

© М. Г. Петров, А. Н. Блазнов, 2023

УДК 614.841. 630.432

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АНТИПИРЕНОВ И ИНЕРТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ГОРЮЧЕСТЬ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

А. П. Кузнецова, Е. А. Головина

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, г. Барнаул, Россия

Аннотация: Внедрение вспененных полимерных материалов сдерживается их пожароопасностью, обусловленной горючестью, дымовыделением, токсичностью продуктов горения и пиролиза. В комплексной характеристике – горючесть материалов – включены важные параметры процесса горения: температура воспламенения или самовоспламенения; скорость выгорания и распространения пламени по поверхности; кислородный индекс или температурный индекс – предельные параметры, характеризующие условия, при которых возможен самоподдерживающийся процесс горения.

Ключевые слова: пенополиуретан (ППУ), горючесть, дымообразование, токсичность, антипирены, инертные наполнители, мел, тальк, стеклосферы.

Проблема снижения горючести материалов из пенополиуретана (ППУ) актуальна в связи с более усложняющейся техногенной средой (увеличение числа аварий и катастроф, связанных с возникновением пожаров) и, несмотря на постоянные исследования в этой области является актуальной по сей день [1].

Существует несколько путей для уменьшения степени возгорания полимерных материалов:

- добавление различных гидратов солей и соединений, которые при термодеструкции выделяют инертные вещества, снижая температуру пламени;

- применение всевозможных неорганических и органических ингибиторов горения, огнезащитных средств, замедляющих скорость деструкции;

- ввод газофазных ингибиторов

горения (галогенсодержащие соединения, влияющих на механизм реакции в пламени и предпламенной зоне;

- наполнение матрицы инертными веществами для увеличения индукционного периода воспламенения и энергии зажигания.

Процесс горения полимеров можно отнести к весьма сложным физико-химическим процессам, включающий в себя реакции деструкции, сшивания и карбонизации полимера в конденсированной фазе и реакции превращения и окисления газовых продуктов, а также и физические процессы интенсивных тепло- и массопередачи (рисунок 1).

Реакции в конденсированной фазе приводят к образованию двух типов продуктов – газообразным горючим либо негорючим веществам и твердым углеродсодержащим и минеральным продуктам.

Топливо для пламени и сажа

создаются в предпламенной области в газовой фазе. [2].
за счет физико-химических реакций

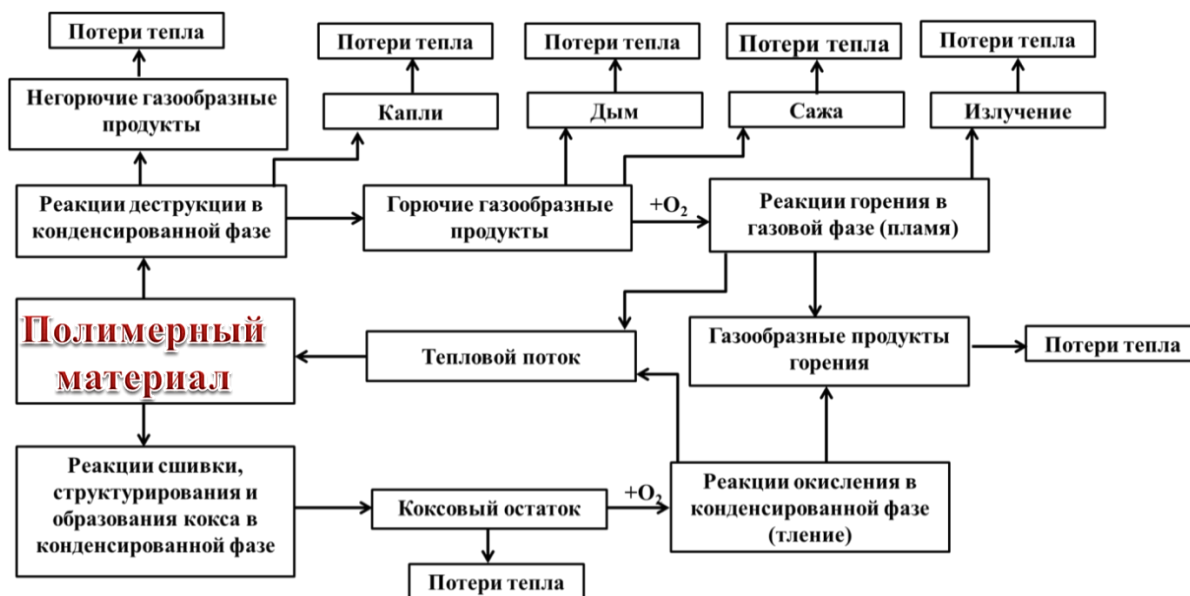
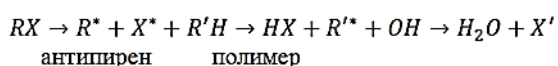


Рисунок 1 – Схема процесса горения [2]

В результате термической деструкции полимеров выделяются летучие, содержащие группы С-С и С-Н, способствуют образованию свободных радикалов, а они в свою очередь вступают в реакцию с кислородом.

Скорость образования радикалов HO• влияет на скорость распространения пламени и способность к возгоранию ППУ. При повышенных температурах огнегасящие добавки разлагаются с образованием галогенрадикалов, а они в свою очередь реагируют преимущественно с очень активными радикалами HO•.

Образование CO₂ и H₂O сопровождается экзотермическими реакциями, что создает фронт для самоускорения реакций окисления и последующего горения [2].



Во время горения полимеров замечены критические явления, характерные для всех процессов горения. Уменьшение температуры пламени приводит к переходу от быстрого окисления (горения) к очень медленному окислению, что отличает их между собой по скоростям процесса на многие порядки.

Исходя из этого, можно говорить о существовании критериев, определяющих границы вероятного горения ППУ. Условия возгорания напрямую зависят от пламени и геометрии образцов, температуры полимерного материала и газовой среды, но не являются абсолютными характеристиками материала.

Передача тепла от нагретой к ненагретой части исследуемого объекта осуществляется путём теплопроводности, конвекции и излучения, следовательно, механизм теп-

лопередачи, обеспечивающий перенос тепла из зоны реакции горения к свежей (негорючей) части системы, можно отнести ведущему механизму, обуславливающему распространение процесса горения.

Таблица 1 – Температуры воспламенения полимеров [4]

| Материал | Продукты пиролиза | Продукт горения | Температура зажигания, °С | Кислородный индекс, % |
|----------------------------|---|---------------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Полиамид-6,6 | амины, CO, CO ² | CO, CO ² , NH ³ | 424 | 28,7 (самозатухающий) |
| Полиэфир | стирол, бензойная кислота | CO, CO ² | 485 | 22,8 |
| Эпоксидиановая смола ЭД-20 | амины, CO, CO _a -, малеиновый ангидрид | CO, CO ² | 350 | 0,20 |

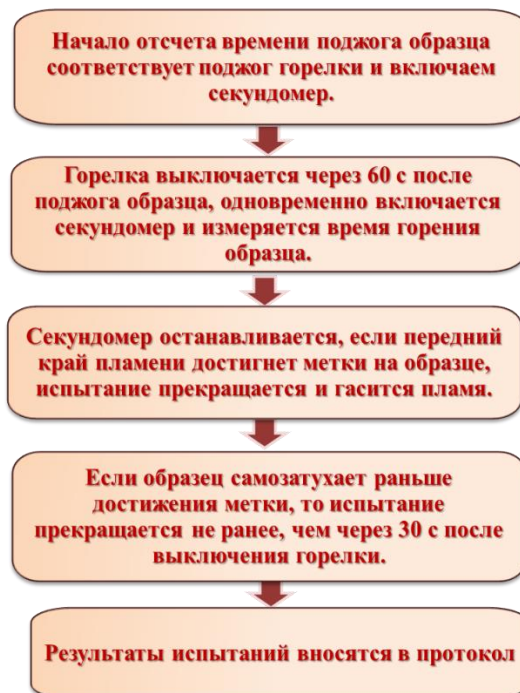
Основные показатели горючести полимеров: показатель возгораемости – К, температура воспламенения – T_в, температура самовоспламенения – T_{св} и кислородный индекс (КИ); показатели пожароопасности – параметры процессов дымообразования и газовой выделения при горении, определены стандартами РФ 10456, 17088, 21207, 21793 [2].

Проведение испытаний. Для создания термостойкого и огнестойкого ППУ необходимо выполнить следующие действия: либо ввести в состав композиции инертные наполнители (жертвенные добавки), либо подобрать оптимальное содержание антипиренов хлорпарафина СР-70 отвечающего за огнестойкость, бора цинка, который отвечает за выделение дыма и гидроксида алюминия с самозатухающими свойствами соответственно.

В таблице 1 приведены температуры воспламенения некоторых полимеров и продукты разложения их в процессе горения.

Ненаполненный пенополиуретан имеет следующие показатели при горении: температура воспламенения, T_в = 440°С; температура самовоспламенения, T_{св} = 480 °С; теплота сгорания 23–26 МДж/кг.

Алгоритм эксперимента [5].



1) Инертные наполнители.

Получим образцы на основе полиэфирной смолы ПН-1 и полиизоцианата – 1:2 масс. ч. без наполнения (рисунок 1).



Рисунок 2 – Образец ППУ для испытаний на горючесть

Далее в эксперименте исследуем наполненные а) стеклосферами, б) тальком, в) мелом образцы

ППУ в форме прямоугольной призмы 10×10×15 мм с объемным содержанием 5, 15 и 30 % наполнителя.

Вывод 1). В ходе эксперимента выяснилось, что чем меньше в наполненном образце ППУ наполнителя, тем быстрее материал воспламеняется и сгорает (рисунок 3).

Время воспламенения у всех наполненных образцов ППУ приблизительно одинаковое ($t=1,5-2$ с). Время сгорания образцов наполненных тальком и мелом ($t=7-10$ с) больше, чем у образца, наполненного стеклосферами ($t=3-5$ с). Оказалось, что при взаимодействии стеклосфер с огнем, они начинали подплавляться, соединяться друг с другом, образуя на поверхности слой кокса.

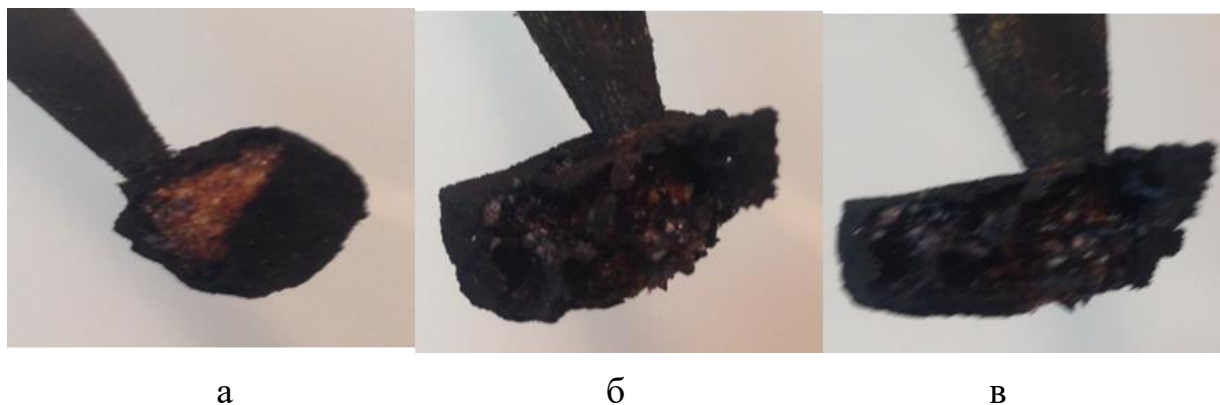


Рисунок 3 – Образец ППУ наполненный: а) стеклосферами, б) тальком, в) мелом

Температуры пламени оказались недостаточно для полной деформации поверхности, образованной спекшимися микросферами, и происходило самозатухание образца (рисунок 3 а).

2) Антипирены. Комбинируем композиции смешением выбранных

антипиренов: борат цинка, гидратированный алюминий и хлор парафин с полиэфирной смолой и полиизоцианатом.

а) Определяем концентрации антипиренов (масса бората цинка, гидратированного алюминия,

хлорпарафина в образцах ППУ (таблица 2).

б) Проводим огневые испытания образцов с антипиренами.

в) Результаты исследования вносим в таблицу 3.

Таблица 2 – Масса антипиренов в образцах на основе ППУ

| Наполнитель | Масса, г | | |
|--------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| | с одним антипиреном | с двумя антипиренами | с тремя антипиренами |
| Борат цинка | 7,47 | 3,7 | 2,5 |
| Гидратированный алюминий | 5,31 | 2,6 | 1,7 |
| Хлор парафин | 1,6 | 0,8 | 0,53 |

Таблица 3 – Результаты исследования

| № образца | Время горения, с | Дым | Поведение |
|--|------------------|--------|-------------------------|
| ППУ без добавок | 10,8 | черный | Сгорел весь |
| Борат цинка | 15,9 | черный | Обгорела поверхность |
| Гидратированный алюминий | 2-5 | серый | Не горит |
| Хлор парафин | 7 | черный | Горит |
| Борат цинка+гидратированный алюминий | 7 | серый | Горит, самозатухает |
| Гидратированный алюминий+хлор парафин | 5 | серый | Горит, самозатухает |
| Борат цинка+ хлор парафин | 1 | серый | Не поддерживает горение |
| Борат цинка+гидратированный алюминий+ хлор парафин | 1 | черный | Зеленое пламя, не горит |

Вывод 2). Введение антипиренов от 10 до 15 % хлорпарафина, 5–10 % бората цинка и 5–10 % гидроксида алюминия соответственно к ППУ позволяет снизить горючесть и урегулировать температуру начала деструкции, дымовыделение и самозатухание вспененного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гибов М. К. «Механизмы горения и снижения горючести карбонизирующихся полимеров» [Текст] / М. К. Гибов. – Казань: КХТИ. – 1987. – 340.
2. Горение полимеров и материалы, понижающие их горючесть [сайт].<http://www.polikonta.com/inde>

x.php?

cat_part=1&id_cat_prec=36&id_item
=175&mod=look_items_more

3. Халтуринский Н. А. «Новые высокоэффективные антипирены» [Текст] / Н. А. Халтуринский, Т. А. Рудакова, Т. В. [Текст] / Горение и взрыв. – 2011, №4. – С.184-187.
4. Ломакин С. Н. «Замедлители горения для полимеров» [Текст] / С.

Н.Ломакин, Г.Е. Заиков, А. К. Микитаев // Энцикл. инж. -химика. – 2011. - №9. –С. 22-33.

5. Наполнители для композиционных материалов [Текст]: справочное пособие / пер. с англ. Под ред. Г. С. Каца, Д. М. Милевски. – М.: Химия, 1981. – 736с., ил.

© А. П. Кузнецова, Е. А. Головина

УДК 669.245.018.44

**РАСЧЕТ И ОБОСНОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАВКИ
ИЗНОСОСТОЙКОГО СПЛАВА С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ
НИКЕЛЯ**

А. З. Исагулов¹, Св. С. Квон¹, В. Ю. Куликов¹, Д. Р. Аубакиров¹

¹*Карагандинский технический университет имени Абылкаса Сагинова, г. Караганда,
Казахстан*

Аннотация: Структура износостойких материалов должна состоять из прочной, твердой, но достаточно вязкой матрицы с равномерно расположенными твердыми включениями, желательной сфероидальной формы. Никель не образует карбиды и, следовательно, не влияет на твердость, но при этом повышает ударную вязкость матрицы и частично понижает температурный порог хладноломкости. Марганец образует карбиды цементитного типа, упрочняя матрицу. Определено, что присутствие никеля и марганца в составе стали в количестве 0,5 - 0,7 % и 1,5 - 1,7 % соответственно является необходимым. На основании этого предложен новый состав износостойкого сплава и проведены расчеты его параметров плавки.

Ключевые слова: износостойкость, угар, расчет шихты, сплав, структура, легирование, металлозавалка.

Одним из существующих трендов в области развития износостойких материалов является совершенствование состава и свойств сплава на базе улучшаемых сталей [1-2]. Это обстоятельство обусловлено тем фактом, что доминирующее положение в этом секторе рынка занимает сталь Hardox различных марок (Швеция), которая отличается чрезвычайно высокими износостойкими свойствами. Высокий уровень свойств достигается, в первую очередь, за счет чистоты шихтовых материалов, сбалансированного состава и правильной термообработки. Стоимость этой стали достаточно высока, кроме того, ее нерентабельно использовать в качестве материала для производства деталей методом литья [3-4]. Эти факторы и

обуславливают поиск сталей – аналогов, сопоставимых после дополнительной обработки со свойствами эталона.

Научное обоснование использования улучшаемых сталей в качестве износостойких материалов основано на принципе Шарпи. Согласно этому принципу, структура износостойких материалов должна состоять из прочной, твердой, но достаточно вязкой матрицы с равномерно расположенными твердыми включениями, желательной сфероидальной формы. В структуре улучшаемых сталей такой матрицей выступает легированный α -раствор,

Аналогом можно рассмотреть сталь 30X3МФ, которая применяется для изготовления деталей дизелей, обладает износостойкими свойствами и теплоустойчивостью до

450 °С. По сравнению со сталью Hardox сталь 30X3MФ имеет более высокое содержание хрома и не содержит бор. Однако в составе стали 30X3MФ присутствует ванадий, образующий твердые и стойкие карбиды по типу MeC; кроме того, присутствие ванадия способствует измельчению зерна, что дополнительно упрочняет структуру. Учитывая эти особенности влияния ванадия, можно предположить, что присутствие ванадия в составе компенсирует отсутствие бора.

Недостатком стали 30X3MФ в этом аспекте также является пониженное содержание в составе никеля и марганца, которые играют важную роль в формировании свойств сплава. Никель не образует

карбиды и, следовательно, не влияет на твердость, но при этом повышает ударную вязкость матрицы и частично понижает температурный порог хладноломкости. Марганец образует карбиды цементитного типа, упрочняя матрицу. Таким образом, присутствие никеля и марганца в составе стали в данном количестве (0,5 - 0,7 % и 1,5 - 1,7 % соответственно) является необходимым, т.к. эти элементы формируют свойства матрицы сплава [5-7].

Задачей данного этапа является расчет параметров плавки, которые обеспечат выплавку сплавов заданного состава. Требуемый состав опытных сплавов приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Требуемый химический состав опытного сплава, %

| Номер образца | C | Si | Mn | Cr | Ni | Ti | Mo | B | V |
|---------------|-----------|---------|---------|---------|----------|----|----------|---|----------|
| 3 | 0,32-0,35 | 0,6-0,7 | 1,5-1,7 | 1,9-2,3 | 0,55-0,8 | - | 0,25-0,3 | - | 0,1-0,15 |

Сложность данной задачи обусловлена «тонким составом» сплавов. Количество легирующих элементов меняется в широких пределах от 15 % до тысячных долей. При этом надо учитывать, что легирование проводится одними и теми же ферросплавами, что необходимо учитывать при вводе и последующей обработке сплавов [8-9].

Расчет состава шихты для плавки сплава 3 приведен ниже.

Для расчёта шихты необходимо знать следующие параметры плавки:

- химический состав компонентов шихты;
- угар элементов при расплавлении металлической части завадки;
- степень усвояемости элементов, вносимых легирующими добавками.

Химический состав компонентов шихты приведён в таблице 2.

Значения угара и усвояемости химических элементов при плавке приведены в таблице 3. Последовательность расчёта компонентов шихты будет зависеть от заданного

химического состава сплава и содержания химических элементов в компонентах шихты.

Таблица 2 – Химический состав компонентов шихты

| № п/п | Наименование материалов | C, % | Si, % | Mn, % | Cr, % | Ni, % | Mo, % | V, % |
|-------|-------------------------|-----------|----------|----------|--------|--------|-------|------|
| 1 | Ст. лом (Ст3) | 0,14-0,22 | 0,15-0,3 | 0,4-0,65 | до 0,3 | до 0,3 | - | - |
| 2 | FeSi45 | до 0,2 | 41-47 | до 1,0 | до 0,5 | - | - | - |
| 3 | FeMn78 | до 7,0 | до 6,0 | 75-82 | - | - | - | - |
| 4 | FeCr800A | до 8,0 | до 2,0 | - | ≥ 65,0 | - | - | - |
| 5 | Ni металл., Н-3 | до 0,1 | - | - | - | 97,9 | - | - |
| 6 | FeMo60 | до 0,05 | до 0,8 | - | - | - | 60 | - |
| 7 | FeVд50У0,3 | до 0,3 | до 2,0 | до 0,2 | - | - | - | 50 |

Расчёт начинаем с элемента с наибольшим заданным содержанием. В данном случае это Cr – 1,9 - 2,3 %. Для расчёта принимаем целевое значение рассчитываемых элементов ближе к среднему – для Cr принимаем ≈ 2,1 %. Необходимого значения содержания хрома в сплаве добиваемся за счёт присадки углеродистого феррохрома марки ФХ800А, ГОСТ 4757, содержание хрома – 65 %. Так как угара хрома,

содержащегося в шихте, при плавке практически не происходит, а степень его усвоения из присаживаемых добавок равна ≈ 98 %, то для компенсации потери 2 % хрома и получения его содержания 16% в жидком металле необходимо обеспечить в шихте следующее количество Cr:

$$\Sigma Q_{Cr} = 2,1 + \left(\frac{2,1}{100} \times 2\right) = 2,14 \%$$

Таблица 3 – Значения угара и усвояемости химических элементов при плавке

| Плавильный агрегат | Футеровка | Угар элементов, % | | | | | | | | | |
|--|-----------|-------------------|---------------|-----------------|---|-------------|----|----|----|----|------------|
| | | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Cu | Mo | V |
| Плавильная печь (трансформатор тока тип Т - 0,66УЗ 273303 600/5А). | Кислая | 5-15 10-15* | 3-(-5) -* | 10-25 10-20* | - | - 25-50* | - | 0 | 0 | - | 5-10 5* |
| | Основная | 5-10 5-10* | 5-10 5-10* | 5-10 5-10* | - | - 30-60* | - | 0 | 0 | - | - |

Примечания: 1. Цифры, указанные в скобках, означают пригар элементов. 2. Знаком * показан угар химических элементов из вводимых добавок.

Как видно из таблицы 1, в базовом компоненте металлической шихты – стальном ломе марки Ст3 может содержаться до 0,3 % Cr (принимаем среднее значение $\approx 0,15$ % Cr), соответственно вычитаем из общего количества Cr данное значение и получим приблизительное количество хрома, которое необходимо ввести с помощью феррохрома ФХ800А:

$$Q_{Cr(ФХ800А)} = \Sigma Q_{Cr} - 0,15 = 2,14 - 0,15 = 1,99 \approx 2,0 \%,$$

что достигается введением следующего количества феррохрома:

$$M_{(ФХ800А)} = \frac{2,0}{65} \times 100 = 3,07\% \text{ от общей массы металлозавалки.}$$

Кроме того, в ФХ800А содержится до 8,0 % углерода (принимаем 6,0 %) и до 2,0 % кремния. В связи с чем, рассчитываем количество данных элементов, вносимое с феррохромом:

$$Q_{C(ФХ800А)} = \left(\frac{6,0}{100} \times 3,07 \right) \times 90\% = 0,18 \%,$$

где 90 % степень усвоения углерода из феррохрома;

$$Q_{Si(ФХ800А)} = \left(\frac{2,0}{100} \times 3,07 \right) = 0,06 \%$$

Так как углеродистый феррохром имеет достаточно высокую температуру плавления (около 1550 °С), то его присаживаем нагретым докрасна в начале рафинирования.

Следующим, производим расчёт количества никеля, вносимого в шихту. Необходимого значения содержания Ni в сплаве добиваемся за счёт присадки никеля металлического первичного марки Н-3 ГОСТ 849-97, содержание никеля равно 97,9 %.

Никель в условиях электропечи

не окисляется, а усвоение никеля металлом составляет ~ 100 %.

Здесь также, как и в предыдущем случае, в базовом компоненте металлической шихты – стальном ломе марки Ст3 может содержаться до 0,3 % Ni (принимаем среднее значение $\approx 0,15$ % Ni), соответственно вычитаем из общего необходимого количества 0,7 % Ni в жидком металле данное значение и получим приблизительное количество никеля, которое необходимо ввести с помощью ферроникеля Н-3:

$$Q_{Ni(Н-3)} = \Sigma Q_{Ni} - 0,15 = 0,7 - 0,15 = 0,55\%,$$

Это достигается путём введения в шихту:

$$M_{(Н-3)} = \frac{0,55}{97,9} \times 100 = 0,56\% \text{ металлического никеля от общей массы металлозавалки.}$$

Никель имеет температуру плавления 1453 °С и угара при плавке не происходит, соответственно его можно вводить как в завалку, так и в процессе расплавления металла, преимущественно в начальной части.

Далее следует расчёт количества ферромolibдена, вносимого в шихту. В данном случае компоненты металлической шихты практически не содержат молибдена, поэтому необходимого значения содержания Мо добиваемся за счёт введения в расплав ферромolibдена марки FeMo60 ГОСТ 4759-91, содержание основного легирующего элемента (молибдена) равно 60 %. Молибден, так же, как и никель, почти не окисляется в сталеплавильной ванне. Поэтому на плавках с окислением ферромolibден следует давать в окислительный период или в начале восстановительного из расчета получения нижнего

предела заданного состава с учетом остаточного молибдена. Соответственно для получения 0,27 % Мо в жидком металле необходимо ввести ферромolibдена:

$M_{(FeMo60)} = \frac{0,27}{60} \times 100 = 0,45\%$
от общей массы металлозавалки.

Ферромolibден вводим в достаточно прогретый металл, не позднее, чем за 30 минут до выпуска расплава.

Необходимого значения содержания ванадия в сплаве добиваемся за счёт присадки феррованадия марки ФВд50У0,3 ГОСТ 27130-94, содержание ванадия 50 %. Степень усвоения ванадия из присаживаемых добавок равна $\approx 95\%$, соответственно для компенсации потери 5 % ванадия и получения требуемого содержания 0,12 % в жидком металле необходимо обеспечить в шихте следующее количество V:

$$\Sigma Q_V = 0,12 + \left(\frac{0,12}{100} \times 5\right) \approx 0,13\%,$$

данное значение и получаем введением следующего количества ФВд50У0,3:

$M_{(ФВд50У0,3)} = \frac{0,13}{50} \times 100 = 0,26\%$ от общей массы металлозавалки.

Кроме того, в ФВд50У0,3 содержится до 2,0 % кремния (принимаем 1,0 %). В связи с чем, сразу же рассчитываем количество кремния, вносимое с феррованадием:

$$Q_{Si (ФВд50У0,3)} = \left(\frac{1,0}{100} \times 0,26\right) = 0,003\%.$$

Ванадий относительно легко окисляется в ванне, температура плавления феррованадия находится в пределах 1450 °С. Поэтому феррованадий присаживаем в конце восстановительного периода за 10-15 минут

до выпуска сплава.

Следующим, производим расчёт необходимого количества ферромарганца. В условиях плавки в электропечах окисляется около 10 % марганца, соответственно для получения заданного значения 1,56 % Mn в жидком металле необходимо обеспечить суммарное содержание марганца в шихте:

$$\Sigma Q_{Mn} = 1,56 + \left(\frac{1,56}{100} \times 10\right) = 1,72\%$$

В стальном ломе марки Ст3 среднее содержание марганца составляет 0,5 %, соответственно вычитаем из общего количества Mn данное значение и получим приблизительное количество марганца, которое необходимо ввести с помощью ферромарганца ФМн78 ГОСТ 4755-91, со средним содержанием марганца $\approx 78\%$:

$$Q_{Mn (ФМн78)} = (\Sigma Q_{Mn} - 0,5) = 1,72 - 0,5 \approx 1,22\%,$$

с учётом усвояемости Mn из вводимых добавок 95%:

$$Q_{Mn (ФМн78)} = 1,22 + \left(\frac{1,22}{100} \times 5\right) \approx 1,28$$

тогда доля ФМн78 в завалке составит: $M_{(ФМн78)} \approx \left(\frac{1,28}{78} \times 100\right) \approx 1,64\%$.

Кроме того, в ФМн78 может содержаться до 7 % углерода (принимаем 3,0 %) и до 6 % кремния (принимаем 3,0 %). В связи с чем, рассчитываем количество данных элементов, вносимое с ферромарганцем:

$$Q_C (ФМн78) = \left(\frac{3,0}{100} \times 1,64\right) \times 90\% = 0,04\% \text{ (усвояемость углерода из ферродобавок, при плавке в печи с кислой футеровкой составляет около 10 \%);}$$

$$Q_{Si (ФМн78)} = \left(\frac{3,0}{100} \times 1,64\right) = 0,05$$

% (кремний из добавок при плавке в печи с кислой футеровкой усваивается полностью). Высокоуглеродистый ферромарганец имеет температуру плавления в пределах 1300 – 1350 °С. Корректировку по марганцу производим в конце плавки, за 15-20 минут до выпуска сплава. Кроме корректировки химического состава по марганцу, введением тонко – измельчённого ферромарганца в сплав в начале рафинирования перед раскислением ванны другими раскислителями, мы также добиваемся раскисления сплава.

Далее следует расчёт количества ферросилиция, вносимого в шихту. Угар кремния, содержащегося в металлошихте, при плавке в печи с кислой футеровкой составляет около 3 %, а усвоение из присаживаемых добавок – 100 %. Для получения заданного значения 0,64 % Si в жидком металле необходимо обеспечить общее содержание кремния:

$$\Sigma Q_{Si} = 0,64 + \left(\frac{0,64}{100} \times 3\right) = 0,66 \%, \text{ соответственно}$$

$$\Sigma Q_{Si} = Q_{Si(ФХ800А)} + Q_{Si(ФМн78)} + Q_{Si(Ст3)} + Q_{Si(ФС45)} = 0,66 \%$$

Так как в нашей шихте стальной лом марки Ст3 является основным преобладающим компонентом, то $Q_{Si(Ст3)}$ принимаем равным 0,2 % по среднему содержанию Si в данной марке стали. Тогда, подставляя известные значения, получим приблизительное количество кремния, которое необходимо ввести с помощью ферросилиция ФС45 ГОСТ 1415-93, со средним содержанием Si ≈ 45 %:

$$0,06 + 0,05 + 0,2 + Q_{Si(ФС45)} = 0,66 \%, \text{ или } Q_{Si(ФС45)} = 0,66 - 0,31 = 0,35 \%$$

Доля ФС45 в металлозавалке будет равна:

$$M_{(ФС45)} \approx \left(\frac{0,35}{45} \times 100\right) \approx 0,78 \%$$

Также, в ФС45 может содержаться до 0,2 % углерода, до 1 % марганца (принимаем 0,5 %) и до 0,5 % хрома. Отсюда рассчитываем количество данных элементов, вносимое с ферросилицием:

$$Q_{C(ФС45)} = \left(\frac{0,2}{100} \times 0,78\right) \times 90 \% \approx 0,001 \%;$$

$$Q_{Mn(ФС45)} = \left(\frac{0,5}{100} \times 0,78\right) \times 90 \% \approx 0,004 \%;$$

$$Q_{Cr(ФС45)} = \left(\frac{0,5}{100} \times 0,78\right) \times 98 \% \approx 0,004 \%$$

Так как, данное количество элементов, вносимых дополнительно с ферросилицием слишком мало, то этими значениями можно пренебречь. Температура плавления ФС45 находится в пределах 1220-1330 °С.

Ферросилиций присаживаем за 10-20 минут до выпуска сплава с последующим тщательным перемешиванием ванны. Ферросилиций также, как и марганец обладает высокими раскисляющими свойствами, поэтому введение измельчённого и прокालённого ферросилиция в сплав перед выпуском из печи оказывает также дополнительное раскисляющее действие на расплав.

Расчёт количества стали в металлозавалке производим упрощённо, путём вычитания ранее вычисленных значений от общей суммы по завалке:

$$\Sigma M = M_{(ФХ800А)} + M_{(Н-3)} + M_{(ФеМо60)} + M_{(ФВд50У0,3)} + M_{(ФМн78)} + M_{(ФС45)} + M_{(Ст3)} = 100 \%,$$

$$3,07 + 0,56 + 0,45 + 0,26 + 1,64 + 0,78 + M_{(Ст3)} = 100\%,$$

$$M_{(Ст3)} = 100 - (3,07 + 0,56 + 0,45$$

+ 0,26 + 1,64 + 0,78) = 100 - 6,76 = 93,24%.

Далее производим расчёт по основным элементам, содержащимся в стали марки Ст3 ГОСТ 380-2005:

$Q_{C(Ст3)} = \left(\frac{0,18}{100} \times 93,24\right) \times 95\% = 0,16\%$ (где 95 % степень усвоения углерода, содержащегося в металлошихте);

$Q_{Si(Ст3)} = \left(\frac{0,2}{100} \times 93,24\right) \times 97\% = 0,18\%$ (угар кремния, содержащегося в металлошихте, при плавке в печи с кислой футеровкой составляет около 3 %);

$Q_{Mn(Ст3)} = \left(\frac{0,5}{100} \times 93,24\right) \times 90\% = 0,42\%$ (угар марганца, содержащегося в металлошихте $\approx 10\%$).

Так как общая доля стального лома в металлозавалке составляет её самую большую часть 36,22 %, то необходимо учесть возможное содержание в стали до 0,3 % Cr и до 0,3 % Ni (принимая по 0,15 %):

$$Q_{Cr(Ст3)} = \left(\frac{0,15}{100} \times 93,24\right) = 0,14\%$$

$Q_{Ni(Ст3)} = \left(\frac{0,15}{100} \times 93,24\right) = 0,14\%$ (хром и никель из металлошихты не угорают).

Сталь вводим в завалку с догрузкой в процессе расплавления колоши.

Корректировка по хрому и никелю

На основании вышеприведенных расчетов можем подсчитать общее содержание в шихте хрома и никеля:

$$\Sigma Q_{Cr} = Q_{Cr(ФХ800А)} + Q_{Cr(Ст3)} = 2,0 + 0,14 = 2,14\%$$

$$\Sigma Q_{Ni} = Q_{Ni(Н-3)} + Q_{Ni(Ст3)} = 0,55 + 0,14 = 0,69\%$$

Проверочный расчёт по углероду, марганцу и кремнию

Подставляя известные данные по содержанию углерода в основных компонентах шихты, получим более точное общее содержание углерода в сплаве:

$$\Sigma Q_C = Q_{C(ФХ800А)} + Q_{C(Ст3)} = 0,18 + 0,16 = 0,34\%$$

Аналогичные расчёты проведём с марганцем и кремнием:

$$\Sigma Q_{Mn} = Q_{Mn(Ст3)} + Q_{Mn(ФМн78)} = 0,42 + 1,28 = 1,7\%$$

$$\Sigma Q_{Si} = Q_{Si(ФХ800А)} + Q_{Si(Ст3)} + Q_{Si(ФС45)} + Q_{Si(ФМн78)} = 0,06 + 0,18 + 0,35 + 0,05 = 0,64\%$$

Таким образом, проведены расчеты параметров плавки опытного сплава согласно разработанному химическому составу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Владимиров Н.Ф., Голубев А. Развитие технологии производства листовых корпусных сталей // Вопросы материаловедения. - 1999. - № 3 (20).

2 Орлов В.В., Малышевский В.А., Хлусова Е.А., Голосиенко С.А., Разработка технологии производства конструкционных сталей для морской техники и магистральных трубопроводов, предназначенных для эксплуатации в Арктике. – Сталь – 2014. - №9. - С.79-88.

3 Шарая О.А., Водолазская Н.В. Упрочнение чугуна диффузионной металлизацией //

Таблица 4 – Результаты расчёта шихты для получения опытного сплава с повышенным содержанием никеля

| № | Наименование шихтовых материалов | Кол-во в завалке | | Содержание элементов, % | | | | | | | | | | | | | |
|---|----------------------------------|------------------|-------|-------------------------|------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|------|--------|------|--------|------|
| | | % | кг | C | | Si | | Mn | | Cr | | Ni | | Mo | | V | |
| | | | | в исх. | вн. | в исх. | вн. | в исх. | вн. | в исх. | вн. | в исх. | вн. | в исх. | вн. | в исх. | вн. |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| 1 | Лом стальной, Ст3 | 93,24 | 0,932 | 0,18 | 0,16 | 0,2 | 0,18 | 0,5 | 0,42 | 0,15 | 0,14 | 0,15 | 0,14 | - | - | - | - |
| 2 | Ферросилиций FeSi45 | 0,78 | 0,008 | до 0,2 | - | 45 | 0,35 | 0,5 | 0,004 | 0,25 | 0,002 | - | - | - | - | - | - |
| 3 | Ферромарганец FeMn78 | 1,64 | 0,016 | 3,0 | 0,04 | 3,0 | 0,05 | 78 | 1,26 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 4 | Феррохром FeCr800A | 3,07 | 0,031 | 6,0 | 0,18 | до 2,0 | 0,06 | - | - | 65 | 2,0 | - | - | - | - | - | - |
| 5 | Ni первичный металлический, Н-3 | 0,56 | 0,006 | 0,01 | - | - | - | - | - | - | - | 97,9 | 0,55 | - | - | - | - |
| 6 | Ферромolibден FeMo60 | 0,45 | 0,004 | до 0,005 | - | до 0,8 | 0,004 | - | - | - | - | - | - | 60 | 0,27 | - | - |
| 7 | Феррованадий FeV50 | 0,26 | 0,003 | до 0,3 | - | 1,0 | 0,003 | до 0,2 | - | - | - | - | - | - | - | 50 | 0,13 |
| | Всего в шихте: | 100 | 1 | - | 0,37 | - | 0,66 | - | 1,73 | - | 2,14 | - | 0,69 | - | 0,27 | - | 0,13 |
| | Химический угар элементов | - | - | 5 % | 0,02 | 3 % | 0,02 | 10 % | 0,17 | 0 % | - | 0 % | - | 0 % | - | 5 % | 0,01 |
| | Усвоение лег. элем. из добавок | - | - | 90 % | - | 100 % | - | 90 % | - | 98 % | - | 100 % | - | 100 % | - | 95 % | - |
| | Итого в жидком металле: | - | - | - | 0,35 | - | 0,64 | - | 1,56 | - | 2,1 | - | 0,69 | - | 0,27 | - | 0,12 |
| | Алюминий АВ-91 (на раскисление) | 1 | 0,001 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

4. Дахно Л.А., Шарая О.А. Экспертная оценка причин растрескивания изделий нефтегазового оборудования // Технология машиностроения. -2013. -№12. -С. 46 -50.

5. Исагулов А.З., Квон Св.С., Куликов В.Ю., Достаева А.М., Щербак ова Е.П., Ковалев П.В. Повышение износостойких свойств стали 30х3мф дополнительным микролегированием // Литье и металлургия. - 2021. - № 2. - С. 81-86.

6 Жумаев А.А., Ахмедов Х.И., Мансуров Ю.Н., Куликов В.Ю. Легирование чугунов марок ИЧ280Х29НЛ и ИЧ330Х17Л с целью повышения их качества // Черные металлы. - 2023. - № 2. - С. 4-9.

7. Kvon S.S., Kulikov V.Y., Shcherbakova Y.P., Arinova S.K. Effect of inoculant introducing on improving

ingot structure // Metalurgija (Zagreb, Croatia). 2019. - Т. 58. - № 3-4. С. 315-318.

8. Issagulov A.Z., Kvon S.V., Kulikov V.Y., Aitbayev N.B. Studying microstructure of heat resistant steel deoxidized by barium ferrosilicon // Metalurgija (Zagreb, Croatia). 2016. - Т. 55. - №3. - С. 388-390.

9. Исагулов А.З., Квон Св.С., Куликов В.Ю. Повышение износостойкости элементов горно-обогатительного оборудования // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. - 2020. - Т. 76. - № 6. - С. 609-613.

© А. З. Исагулов¹, Св. С. Квон¹, В. Ю. Куликов¹, Д. Р. Аубакиров¹, 2023

УДК: 678.06:625.745.6-047.84

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДОРОЖНЫХ ЗНАКОВ НА ОСНОВЕ ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ

К. Д. Семёнова, Е. А. Головина

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, г. Барнаул, Россия

Аннотация: Рассмотрена актуальность применения пластиковых отходов в технологии по изготовлению дорожных знаков, частичное устранение проблемы загрязнения окружающей среды. Проанализированы свойства пластика как материала. Представлено обоснование разработки технологии производства дорожных знаков с применением рециклинга отходов пластика. Описаны потребительские качества дорожных знаков с применением переработанного пластика.

Ключевые слова: экология, утилизация, переработка, пластик, дорожные знаки.

По данным статистики более ста миллионов тонн отходов пластика попадают в окружающую среду (период разложения около четырехсот лет), что грозит экологической катастрофой для планеты. В переработку идет около 5 % от общего объема пластика [1]. Одним из способов вторичного использования пластика является производство дорожных знаков на его основе.

Дорожные знаки являются триггером в обеспечении безопасности дорожного движения и регулирования потоков автотранспорта и пешеходов.

ГОСТы и стандарты регламентируют требования к изготовлению дорожных знаков.

Основные критерии и требования к эксплуатации дорожных знаков: размеры и форма; цвет и контрастность; рефлексивность (способность отражения света фар автомобилей и видимостью в темное

время суток); устойчивость к внешним воздействиям.

При переработке пластмасс задействованы как физические, так и физико-химические процессы структуро- и формообразования (рисунок 1).



Рисунок 1 – Физико-химические процессы структурообразования и формования пластмасс

Полимеры могут находиться в твердой фазе и в расплаве (жидкое состояние). При охлаждении полимера происходит усадка (изменение

объема и уменьшение линейных размеров изделия) и изменение конфигурации макромолекул, приводящее к увеличению кристаллических областей в материале, а, следовательно, к возрастанию плотности, жесткости.

Способность пластмасс к переработке зависит от поведения при нагревании и деформировании.

Технико-технологическое решение технологии производства дорожных знаков с применением переработанного пластика.

С помощью метода морфологического ящика выбрано технико-технологическое решение для практического применения дорожных знаков с применением переработанного пластика (рисунок 2) [3].

1. Основа для знака: металлическая, пластиковая, с применением переработанного пластика.
2. Вид отходов пластика: полиэтилен низкого давления, полиэтилентерефталат. поливинилхлорид, полипропилен, полистирол.
3. Вид переработки пластика: пиролиз, гидролиз, механический рециклинг, гликолиз, метанолиз [3].
4. Окрашивание основы: добавление полимеров, изменяющих цвет основы, низкотемпературная полимерная краска.
5. Светоотражение поверхности: свело отражающая пленка, добавление флуоресцентных красок [3].
6. Упаковка: знаки складываются в ящик из древесноволокнистых плит, коробка из картона [2].

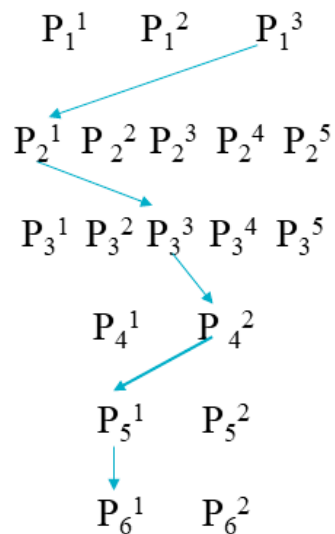


Рисунок 2 – Метод морфологического ящика технологии производства дорожных знаков с применением переработанного пластика

Выбранное решение: P_1^3 , P_2^1 , P_3^3 , P_4^2 , P_5^1 , P_6^1 . В качестве переработанных отходов пластика выбраны отходы полиэтилена низкого давления. Измельчение пластика происходит методом механического рециклинга. Окрашивание дорожных знаков осуществляется порошковой покраской.

При разработке технологии изготовления дорожных знаков были использованы отходы полиэтилена низкого давления (ПНД).

ПНД обладает высокой пластичностью, химической стойкостью, устойчивостью к воздействию влаги и различным погодным условиям, устойчивостью к ультрафиолетовому излучению.

В процессе переработки отхо-

дов пластика и изготовлении конечного продукта особое внимание уделялось компонентному составу материала, так как он оказывает влияние на заранее заданный комплекс физико-механических и химических свойств изделия, а именно на:

- механические: прочность, твердость, упругость, ударная вязкость;
- термические: температура плавления, коэффициент линейного теплового расширения, теплоустойчивость и теплопроводность;

- оптические: прозрачность, устойчивость к ультрафиолетовому излучению и светопроницаемость;
- химические: взаимодействие с различными химическими веществами.

Линия по переработке пластика условно делится на несколько зон (рисунок 3):

- участок подготовки сырья;
- участок переработки;
- участок гранулирования.

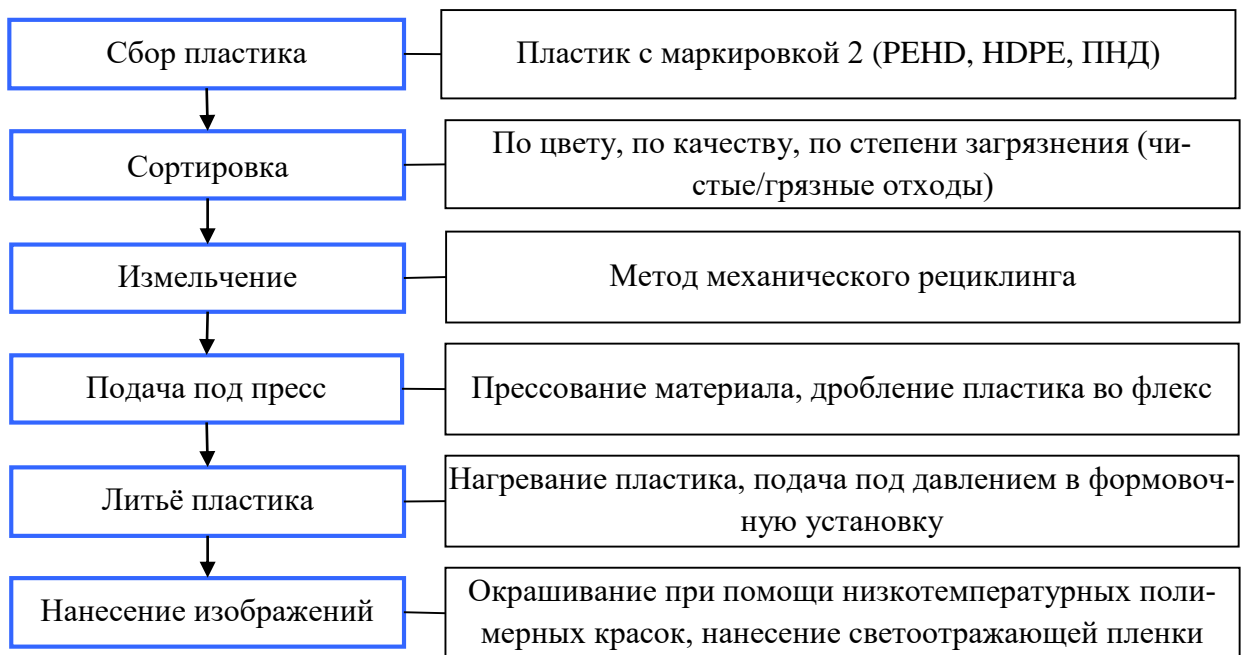


Рисунок 3 – Технологическая схема изготовления дорожных знаков с применением рециклинга пластика

Участок подготовки сырья предназначен для подготовки вторичных полимеров к переработке. Первичная сортировка пластика производится на мусороперерабатывающих заводах. Далее он отправляется на перерабатывающее предприятие, где из пластиковых

изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) получают промежуточное (флекс, дробленка) или окончательно сформированное вторичное сырье (гранулят, агломерат) [4].

На этапе подготовки сырья ис-

пользуется следующее оборудование:

- сортировочный конвейер;
- кипоразбиватель;
- ленточный транспортер;
- предварительная мойка.

Участок переработки вторсырья. Предварительно отмытое и отжатое сырье без крупных посторонних включений перемещается на следующий этап рециклинга. На участке переработки выполняются основные процессы, направленные на измельчение, очистку, сушку сырья [5]. На этапе переработки вторсырья используется следующее оборудование:

- измельчитель (гильотины, дробилки, шредеры и мельницы);
- мойка (фрикционная, флотационная);
- фрикционный отжим;
- сепаратор окончательной очистки;
- сушилка.

Участок гранулирования. В дальнейшем осуществляется литьё пластика путём нагревания флекса, затем подача под давлением в формовочную установку (гранулятор), где задается форма и структура пластика. Надписи на знаки наносятся путем использования низкотемпературных полимерных красок и светоотражающей пленки [5].

При изготовлении дорожных знаков необходимо вводить стабилизаторы, предотвращающие в процессе эксплуатации изделия разрушающее воздействие тепла, света и химических реакций.

Возможность выбора формы,

рельефа и конфигурации готового изделия позволяет оптимизировать производительность, прочность, внешний вид и другие характеристики изделия [5].

Форма пластикового изделия задается в процессе формования оснасткой, для упрочнения дорожных знаков в матрице можно предусмотреть создание ребер жесткости, их виды представлены на рисунке 4.

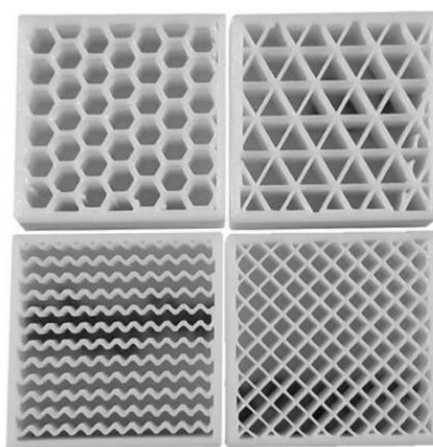


Рисунок 4 – Виды ребер жесткости

Вывод. Решение проблемы загрязнения окружающей среды отходами пластика – вторичная переработка пластика с последующим изготовлением полимерных композиций, в частности – дорожных знаков.

Для обеспечения требуемых характеристик изделия (дорожный знак) в технологическом процессе должны неукоснительно соблюдаться все этапы по изготовлению готового продукта.

К самым важным этапам можно отнести подготовку вторсырья к переработке (очистка, мойка, сушка, т. к. остаточный уровень влаги не должен превышать 0,5%).

Для упрочнения изделия необходимо создать на его внутренней поверхности ребра жесткости, а для этого шага требуется особое внимание уделить оснастке, в которую при литье подается расплав полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проблемы техносферной безопасности: сборник статей V Международной научно-практической конференции / под ред. М.Н. Вишняк; Алт. гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова. – Барнаул: АлтГТУ, 2022. – 113 с.

2. Новоселов С.В. Управление инновационными проектами: процесс разработки и практической реализации: учеб. Пособие; часть 3/ С.В. Новоселов, А.С. Новоселов, А.С. Новоселов; ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова», -

Барнаул: АлтГТУ, 2022. – 122 с.

3. Семёнова, К.Д., Основные положения инновационного проекта технологии производства дорожных знаков с применением переработанного пластика [Текст]: бакалаврская работа (27.03.05)/ Семёнова Ксения Дмитриевна; Алт. гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова. – Барнаул: АлтГТУ, 2023. – 111 с.

4. Медведев Владислав Сергеевич, Медведева Марина Геннадьевна Переработка пластика для дорожных обозначений // Проблемы науки. 2019. №12 (48).

5. Оборудование для переработки пластика. Виды и назначение [Электронный ресурс]/-Режим доступа:

<https://proplast.ru/articles/oborudovanie-dlya-pererabotki-plastika-vidyi-i-naz/>

© К. Д. Семёнова, Е. А. Головина

УДК: 621.762:669.018.5

СТРУКТУРА ТЕРМОКАТОДА НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ИСТОЧНИКАХ ЭЛЕКТРОНОВ ВЫСОКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ

М. А. Можарова, И. А. Осипов, А. Г. Никифоров

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, г. Барнаул, Россия

Аннотация: Рассмотрена структура и свойства металлопористых катодов различного состава, влияние активных материалов на эмиссионные характеристики. Предложены методики травления поверхности для выявления структуры молибденовой подложки и вольфрамового покрытия термокатода. Методом оптической микроскопии исследована структура металлопористого катода на основе вольфрама.

Ключевые слова: металлопористый катод, ток эмиссии, диффузия, вольфрамовая губка, электролитическое травление, оптическая микроскопия.

1 Металлопористые термоэлектронные катоды их свойства и применение

Металлопористые катоды представляют собой металлическую губку из тугоплавкого металла (W, Re, Mo), содержащую соединения активных материалов, преимущественно Ва. При нагревании, происходит диффузия Ва к поверхности. Поверхностный слой металла приводит к снижению работы выхода электронов и росту квантовой эффективности катода.

Существует несколько типов металлопористых термоэлектронных катодов:

- камерный или L- катод представляет собой камеру, заполненную карбонатом Ва–Sr и закрытую вольфрамовой стенкой-губкой. При нагревании карбонат разлагается, выделяя Ва, который пополняет его запас в губке и на её наружной по-

верхности, эмитирующей электроны. Основным недостатком этой модификации катодов является длительное время обезгаживания и разложения карбонатов.

- прессованные металлопористые термоэлектронные катоды изготавливаются в виде таблеток или керамических трубок путём прессования смеси из порошков активных веществ (оксидов, алюминатов, вольфраматов Ва) и порошков тугоплавких металлов (W) или сплавов W с другими металлами, например с Re.

- пропитанные термоэлектронные катоды получают пропитыванием вольфрамовой губки путём погружения её в расплав активного эмиссионного материала. Используются различные составы активных эмиссионных материалов (вольфраматы Ва и Ва–Са, скандаты) и материалы губки (W, Ni, смеси W с Ir, Os). Широко применяются катоды с

алюминатом Ва – Са; плотность тока эмиссии 4–10 А/см² при температуре 1370 К, срок службы – десятки тысяч часов [1]. Металлопористые термоэлектронные катоды используются в электронно-лучевых трубках, приборах СВЧ-диапазона [2, 3].

В качестве активных эмиссионных материалов используются также алюминаты бария, которые получают спеканием порошкооб-

разных барийсодержащих и алюминийсодержащих неорганических соединений, взятых в стехиометрических количествах. В качестве исходных соединений используют гидроксид алюминия или оксид алюминия и гидроксид бария или оксид бария и процесс спекания осуществляют при 700-900°С в течение 4-8 часов [6].

В таблице 1 представлены основные характеристики термокатодов.

Таблица 1. Основные параметры термоэлектронных катодов [2 – 4]

| Тип катода | T _{раб} | j, А/см ² | Срок службы, час | Тип катода | T _{раб} | j, А/см ² | Срок службы, час | |
|---|------------------|----------------------|---------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------|---------------------|------|
| Металлический: вольфрамовая проволока диаметром 1мм | 2300 | 0,04 | 2 · 10 ⁵ | Оксидный: Ва–Sr–Са | 1000 | 1000 | 2 · 10 ⁴ | |
| | 2500 | 0,3 | 8300 | | Y ₂ O ₃ | 1100 | 0,4–0,7 | 3000 |
| | | | | | | 1500 | – | до 2 |
| | 2700 | 1,6 | 500 | Боридный LaB ₆ | 1600 | 0,4 | 10 ⁵ | |
| | 2900 | 7,3 | 46 | | 1800 | 3,0 | 5000 | |
| Металлопористый: W–Ва | 1000 | 1 | 10 ⁴ | 1900 | 8,5 | 800 | | |
| | 1100 | 3 | 4000 | 2000 | 25 | 100 | | |
| | 1180 | 4–6 | 500–2000 | | | | | |
| с алюминатом Ва–Са | 1370 | 4–10 | Десятки тысяч | | | | | |

Металлопористые катоды с несколько различающимися составами нашли применение в электровакуумных приборах: мощных импульсных многолучевых клистро-нах с отбором тока до 30 А/см² и долговечностью до нескольких тысяч часов, в лампах бегущей волны

с отбором тока на постоянном режиме до 2 А/см² и долговечностью более 50 тыс. ч, а также в лампах обратной волны при импульсном токо-отборе до 50 А/см² и долговечности до 1000 ч. [5].

2 Металлопористый катод на основе вольфрама

2.1 Методика изготовления катода

Методика изготовления включает несколько этапов.

Предварительная подготовка керна катода:

- изготовление керна из молибдена сферической формы путем штамповки и проточки;

- отжиг при $t=1200^{\circ}\text{C}$ и обезжиривание керна с помощью тетрагидроэтана (C_2H_6);

- пескоструйная обработка поверхности абразивный материал – корунд (Al_2O_3), кристаллы размером 70 мкм для создания необходимой шероховатости на поверхности керна.

Нанесение вольфрамовой губки на керн

- нанесение на подготовленную поверхность керна вольфрамовой губки толщиной 800 мкм и пористостью 15 - 20% методом плазменного напыления, разработанный в НПП «Торий».

- нанесение эмиссионного материала на вольфрамовую губку.

В рассматриваемой технологии изготовления металлопористых катодов в качестве эмиссионного материала используются алюминаты бария-кальция ($\text{BaO}+\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3$) в соотношении 6:2:2 [7]. Алюминат в виде порошка равномерно наносится на поверхность катода. Для нанесения данного материала на более сложные поверхности может быть использован так называемый биндер (например, изоамилацетат $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{-OOCCH}_3$) в котором растворен данный состав.

- пропитка вольфрамовой губки эмиссионным материалом.

Пропитка вольфрамовой губки алюминатом производится в водородной печи при температуре 1750°C в течение нескольких минут. Прогрев катода до номинальной температуры осуществляется плавно, в течение нескольких часов в режиме постоянной продувки печи чистым водородом.

- после процедуры пропитки необходимо снять слой с примерно 200 мкм (в данном слое находятся нежелательные продукты реакций идущих во время пропитки и нагревания).

Заключительный этап – осмирование.

Для улучшения эмиссионной способности катода может быть применено осмирование поверхности. Нанесение пленки осмия (100÷200 мкм) приводит к уменьшению работы выхода.

2.2 Свойства катода

На этапе активации катодного материала образование кристаллов оксида бария может происходить в результате взаимодействия алюминатов с вольфрамом. Прямое разложение алюминатов на оксиды бария и алюминия невозможно из-за термодинамических ограничений, а выделение оксида бария в результате взаимодействия алюминатов с вольфрамом связано с летучестью оксида вольфрама. При этом удаление кислорода из оксида бария оксидом вольфрама и обуславливает

формирование в оксиде бария кислородных вакансий, определяющих его термоэмиссионные свойства. Данный процесс описывает классическое твердофазное взаимодействие.

Основные особенности твердофазного взаимодействия:

- образование зародышей новой фазы – оксида бария, степень нестехиометрии которого определяется как реакцией $3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{W} \rightarrow \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3^{\uparrow} + \text{BaO}_{(1-x)}$, так и неконгруэнтным испарением бария и кислорода из оксида бария, то есть, в конечном счете, температурой процесса и типом исходной алюминатной фазы;

- увеличение размеров образующихся зародышей кристаллов оксида бария, который определяется как термодинамическими характеристиками, так и структурой катодного материала [1, 5].

Эмиссионные свойства металлопористых катодов определяются эмиссионными свойствами кристаллитов оксида бария, которые формируются в катодном материале на этапе его изготовления и активирования и определяются типом и концентрацией точечных дефектов в оксиде бария.

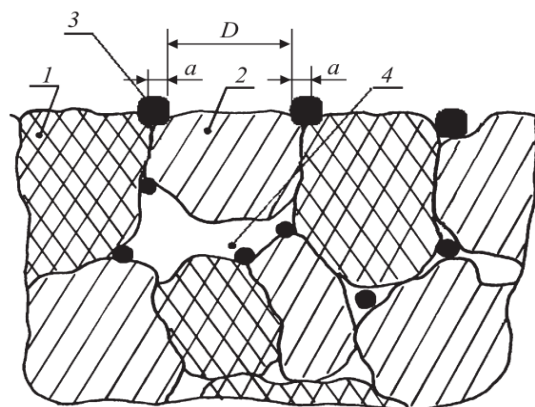


Рисунок 1 – Структура металлопористого катода

Известно, что металлопористые катоды являются эмиссионно-неоднородными, при этом требуется проведение этапа активирования катода, который включает прогрев катода в вакууме при повышенной температуре. После изготовления металлопористого катода, оксидная фаза катода содержит некоторое количество кристаллитов оксида бария, образовавшихся при охлаждении катода ниже температуры интенсивного испарения оксида бария, составляющей примерно 1200°C . При этом этап активирования катодного материала с физико-химической точки зрения заключается в увеличении количества кристаллитов оксида бария и формировании в них оптимальной концентрации кислородных вакансий. Таким образом, структуру металлопористого катодного материала можно представить в виде, показанном на рис. 1, где цифрами обозначено: 1 – зерна оксидной фазы (алюминатов), 2 – зерна вольфрама, 3 – кристаллиты оксида бария, 4 – поры, а – средний размер зерен кристаллитов оксида

бария, D – среднее расстояние между кристаллитами оксида бария [5].

Импрегнированный бариево-вольфрамовый (Ba-W) катод в качестве основного источника электронов для вакуумных электронных устройств обладает такими характеристиками как: высокой плотностью тока эмиссии, длительным сроком службы, устойчивостью к ионной бомбардировке и т. д.

Плотность тока термоэмиссии металлопористого катода на основе вольфрама при температуре 1050 – 1100 °С составляет 10 – 15 А/см². плотность импульсного эмиссионного тока барий-вольфрамовых катодов, пропитанных алюминатами $6BaO \cdot 2CaO \cdot 2Al_2O_3$, в пористой вольфрамовой матрице может достигать 28,60 А/см² при 1050 С, скорость испарения – 2,52 10^{-10} г/(см²·с) [7].

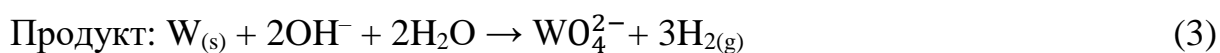
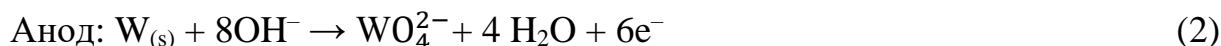
3 Подготовка образцов.

Подготовка поверхности проводилась с помощью шлифования и полировки на шлифовально-полировальном станке М2В7. Исследовались образцы с сечением перпендикулярным границе раздела Mo-W

и с косым шлифом, когда обрабатываемая поверхность расположена под углом 30° к границе раздела.

Травление образцов осуществлялось двумя методами: электролитическим и термохимическим. При анодном травлении происходит удаление образовавшихся на поверхности оксидов, данный процесс обеспечивается электрохимическим растворением и механическим отрывом с помощью появляющихся пузырьков кислорода. В качестве анода используется образец. Результатом такого травления. Данный процесс протекает очень интенсивно, в виду чего важно не допустить перетравливание образца.

В контексте травления вольфрама подразумевается, что на границе раздела будет происходить сложная электрохимическая реакция (уравнение 1). Со стороны анода вольфрам будет подвергаться окислительному растворению до анионов вольфрама WO_4^{2-} , растворимый в воде. Кроме того, на катодной стороне должны образовываться пузырьки водорода $H_2(g)$ и OH^- (уравнение 2,3).



Электролитическое травление проводилось на установке, состоящей из блока питания, модуля регулировки напряжения, катода, метал-

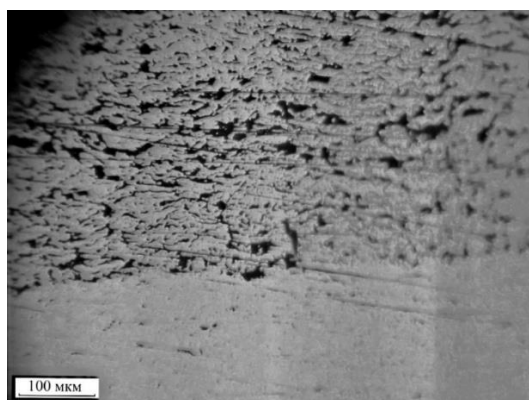
лического зажима, в который помещается образец, выполняющий функцию анода.

Таким образом, закрепленный в зажиме образец был размещен в

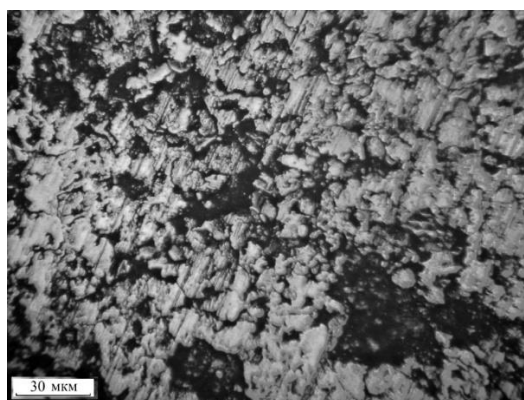
электролите обрабатываемой стороной к катоду, напряжение увеличивалось до тех пор, пока с поверхности образца не началось интенсивное выделение кислорода. В описываемом случае данное явление наблюдалось при достижении напряжения в диапазоне 160-180В в

водном растворе (25%) HNO_3 . В результате электролитического травления выявлена структура молибденовой подложки, в то время как структура вольфрамовой губки не определялась.

На рисунке 2 а), б) показаны граница раздела Мо-W в структура вольфрамовой губки.



а)



б)

Рисунок 2 – Микрофотографии поверхности малопористых катодов: а) граница раздела вольфрамовой губки с молибденовой подложкой б) структура вольфрамовой губки

Травление образца с косым шлифом осуществлялось химическим методом.

Травление проводилось в расплаве KOH (ч) при температуре 500°C .

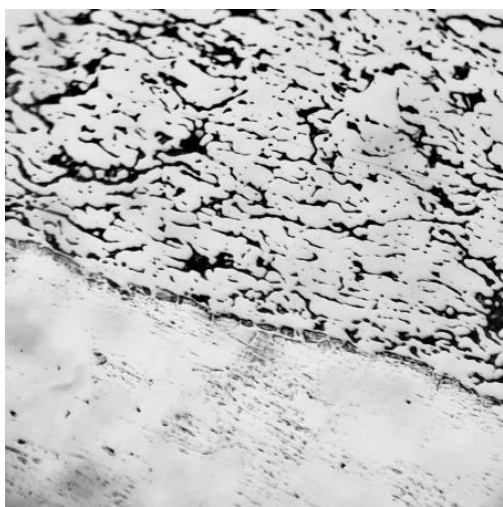


Рисунок 3 – Структура вольфрамовой губки после химического травления



Рисунок 4 – Структура косого шлифа до травления

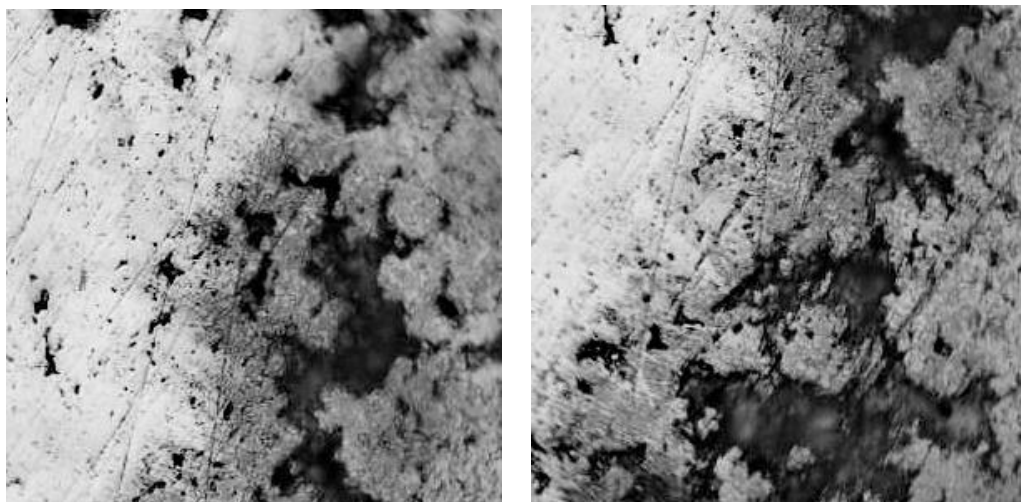


Рисунок 5 – Фрагменты изображения косо шлифа до травления

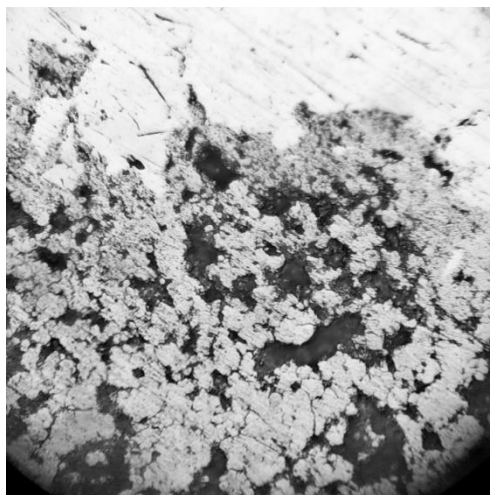


Рисунок 6 – Микрофотография косо шлифа после травления

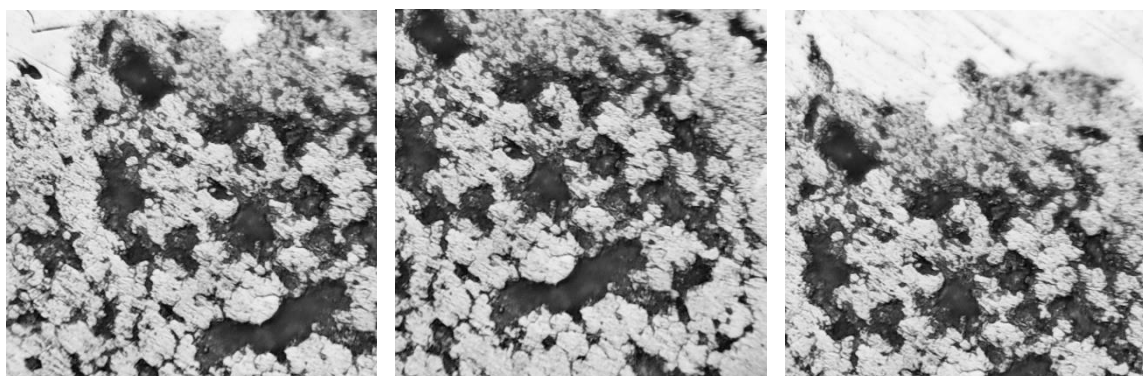


Рисунок 7 – Фрагменты изображения косо шлифа после травления

4 Результаты оптической микроскопии.

В результате проведенного анализа структуры вольфрамовой

губки на выделенном участке выявлено около 254 пор, размер которых варьируется от 1,3 мкм до 67,2 мкм. Анализ полученных данных предполагает разбиение массива на 15

участков с шагом 4,4 мкм. На основе полученных данных построен график зависимости среднего значения

размера пор для i интервала от отношения числа пор в интервале с размерами x_i к общему числу пор.

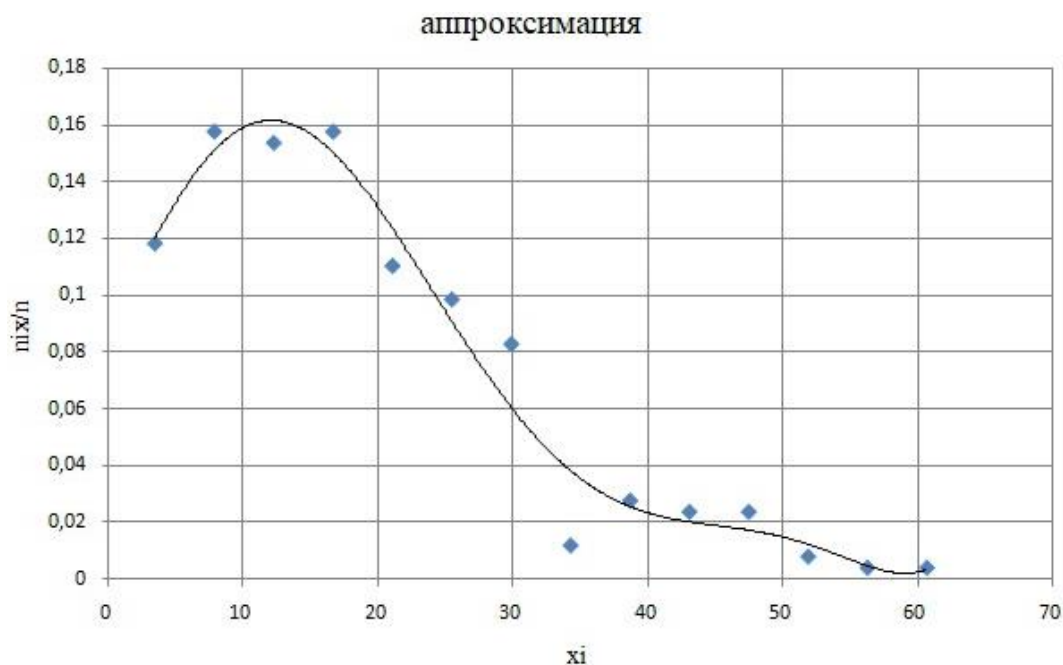


Рисунок 8 – График зависимости x_i – среднее значение размера пор для i интервала, $n_i/x_i/n$ – отношение числа пор в интервале с размерами x_i к общему числу пор

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Капустин В., Ли И. Скандатные катоды СВЧ-приборов: достижения и перспективы. – Элементная база электроники, №2, 2015, с. 125-136.
- Кудинцева Г. А. и др., Термоэлектронные катоды, М.- Л., 1966.
- Никонов Б. П., Оксидный катод, М., 1979.
- Cronin J. L., Modern dispenser cathodes, "Proc. IEE - I", 1981, v. 128, pt 1, № 1, p. 19.
- Капустин В. И., Ли И. П., Шуманов А. В. и др. Механизм формирования и свойства кристаллитов

оксида бария в металлопористом катоде. Перспективные материалы, № 7, 2016, с. 5-15.

6. Емельянова О. Н., Исхакова Л. Д., Киселева Л. В., и др. Способ получения алюминатов бария. Описание изобретения к патенту RU 2 466 935. Опубликовано: 20.11.2012 Бюл. № 32.

7. Jinglin Li, Jianjun Wei, Yongbao Feng. Effect of CaO on Phase Composition and Properties of Aluminates for Barium Tungsten Cathode. Materials, 2018.

© Можарова М. А., Осипов И. А., Никифоров А. Г.

ABSTRACT

**SCALE FACTOR IN THE
DESTRUCTION OF POLYMER
COMPOSITE MATERIALS**

V. B. Markin

*Altai State Technical University named
after I.I. Polzunova, Barnaul, Russia*

Abstract: Structural composite materials operate in conditions of complex stressed-deformed state in constrictions of various purposes. Pressures of various types that arise at the same time can lead to the appearance of deformations and disruption of the structure at different levels. These violations of the moot-goot to progress and lead to the destruction of the material in the structure, and therefore the study and study of structural changes at various levels is a reliable guarantee of the preservation of the operability of products made of compositional materials.

Keywords: compositional materials, stressed-deformed state, acoustic emission, electro-thromagnetic emission, fracture-bone.

**HYBRID COMPOSITE MATERIALS
BASED ON EPOXY BINDERS**

V. B. Markin, D. V. Merkishkin

*Altai State Technical University named
after I.I. Polzunova, Barnaul, Russia*

Abstract: Modern machine building requires the development of new materials of structural purpose that can significantly reduce the material consumption of products and designs. At present, it is difficult to pre-establish technological progress without expanding the class of structural materials, the development and research of which are carried out at various levels.

Keywords: composite material, hybrid composites, epoxide binder, mineral binder.

**SURFACE ALLOYING OF STEEL
PRODUCTS IN THE CASTING
PROCESS UNDER THE CONDITIONS**

**OF USING VARIOUS METHODS OF
APPLYING THE SATURATING
COMPOSITION IN LGM AND COLD-
HARDENING PROCESSES**

A. I. Augstkaln, M. A. Guryev, S. G. Ivanov

*Altai State Technical University named
after I.I. Polzunova, Barnaul, Russia*

Abstract: Coatings on 20GL steel, obtained by complex surface alloying with boron, chromium and titanium in the casting process, were studied. In the process of forming castings, the methods of casting according to gasified models (LGM) and molds from cold-hardening mixtures (cold-hardening mixtures) were used. In the course of the research, the methods of applying the alloying composition and the types of binder varied. The best results in terms of the size of the alloying layer (up to 500 μm) and microhardness values (1000 HV0.1) were shown by the LGM technology. The optimal binder that satisfies all requirements is technical lignol sulfonate.

Keywords: Steel, boration, alloying composition, gasified models, cold-hardening mixture, binder, surface-alloyed layer.

**PRODUCTION OF PROPELLERS FROM
COMPOSITE MATERIALS BY
ADDITIVE TECHNOLOGIES**

A. V. Smirnov, V. V. Tkachenko, E. D. Cherenkov, N. A. Myagkova

*Altai State Technical University named
after I.I. Polzunova, Barnaul, Russia*

Abstract: This article is the development of a method for producing propellers for multicopters. In order to reduce the mass of propellers, it is planned to pay attention to topo-logical optimization and the shape of the propeller blades, as well as to use magneto-active discrete fibers, which should be oriented along the direction of propagation of the assumed stresses inside the part.

Keywords: *unmanned aerial vehicle, propellers from composite materials, magnetically active fibers, magnetic orientation, topological optimization, additive technologies.*

THE ROLE OF REINFORCEMENT OF FIBERGLASS-BASED COMPOSITE MATERIAL

D.A. Musatova, S.A. Khaperskikh

Altai State Technical University named after I.I. Polzunova, Barnaul, Russia

Abstract: *One of the most racial materials of our time is fiberglass. It is used in the production of the pipeline, in construction, ship and automobile construction. The article discusses the optimal laying angles of glass fabrics for the production of various products.*

Glass fabric is a woven or non-woven material that is made of fiberglass. Fiberglass production is based on special grades of glass. It is made by extrusion (extrusion) of thin threads from molten glass, followed by cooling. Most often, the thickness of the glass fibers lies in the range of 3-100 microns, with such a thickness they can easily bend and not break. They are collected in bundles (rovings), from which glass fabric is subsequently formed, or laid in the material chaotically (without collecting into bundles) - in the first case, a woven material is obtained, in the second - non-woven [1]. The author made samples based on glass fabric with different angles of reinforcement. Analysis of strength data, results were obtained on the basis of com-positional materials obtained by reinforcement at different angles of glass fabric laying, and conclusions were made about the most optimal reinforcement option.

The results of this study may be of interest to those skilled in the various fields of composite materials manufacturing in order to improve the strength characteristics of the material.

Keywords: *tensile strength, glass fiber, composite material, reinforcement, glass fiber, reinforcement angle, glass fabric.*

PROJECT ACTIVITIES OF MASTER'S STUDENTS IN THE FIELD OF MATERIALS SCIENCE AND MATERIALS TECHNOLOGY

N.A. Myagkova

Altai State Technical University named after I.I. Polzunova, Barnaul, Russia

Abstract: *In the context of the need to solve issues of import substitution at the level of the whole country, as well as the realization of the potential of the regions in personal areas, this article touches on the problem that allows us to present, on the example of startup projects prepared by master students, the possibility of realizing the production potential of Barnaul, later Altai Territory, in the field of production of products from composite materials*

Keywords: *startups of products made of composite materials, pro-industrial potential of the Altai Territory.*

APPLICATION OF POLYMER COMPOSITES IN PERSONAL PROTECTIVE EQUIPMENT

E. I. Antonova

Altai State Technical University named after I.I. Polzunova, Barnaul, Russia

Abstract: *unique properties of polymer composite materials find their application in all areas, including in personal protective equipment. Armored plates from PKMs become a necessity for the present time, as ballistic requirements for protective equipment are growing, and PKMs have all the necessary characteristics and increase general protective properties.*

Key words: *polymer composite material, polymer, matrix, filler, thermosetting PCM, armor plate, personal protective equipment, anti-fracture resistance.*

STRUCTURAL-PHASE STATES AND MECHANICAL PROPERTIES OF AG-C-

**CU COATING AFTER TREATMENT
WITH CONCENTRATED ENERGY
FLOWS**

**D.A. Romanov¹, S.V. Moskovsky¹, V.V.
Pochetukha¹, E.S. Vashchuk², Yu.F.
Ivanov³, A.V. Ionina⁴**

¹ *Siberian State Industrial University,
Novokuznetsk, Russia*

² *KUZBASS State Technical University
named after T.F. Gorbachev, branch in
Prokopyevsk, Prokopyevsk, Russia*

³ *Institute of High-Current Electronics of
the Siberian Branch of the Russian
Academy of Sciences,*

Tomsk, Russia

⁴ *KUZBASS State Technical University
named after T.F. Gorbachev, branch in
Novokuznetsk, Novokuznetsk, Russia*

Abstract: Ag-C coating is formed on copper base characterized by highly developed coating thickness from 50 μm to 550 μm . The coating is a matrix of copper, silver and carbon graphite fiber atoms. The concentration of copper atoms varies with the distance from the coating surface to the depth has a positive gradient. The formation of solid injection solutions based on copper and silver was confirmed by X-ray phase analysis. Studies by microentgenospectral analysis of foils for transmission electron microscopy showed that copper in the coating is located in the form of thin layers along the boundaries of silver grains, or forms inclusions (grains) of submicrystalline dimensions. Graphite is found to be present in the form of nanosized (10-15 nm) particles in the volume of silver grains and copper grains, and is also located at the boundaries of silver grains. In the Ag-C/Cu system, the formation of a transition layer with a thickness of 250-300 nm was revealed. The size of the sub-grains in the transition layer varies between 150-250 nm. Modulus of elasticity and microhardness by Vickers decrease with increasing depth of coating. Wear resistance of the coating is $6 \cdot 10^{-6}$

$\text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$. The obtained set of properties and characteristics of the structure allows us to conclude that the formed coatings are suitable for operation in electrical contacts of powerful electrical networks. The specific selection of a specific contact model requires additional clarifying studies.

Keywords: silver, copper, carbon, microhardness, Young's modulus, concentrated energy flows.

**POLYETHYLENE BIODEGRADATION
RESEARCH AND BIO-BASED
PACKAGING VARIETY**

A. E. Fisher, E. A. Golovina

*Altai State Technical University named
after I.I. Polzunova, Barnaul, Russia*

Abstract: There are a number of problems associated with modern synthetic plastics from non-renewable fossil sources. These plastics are designed to be virtually indestructible and might persist for decades in the corrosive environment without decomposing. The unsustainability of synthetic plastics, combined with the many environmental problems they pose, has necessitated biodegradable alternatives to replace them for a variety of applied purposes and to create a mouth-chew environment.

Keywords: biodegradation, starch, polyethylene, plastics, micro-crystalline cellulose, polymalic acid.

**LOCAL CHANGE OF STRENGTH
PROPERTIES OF AMORPHOUS-
NANOCRYSTALLINE ALLOY BY
SELECTIVE LASER TREATMENT**

**A.A. Neplyueva, I.S. Safronov, A.I.
Ushakov**

*National Research Technological
University "MISIS", Moscow, Russia*

Abstract: Treatment of nanocrystalline metal alloys with laser pulses allows to obtain new materials with increased physicomechanical properties. The effect of a short-pulse laser

on the surface of an amorphous-nanocrystalline metal alloy showed the possibility of controlling physicomechanical properties in local areas. One of the indicators is an increase in the plasticity of the sample inside the melting zone with a slight decrease in microhardness. The practical results of the study make it possible to expand the field of application of brittle amorphous-nanocrystalline metal alloy due to local changes in characteristics without changing basic properties.

Keywords: amorphous-nanocrystalline material, selective laser treatment, microhardness, microcracks.

MICROHARDNESS OF THE SURFACE AND STRUCTURE OF STRUCTURAL STEEL AFTER TREATMENT WITH CONCENTRATED PLASMA FLOW AND PULSED ELECTRON BEAM

E.S. Vashchuk¹, D.A. Romanov², A.V. Ionina³, K.V. Aksenova²

¹ *Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev, branch in Prokopyevsk, Prokopyevsk, Russia*

² *Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia*

³ *KUZBASS State Technical University named after T.F. Gorbachev, branch in Novokuznetsk, Novokuznetsk, Russia*

Abstract: Treatment with concentrated plasma streams of structural steel in the annealed state leads to the formation of a relief due to condensation on the surface of the doping zone of particles of the explosion products of copper foil and boron powder. The microhardness of the surface in the studied area increases by 5-7 times compared to the base. The hardening depth reaches 30 μm . The increase in microhardness is due to the formation of a gradient fine structure comprising the borides FeB, Fe₂B, Fe₂₃(C, B)₆, V₄S. Electron beam processing reduces the microhardness on the doping surface by up to four times, but increases the hardening

depth to 200 μm .

Keywords: structural steel, microhardness, plasma currents, electron beam.

DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGY FOR THE MANUFACTURE OF A CARBON-CARBON CONTAINMENT OF A PREFABRICATED BALL FUEL ELEMENT FOR HIGH-TEMPERATURE GAS-COOLED NUCLEAR REACTORS

I. A. Osipov, E. A. Golovina

Altai State Technical University named after I.I. Polzunova, Barnaul, Russia

Abstract: Currently, in the nuclear power industry, high-temperature gas-cooled nuclear reactors use spherical fuel elements of prefabricated and monolithic structures, each of which has a number of imperfections that can adversely affect their future use in the long term. Based on the analysis of existing data on materials and research in the virtual environment of SolidWorks, a technology has been developed for the manufacture of a prefabricated spherical fuel element made of carbon-carbon composite material, the design characteristics of which exceed existing analogues, due to which it is intended to level out the shortcomings of existing structures.

Keywords: Carbon-carbon composite material, UUKM, fuel element, TEEL, pyrocarbon, reactor graphite.

STRUCTURE OF WOOD AND METHODS OF ITS IMPREGNATION

A. E. Emelyanova, E. A. Golovina

Altai State Technical University named after I.I. Polzunova, Barnaul, Russia

Abstract: Wood is a porous and fibrous structural fabric found in the stems and roots of trees and other woody plants. This organic material is a natural composite of cellulosic fibers that are strong when stretched and embedded in a lignin matrix that resists compression. But it is worth remembering that wood is prone to fire and

biodegradation, so you need to be able to protect wood from any unwanted effects.

Keywords: types of wood, structure of wood, impregnation, methods of impregnation application.

FORMATION OF SMALL BORON CLUSTERS UNDER CONDITIONS OF STRONG DISEQUILIBRIUM

A. V. Popov

Altai State Technical University named after I.I. Polzunova, Barnaul, Russia

Abstract: The electronic structure of metastable small clusters of boron forming from the gas phase was investigated using helium as a buffer gas. Metastable diatomic structures formed in plasma helium flow are considered with estimation of their lifetime.

Keywords: nanomaterials, electronic structure, metastable states, lifetime, boron.

STUDY OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF COLD-HARDENED MOLDS

Kulikov¹, A. A. Alina¹

¹ *Karaganda Technical University named after Abylkas Saginov, Karaganda, Kazakhstan*

Abstract: One of the important necessary qualities of moulding sand or clay is their refractory properties. With insufficient refractory properties of the material, its grains, in contact with liquid metal, soften and weld to the casting, forming a thermal burn. The reduction in refractory properties of the molding mixture may be caused, for example, by the influence of impurities fusing with sand or clay. When pouring metal into a raw sand mold, some of the heat is consumed to evaporate the moisture of the mold, which accelerates heat transfer and increases the rate of solidification of the casting. In order to control the cooling rate of the casting, special components with increased or reduced thermal conductivity are added to the molding mixture.

Keywords: cold hardening moulds, resin, clay, sand, casting, hardening, thermal conductivity.

STUDY OF THE CRITERIA FOR THE SELECTION OF EQUIPMENT FOR BRIQUETTING METAL CHIPS FROM BALL BEARING STEEL WASTE

²**P.V. Kovalev, V.Y. Kulikov¹, E.A. Baiseitova¹, Sh.N. Tulegenova¹, E.I. Malashkevichutè-Brilliant¹**

¹ *Karaganda Technical University named after Abylkas Saginov,*

Karaganda, Kazakhstan

² *St. Petersburg Polytechnic University of Peter the Great, St. Petersburg*

Abstract: This article is devoted to the analysis and selection of optimal equipment for the briquetting process of metal chips. The production of metal chip briquettes is of great importance for the management and reuse of metal waste. The work considers various technical characteristics of the equipment, its efficiency, economic aspect and impact on the quality of briquettes.

Laboratory hydraulic presses such as RP-50 can be a potentially effective tool for the production of metal chip briquettes. However, it is necessary to carefully assess the compliance of this equipment with the selection criteria for optimizing the briquetting process.

Keywords: metal chips, briquetting, industrial waste, presses, mold.

SYNTHESIS AND STUDY OF THE STRUCTURE OF TITANIUM-IRON ALLOY FOR HYDROGEN STORAGE

D.I. Moiseeva, V.N. Kudiyarov, N.E. Kurdyumov, A.E. Zhdanov

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Abstract: TiFe is an attractive alloy for hydrogen storage due to its low cost and significant capacity. However, it should be

noted that this compound has a number of disadvantages, in particular high activation parameters and performance characteristics, which, however, can be eliminated by appropriate substitutions with other chemical elements, e.g. manganese, which, in turn, leads to a subsequent slight decrease in the hydrogen capacity of the sample.

Keywords: intermetallic compounds, titanium-iron alloy, material activation, hydrogen desorption, hydrogen storage material.

**STUDY OF THE EFFECT OF
MAGNESIUM OXIDE POWDER ON
THE DESORPTION
CHARACTERISTICS OF HYDROGEN
FROM A COMPOSITE BASED ON
MAGNESIUM HYDRIDE AND
MAGNESIUM OXIDE**

K. I. Busuek, R. R. Elman

**National Research Tomsk Polytechnic
University, Tomsk, Russia**

Abstract: In this work, a sample based on magnesium hydride with the addition of 10 mass percent of magnesium oxide, first synthesized in the Laboratory of Synthesis of New Materials of the Kutateladze Institute of Thermophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, was obtained. By electron scanning microscopy, the average particle size of the composite was 297 nm, which is 33 times smaller than the initial particle size of magnesium hydride powder. The method of thermally stimulated desorption established a decrease in the value of the peak hydrogen yield temperature for all heating rates in comparison with pure crushed MgH₂ by 107 °C, 124 °C and 127 °C at heating rates of 8, 6 and 4 °C/min, respectively. The activation energy of hydrogen desorption from the composite is 72±1 kJ/mol, which is 82 kJ/mol lower than the activation energy of hydrogen desorption from magnesium hydride.

Keywords: magnesium hydride, magnesium oxide, hydrogen desorption temperature,

hydrogen storage materials.

**APPLICATION OF DIGITAL
MODELING METHODS TO STUDY THE
THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF
A HYDROGEN STORAGE SYSTEM
BASED ON MAGNESIUM HYDRIDE
AND CARBON NANOTUBES**

A. K. Sayadyan, R. R. Elman

**National Research Tomsk Polytechnic
University, Tomsk, Russia**

Abstract: One of the most important problems in the field of hydrogen energy is hydrogen storage. One of the most promising areas is metal hydride technology for hydrogen storage. In this paper, we created a model of a magnesium-based metal hydride cylinder for hydrogen storage in the COMSOL software. An analysis of the effect of adding carbon nanotubes (CNTs) to magnesium powder on the effective thermal conductivity of the storage material was carried out. The effect of different heat exchanger geometries on the heat transfer inside the metal hydride cylinder was also evaluated. It is shown that the addition of CNTs leads to a significant increase in the effective thermal conductivity of the metal hydride backfill.

Keywords: digital modeling, magnesium, carbon nanotubes, heat exchange, hydrogen storage material, hydrogen sorption, hydrogen desorption.

**MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF
A COMPOSITE BASED ON
MAGNESIUM HYDRIDE AND
NANOSCALE NICKEL POWDER**

**E. S. Leonova, A. A. Kenzhiev,
N. Kurdyumov**

**National Research Tomsk Polytechnic
University, Tomsk, Russia**

Abstract: Nowadays there is a problem of global warming, its cause is human activity, namely: when burning fossil fuels, carbon dioxide CO₂ is emitted into the atmosphere,

it leads to the greenhouse effect and overheating of the planet. Protecting the environment is paramount to the development and growth of a nation. Therefore, the development of alternative energy sources that can solve this problem has become seriously relevant. Hydrogen as an energy carrier is the most promising addition to fossil fuel-based energy sources, as it has high fuel efficiency (141.7 MJ/kg) and environmental friendliness (water is the product of combustion). Metal hydrides, in particular magnesium hydride MgH_2 , are a promising method for storing hydrogen. This method is characterized by its affordability, bulk density (109 g H_2/L) and high capacity (7.6 wt%). As a result of the mechanochemical synthesis of magnesium hydride together with nanoscale nickel powder obtained by the method of electric explosion of conductors, a composite was obtained. In this regard, the method of scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersion analysis was studied, with the help of which it was shown that the composite is a core-shell structure, where large particles of magnesium hydride MgH_2 are coated with nano-sized nickel particles.

Keywords: composite material, magnesium hydride, nanoscale nickel powder, hydrogen storage materials, hydrogen sorption, hydrogen desorption.

STRUCTURE OF A COMPOSITE BASED ON MAGNESIUM HYDRIDE AND NANOSCALE ALUMINUM OBTAINED BY THE METHOD OF ELECTRIC EXPLOSION OF CONDUCTORS

**P. A. Baranova, A. A. Kenzhiev,
N. Kurdyumov**

**National Research Tomsk Polytechnic
University, Tomsk, Russia**

Abstract: An important area of hydrogen energy is the production, storage, transportation and safe use of hydrogen. Hydrogen, due to its extremely small size and mass, can accumulate in the

crystal lattice of metals with the formation of hydrides. Therefore, metal hydrides are most often used as a material for storing hydrogen. Magnesium is one of the most suitable hydrogen storage materials. But this material has a significant disadvantage – high temperature of sorption and desorption. The addition of aluminum powder obtained by an electric explosion of a conductor (EVP) will reduce the sorption and desorption temperatures of hydrogen. As a result of the mechanochemical synthesis of magnesium hydride together with nanoscale aluminum powder obtained by the method of electric explosion of the conductor, a composite was obtained, which, using the method of scanning electron microscopy and energy dispersion analysis, showed that the composite is a core-shell structure, where large particles of MgH_2 are covered with nano-sized particles Al.

Keywords: magnesium hydride, nano-sized aluminum powder, conductor electric explosion method, hydrogen desorption, hydrogen storage material.

PRODUCTION OF HYDROGEN STORAGE MATERIAL $V_{75}Ti_{10}Zr_{7,5}Cr_{7,5}$ IN AN INERT GAS ENVIRONMENT USING AN ELECTRIC ARC FURNACE

E. D. Anzhigatova, R. R. Elman

**National Research Tomsk Polytechnic
University, Tomsk, Russia**

Abstract: In this paper, samples of $V_{75}Ti_{10}Zr_{7,5}Cr_{7,5}$ were synthesized using an electric arc furnace at three different current regimes. Scanning electron microscope studies have been carried out, which indicate the separation of the phase composition into phases $TiCr_2$ and $ZrCr$, this fact is also confirmed by X-ray diffraction analysis. To homogenize the alloy, annealing was carried out at $1100^\circ C$ for 50 hours, during which the change in the alloy structure occurs insignificantly for some samples. The sorption characteristics of the alloys at 50, 70

and 100 °C were also checked.

Keywords: intermetallic compounds, vanadium-based alloy, hydrogen storage material, hydrogen energy, electric arc furnace.

STUDY OF THE EFFECT OF NICKEL CONTENT ON HYDROGEN ACCUMULATION IN MAGNESIUM HYDRIDE-BASED COMPOSITES

A. Kenzhiev, V.N. Kudiyarov

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Abstract: In this work, a new composite was mechanically synthesized from hydrogen storage materials based on magnesium hydride and nickel powder, obtained by the method of electric explosion of a conductor (hereinafter referred to as EEWNi). The hydrogen desorption behavior in the composite was investigated in the temperature range of 380–773 K. The hydrogen release peak for the MgH₂–EEWNi composite (20 wt.%) shifts towards lower temperatures by about 290 K compared to pure crushed MgH₂ during desorption with a programmed temperature at a heating rate of 6 K/min. The activation energy of hydrogen desorption from the composite is 42±1 kJ/mol, that is 113 kJ/mol below the activation energy of hydrogen desorption from magnesium hydride (155±2 kJ/mol). Scanning electron microscopy showed that EEWNi was uniformly distributed on the surface of the MgH₂ particles. It is assumed that most magnesium hydride structures decompose when crushed by balls in a planetary mill, and nickel particles form a core-shell structure with MgH₂ particles. Thus, the MgH₂–EEWNi composite (20 wt%) has better desorption properties than pure magnesium/magnesium hydride due to the MgH₂ nanocomposition.

Keywords: hydrogen, hydrogen accumulation, nanoscale powders, desorption, mechanical synthesis, magnesium hydride, nickel.

APPLICATION OF SYNCHROTRON RADIATION FOR IN SITU STUDY OF HYDRIDE DECOMPOSITION IN COMPOSITES BASED ON MAGNESIUM AND METAL-ORGANIC FRAMEWORK MIL-101

N. Kurdyumov

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Abstract: The development of hydrogen storage materials based on magnesium hydride is one of the most promising candidates for hydrogen storage due to its high hydrogen capacity. In this paper, composite materials for hydrogen storage based on magnesium hydride and metal-organic framework structure MIL-101(Cr). An in situ study of the decomposition of hydrides in composites based on magnesium hydride and metal-organic framework structure MIL-101(Cr) was carried out. An analysis of changes in the phase composition of a magnesium hydride composite and a metal-organic framework structure MIL-101(Cr) under thermally stimulated desorption of hydrogen in an argon atmosphere is given. It is shown that the addition of the metal-organic framework structure MIL-101(Cr) makes it possible to reduce the enthalpy of the sorption and desorption process.

Keywords: composite, metal hydride reactor, magnesium hydride, metal-organic framework structure, hydrogen storage material, hydrogen sorption, hydrogen desorption.

INFLUENCE OF MECHANOSYNTHESIS PARAMETERS ON THE MICROSTRUCTURE AND DESORPTION PROPERTIES OF THE MgH₂-5%OUNT composite.

S. V. Sinyavskii

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Abstract: One of the most important areas of development in the field of hydrogen energy is the development of hydrogen storage materials. In recent years, metal hydrides and composites based on them have shown excellent performance in this segment. This work is based on the study of a composite based on magnesium hydride and single-walled carbon nanotubes as a hydrogen storage material. The desorption characteristics and the effect on the microstructure of the MgH₂-5%CNT composite on the parameters of ball grinding in an argon atmosphere were evaluated. Composite powders MgH₂-5%CNT have been successfully produced using the AGO-2 planetary ball mill at different grinding speeds: 300, 660 and 900 rpm.

Keywords: composite material, hydrogenation, hydrogen storage systems, magnesium hydride, single-walled carbon nanotubes, hydrogen desorption, planetary ball mill.

**THERMALLY STIMULATED
DESORPTION OF HYDROGEN FROM A
COMPOSITE BASED ON MAGNESIUM
HYDRIDE AND METAL-ORGANIC
FRAMEWORK STRUCTURES MIL-
101(CR).**

E. S. Karpenko

**National Research Tomsk Polytechnic
University, Tomsk, Russia**

Abstract: The problem of anthropogenic climate change and its inextricable link with the present and future energy needs of our global society is perhaps the greatest challenge facing our planet. Hydrogen is now widely seen as one of the key elements of a potential energy solution for the 21st century, with the potential to help address environmental emissions, sustainability and energy security. Hydrogen has the potential to provide energy in transportation, distributed heat and power generation, and energy storage systems, with little to no environmental impact, both locally and

globally. Therefore, developing a safe, efficient and cost-effective way to store hydrogen is a necessary step to become more competitive with other fuels. In order to realize safe, efficient and compact hydrogen storage, various solid-state hydrogen storage materials based on physical or hydrogen chemisorption have been developed over the past decades. Among them, magnesium hydride MgH₂ is considered one of the most promising candidates due to its high hydrogen storage density, low cost, and abundance of the Mg element. To improve the properties of MgH₂, one of the methods is to synthesize MgH₂ with MIL-101 metal-organic framework structures, which reduces the activation energy of hydrogen desorption. In the experimental part of the work, composite materials based on MgH₂-5 wt.% MIL-101(Cr) were obtained. Mechanical synthesis of the composite MgH₂-5 wt.% MIL-101(Cr) was carried out in a planetary ball mill with the following parameters: mass ratio of balls to powder – 20:1, duration – 60 minutes, rotational speed – 15 Hz. The peak desorption temperature of magnesium hydride MgH₂ is 446 °C at a heating rate of 10 °C/min. To assess the desorption efficiency of hydrogen from the MgH₂+MIL-101(Cr) composite, $\ln(\beta/T_p^2)$ dependences on $1000/T_p$ (where β is the heating rate, T_p is the peak temperature of the hydrogen yield) were constructed for pure MgH₂ and the MgH₂-5 composite by weight % MIL-101 (Cr). Hydrogen desorption activation energy for MgH₂-5 composite by wt. % MIL-101(Cr) is 36% lower than for pure magnesium hydride and is (120 ± 2) kJ/mol. This is how the technology for obtaining a composite based on MgH₂ and MIL-101(Cr) is being developed.

Keywords: composite material, metal hydride reactor, magnesium hydride, carbon nanotubes, hydrogen storage materials, hydrogen sorption, hydrogen desorption.

**STUDY OF NANO HARDNESS OF
ZIRCONIUM ALLOY E110 WITH
CHROME COATING AFTER**

IRRADIATION WITH KR IONS

M. A. Kruglyakov¹, V. N. Kudiyarov¹, I. A. Shelepov², E. A. Bulantsova², N. S. Saburov², V. V. Uglov³

¹ **National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia**

² **JSC "VNIINM" named after Academician A. A. Bochvar, Moscow, Russia**

³ **Belarusian State University, Minsk, Belarus**

Abstract: In studies aimed at studying chromium coatings and zirconium alloys under the influence of irradiation, various types of particles, usually neutrons or heavy ions, are used. Neutron irradiation, despite its great penetrating power and the ability to sufficiently study the radiation effects arising in the material, has some serious drawbacks, in particular, the high cost and complexity of conducting experiments, as well as the occurrence of the phenomenon of radioactivity, as a result of which the material under study becomes a source of radiation. Ion irradiation makes it possible to study radiation defects in conditions that are inaccessible for working with neutrons. In this work, the change in nanohardness of zirconium alloy E110 with chrome coating after irradiation with Kr ions was considered. It was found that the nanohardness values for the initial sample in the layer where the structure change was carried out (17-20 μm) are characterized by lower modulus of elasticity and nanohardness.

Keywords: zirconium, chrome coatings, hydrogen, krypton, ion irradiation, surface modification, mechanical properties, nanohardness.

HYDROGEN ACCUMULATION IN COMPOSITES BASED ON MAGNESIUM HYDRIDE AND CARBON NANOTUBES FOR USE IN METAL HYDRIDE HYDROGEN STORAGE SYSTEMS

R. R. Elman, N. Kurdyumov

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Abstract: The development of hydrogen storage materials is one of the priority areas of research in the field of hydrogen energy. The most preferred candidates for this are metal hydrides and metal hydrides and metal composites. In this paper, one of the composite materials for hydrogen storage based on magnesium hydride and single-walled carbon nanotubes is considered. The sorption and desorption characteristics of the composite were evaluated. The behavior of hydrogen sorption and desorption in the composite was studied in the temperature and pressure ranges of 553–613 K and 0–3 MPa, respectively.

Keywords: composite material, magnesium hydride, carbon nanotubes, hydrogen storage materials, hydrogen sorption, hydrogen desorption.

SORPTION CHARACTERISTICS OF HYDROGEN STORAGE TANKS WITH STOICHIOMETRY Ti33V33Cr33 AND Ti21.5V40Cr38.5 SYNTHESIZED BY METHODS OF MELTING IN PLASMA OF ANOMALOUS GLOW DISCHARGE AND ELECTRIC ARC MELTING

A. E. Zhdanov

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Abstract: One of the current goals is to find optimal materials for hydrogen storage, which could have a higher bulk density than compressed and/or liquid hydrogen. The work describes the structural-phase states and sorption characteristics of alloys Ti33V33Cr33 and Ti21.5V40Cr38.5 obtained by their synthesis using the methods of melting in plasma of anomalous glow discharge and arc melting. The results of X-ray diffraction analysis indicate the presence of the main intermetallic phase of TiVCr with a BCC grating in alloys obtained by melting

in plasma of an anomalous glow discharge, as well as the presence of the α -Ti phase. Alloys produced by electric arc melting demonstrate increased cyclic stability, while alloys obtained by melting in anomalous glow discharge plasma have an increased maximum hydrogen capacity.

Keywords: intermetallic compounds; melting of an anomalous glow discharge in the plasma; electric arc melting; sorption/desorption of hydrogen.

STUDY OF ADHESIVE COMPOUNDS OF FIBERGLASS WITH STEEL AND THERMOPLASTICS OBTAINED DURING THE MOLDING PROCESS

G. I. Russkikh

"Federal Research and Production Center "Altai", Biysk, Russia

Abstract: The report is devoted to the results of studies of non-adhesive adhesive compounds obtained in the process of molding fiberglass plastics with an embedded element, as well as polymers obtained by fusing on a fiberglass rod.

Keywords: adhesive bond, fiberglass, steel, thermoplastic, molding process.

PRODUCTION AND STUDY OF PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON FIBERS OF VARIOUS NATURE

P. A. Medvedev¹, A. N. Blaznov^{1,2}, G. S. Zadvornyykh^{1,3}, E. G. Sakoshev^{1,3}, Z. G. Sakoshev¹, V. V. Firsov¹

¹ **Institute of Problems of Chemical and Energy Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Biysk, Russia**

² **Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Altai State Technical University named after I.I. Polzunov", Barnaul**

³ **Biysk Technological Institute (branch) of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Altai**

State Technical University named after I.I. Polzunov", Biysk

Abstract: Sheet unidirectional samples of composite materials based on fibers of various nature (mineral, chemical, vegetable) have been produced. Samples were tested by the longitudinal bending method to determine the strength, modulus of elasticity and ultimate deformation during the fracture of the samples. The highest values of the modulus of elasticity of 67 GPa are possessed by samples of carbon fiber, the highest deformation at fracture of 6.35% is possessed by samples of composite made of polyacrylonitrile yarns. Basalt plastic and fiberglass have similar strength values of 1000-1200 MPa and modulus of elasticity of 33-35 GPa. Samples of composites made of flax and hemp fibers have a strength of 100-127 MPa, a modulus of elasticity of 4.7-5.6 Gpa, comparable to composites made of polyacrylonitrile fibers. The obtained results of manufacturing and testing composites from different types of fibers can be used to create hybrid materials with combined properties.

Keywords: polymer composite materials, mineral, chemical and vegetable fibers, strength, modulus of elasticity, ultimate deformation.

STUDY OF FIBERS OF DIFFERENT NATURE FOR REINFORCEMENT OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS

P.A. Medvedev¹, A.N. Blaznov^{1,2}, I.V. Cheremukhina³, G.S. Zadvornyykh^{1,2}, E.G. Sakoshev^{1,2}, Z.G. Sakoshev¹, V.V. Firsov¹

¹ **Institute of Problems of Chemical and Energy Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Biysk, Russia**

² **Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Altai State Technical University named after I.I. Polzunov", Barnaul**

³ **Engels Technological Institute (branch)**

of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Yuri Gagarin Saratov State Technical University" (ETI (branch) of SSTU named after Y.A. Gagarin), Engels, Saratov region

Abstract: Comparative tests have been carried out under the same conditions of fibers: mineral (basalt, glass), carbon fiber, chemical (polycapromide, polyacrylonitrile, viscose yarn) and vegetable (bast fibers of flax, hemp, nettle). The diameter of the monofilament, linear density, the breaking load of roving (fiber bundle) and microplastics, the specific breaking load and the gain coefficient were evaluated. Glass and basalt fibers have the highest linear density of 1200-2500 tex, carbon fibers – 378 tex, chemical fibers – 183 tex (except PAN – 826 tex), bast plant fibers – 440-630 tex. For chemical fibers, the specific breaking load is 282-323 mN/tex (for viscose fibers it is 92 mN/tex), the gain is 0.5-0.9. Of the plant fibers, flax and hemp fibers have the highest breaking load of 93-102 mN/tex, exceeds viscose yarn, the gain factor is 1.6 for hemp and 4.39 for flax. Nettle fibers have lower results among plant fibers.

Keywords: mineral fibers, chemical fibers, plant fibers, linear density, breaking load, microplastics

REGULARITIES AND FEATURES OF FIBERGLASS DESTRUCTION IN DIFFERENT TEMPERATURE AND FORCE CONDITIONS

M. G. Petrov¹, A. N. Blaznov²

¹Federal Autonomous Institution "Siberian Scientific Research Institute of Aviation named after S. A. Chaplygin", Novosibirsk, Russia

²Institute of Problems of Chemical and Energy Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Biysk, Russia

Abstract: The results of testing fiberglass samples under constant, monotonically increasing and cyclic loads in the

temperature range from +60 to –30 °C are analyzed. The features of fracture associated with the structure of the composite, which depends on the flow of the binder, the duration of the process and the type of stress-strain state, are described. Fracture features are identified by thermal activation analysis of the durability of samples.

Keywords: composite material, creep, fatigue, fracture, durability, rheology, internal stresses.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF FLAME RETARDANTS AND INERT FILLERS ON THE FLAMMABILITY OF POLYURETHANE FOAM

A. P. Kuznetsova, E. A. Golovina

Altai State Technical University named after I.I. Polzunova, Barnaul, Russia

Abstract: The introduction of foamed polymer materials is constrained by their fire hazard due to flammability, smoke emission, toxicity of combustion and pyrolysis products. In turn, flammability is a complex characteristic of the material, including the following values: 1) ignition or auto-ignition temperature; 2) the rate of burn-out and spread of flame over the surface; 3) limit parameters characterizing the conditions under which a self-sustaining combustion process is possible, e.g. the composition of the atmosphere (oxygen index) or temperature (temperature index).

Keywords: polyurethane foam (PU foam), flammability, smoke generation, toxicity, flame retardants, inert fillers, chalk, talc, glassspheres.

CALCULATION AND SUBSTANTIATION OF SMELTING PARAMETERS OF WEAR-RESISTANT ALLOY WITH INCREASED NICKEL CONTENT

A. Z. Isagulov¹, Sv. S. Kwon¹, V. Y. Kulikov¹, D. R. Aubakirov¹

¹ **Karaganda Technical University named after Abylkas Saginov, Karaganda, Kazakhstan**

Abstract: The structure of wear-resistant materials should consist of a strong, hard, but sufficiently viscous matrix with evenly spaced solid inclusions, preferably spheroidal in shape. Nickel does not form carbides and therefore does not affect the hardness, but it does increase the toughness of the die and partially lowers the temperature threshold of cold fragility. Manganese forms cementitic-type carbides, hardening the matrix. It has been determined that the presence of nickel and manganese in the composition of steel in the amount of 0.5 – 0.7 % and 1.5 – 1.7 %, respectively, is necessary. Based on this, a new composition of the wear-resistant alloy was proposed and calculations of its melting parameters were carried out.

Keywords: wear resistance, burning, charge calculation, alloy, structure, alloying, metal filling.

TECHNOLOGY OF MANUFACTURING ROAD SIGNS BASED ON PLASTIC WASTE

K. D. Semenova, E. A. Golovina

Altai State Technical University named after I. I. Polzunov, Barnaul, Russia

Abstract: The relevance of the use of plastic waste in the technology for the production of

road signs, partial elimination of the problem of environmental pollution is considered. The properties of plastic as a material are analyzed. The substantiation of the development of technology for the production of road signs with the use of recycling of plastic waste is presented. Consumer qualities of road signs with the use of recycled plastic are described.

Keywords: ecology, recycling, recycling, plastic, road signs.

STRUCTURE OF A TUNGSTEN-BASED THERMOCATHODE FOR USE IN HIGH-INTENSITY ELECTRON SOURCES

M. A. Mozharova, I. A. Osipov, A. G. Nikiforov

Altai State Technical University named after I. I. Polzunov, Barnaul, Russia

Abstract: The structure and properties of metal-porous cathodes of various compositions and the effect of active materials on emission characteristics are considered. Surface etching techniques are proposed to identify the structure of the molybdenum substrate and the tungsten coating of the thermocathode. The structure of a metal-porous cathode based on tungsten has been studied by optical microscopy.

Keywords: metal-porous cathode, emission current, diffusion, tungsten sponge, electrolytic etching, optical microscopy.

СОДЕРЖАНИЕ

| | | | |
|-----|--|--|----|
| 1. | Маркин В. Б. | <i>Масштабный фактор при разрушении полимерных композиционных материалов</i> | 4 |
| 2. | Маркин В. Б., Меркишкин Д. В. | <i>Гибридные композиционные материалы на основе эпоксидных связующих</i> | 13 |
| 3. | Аугсткалн А. И., Гурьев М. А., Иванов С. Г. | <i>Поверхностное легирование стальных изделий в процессе литья в условиях использования различных способов нанесения насыщающей композиции при ЛГМ и ХТС – процессах</i> | 20 |
| 4. | Смирнов А. В., Ткаченко В. В., Черенков Е. Д., Мягкова Н. А. | <i>Производство пропеллеров из композиционных материалов методом аддитивных технологий</i> | 28 |
| 5. | Мусатова Д. А., Хапёрских С. А. | <i>Роль армирования композиционного материала на основе стекловолокна</i> | 32 |
| 6. | Мягкова Н. А. | <i>Проектная деятельность магистрантов направления «материаловедение и технологии материалов»</i> | 38 |
| 7. | Антонова Е. И. | <i>Применение полимерных композитов в средствах индивидуальной защиты</i> | 41 |
| 8. | Романов Д. А., Московский С. В., Почетуха В. В., Ващук Е. С., Иванов Ю.Ф., Ионина А. В. | <i>Структурно-фазовые состояния и механические свойства покрытия Ag-C-Si после обработки концентрированными потоками энергии</i> | 44 |
| 9. | Фишер А. Э., Головина Е. А. | <i>Исследование биоразложения полиэтилена и разновидность упаковки на биологической основе</i> | 52 |
| 10. | Неплюева А. А., Сафронов И. С., Ушаков А. И. | <i>Локальное изменение прочностных свойств аморфно-нанокристаллического сплава методом селективной лазерной обработки</i> | 58 |
| 11. | Ващук Е. С., Романов Д. А., Ионина А. В., Аксенова К. В. | <i>Микротвердость поверхности и структура конструкционной стали после обработки концентрированным плазменным потоком и импульсным электронным пучком</i> | 62 |
| 12. | Осипов И. А., Головина Е. А. | <i>Разработка технологии изготовления углерод-углеродной защитной оболочки сборного шарового тепловыделяющего элемента для высокотемпературных газоохлаждаемых атомных реакторов</i> | 72 |

| | | | |
|-----|---|--|-----|
| 13. | Емельянова А. Е., Головина Е. А. | <i>Строение древесины и способы ее пропитки</i> | 82 |
| 14. | Попов А. В. | <i>Формирование малых кластеров бора в условиях сильной неравновесности</i> | 87 |
| 15. | Куликов В. Ю., Алина А. А. | <i>Исследование теплофизических свойств форм из ХТС</i> | 90 |
| 16. | Ковалев П. В., Куликов В. Ю., Байсеитова Е.А., Тулегенова Ш. Н., Малашкевичуге- Брийан Е. И. | <i>Исследование критериев выбора оборудования для брикетирования металлических стружек из отходов шарикоподшипниковой стали</i> | 94 |
| 17. | Моисеева Д. И., Кудияров В. Н., Курдюмов Н. Е., Жданов А. Е. | <i>Синтез и изучение структуры сплава титан-железо для хранения водорода</i> | 97 |
| 18. | Бусуек К. И., Эльман Р. Р. | <i>Изучение влияния порошка оксида магния на характеристики десорбции водорода из композита на основе гидрида магния и оксида магния.</i> | 100 |
| 19. | Саядян А. К., Эльман Р. Р. | <i>Применение методов цифрового моделирования для изучения теплофизических свойств системы накопления водорода на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок</i> | 103 |
| 20. | Леонова Е.С., Кенжиев А. А., Курдюмов Н. | <i>Механохимический синтез композита на основе гидрида магния и наноразмерного порошка никеля</i> | 107 |
| 21. | Баранова П. А., Кенжиев А. А., Курдюмов Н. | <i>Структура композита на основе гидрида магния и наноразмерного алюминия, полученного методом электрического взрыва проводников</i> | 110 |
| 22. | Анжигатова Е. Д., Эльман, Р. Р. | <i>Получение материала для хранения водорода $V_{75}Ti_{10}Zr_{7,5}Cr_{7,5}$ в среде инертных газов с использованием электродуговой печи</i> | 113 |
| 23. | Кенжиев А., Кудияров В. Н. | <i>Изучение влияния содержания никеля на накопление водорода в композитах на основе гидрида магния</i> | 117 |
| 24. | Курдюмов Н. | <i>Применение синхротронного излучения для <i>in situ</i> исследования разложения гидридов в композитах на основе магния и металл-органической каркасной структуры MIL-101</i> | 120 |
| 25. | Снявский С. В. | <i>Влияние параметров механосинтеза на микроструктуру и десорбционные свойства композита MgH_2-5%ОУНТ.</i> | 124 |

| | | | |
|-----|---|---|-----|
| 26. | Карпенко Е. С. | <i>Термостимулированная десорбция водорода из композита на основе гидрида магния и металл-органических каркасных структур Mil-101(Cr).</i> | 127 |
| 27. | Кругляков М. А., Кудияров В. Н., Шелепов И. А., Буланцова Е. А., Сабуров Н. С., Углов В. В. | <i>Изучение нанотвердости циркониевого сплава э110 с хромовым покрытием после облучения ионами Kr</i> | 131 |
| 28. | Эльман Р. Р., Курдюмов Н. | <i>Накопление водорода в композитах на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок для применения в металлгидридных системах хранения водорода</i> | 135 |
| 29. | Жданов А. Е. | <i>Сорбционные характеристики накопителей водорода со стехиометрией Ti33V33Cr33 и Ti21.5V40Cr38.5, синтезированных методами плавления в плазме аномального тлеющего разряда и электродуговой плавки</i> | 138 |
| 30. | Русских Г. И. | <i>Исследование адгезионных соединений стеклопластика со сталью и термопластами, полученных в процессе формования</i> | 143 |
| 31. | Медведев П. А., Блазнов А. Н., Черемухина Г. С., Задворных И. В., Сакошев Е. Г., Сакошев З. Г., Фирсов В. В. | <i>Изготовление и исследование свойств композиционных материалов на основе волокон различной природы</i> | 148 |
| 32. | Медведев П. А., Блазнов А. Н., Черемухина Г. С., Задворных И. В., Сакошев Е. Г., Сакошев З. Г., Фирсов В. В. | <i>Исследование волокон различной природы для армирования полимерных композиционных материалов</i> | 156 |
| 33. | Петров М. Г., Блазнов А. Н. | <i>Закономерности и особенности разрушения стеклопластика в различных температурно-силовых условиях</i> | 163 |
| 34. | Кузнецова А. П., Головина Е. А. | <i>Исследование влияния антипиренов и инертных наполнителей на горючесть пенополиуретана</i> | 170 |
| 35. | Исагулов А. З., Квон Св. С., Куликов В. Ю., Аубакиров Д. Р. | <i>Расчет и обоснование параметров плавки износостойкого сплава с повышенным содержанием никеля</i> | 176 |

| | | | |
|-----------------|--|---|-----|
| 36. | Семёнова К. Д., Головина Е. А. | <i>Технология изготовления дорожных знаков на основе пластиковых отходов</i> | 185 |
| 37. | Можарова М. А., Осипов И. А., Никифоров А. Г. | <i>Структура термокатода на основе вольфрама для применения в источниках электронов высокой интенсивности</i> | 190 |
| ABSTRACT | | | 198 |

Научное издание

ТРУДЫ XX МЕЖДУНАРОДНОЙ
НАУЧНОЙ ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ
«ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ И ПРИКЛАДНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

Главный редактор – В. Б. Маркин
Ответственный редактор – Е. А. Головина

Статьи сборника изданы в авторской редакции.

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Алтайский государственный
технический университет им. И.И. Ползунова»,
656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46

[В начало](#)