МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

«ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ»

Материалы международной научно-практической конференции

г. Севастополь, 21–23 сентября 2022 г.

Севастополь, 2022

УДК 005.745

ББК 72.5

П 278

П 278 Перспективные технологии и материалы: Материалы Международной научно–практической конференции, г. Севастополь, 21–23 сентября 2022 г.– Севастополь: Севастопольский государственный университет, 2022.– 445 с.

ISBN 978-5-6048340-8-4

Сборник материалов составлен по итогам Международной научно-практической конференции «Перспективные технологии и материалы», организованной ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет» 21–23сентября 2022 г.

Сборник содержит материалы научных исследований отечественных и зарубежных авторов, посвященные актуальным и перспективным материалам и технологиям в области нанотехнологий, аддитивных технологий, энергетических установок и строительной отрасли.

УДК 005.745

ББК 72.5

ISBN 978-5-6048340-8-4

© Севастопольский государственный университет, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 1.НАНОТЕХНОЛОГИИ

Стр.

Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Залдастанишвили М.И., Криворучко С.П., Дьяконов О.Н., Карима Р.А.
Наноматериалы на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученные различными методами…….. 14

Широкова Л.Н., Александрова В.А.
Перевод наночастиц серебра из мицеллярного раствора в водный раствор полимера карбоксиметилхитина в присутствии антиоксидантов растительного происхождения……..... 18

Осмиев Р.М., Албагачиев Ш.И., Точиев Д.С., Хамчиев Б.А.
Использование метода электродугового синтеза фуллеренов…… 22

Захаров Н.А., Коваль Е.М., Гоева Л.В., Шелехов Е.В., Алиев А.Д., Киселев М.Р., Матвеев В.В., Захарова Т.В.
Нанокомпозиты гидроксиапатит кальция – фиброин шелка как материалы для биоэлектроники……. 24

Шипко М.Н., Каминская Т.П., Степович М.А., Попов В.В., Тихонов А.И.
О влиянии магнитоимпульсной обработки на магнитные свойства аморфных сплавов Fe(Ni, Cu)(SiB)…….. 27

Рудых В.Ю., Викулова М.А.
Кинетика фазообразования при отжиге полититанатов калия, модифицированных оксидно-гидроксидными наночастицами железа(III)…….. 30

Ерагер К.Р., Байгутлин Д.Р., Соколовский В.В., Бучельников В.Д.
Первопринципное исследование полуметаллических соединений на основе серии сплавов Гейслера Fe_2RhZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn)……..... 34

Васильев А.А., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П.
Синтез пористых металл-углеродных нанокомпозитов на основе биметаллических наночастиц Fe-Co….. 39

Преображенский И.И., Шаталова Т.Б., Путляев В.И.
Исследование фазовых отношений в системе ортофосфат магния–ортофосфат натрия……. 44

Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н., Антропова Т.В.
Перспективные фотолюминофоры, активированные ионами висмута и иттрия, на основе силикатных пористых стекол …… 47

Бардушкин В.В., Сычев А.П., Сергиенко В.П., Лавров И.В., Яковлев В.Б., Бардушкин А.В.
Объемная плотность энергии деформации в волокнистых полимерных фрикционных композитах……. 52

Сергеева Н. М., Богданов С.П.
Новый полупроводниковый материал для оптоэлектроники ……. 57

Лазуренко Д.В., Иванников А.А., Анисимов А.Г., Попов Н.С.
Структура границ раздела слоёв композита, полученного методом магнитно-импульсной сварки титана с аморфным сплавом …….. 61

Подзорова Л.И, Волченкова В.А., Ильичёва А.А., Михайлина Н.А., Пенькова О.И.
Биоинертные керамические композиты, полученные на основе наноразмерных порошковых систем ZrO_2—Al_2O_3…….. 64

Быкусов В.В., Козленко А.С., Пугачев А.Д., Ожогин И.В., Ткачев В.В., Станкевич Н.В., Алдошин С.М., Минкин В.И., иль Суфи И.М., Лукьянов Б.С.
Синтез и исследование структуры нового спиропирана с сопряженным винил-*3H*-индолиевым фрагментом и продукта его гидролиза ……. 67

Звеков А.А., Зверев А.С., Нурмухаметов Д.Р., Руссаков Д.М., Ефимова О.С., Каленский А.В.
Коллоидные продукты абляции металлов в диметилсульфоксиде …… 72

Звеков А.А., Каленский А.В., Помесячная Е.С., Севостьянов Д.А., Дудникова Ю.Н.
Адсорбционные свойства магнитного активированного угля …… 75

Саунина С.И., Ягафаров Ш. Ш., Захарьевич Д.А., Бекмансуров Т.А., Третьяченко Е.В., Викулова М.А., Максимова Л.А., Гороховский А.В.
Особенности структурных преобразований полититанатов калия, модифицированных в растворах солей марганца(II) при различных режимах термообработки……. 78

Козленко А.С., Пугачев А.Д., Ожогин И.В., Макарова Н.И., Ростовцева И.А., Бородкин Г.С., Быкусов В.В., Метелица А.В., Лукьянов Б.С.
Новые катионные спиропираны как перспективные компоненты интеллектуальных наноматериалов… 82

Тарасова Н.В.
Коррозионно-электрохимическое поведение нанокристаллических покрытий в сернокислой среде…… 86

Клименко И.В., Криничная Е.П., Завьялов С.А.
Нанокомпозитные пленки на основе поли-*n*-ксилилена с металлами и сульфидами металлов…….. 89

Лукьянов Б.С., Пугачев А. Д., Дмитриев В.С., Ожогин И.В., Козленко А.С., Ткачев В.И., Лукьянова М.Б., Макарова Н.И., Ростовцева И.А., Метелица А.В.
Структура и фотохромные свойства спиропиранов ряда 1,3-бензоксазин-4-она …….. 92

Пугачев А. Д., Дмитриев В.С., Ожогин И.В., Козленко А.С., Макарова Н.И., Ростовцева И.А., Метелица А.В., Лукьянов Б.С.
Новые спиропираны с поглощением в ближнем ИК диапазоне в качестве зондов для флуоресцентой наноскопии ……. 96

Фадеева И.В., Форысенкова А.А., Дейнеко Д.В., Слукин П.В., Давыдова Г.А., Баринов С. М.
Висмут- замещенные гидроксиапатиты с антибактериальными свойствами ……... 99

Чжоу В.Р., Бакина О.В., Сулиз К.В., Буяков А.С.
Бикомпонентные наночастицы TiO_2–Ag с двойным гетеропереходом для фотохимической и антибактериальной очистки сточных вод …… 102

Маглакелидзе Д.Г., Блинов А.В., Гвозденко А.А., Голик А.Б., Яковенко А.А.
Изучение влияния среды на электрокинетический потенциал наночастиц селена, стабилизированных алкилдиметилбензиламмония хлоридом ……..... 106

Генералова Я.С., Смаев М.П., Будаговский И.А., Лазаренко П.И., Федянина М.Е.
Лазерная кристаллизация и оптические свойства тонких аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и Sb_2Se_3…….... 109

Федянина М.Е., Лазаренко П. И., Дедкова А. А., Шерченков А. А., Сагунова И. В.
Оптические свойства наноразмерных халькогенидных пленок на основе материалов квазибинарного разреза Sb_2Te_3–GeTe…… 112

Дмитриев В.С., Пугачев А.Д., Иевлев М.Ю., Ожогин И.В., Козленко А.С., Быкусов В.В., Лукьянов Б. С.
Исследование влияния карбоксильной группы в производных индолина на способность сорбироваться на диоксиде титана ……..... 115

Кислинская А.Ю., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В., Пашкин Е.А., Крюков А.Ю.
Получение углеродных аэрогелей с внедренными частицами карбида кремния как материалов для накопителей энергии ……... 118

Пшеницын М.Б., Боева О.А.
Включение легирующих добавок металлов в наночастицы меди для противостояния деградации адсорбционной поверхности ……..... 121

Ожогин И. В., Гоголева С.Д., Зайцев С. А., Пугачев А. Д., Козленко А. С., Ростовцева И. А., Макарова Н. И., Метелица А. В., Лукьянов Б. С.
Фотохромные *орто*-гидроксиазометины индолиновых спиропиранов для молекулярной электроники и фотоники ……... 124

Саванина Я.В.
Биогибридные материалы на основе цианобактерий для очистки сточных вод от ионов ТМ и микропластика…… 128

Хлуднева А. С., Карпов С. И.
Синтез наноструктурированных кремнеземов для сорбции полифенольных веществ ……... 132

Сарнит Е.А., Нетреба Е.Е., Коновалов Б.М., Мельникова Е.Д.
Люминесценция координационных соединений европия(III) на основе 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона и его бис(салицилоил)гидразона …….. 135

Ворнакова Е.А., Бакина О.В., Мосунов А.А.
Антибактериальные нанокомпозитные покрытия на основе ПММА, содержащие наночастицы $CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$ …….. 139

Дабижа О.Н., Михайлова Т.А., Шилова О.А.
Устойчивость нанокомпозитов на основе полиакриламида и желатина…… 143

Яковлева Н. М., Оськин К. И., Степанова К.В., Кокатев А.Н., Чубиева Е.С.
Гибридные нанокомпозитные покрытия с упорядоченной алюмооксидной матрицей …….. 147

Целищев Ю.Г., Шамсутдинов А.Ш.
Влияние наноразмерного диоксида кремния на закономерности течения полимерной и сыпучей композиций …….. 151

Муштаков А.Г., Серомлянова К. А., Анистратов Н.А., Смирнова С.С., Маркова Е.Б.
Системы для аккумуляции водорода на основе наноструктурированного органического каркаса…..... 155

Серомлянова К. А., Симутина А.С., Курочкин А.В., Удалая В.С., Маркова Е.Б.
Наноструктурированные каталитические системы на основе соединений молибдена для процесса переработки ПНГ …… 158

Макарова С.В., Исаев Д.Д., Булина Н.В.
Механохимический синтез железо-замещенного и железо-кремний-замещенного гидроксиапатита..... 162

Иванова О.П., Кривандин А.В., Пирязев А.А., Завьялов С.А.
Электрофизические и структурные свойства нанокомпозитов поли-*n*-ксилилен–сульфид кадмия…..... 166

Клименко И. В., Астахова Т.Ю., Тимохина Е.Н., Трусова Е.А., Лобанов А.В.
Молекулярная стабилизация фталоцианина алюминия в присутствии графена…….. 171

Зеленков В.Н., Иванова М.И., Потапов В.В.
Нанобиотехнология применения гидротермального нанокремнезема при некорневой обработке капусты……. 175

Каймонов М.Р., Сафронова Т.В., Тихомирова И.Н., Шаталова Т.Б.
Перспективность использования водного раствора силиката натрия для получения композиционной керамики медицинского назначения……..... 178

Олейник А.Ю., Гавриш В.М., Олейник А.Ю., Дербасова Н.М.
Исследование влияния ультразвукового диспергирования на изменение механических характеристик арамидных композитов, модифицированных агломератами нанопорошка карбида вольфрама……. 182

Секция 2. АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Баздникина Е.А., Сучков А.Н., Севрюков О.Н., ДжумаевП.С., Михальчик В.В, Горбунов Д.С., Петровский В.Н., Ишкиняев Э.Д.
Получение объемных аморфно-кристаллических изделий методом DED ……..... 185

Максименко А.Е., Коденко И.Ю., Максименко Н. А.
Аддитивные технологии в скульптурно-пластическом моделировании ……..... 190

Дьяченко С.В., Христюк Н.А., Богданова Е.К., Галлямова Д.Р., Дмитриева А.Н., Павлов С.Б., Нефедова Л.А.
К вопросу применения нержавеющей стали 12Х18Н10Т в селективном лазерном сплавлении……. 195

Смирнов А., Кузнецова Е.В., Хмыров Р.С., Гриднев М.А., Коротков А.Д.
Исследование механических свойств при растяжении керамополимерных композитов, полученных методом послойного наплавления …… 199

Абрамов А.А., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В.
Исследование реологических особенностей материалов для реализации процесса 3D-печати …… 203

Никонов А.Ю., Лычагин Д.В., Бибко А.А., Новицкая О.С.
Моделирование роста нанозерен алюминиевой бронзы при наплавке ……. 207

Самман А., Шахнов В.А.
Использование аддитивного производства и биологическая обратная связь при разработке протезов для улучшения результатов реабилитации ……..... 211

Барайшук С.М., Голосов Д.А., Шевченок А.А., Мельникова Г.Б.
Морфология Ti, V покрытий для тыльных контактов биосенсоров ……..… 215

Секция 3. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

Вовченко Е.Д., Исаев А.А., Козловский К.И., Кузнецов А.Ю., Плешакова Р.П., Рухман А.А., Шиканов А.Е., Шиканов Е.А.
Пространственно-временное изменение стехиометрии металло-водородных соединений под действием пучка быстрых ионов ……..... 218

Чуканов А.Н.
Анизотропия деформации при послойном лазерном синтезе изделии…… 221

Бабич А.В., Волощук И.А., Терехов Д.Ю., Глебова Д.Д., Шерченков А.А.
Термическая стабильность толстых пленок на основе Bi-Sb-Te с введением легирующих добавок оксида меди …….. 226

Пенкина Т.Н., Волчёнкова В.А., Казенас Е.К., Смирнова В.Б., Рошан Н.Р., Горбунов С.В.
Определение содержаний свинца, иттрия и меди в сплавах на основе палладия …….. 229

Павленко В. И., Черкашина Н.И., Куприева О.В., Сидельников Р.В., Романюк Д.С.
Гидрофобизация гидрида циркония ……. 232

Семыкина И.Ю., Завьялов В.М., Дубков Е.А., Углова М.Б.
Анализ распределения индукции магнитного поля в окрестностях катушки прямоугольного профиля системы беспроводной передачи энергии …… 235

Семыкина И.Ю., Дубков Е.А., Завьялов В.М., Углова М.Б.
Обзор систем беспроводного заряда, применимых для шахтного электротранспорта …….. 239

Богданов М. А.; Хайруллина Л.Б.
Введение в эксплуатацию новых очистных сооружений на нефтегазодобывающей платформе «М**»….. 244

Сперанский М.Ю., Лавренчук А.А., Пак А.Я.
Модернизация электродугового реактора для синтеза порошковых материалов для энергетики …….. 247

Велиляев С.М.
Микротекстурирование поглощающей поверхности солнечного коллектора облучением лазерными импульсами……..... 249

Кузнецов П.Н., Котельников Д. Ю.
Технология мониторинга состояния поверхностей фотоэлектрических модулей……..... 253

Жиганов И. Г., Кувшинов В.В.
Методы оптимизации технологических режимов комбинированных систем: биогазовых установок с солнечными коллекторами……..… 257

Гайдук С.В., Завьялов В.М., Абейдулин С.А.
Исследование зависимости КПД системы беспроводной передачи энергии от параметров резонансного контура……. 261

Ситников С.С., Шайтор Н.М.
Исследование динамики изменения мощности возобновляемых источников энергии в целях управления энергосистемой ……..... 266

Абейдулин С.А., Завьялов В.М., Гайдук С.В.
Особенности определения граничных характеристик конденсаторов резонансного контура беспроводных зарядных станций ……..… 272

Завьялов В. М., Велиляев А.С., Пономарева Н.В., Углова М.Б.
Способ регулирования тока заряда аккумуляторных батарей в системе беспроводной передачи энергии ……. 276

Смокталь Н. Н., Завьялов В.М., Углова М.Б.
Исследование системы измерения напряжения на базе системы гальванически связанных тел……..... 279

Балданов В. Д., Барлукова А. Б., Воробьева В. П., Зеленая А.Э., Луцык В.И., Парфенова М.Д.
Сборка компьютерной 3д модели фазовой диаграммы LiCl-$PrCl_3$-KCl……..…… 284

Абдали Л.М., Исса Х.А., Аль-Малики М. Н., Али К. А., Якимович Б.А., Кувшинов В. В.
Исследование моделирования гибридной фото-ветровой энергосистемы, связанной с сетью……..... 288

Абдали Л.М., Исса Х.А., Аль-Малики М. Н., Мохаммед Х. Д., Якимович Б.А.
Моделирование гибридной ветро-солнечной установки с использованием топливного элемента в качестве дополнительного источника энергосистемы, связанной с сетью…….. 294

Луговкин А.С.
Механизмы старения изоляции кабельных линий ……..…… 300

Исса Х.А., Абдали Л. М., Аль-Малики М. Н., Якимович Б.А., Кувшинов В.В.
Разработка обобщенной цифровой модели для фотоэлектрической системы …….. 303

Гайдабрус М.А., Табакаев Р.Б., Елецкий П.М.
Углеродные сорбенты из органического сырья: карбонизация в псевдоожиженном слое катализатора с последующим выщелачиванием минеральной фазы ……... 309

Плешакова Р.П., Шиканов А.Е.
Исследование возможности применения синтетических алмазов в качестве чувствительных элементов термодатчика для ускорительных трубок импульсного генератора нейтронов …… 312

Чернавская Е.Р., Иванников А.А., Федотов И.В., Сучков А.Н., Севрюков О.Н.
Применение технологии пайки для получения соединений из карбида кремния …… 315

Павлович И.А., Барайшук С.М.
Эффективность смесей для обратной засыпки заземления в районах с низкой среднегодовой температурой ……... 320

Кувшинов В. В.
Высокоэффективное комбинированные покрытия для гелиоустановок ……... 323

Аль-Малики М. Н., Абдали Л.М., Исса Х.А., Якимович Б.А.
Проектирование и моделирование фотоэлектрической системы с аккумулятором с использованием двунаправленного преобразователя постоянного тока в постоянный …….. 327

Ожерельев О.А., Софронов В.Л., Лохтина Л.Л.
Гафний для ядерной промышленности РФ …….. 332

Кувшинов В. В., Гхашим М. М., Нашев Р.А., Аль Баирмани А. М., Бордан Д.Ф.
Альтернативные технологии для систем распределенной генерации на основе возобновляемых источников энергии …… 337

Салиев А.Н., Демченко С.С., Тимохина М.А., Посемейнова А.С., Яковенко Р.Е.
Получение синтез-газа для энергетических установок из углекислого газа …… 341

Кувшинов В.В., Крит Б.Л., Морозова Н.В., Березняк В.А., Тиман Д.И.
Наномодифицированные покрытия для кремниевых фотопреобразователей …….. 344

Аль-Малики М. Н., Абдали Л.М., Исса Х.А., Якимович Б.А., Кувшинов В.В., Аль-Руфаи Ф. М.
Повышение эффективности солнечного элемента с помощью теплообменника ……. 349

Власов Н.А., Кувшинов В.В., Коломийченко В.П., Чепенюк А.А., Березняк В.А.
Технологии использования трекерных систем для солнечных установок …… 353

Березняк В.А., Кувшинов В.В., Бордан Д.Ф., Власов Н.А., Жильцов А.С.
Перспективные технологии для обеспечения бесперебойной работы электрооборудования малой мощности …….. 358

Бордан Д.Ф., Кувшинов В.В., Власов Н.А., Жильцов А.С., Березняк В.А.
Технологии получения водорода для энергетических судовых установок…… 361

Фиськов А.А., Рышкевич И.А., Варданидзе Т.Г., Дитц А.А.
Исследование характеристик рекомбинаторов водорода типа РВК 500/1000 и обоснование их работоспособности в условиях проектных и запроектных аварий…… 365

Кувшинов В.В., Власов Н.А., Коломийченко В.П., Ивантеев И.С., Меджитов М.Р.
Технологии повышения эффективности работы комбинированных электростанций на основе возобновляемых видов энергии…… 370

Березняк В.А., Кувшинов В.В., Кондратова Е.В., Бордан Д.Ф., Тиман Д.И.
Технологии аккумулирования энергии для солнечных термофотоэлектрических установок…… 375

Тиман Д.И., Кувшинов В.В., Артеменко И.Д., Березняк В.А., Касницкий А.Д.
Технологии использования солнечных установок совмещенных с крышей зданий……..… 380

Аль-Руфаи Ф.М., Кувшинов В.В.
Основные аспекты и перспективы использования пьезоэлектрических устройств…… 384

Иванников А.А., Абрамов А.В., Попов Н. С., Сучков А.Н., Пенязь М.А., Бачурина Д.М., Севрюков О.Н.
Применение припоев системы Al-Ge-Si для соединения деталей из коррозионностойкой стали AISI 304 и высокопрочного алюминиевого сплава АА6082 ……..…… 388

Малашенко В.В., Малашенко Т.И.
Влияние водорода на свойства сплавов для энергетических установок в условиях интенсивных внешних воздействий…… 392

Пухарева Н.А., Джумаев П.С., Кореневский Е.Л.
Влияние жидкофазного легирования тугоплавкими металлами на микроструктуру поверхностного слоя оболочек ТВЭЛ из сплава Э110……..... 395

Секция 4.ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ ОТРАСЛИ

Башаричев А.В., Окунев И.С., Сиротюк В.Я., Голиков В.А., Иванов В.А.
Утилизация горючих, токсичных и радиоактивных отходов методом парового риформинга……. 399

Казьмина А. И., Корой Е. И.
Принципы формирования художественного силуэта города, учитываемые при его реконструкции…… 403

Мальцев А.Н., Лазарев А.А.
Технологии создания противопожарных преград …… 406

Лазарев А.А., Федосов С.В., Котлов В.Г., Цветков Д.Е.
О некоторых проблемах и перспективах применения металлических зубчатых пластин в строительных конструкциях из древесины ……..… 411

Шацкая В.А., Беляева Е.А., Шитиков Е.С., Бардушкин В.В.
Способ ускоренной оценки влияния различных добавок и активирующих воздействий на цементные и золо-цементные строительные смеси …… 415

Шацкая В.А., Косолапов А.Ф., Шитиков Е.С., Бардушкин В.В.
Разработка перспективного материала для строительной индустрии с использованием техногенных отходов ТЭЦ …… 419

Красова А.В., Смирнова О.Е.
Возможность механической активации золы осадка сточных вод …… 423

Дворецкий А.Т.
Эффективность пассивного солнечного нагрева здания …… 426

Якубовский Ю. Е.; Хайруллина Л.Б.
Развитие технологий с использованием малотоннажной химии в переработке термопластичных полимеров……. 430

Наркевич Н. А., Власов И.В., Гоморова Ю.Ф.
Перспективы применения аустенитных безникелевых сталей для строительства морских платформ в Арктике ……..……..… 433

Чайка Т.В., Гавриш В.М., Рапацкий Ю.Л., Липка В.М., Чайка А.К.
Влияния высокодисперсного порошка WC на свойства цементного камня при повышенных температурах…… 437

Багинский И.Л.
Оценка максимальной удельной мощности емкостных преобразователей энергии на основе нанозазоров…… 440

CONTENTS

P.

Section 1. NANOTECHNOLOGY

Ivanova L.D., Granatkina Yu.V., Malchev A.G., Nikhezina I.Yu., Zaldastanishvili M.I., Krivoruchko S.P., Dyakonov O.N., Karima P.A.
Nanomaterials of bismuth and antimony chalcogenides obtained by various methods……... 14

Shirokova L.N., Alexandrova V.A.
Transfer of silver nanoparticles from micellar solution to aqueous solution of polymer carboxymethyl chitin in the presence of plant antioxidants ……..……... 18

Osmiev R.M., Albagachiev Sh.I., Tochiev D.S.,Khamchiev B.A.
Using the method of electric arc synthesis of fullerenes …….. 22

Zakharov N.A., Koval E.M., Goeva L. V., Sheleckov E. V., Aliev A. D., Kiselev M.R., Matveev V.V., Zakharova T. V.
Nanocomposites calciyum hydroxyapatite – silk fibroin as materials for bioelectronics …….. 24

Shipko M.N., Kaminskaya T.P., Stepovich M.A., Popov V.V., Tikhonov A.I.
On the effect of magnetic pulsed treatment on the magnetic properties of Fe(Ni, Cu)(SiB) amorphous alloys 27

Rudyh V.Yu., Vikulova M.A.
Kinetics of phase formation during annealing of potassium polytitanates modified with iron (III) oxide-hydroxide nanoparticles……. 30

Erager K.R., Bajgutlin D.R., Sokolovskij V.V., Buchel'nikov V.D.
First-principle study of polumetallic units based on the heisler series of Fe_2RhZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn) alloys ……..……. 34

Vasilev A.A., Efimov M.N., Muratov D.G., Karpacheva G.P.
Synthesis of porous metal-carbon nanocomposites based on bimetallic Fe-Co nanoparticles …… 39

Preobrazhenskiy I.I., Shatalova T.B., Putlyaev V.I.
Investigation of phase relations in the magnesium orthophosphate–sodium orthophosphate system……... 44

Girsova M.A., Golovina G.F., Kurilenko L.N., Anfimova I.N., Antropova T.V.
Promising photoluminophores activated by bismuth and yttrium ions based on silicate porous glasses…….. 47

Bardushkin V.V., Sychev A.P., Sergienko V.P., Lavrov I.V., Yakovlev V.B., Bardushkin A.V.
Bulk strain energy density in fibrous polymeric frictional composites……. 52

Sergeeva N.M., Bogdanov S.P.
New semiconductor material for optoelectronics…….. 57

Lazurenko D.V., Ivannikov A.A., Anisimov A.G., Popov N.S.
Interfacial microstructure of titanium/amorphous alloy composite fabricated by magnetic pulse welding…….. 61

Podzorova L.I., Volchenkova V.A., Il'icheva A.A., Mikhailina N.A., Pen'kova O.I.
Bioinert ceramic composites produced on the basis of nanosized powder systems ZrO_2—Al_2O_3…… 64

Bykusov V.V., Kozlenko A.S., Pugachev A.D., Ozhogin I.V., Tkachev V.V., Stankevich N.V., Aldoshin S.M., Minkin V.I., El-Sewify I.M., Lukyanov B.S.
Synthesis and study of the structure of a new spiropirane with a conjuged vinyl-3H-indolium fragment and the product of its hydrolysis……... 67

Zvekov A.A., Zverev A.S., Nurmuhametoc D.R., Russakov D.M., Efimove O.S., Kalenskii A.V.
Colloid products of metal targets' ablation in dimethylsulf oxide……. 72

Zvekov A.A., Kalenskii A.V., Pomesyachnaya E.S., Sevostianov D.A., Dudnikova Yu.N.
Adsorption properties of a magnetic activated carbon…… 75

Saunina S.I., YAgafarov SH. SH., Zahar'evich D.A., Bekmansurov T.A., Tret'yachenko E.V., Vikulova M.A., Maksimova L.A., Gorohovskij A.V.
Peculiarities of structural transformations of potassium polytitanates modified in solutions of manganese(II) salts under different modes of heat treatment ……... 78

Kozlenko A.S., Pugachev A.D., Ozhogin V., Makarova N.I., Rostovtseva I.A., Borodkin G.S., Bykusov V.V., Lukyanov B.S.
New cationic spiropyrans as promising components for smart nanomaterials……..... 82

Tarasova N.V.
Corrosion-electrochemical behavior of nanocrystalline coatings in sulfuric acid medium…… 86

Klimenko I.V., Krinichnaya E.P., Zavyalov S.A.
Nanocomposite films based on poly-p-xylylene with metals and metal sulfides ……. 89

Lukyanov B.S., Pugachev A.D., Dmitriev V.S., Ozhogin I.V., Kozlenko A.S., Tkachev V.V., Lukyanova M.B., Makarova N.I., Rostovtseva I.A., Metelitsa A.V.
Strycture and photochromic properties of 1,3-benzoxazine-4-onseriesspiropyrans…… 92

Pugachev A.D., Dmitriev V.S., Ozhogin I.V., Kozlenko A.S., Makarova N.I., Rostovtseva I.A., Metelitsa A.V., Lukyanov B.S.
New spiropyrans with near-IR absorption as probes for fluorescence nanoscopy ……..…… 96

Fadeeva I.V., Forysenkova A.A., Deineko D.V., Slukin P.V., Davydova G.A., Barinov S.M.
Bismuth- substituted hydroxyapatites with antibacterial properties ……. 99

Chzhou V.R., Bakina O.V., Suliz K.V., Buyakov A.S.
Bicomponent TiO_2–Ag nanoparticles with double heterojunction for photochemical and antibacterial wastewater treatment ……..…… 102

Maglakelidze D.G., Blinov A.V., Gvozdenko A.A., Golik A.B., Yakovenko A.A.
Study of the influence of the environment on the electrokinetic potential of selenium nanoparticles stabilized with alkyldimethylbenzylammonium chloride …… 106

Generalova Ya.S., Smayev M.P., Budagovsky I.A., Lazarenko P.I., Fedyanina M.E.
Laser crystallization and optical properties of $Ge_2Sb_2Te_5$ and Sb_2Se_3thin amorphous films…… 109

Fedyanina M.E., Lazarenko P.I., Dedkova A.A., Sherchenkov A.A., Sagunova I.V.
Optical properties of nanoscale chalcogenide films based on Sb_2Te_3–GeTe quasi-binary section materials…… 112

Dmitriev V.S., Pugachev A.D., Ievlev M. Yu., Ozhogin I.V., Kozlenko A.S., Bykusov V.V., Lukyanov B.S.
Study of the influence of the carboxyl group in indoline derivatives on the ability to sorb on titanium dioxide….. 115

Kislinskaya A.Yu., Tsygankov P.Yu.,Menshutina N.V., PashkinE.A., KryukovA.Yu.
Preparation of carbon aerogels with silicon carbide particles as materials for energy storage …… 118

Pshenitsyn M.B., Boeva O.A.
Inclusion of metal dopants in copper nanoparticles to resist adsorption surface degradation …… 121

Ozhogin I.V., Gogoleva S.D., Zaitsev S.A., Pugachev A.D., Kozlenko A.S., Rostovtseva I.A., Makarova N.I., Metelitsa A.V., Lukyanov B.S.
Photochromic *ortho*-hydroxyazomethynes of indoline spiropyranes for molecular electronics and photonics…… 124

Savanina Ya.V.
Biohybrid materials based on cyanobacteria for wastewater purification from hm ions and microplastics……. 128

Khludneva A. S., Karpov S. I.
Synthesis of nanostructured silica for sorption of polyphenolic substances…….. 132

Sarnit E.A., Netreba E.E., Konovalov B.M., Melnikova E.D.
Luminescence of europium(III) coordination compounds based on 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazospiro[5.5]undecane-2,8-dione and its bis(salicyloil)hydrazone ……... 135

Vornakova E.A., Bakina O.V., Mosunov A.A.
PMMA-based antibacterial nanocomposite coatings containing nanoparticles $CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$ ……..…… 139

Dabizha O.N., Mikhailova T.A., Shilova O.A
Stability of nanocomposites based on polyacrylamide and gelatin …….. 143

Yakovleva N. M., Oskin K. I., Stepanova K. V., Kokatev A. N., Chubieva E. S.
Hybrid nanocomposite coatings with ordered aluminum oxide matrix……. 147

Tselischev Y.G., Shamsutdinov A.S.
Influence of nanoscale silicon dioxide on the flow patterns of polymer and free-flowing compositions……. 151

Mushtakov A.G., Seromlyanova K.A., Anistratov N.A., Smirnova S.S., Markova E.B.
Systems for hydrogen accumulation based on nanostructured organic framework ……. 155

Seromlyanova K. A., Simutina A. S., Kurochkin A. V., Udalaya V. S., Markova E. B.
Nanostructured catalytic systems based on molybdenum compounds for apg processing …….. 158

Makarova S.V., Isaev D.D., Bulina N.V.
The mechanochemical synthesis of iron-substituted and iron-silicon-cosubstituted hydroxylapatite …….. 162

Ivanova O.P., Krivandin A.V., Piryazev A.A., Zav'yalov S.A.
Electrophysical and structural properties of poly(*p*-xylylene)–cadmium sulphide nanocomposites…… 166

Klimenko I.V., Astakhova T.Yu., Timokhina E.N., Trusova E.A, Lobanov A.V.
Molecular stabilization of aluminum phthalocyanine chloride in the presence of grapheme …….. 171

Zelenkov V.N., Ivanova M.I., Potapov V.V.
Nanobiotechnology of the use of hydrothermal nanosilica in the foliar treatment…… 175

Kaimonov M.R., Safronova T.V., Tikhomirova I.N., Shatalova T.B.
Prospects of applying an aqueous solution of sodium silicate for obtaining composite ceramics for medical purposes …… 178

Oleynik A.Y., Gavrish V.M., Oleynik A.Y., Derbasova N.M.
Studies of the effect of ultrasonic dispersion on the change in the mechanical characteristics of aramid composites modified with tungsten carbide nanopowder agglomerates ……... 182

Section 2. ADDITIVE TECHNOLOGIES

Bazdnkina E.A., Suchkov A.N., Sevryukov O.N., Dzhumaev P.S., Mikhalchik V.V., Gorbunov D.S., Petrovsky V.N., Ishkinyaev E.D.
Obtaining bulk amorphous-crystalline products by the DED method …….. 185

Maksimenko A. E., Kodenko I.Yu., Maksimenko N. A.
Additive technologies in sculptural and plastic modeling …… 190

Diachenko S.V., Khristyuk N.A., Bogdanova E.K., Gallyamova D.R., Dmitrieva A.N., Pavlov S.B., Nefedova L.A.
Application of stainless steel X12CrNiTi18-9 in selective laser melting …… 195

Smirnov A., Kuznetsova E.V., Khmyrov R.S., Gridnev M.A., Korotkov A.D.
Tensile behavior of fdm produced ceramic-polymer composites ……. 199

Abramov A.A., Tsygankov P.Yu., Menshutina N.V.
Study of the materials rheological properties for 3D printing process implementation ……... 203

Nikonov A.Yu., Lychagin D.V., Bibko A.A., Novitskaya O.S.
Simulation of the growth of aluminum bronze nanograins during surfacing ……..…… 207

Samman A., Shakhnov V.A.
Using additive manufacturing and biofeedback in prosthetic development to improve rehabilitation outcomes…. 211

Baraishuk S.M., Golosov D.A., Shevchenok A.A., Melnikova G.B.
Morphology of Ti, V coatings for rear contacts of biosensors…….. 215

Section 3.ADVANCED MATERIALS AND TECHNOLOGIESFOR POWER PLANTS

Vovchenko E.D., Isaev A.A., Kozlovsky K.I., Kuznetsov A.Y., Pleshakova R.P., Rukhman A.A., Shikanov A.E., Shikanov E.A.
Spatio-temporal changes in the stoichiometry of metal-hydrogen compounds under the action of a fast ion beam …….. 218

Chukanov A.N.
Anisotropy of deformation in layer-by-layer laser synthesis of product……... 221

Babich A.V., Voloshchuk I.A., Terekhov D.Yu., Glebova D.D., Sherchenkov A.A.
Thermal stability of thick films on the basis of Bi-Sb-Te with the introduction of copper oxide alloys…….. 226

Penkina T.N., Volchenkova V.A., Kazenas E.K., Roshan N.R., Gorbunov S.V.
Determination of the contents of lead, yttrium and copper in palladium-based alloys …… 229

Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Kuprieva O.V., Sidelnikov R.V., Romanyuk D.S.
Hydrophobization of zirconium hydride …… 232

Semykina I.Yu., Zavyalov V.M., Dubkov E.A., Uglova M.B.
Analysis of the magnetic field induction distribution in the vicinity of a rectangular coil profile of a wireless power transmission system…… 235

Semykina I.Yu., Dubkov E.A., Zavyalov V.M., Uglova M.B.
Overview of wireless charging systems applicable for mining electric vehicles ……..…… 239

Bogdanov M.A., Khairullina L.B.
Commissioning of new sewage treatment facilities on the oil and gas production platform “M**”…… 244

Speranskiy M.Yu., Lavrenchuk A.A., Pak A.Ya.
Modernization of an electric arc reactor for the synthesis of powder materials for energy ……. 247

Veliliaev S.M.
Microtexturing of the absorbing surface of a solar collector by irradiation with laser pulses …… 249

Kuznetsov P. N., Kotelnikov D.Y.
Technology for monitoring the state of surfaces of photoelectric modules ……. 253

Zhiganov I.G., Kuvshinov V.V.
Methods of optimization of technological modes of combined systems: biogas plants with solar collectors….. 257

Gaiduk S.V., Zavyalov V.M., Abeydulin S.A.
Study of the dependence of the efficiency of the wireless power transmission system on the parameters of the resonant circuit ……..…… 261

Sitnikov S.S., Shaitor N.M.
Study of the dynamics of changes in the capacity of renewable energy sources for the management of the energy system …… 266

Abeidulin S.A., Zavyalov V.M., Gaiduk S.V.
Features of determining the boundary characteristics of capacitors of the resonant circuit of wireless charging stations……..……. 272

Zavyalov V.M., Velilyaev A.S., Ponomareva N.V., Uglova M.B.
A method for regulating the battery charge current in a wireless power ……..... 276

Smoktal N. N., Zavyalov V.M., Uglova M.B.
Investigation of a voltage measurement system based on a system of galvanically coupled bodies…… 279

Baldanov V. D., Barlukova A. B., Vorob'eva V. P., Zelenaya A. E., Lutsyk V. I., Parfenova M. D.
Assembly of a computer 3D model of the LiCl-$PrCl_3$-KCl phase diagram ……..... 284

AbdAli L.M., Issa H.A., Al–Maliki M.N., Ali Q.A.,Yakimovich B.A., Kuvshinov V.V.
Study of simulation hybrid photo-wind power system connected with grid …… 288

AbdAli L.M., Al–Maliki M.N., Issa H.A., Mohammed H.J., Yakimovich B. A.
Simulation of a hybrid wind-solar installation using a fuel cell as an additional source of a grid-connected power system ……..…… 294

Lugovkin A.S.
Mechanisms of aging of cable line insulation ……..…… 300

Issa H.A., AbdAli L. M., Al-Maliki M. N., Yakimovich B.A., Kuvshinov V.V.
Development of a generalized digital model for a photovoltaic system …… 303

Gajdabrus M.A., Tabakaev R.B., Yeletsky P.M.
Carbon sorbents from organic raw materials: carbonization in a fluidized catalyst bed following by leaching of the mineral phase …….. 309

Pleshakova R. P., Shikanov A.E.
Investigation of the possibility applications of synthetic diamonds as sensitive elements of a thermal sensor for accelerating tubes of a pulsed neutron generator …… 312

Chernavskaya E.R., Ivannikov A.A., Fedotov I.V., Suchkov A.N., Sevrukov O.N.
Application of brazing technology to obtain joints from silicon carbide ……..…. 315

Pavlovich I.A., Barayshuk S.M.
Efficiency of mixtures for ground backfilling in areas with low average annual temperature ……. 320

Kuvshinov V.V.
High performance coating coatings for solar installations …….. 323

Al-Maliki M. N., AbdAli L. M., Issa H.A., Yakimovich B.A.
Design and simulation of a photovoltaic system with a battery using a bidirectional DC-DC converter…… 327

Ozherelyev O.A., Sofronov V.L., Lohtina L.N.
The nuclear grade hafnium for rosatom …… 332

Kuvshinov V.V., Ghachim M. M., Nashev R.A., Al Bairmani A.G., Bordan D.F.
Alternative technologies for distributed generation systems based on renewable energy sources …… 337

Saliev A.N., Demchenko S.S., Timokhina M.A., Posemeinova A.S., Yakovenko R.E.
Production of synthesis gas from carbon dioxide for power installation …….. 341

Kuvshinov V.V., Krit B.L., Morozova N.V., Bereznyak V.A., Timan D.I.
Nanomodified coatings for silicon photoconverters ……. 344

Al-Maliki M. N., AbdAli L.M., Issa H.A., Yakimovich B.A., Kuvshinov V.V., Al-Rufaee F.M.
Utilizing a heat exchanger to increase solar cell efficiency ……..…… 349

Vlasov N.A., Kuvshinov V.V., Kolomiychenko V.P., Chepenyuk A.A., Bereznyak V.A.
Technologies for using tracker systems for solar installations ……. 353

Bereznyak V.A., Kuvshinov V.V., Bordan D.F., Vlasov N.A., Zhiltsov A.S.
Promising technologies to ensure uninterrupted operation of low-power electrical equipment …… 358

Bordan D.F., Kuvshinov V.V., Vlasov N.A., Zhiltsov A.S., Bereznyak V.A.
Echnologies for producing hydrogen for power ship plants ……. 361

Fiskov A.A., Ryshkevich I.A., Vardanidze T.G., Ditz A.A.
Investigation of the recombiners of hydrogen RVK 500/1000 characteristics and substantiation of their performance under the conditions of design and beyond design accidents ……..…… 365

Kuvshinov V.V., Vlasov N.A., Kolomiichenko V.P., Ivanteev I.S., Medzhitov M.R.
Technologies for increasing the efficiency of combined power plants based on renewable energy……. 370

Bereznyak V.A., Kuvshinov V.V., Kondratova E.V., Bordan D.F., Timan D.I.
Energy storage technologies for solar thermophotoelectric installations ……..…….. 375

Timan D.I., Kuvshinov V.V., Artemenko I.D., Bereznyak V.A., Kasnitsky A.D.
Technologies for the use of solar installations combined with the roof of buildings …… 380

Al-Rufaee F.M., Kuvshinov V.V.
The main aspects of the prospects for the use of piezoelectric devices ……..…… 384

Ivannikov A.A., Abramov A.V., Popov N.S., Suchkov A.N., Penyaz M.A., Bachurina D.M., Sevryukov O.N.
Application of the Al-Ge-Si system filler alloys for obtain joints of stainless steel AISI 304 and high-strength aluminum alloy AA6082 …… 388

Malashenko V.V., Malashenko T.I.
Effect of hydrogen on the properties of alloys for power plants under intense external influences……. 392

Pukhareva N.A., Dzhumaev P.S., Korenevski E.L.
Effect of liquid-phase alloying with refractory metals on the microstructure of the surface layer of fuel rods made of alloy E110 ……... 395

Section 4. ADVANCED MATERIALS AND TECHNOLOGIES FOR THE CONSTRUCTION INDUSTRY

Basharichev A.V., Okunev I.S., Sirotyuk V.Ya., Golikov V.A., Ivanov V.A.
Disposal of combustible, toxic and radioactive waste by steam reforming…….…… 399

Kazmina A.I., Koroy E.I.
The principles of the formation of the artistic silhouette of the city, taken into account during its reconstruction…… 403

Maltsev A.N., Lazarev A.A.
Technologies for creating fire barriers……... 406

Lazarev A.A., Fedosov S.V., Kotlov V.G., Tsvetkov D.E.
About some problems and prospects of the use of metal toothed plates in building structures made of wood…. 411

Shatskaya V.A., Belyaeva E.A., Shitikov E.S., Bardushkin V.V.
Method for accelerated assessment of the effect of various additives and activated impacts on cement and ash-cement building mixtures ……..... 415

Shatskaya V.A., Kosolapov A.F., ShitikovE.S., Bardushkin V.V.
Development of a perspective material for the building industry using technogenic waste of CHP ……... 419

Krasova A.V., Smirnova O.E.
Possibility of mechanical activation of sewage sludge ASH …… 423

Dvoretsky A.T.
Efficiency of passive solar heating of a building …….. 426

Yakubovsky Y.E.; Khairullina L.B.
Development of technologies using low-tonnage chemistry in the processing of secondary polymers…… 430

Narkevich N.A., Vlasov I.V., Gomorova J.F.
Prospects for the use of austenitic nickel-free steels for the construction of offshore platforms in the Arctic…..... 433

Chayka T.V., Gavrish V.M., Rapatskiy Yu.L., Lypka V.M., Chayka A.K.
Effects of highly dispersed WC powder on the properties of cement stone at elevated temperatures……..…… 437

Baginsky I.L.
Evaluation of the maximum specific power of capacitive energy converters based on nanogaps…… 440

Секция 1
НАНОТЕХНОЛОГИИ /NANOTECHNOLOGY

НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Иванова Л.Д.[1]*, Гранаткина Ю.В.[1], Мальчев А.Г.[1], Нихезина И.Ю. [1],
Залдастанишвили М.И.[2], Криворучко С.П.[2], Дьяконов О.Н.[2], Карима Р.А.[2]
[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук
119334, Россия, Москва, Ленинский проспект, 49
[2]Государственное научное учреждение Сухумский физико-технический институт Академии наук Абхазии,
384990, Абхазия, г. Сухум, Синоп, Кодорское шоссе, 665
**e-mail: ivanova@imet.ac.ru*

Аннотация. Исследованы микроструктура и термоэлектрические свойства образцов $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ *p*-типа проводимости и $Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$ *n*-типа проводимости, полученные горячим прессованием, экструзией и искровым плазменным спеканием порошка, приготовленного спиннингованием расплава и измельчением слитка в шаровой мельнице. Установлена субмикронная структура образцов и наноразмерная структура их зерен. Коэффициент Зеебека, удельная электропроводность, теплопроводность и коэффициент термоэлектрической добротности*ZT* измерены при комнатной температуре и в интервале температур 100–700 К. Лучшие исследованные образцы *p*- и *n*-типа проводимости имели максимальный коэффициент $(ZT)_{max}$= 1.06 ± 0.04 при 380 К и 470 К, соответственно.
Ключевые слова: *горячее прессование, экструзия, искровое плазменное спекание, спиннингование расплава, халькогениды висмута и сурьмы, микроструктура, термоэлектрические свойства*.

Материалы на основе твердых растворов Bi_2Te_3–Sb_2Te_3 (*p*-ветвь) и Bi_2Te_3–Bi_2Se_3 (*n*-ветвь) применяются для термоэлектрических охладителей и генераторов с температурой горячих спаев от 200 до 400 К. Имеют слоистую структуру минерала тетрадимита Bi_2Te_3S с хорошо выраженными плоскостями спайности. Такая структура характеризуется анизотропией электропроводностиσ и теплопроводностиκ в направлениях параллельном и перпендикулярном плоскостям спайности, причем, если в материалах *p*-типа проводимости отношение $\sigma/\kappa \sim 1$, то в материалах *n*-типа $\sigma/\kappa \sim 2$. Основная задача исследователей − выбрать наиболее подходящий метод получения этих материалов с высокой термоэлектрической добротностью для определенного вида термоэлектрических устройств. Целью данного исследования является рассмотрение ряда методов получения $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$и $Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$ с наиболее высокой термоэлектрической добротностью. Были сопоставлены структурные и термоэлектрофизические свойства этих материалов, полученных горячим прессованием, экструзией и искровым плазменным спеканием (ИПС)порошка, приготовленного спиннингованием расплава и измельчением слитка в шаровой мельнице.

Порошки и образцы получали горячим прессованием и экструзией в СФТИ АН Абхазии. Описание этих методов получения термоэлектрических материалов и используемого оборудования приведены в работах [1-3]. Компактирование искровым плазменным спеканием порошков, полученных спиннингованием расплава, проводили в МГТУ «СТАНКИН». Для получения образцов использовали: сурьму, Су-0, содержание сурьмы 99.99; теллур, Т-АІ (99.96) после дистилляции и дегазации; висмут, Ви-00, содержание висмута 99.98; Селен, марки СВЧ, содержание селена 99.992 масс.%. Легирующей добавкой для материала *p*-типа служил свинец, С-000, для материала *n*-типа – каломель (Hg_2Cl_2 х.ч.). В материал *p*-типа проводимости добавляли 2 масс.% избыточного теллура по отношению к стехиометрическому составу.

Метод спиннингования расплава характеризуется высокой скоростью кристаллизации расплава на охлаждаемом вращающемся диске, причем скорости охлаждения могут достигать 10^4–10^6 К/с, и тогда при кристаллизации твердого раствора возможно подавление ликвационного процесса и переход жидкой фазы в твердую того же состава. Были подобраны режимы получения порошков: скорость вращения диска – 5500 об/мин, температура расплава ~1100 К (для *p*-типа), ~1050 К (для *n*-типа), время выдержки – (2–3) минуты. Расплав выливался из отверстия диаметром 1.2 мм, расстояние между отверстием и закалочной поверхностью 1.5 мм. Морфология порошков и поверхности скола образцов и их микроструктура изучены с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии. Порошок имел вид пластинок разных размеров площадью, не превышающей 1 мм^2, толщиной меньше 20 мкм, которые состояли из фракций, имеющих толщину порядка сотен нанометров. Электронно-микроскопическое изображение частиц твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы, полученных спиннингованием расплава, приведены в работах [1, 4]. По данным дифрактометрического анализа состав порошка материала *p*-типа проводимости близок к составу $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ (рис. 1*а*). Однако, на дифрактограммах на углах $2\theta \sim 38°$ выявились дополнительные пики, которые указывали на присутствие небольшого количества теллура. Порошок твердого раствора Bi_2Te_3–Bi_2Se_3 *n*-типа проводимости имел состав $Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$ (20 мол.% Bi_2Se_3) (рис. 1*б*).

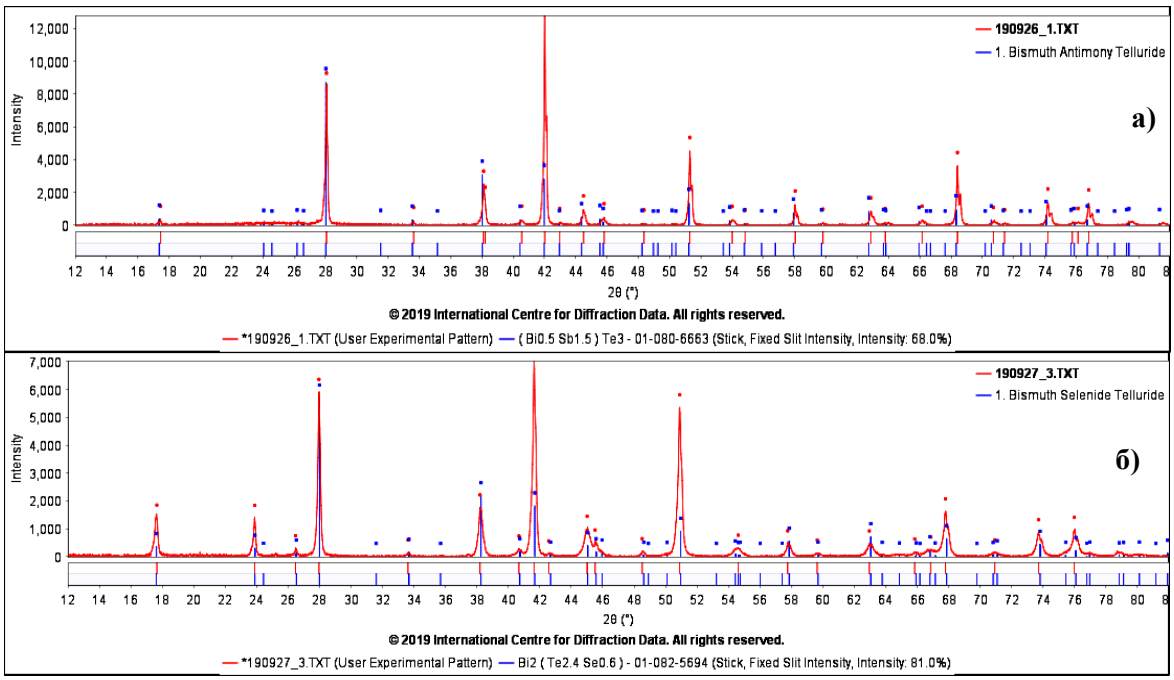


Рисунок 1 – Дифрактограммы порошков материалов *p*- (а) и *n*- (б) типа проводимости, полученных спиннингованием расплава

Также были получены порошки измельчением слитков в шаровой мельнице до фракций размером в сотни микрон. Из полученных порошков были изготовлены методами вакуумного горячего прессования, горячей экструзии и искровым плазменным спеканием, образцы *n*- и *p*-типа проводимости.

Температура горячего прессования 753 К для материала *p*-типа проводимости и 763 К для материала *n*-типа проводимости, выдержка 15 мин при давлении 35 атм. Горячая экструзия проводилась из спрессованных заготовок диаметром 29 мм, весом 150 г на гидравлическом прессе П-125. Заготовки предварительно отжигали в атмосфере аргона 24 часа при 603 К. Рабочий канал фильер сечением 5×5 мм для материала *p*-типа и 5×5.5 мм для материала *n*-типа. Рабочая температура экструзии для *p*-типа составляла 643÷653 К, для *n*-типа – 678÷718 К, выдержка 10 мин, удельное давление 9.5–10 т/см^2. За 60–70 минут получали прутки длиной 65–75 см из которых вырезали 5–6 образцов длиной 1.5 см. При ИПС во время прессования включался импульсный ток. Для данных материалов температура спекания 723 К, нагрузка – 15 кН, время спекания – 1 мин. Полученные образцы использовали для исследования микроструктуры и термоэлектрических параметров. Микрофотографии отшлифованных поверхностей образцов, полученные на металлографическом оптическом микроскопе после травления шлифов в течение 10 сек в 50%-ном водном растворе HNO_3, приведены на рис.2 и 3.

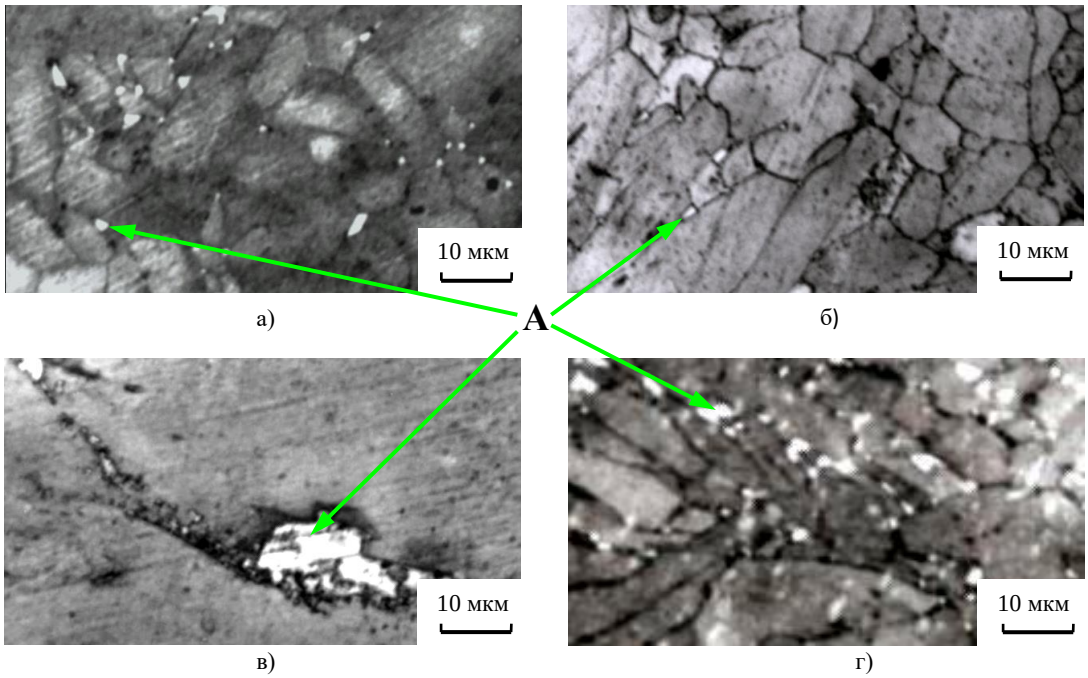


Рисунок 2 – Микроструктуры образцов *p*-типа проводимости, полученных горячим прессованием (а, б), экструзией (в), ИПС (г) из порошков, приготовленных измельчением слитка (а, б) и спиннингованием расплава (в, г); А – эвтектика на основе теллура

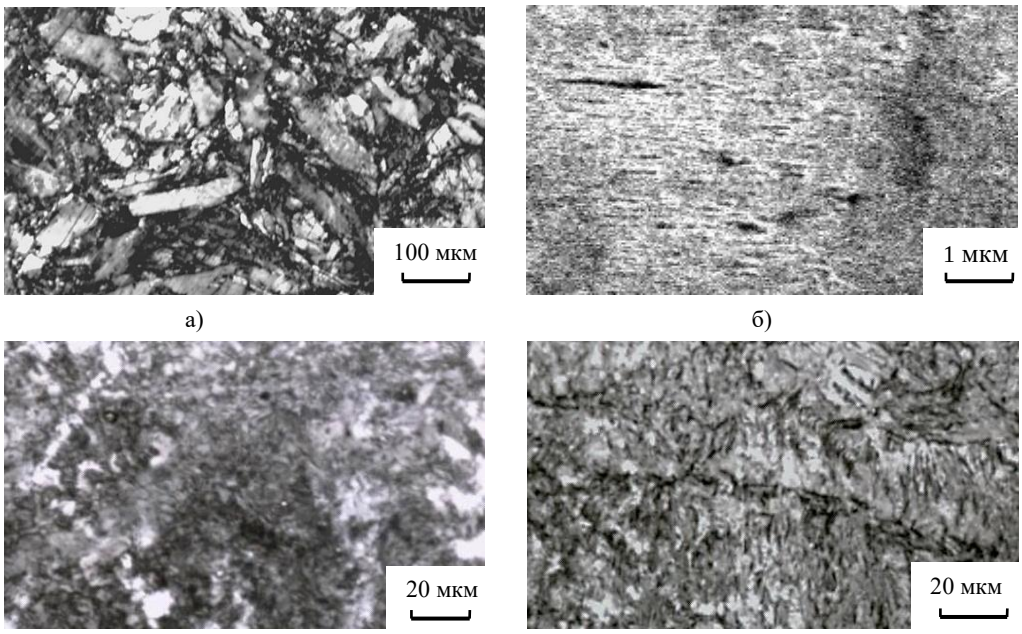


Рисунок 3 – Микроструктуры образцов *n*-типа проводимости, полученных горячим прессованием (а, б), экструзией (в), ИПС (г) из порошков, приготовленных измельчением слитка (а, б) и спиннингованием расплава (в, г)

Исследованные образцы имели мелкозеренную слоистую субмикронную структуру, причем зерна состояли из более мелких наноразмерных частиц (рис. 2, 3), что хорошо видно на микроструктурах (рис. 2*а*, рис. 3 *б*,*в*,*г*). Все образцы *p*-типа проводимости содержали небольшое количество второй фазы (эвтектики на основе теллура), которая проявилась на микроструктурах виде светлых включений (рис. 2). Наличие эвтектики на основе теллура в сплавах твердого раствора $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$*p*-типа проводимости характерно для этого материала, так как при кристаллизации его состав отклоняется от стехиометрического в сторону недостатка теллура [5]. Состав таких выделений был подтвержден локальным рентгеноспектральным анализом, проведенным в работе [6].

Результаты измерения термоэлектрических свойств при комнатной температуре – коэффициента Зеебека (α), электропроводности (σ), общей (κ) и решеточной ($\kappa_{реш}$) теплопроводности и термоэлектрической добротности (ZT), где $Z = \alpha^2\sigma/k$, T– температура образцов *p*- (*1–4*) и *n*- (*5–8*) типа проводимости, полученных разными методами, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Термоэлектрические свойства образцов, полученных горячим прессованием (ГП), экструзией (Э) и ИПС порошка, приготовленного измельчением слитка в планетарной мельнице (ИС) и спиннингованием расплава (С)

№№ образцов	Получение порошка	Получение образцов	α, мкВ/К	σ, См/см	$k \times 10^3$, Вт/см К	$k_{реш} \times 10^3$, Вт/см К	ZT	T_{max}	$(ZT)_{max}$
1	С	ГП	171	1240	13.3	6.9	0.7	350	0.78
2	ИС	ГП	144	1950	19.0	8.5	0.64	390	0.8
3	С	Э	184	1177	21.4	15.1	0.57	370	0.7
4	С	ИПС	165	1405	14.1	6.5	0.84	380	1.02
5	ИС	ГП	-159	1055	14.9	9.2	0.53	420	0.69
6	С	ГП	-182	596	9.6	6.4	0.67	470	1.1
7	ИС	Э	-170	870	14.4	9.6	0.53	480	0.91
8	С	ИПС	-166	622	17.1	14.15	0.31	450	0.46

При комнатной температуре образцы имели электропроводность от 596 до 1950 См/см, теплопроводность от 9.6×10^{-3} до 21.4×10^{-3} Вт/см К и термоэлектрическую добротность от 0.53 до 0.84. Измерения термоэлектрических параметров этих образцов в интервале температур 100–600 К показали, что образцы являются вырожденными полупроводниками. Температурные зависимости коэффициента Зеебека имели вид кривых с максимумом при 350–480 К, электропроводность и теплопроводность образцов уменьшались с ростом температуры, причем теплопроводность начинала возрастать при температуре, близкой к началу собственной проводимости (выше 350 К). На рис. 4*а* и 4*б* приведены температурные зависимости ZT в интервале температур 100−600 К. Значения максимальной термоэлектрической добротности $(ZT)_{max}$ при T_{max} представлены в таблице. Для образца *4p*-типа проводимости, полученного искровым плазменным спеканием порошка, приготовленного спиннингованием расплава, $(ZT)_{max} = 1.02$ при 380 К. Для образцов *n*-типа проводимости *6* и *7* $(ZT)_{max} = 1.1$ при 470 К и $(ZT)_{max} = 0.91$ при 480 К.

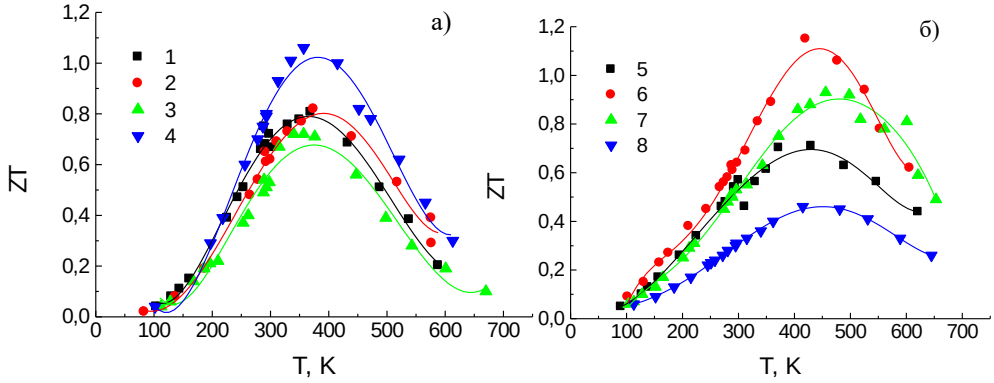


Рисунок 4 – Температурные зависимости коэффициента термоэлектрической добротности материалов *p*- (а) и *n*- (б) типа проводимости. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

Выводы. Исследования микроструктуры и термоэлектрических параметров материалов на основе твердых растворов $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ (*p*-тип проводимости) и $Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$ (*n*-тип проводимости), полученных различными методами, показали, что образцы имеют субмикронную слоистую структуру, причем в *p*-типе проводимости присутствуют включения эвтектики на основе теллура. Наиболее высокие значения термоэлектрической добротности $(ZT)_{max} = 1.06 \pm 0.04$ имели материалы *p*-типа проводимости (T_{max} = 380 K), приготовленные искровым плазменным спеканием, и экструдированные материалы *n*-типа проводимости (T_{max} = 470 K). Использовались порошки, полученные спиннингованием расплава.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00715-22-00.

Список литературы / References:

1. Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г. и др. Использование новых технологий для получения наноматериалов твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы быстрой кристаллизацией расплава. *Матер. науч.-практ. конф.* «Перспективные технологии и материалы», Севастополь, 2020, с. 70–74.

2. Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г. и др. Получение и термоэлектрические свойства теллурида свинца с мелкокристаллической структурой. *Неорганические материалы*, 2020, т. 56, № 8, с. 836–843.

3. Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Емельянов М.В. и др. Получение наноструктурного антимонида цинка спиннингованием расплава и механоактивацией. *Матер. науч.-практ. конф.* «Перспективные технологии и материалы», Севастополь, 2021, с. 160–165.

4. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Леонтьев В.Г., Иванов А.С., Варламов С.А., Прилепо Ю.П., Сычев А.М., Чуйко А.Г., Башков И.В. Термоэлектрические и механические свойства твердого раствора $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, полученного спиннингованием расплава. *Неорганические материалы*, 2013, т. 49, № 2, с.110–117.

5. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Коломоец Л.А. и др. Отклонение твердого раствора от стехиометрического разреза Bi_2Te_3–Sb_2Te_3 в области состава $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$. *Изв. АН СССР,Неорганические материалы*, 1997, т. 13, № 5, с. 827–829.

6. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Никулин Д.С., Райкина О.А. Термоэлектрические свойства твердых растворов системы Sb_2Te_3–Bi_2Te_3, полученных кристаллизацией в жидкости. *Неорганические материалы*, 2016, т. 52, № 8, с. 815–821.

NANOMATERIALS OF BISMUTH AND ANTIMONY CHALCOGENIDES OBTAINED BY VARIOUS METHODS

Ivanova L.D.[1]*, Granatkina Yu.V.[1], Malchev A.G.[1], Nikhezina I.Yu.[1], Zaldastanishvili M.I.[2], Krivoruchko S.P.[2], Dyakonov O.N.[2], Karima P.A.[2]

[1]FederalState Institution of Science A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences of the RAS
119334, Russia, Moscow, Leninsky prospekt, 49

[2]State Scientific Institution Sukhumi Institute of Physics and Technology of the AbkhaziaAcademy of Sciences
384990, Abkhazia, Sukhum, Sinop, Kodorskoe highway, 665

**e-mail: ivanova@imet.ac.ru*

Abstract. The microstructure and thermoelectric properties of *p*-type conductivity $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ and *n*-type $Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$ samples obtained by hot pressing, extrusion, and spark plasma sintering of powder prepared by melt spinning and ingot grinding in a ball mill have been studied. The submicron structure of the samples and the nanoscale structure of their grains have been established. The Seebeck coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity and the thermoelectric figure of merit *ZT* were measured at room temperature and in the temperature range 100–700 K. The best studied samples of *p*- and *n*-type conductivity had the maximum coefficient $(ZT)_{max} = = 1.06 \pm 0.04$ at 380 K and 450 K, respectively.

Keywords: *hot pressing, extrusion, spark plasma sintering, melt spinning, bismuth and antimony chalcogenides, microstructure, thermoelectric properties.*

ПЕРЕВОД НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ИЗ МИЦЕЛЛЯРНОГО РАСТВОРА В ВОДНЫЙ РАСТВОР ПОЛИМЕРА КАРБОКСИМЕТИЛХИТИНА В ПРИСУТСТВИИ АНТИОКСИДАНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Широкова Л.Н., Александрова В.А.
ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, Россия, Москва, Ленинский проспект, 29
e-mail: shirokova@ips.ac.ru

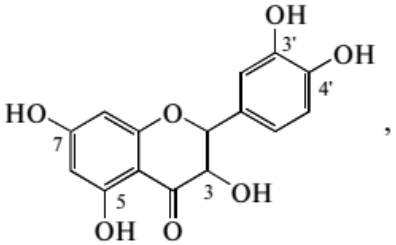
Аннотация. Получены нанокомпозитные макромолекулярные системы, состоящие из наночастиц серебра, иммобилизованных в матрице карбоксиметилхитина. Для перевода наночастиц серебра из их мицеллярного раствора в изооктане в водный раствор полимера использовали метод УЗ-обработки гетерофазной системы (изооктан–вода) в присутствии антиоксидантов растительного происхождения. На основании данных просвечивающей электронной микроскопии показано, что в ряду антиоксидантов (галловая кислота, дигидрокверцетин и сиреневая кислота) размер наночастиц серебра увеличивается. Это может быть обусловлено существенными различиями в структуре этих антиоксидантов и их взаимодействии с полимерной матрицей.
Ключевые слова: *карбоксиметилхитин, полиэлектролит, наночастицы серебра, ультразвуковая обработка, антиоксидант, галловая кислота, дигидрокверцетин, сиреневая кислота, оптические свойства, размер частиц*

Наночастицы серебра вызывают большой интерес исследователей благодаря их уникальным свойствам, проявляемым в наноструктурном состоянии. Эти частицы могут быть использованы в катализе, в спектроскопии поверхностно-усиленного рамановского рассеяния, в нанофотонике, в наноэлектронике, в медицине для создания электромагнитных покрытий, биосенсоров, эффективных антибактериальных агентов и т.д. Следовательно, увеличение стабильности наночастиц является одной из важнейших задач, которую решают введением различных стабилизаторов, включая низкомолекулярные вещества (карбоновые кислоты, спирты, амины и т.д.) и полимеры синтетического и природного происхождения.

Особый интерес представляет синтез наночастиц металлов в обращенных мицеллах, стабилизированных ПАВ в органическом растворителе. В таких системах мицелла представляет собой микрореактор, в котором ионы металлов могут быть восстановлены до металлических частиц в нуль-валентном состоянии. Размер таких частиц ограничен пулом мицеллы. Чтобы предотвратить агрегацию формирующихся частиц, используют различные ПАВ, образующие стабилизирующую оболочку. Важное преимущество метода обращенных мицелл состоит в возможности получения высокодисперсных наночастиц металлов, размер которых равен нескольким нанометрам.

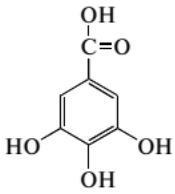
Когда такие частицы используют для создания нанокомпозитных материалов (пленок, волокон и т.д.), возникает необходимость совмещать наночастицы с водным раствором полимера. Для этого требуется предварительно получить водную дисперсию наночастиц металлов из их мицеллярного раствора в углеводороде. Однако данный процесс сопровождается длительной выдержкой гетерофазной системы до тех пор, пока не будет достигнуто четкого разделения органического и водного слоев. Кроме того, указанный процесс связан с потерей частиц вследствие их окисления и дестабилизации.

Учитывая сказанное, целью настоящей работы являлась разработка одностадийного процесса для перевода наночастиц серебра из их мицеллярного раствора в изооктане в водный раствор карбоксиметилхитина, исключая промежуточную стадию получения водной дисперсии наночастиц серебра. Для достижения этой цели использовали УЗ-обработку гетерофазной системы изооктан–вода, содержащей наночастицы серебра и полимер соответственно. Процесс осуществляли на воздухе не применяя инертные газы. Для защиты наночастиц серебра от окисления кислородом, растворенным в воде, в водный раствор полимера добавляли различные антиоксиданты растительного происхождения: дигидрокверцетин – 3,3',4',5,7-пентагидроксифлаванон (ДГК)

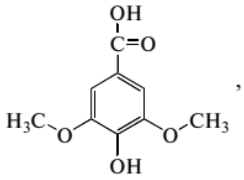


,

галловая кислота – 3,4,5-тригидроксибензойная кислота (ГК)



и сиреневая кислота – 4-гидрокси-3,5-диметоксибензойная кислота (СК)

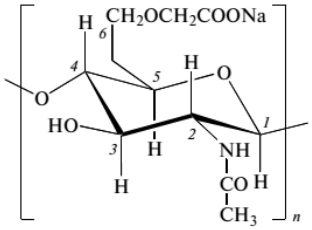


,

которые характеризуются низкой токсичностью и широким спектром полезной биологической активности. Так, природные фенольные антиоксиданты, содержащие одну или более гидроксильных групп в своей структуре, в последнее время привлекли внимание исследователей благодаря их антиоксидантной активности и снижению риска сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний.

Материалы. В работе использовали хитин ((1→4)-2-ацетамидо-2деокси-β-D-глюкан), получаемый из панцирей и клешней краба с M = (40–45)×10^4(“Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии”, Россия). Гидроксид натрия (х.ч.), 2-изопропанол (о.с.ч.) и монохлоруксусную кислоту (х.ч.) применяли без предварительной очистки. Мицеллярный раствор наночастиц серебра в изооктане (“Ланаком”, Россия) использовали в качестве источника наночастиц [1]. Наноразмерные частицы серебра получали радиационно-химическим восстановлением ионов серебра Ag^+ активными восстановительными частицами радиолиза (сольватированными электронами, атомарным водородом или другими радикалами), генерируемыми γ-излучением ^{60}Co в обратно-мицеллярной системе $AgNO_3$–H_2O–1,4-*бис*-[(2-этилгексил)окси]-1,4-диоксобутан-2-сульфонат) натрия (Аэрозоль-ОТ или АОТ)–изооктан. Для предотвращения агрегации наночастиц в систему вводили АОТ в количестве 0.15 моль/л. Для получения водно-органического мицеллярного раствора использовали $AgNO_3$ (ч.д.а.), АОТ (“Acros Organics”), изооктан (ч.д.а.). Доза облучения составляла 10 кГр, степень гидратацииω = [H2O]/[AOT] = 8.0.

Методы. Синтез карбоксиметилхитина. Водорастворимое производное – 6-О-карбоксиметилхитин (КМХ)



с M = 8×10^4 и степенью карбоксилирования 1.0 получали из хитина, согласно методике, описанной в работе [2].

Синтез наночастиц серебра, иммобилизованных в матрице карбоксиметилхитина. Для получения гетерофазной системы изооктан–вода использовали 0.5 мас. % раствор КМХ вводе, в который вводили антиоксиданты (0.5 и 1.0 мас. % по полимеру). После этого необходимое количество мицеллярного раствора наночастиц серебра в изооктане добавляли к водному раствору КМХ порциями (без перемешивания) с учетом величины оптической плотности наночастиц серебра. УЗ-обработку полученных гетерофазных систем проводили в две стадии длительностью 5 мин каждая с использованием установки УЗО-СТ (“Рэлтек”, Россия) с частотой 44 кГц. Во избежание роста температуры исследуемых растворов выше 20°С под действием ультразвука их охлаждали льдом.

Методы анализа. Количественное определение наночастиц серебра при переводе их из органической в водную фазу и оценку стабильности, иммобилизованных в КМХ наночастиц серебра, осуществляли путем измерения интенсивности абсорбции наночастиц серебра при 420 нм с использованием UV-Vis-спектрофотометра “SPECORD M40” (“CarlZeiss”, Германия) в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 мм при 20°С.

Морфологический анализ наночастиц серебра в матрице карбоксиметилхитина. Наличие наночастиц серебра в матрице КМХ, форма и размер частиц, а также их морфология были охарактеризованы с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) и локальной дифракции электронов (Tecnam, “Philips”, Нидерланды).

Результаты и их обсуждение. После проведения УЗ-обработки гетерофазной системы и во время выдержки наблюдали изменение окраски водного раствора полимера от светло-желтого до коричневого. Это свидетельствует о появлении наночастиц серебра в водном растворе полимера, что также было подтверждено данными UV-Vis-спектроскопии (рис. 1).

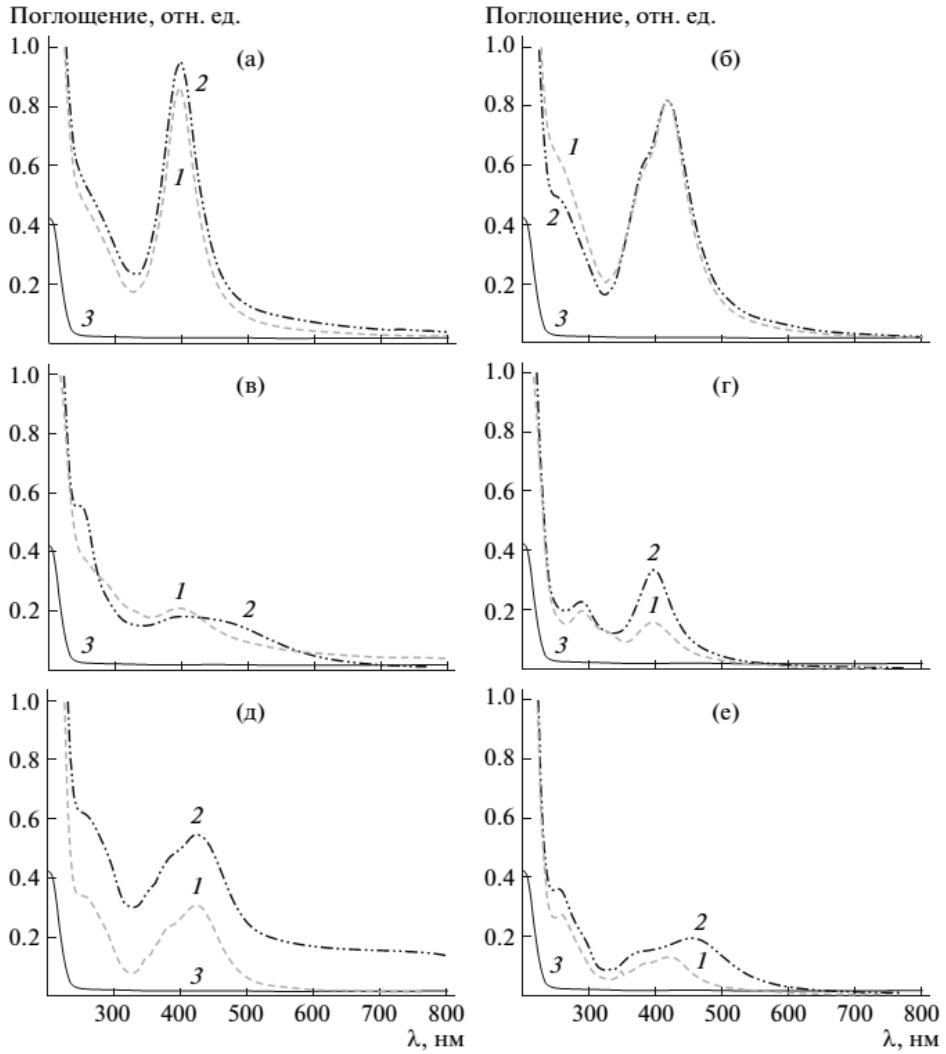


Рисунок 1 – Электронные спектры систем 0.5 мас. % КМХ–наночастицы серебра–антиоксидант (а, б – ГК, в, г – ДГК, д, е – СК). Концентрация антиоксиданта 0.5 (а, в, д) и 1.0 мас. % по полимеру (б,г,е); *1, 2* – время выдержки системы 1 и 14 суток соответственно, *3* – 0.5 мас. % КМХ в воде. Время УЗ-обработки 10 мин.

Как видно из представленных данных (рис. 1*а*), наибольшая величина оптической плотности при 400–420 нм, а, следовательно, и максимальная концентрация наночастиц серебра была достигнута при концентрации ГК 0.5 мас. %. Таким образом, присутствие ГК в системе обеспечивает наиболее полный перевод наночастиц серебра из их мицеллярного раствора в изооктане в водный раствор КМХ. Рост величины оптической плотности и доли наночастиц серебра, переведенных в водный раствор КМХ, наблюдали также для систем, содержащих ДГК и СК, но эффективность процесса в присутствии указанных антиоксидантов была значительно ниже. Следует отметить, что в отличие от ГК повышение концентрации СК в системе от 0.5 до 1.0 мас. % приводило к увеличению концентрации наночастиц серебра в водной среде. По-видимому, это обусловлено наличием только одной гидроксильной группы в структуре СК, в то время как в структуре ГК присутствуют три гидроксильные группы.

Размер частиц и морфология. Размер и морфология наночастиц серебра, иммобилизованных в матрице КМХ, были охарактеризованы на основе анализа данных ПЭМ и локальной дифракции электронов. Согласно результатам ПЭМ (рис. 2), было отмечено увеличение размеров наночастиц серебра в композитной макромолекулярной системе в ряду антиоксидантов ГК, ДГК и СК. Это может быть вызвано различиями во взаимодействии указанных антиоксидантов как с полимерной матрицей, так и с наружной оболочкой, стабилизирующей наночастицы серебра. Среднее значение размера наночастиц серебра в присутствии ГК в системе составляло 5 нм (рис. 2*а*), в то время как в присутствии ДГК и СК отмечено укрупнение частиц до 30–40 и 40–50 нм соответственно(рис. 2*б*, 2*в*). Данные ПЭМ согласуются с результатами, полученными с использованием методов UV-спектроскопии. При переходе от ГК к ДГК и СК было отмечено значительное ослабление спектральных признаков, свидетельствующих об образовании водородных связей между функциональными группами КМХ и антиоксиданта. По-видимому, при ослаблении взаимодействия наночастиц серебра с полимером и антиоксидантом (в случае ДГК и СК) заметно увеличивается размер частиц (рис. 2*б* и 2*в*). Неравномерное распределение частиц в матрице КМХ

может быть связано с полиэлектролитной природой матрицы, которая имеет форму клубка в водном растворе, что может приводить к различной доступности функциональных групп полимера при взаимодействии с антиоксидантом и стабилизирующей оболочкой наночастиц серебра. На рис. 2 помимо ПЭМ представлены данные локальной дифракции электронов. На микродифрактограммах присутствуют данные, соответствующие кристаллической решетке серебра.

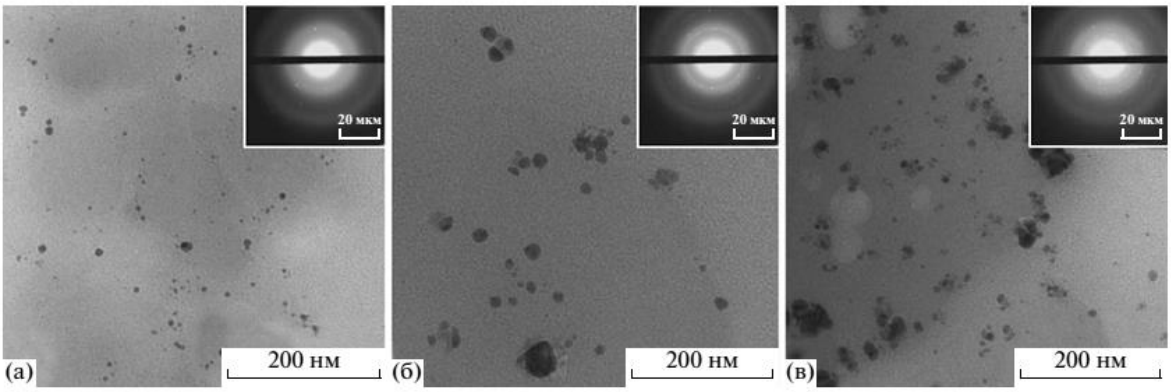


Рисунок 2 – Электронные микрофотографии и соответствующие им дифракционные картины пленок из водных растворов систем КМХ–наночастицы серебра–ГК (а), КМХ–наночастицы серебра–ДГК (б) и КМХ–наночастицы серебра–СК (в). Соотношение водный раствор КМХ :мицеллярный раствор наночастиц серебра 1:1 (по объему), концентрация КМХ 0.5 мас. %, концентрация антиоксиданта 0.5 мас. % по полимеру.

Заключение. Для получения нанокомпозитной макромолекулярной системы на основе карбоксиметилхитина и наночастиц серебра разработан одностадийный процесс, исключающий стадию получения водной дисперсии наночастиц серебра. Для этого использовали УЗ-обработку гетерофазной системы изооктан–вода, содержащей наночастицы серебра и карбоксиметилхитин соответственно. Для повышения стабильности наночастиц серебра использовали антиоксиданты растительного происхождения. Наибольшее значение интенсивности поглощения наночастиц серебра в композитной макромолекулярной системе было получено в присутствии галловой кислоты. При этом размер наночастиц не превышал 5 нм.

Работа выполнена в рамках Госзадания Института нефтехимического синтеза РАН.

Список литературы / References:

1. Revina A.A., Dokuchaev A.G., Khailova E.V., Tedoradze M.G. Optical and Electrical Characteristics of Polymer Films Modified with Nanostructured Silver Aggregates.*High Energ. Chem.* 2001. V. 35. № 2. P. 74-78.

2. Wongpanti P., Sanchavanakit N., Supaphol P.,Tokura S., Rujiravanit R. Preparation and Characterization of Microwave-treated Carboxymethyl Chitin and Carboxymethyl Chitosan Films for Potential Use in Wound Care Application.*Macromol. Biosci.*2005. V. 5. № 10. P. 1001-1012.

TRANSFER OF SILVER NANOPARTICLES FROM MICELLAR SOLUTION TO AQUEOUS SOLUTION OF POLYMER CARBOXYMETHYL CHITIN IN THE PRESENCE OF PLANT ANTIOXIDANTS

Shirokova L.N., Alexandrova V.A.
A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991, Russia
e-mail:shirokova@ips.ac.ru

Abstract. Nanocomposite macromolecular systems consisting of silver nanoparticles immobilized in a carboxymethyl chitin matrix are obtained. The method of ultrasonic treatment of a heterophase system (isooctane-water) in the presence of antioxidants of plant origin is used to transfer silver nanoparticles from their micellar solution in isooctane to an aqueous polymer solution. The transmission electron microscopy data shows that the size of silver nanoparticles increases in a series of antioxidants (gallic acid, dihydroquercetin, and syringic acid). The increase is presumably caused by significant differences in the structures of these antioxidants and their interaction with the polymer matrix.

Key word*. carboxymethyl chitin, polyelectrolyte, silver nanoparticles, ultrasonic treatment, antioxidant, gallic acid, dihydroquercetin, syringic acid, optical properties, particle size*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОДУГОВОГО СИНТЕЗА ФУЛЛЕРЕНОВ

Осмиев Р.М., Албагачиев Ш.И., Точиев Д.С., Хамчиев Б.А.
Ингушский государственный университет, г. Магас, Россия,
Email: b.khamchiev98@mail.ru

Аннотация. В данной статье представлено продолжение научной исследовательской работы [2,3, 8], направленной на изучение процесса трансформации углеродного пара в атмосфере инертного газа на установке DyGA-4M. Целью работы является проверка исследования по подбору оптимального значения силы тока.
Ключевые слова: *фуллеренсодержащая сажа, фуллерены, электродуговой синтез, экстракция, спектроскопия.*

Введение. Ранее было проведено исследование, направленное на определение оптимального значения силы тока и зависимости выхода фуллеренов от него. В данной работе будет построенные опыты по тем же значения параметров работы установке Дуга-4М. Параметры работы установки: начальное давление газа – 40 кПа, среда – чистый гелий, межэлектродное расстояние – 5 мм, газодувка отключена (0 л/с) и сила тока от 280А до 400А с шагом 20А.

Материалы и методы исследования. В данной работе в качестве основного материала была использована фуллеренсодержащая сажа (ФСС), полученная на установке «DyGA-4M».

Установка «DyGA-4M» (рис.1) предназначена для получения фуллеренсодержащей сажи и наноуглеродных материалов методом электродугового синтеза, который заключается в испарении графита под действием электрического дугового разряда в атмосфере инертного газа. Установка «DyGA-4M» является комплексом устройств, выполняющих те или иные функции и входящих в соответствующие системы, причем все они обеспечивают рабочую среду в камере испарения, где графитовые электроды, сталкиваясь, создают электрическую дугу при температуре 2500-3000 ^{o}C.

В результате проработки нескольких вариантов технологического режима был осуществлен подбор параметров для получения фуллеренсодержащей сажи с оптимальным содержанием фуллеренов C_{60} и выше. Сажу с наиболее высоким содержанием фуллеренов использовали для выделения чистых фуллеренов.



Рисунок 1 – Общий вид установки «DyGA-4M»

На установке «DyGA-4M» в дуговом разряде с графитовыми электродами происходит эрозия анодного электрода и образуются малые углеродные кластеры, из которых на периферии плазменного ядра дуги образуются разнообразные большие углеродные кластеры, в том числе фуллерены. Основная масса материала анода расходуется при горении дуги на образование сажи и катодного нароста, который может составлять до 30% от полной эрозии анода и в котором не содержится фуллеренов. Фуллеренсодержащая сажа выносится потоком гелия из реактора, отделяется от газа в фильтрах и оседает в сажесборниках, откуда она периодически выгружается.

Содержание фуллеренов в саже составляет 10-15% от общей массы сажи в лабораторных установках и до 10% в полупромышленных установках. Из указанного количества основная часть приходится на фуллерены C_{60} и C_{70} , на высшие фуллерены приходится несколько процентов, возможно также наличие в саже оксидов фуллеренов и их димеров.

Наличие чистых фуллеренов в экстракте определяли на двухлучевом спектрофотометре SPECORD 210 PLUS, предназначенном в нашем случае для измерения оптической плотности толуольных проб после экстракции ФСС. Данный прибор работает по спектрофотометрическому методу, который основан на законе Бугера-Ламберта-Бера (1). Этот закон устанавливает количественную взаимосвязь между концентрацией исследуемого вещества в растворе и поглощением света той или иной длины волны X:

$$D = lg(Io/I) = -\lg T = e\text{-}C - l, \quad (1)$$

где D – оптическая плотность; Io *и* I –интенсивность падающего и вышедшего из образца пучка света соответственно; $T = I/Io$– пропускание образца; C – концентрация поглощающего вещества, l – толщина образца, e – молярный коэффициент экстинкции [5, 6].

Из-за варьируемой ширины монохроматора SPECORD 210 PLUS идеально подходит для измерения растворов и твердых веществ с высоким оптическим разрешением. Контроль за процессом производит современное программное обеспечение WinASPECT®, осуществляющее полный мониторинг и подробное документирование всех аспектов работы самого прибора и его аксессуаров.

Преимущества данного прибора заключаются в гарантированной стабильности оптической системы, стабильности по напряжению, автоматизированная смена источников излучения. Оптимальное расположение источников света (дейтериевого и вольфрамово-галогенового) позволяет производить замену ламп без нарушения юстировки соседней. Устройство снабжено фиксированным шашечным лучевым расщепителем без подвижных элементов. Все оптические элементы имеют надежное кварцевое покрытие. В приборе предусмотрено наличие особых позиций для мутных образцов, позволяющих практически избежать потерь энергии из-за рассеивания.

Полученные результаты и их обсуждение. На установке DyGA-4M отрабатывались различные параметры работы, позволяющие получать ФСС с различным содержанием чистых фуллеренов, в частности, силы тока. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты опытов

№	Режим подачи тока	Начальное давление гелия, кПа	МЭР, мм	Скорость продувки газа, л/с	Сила тока, А	Содержание фуллеренов	
						α, %	β
1	Обычный	40	5	0	280	2,60	4,55
2	Обычный	40	5	0	300	4,26	3,93
3	Обычный	40	5	0	320	4,44	3,97
4	Обычный	40	5	0	340	4,92	4,05
5	Обычный	40	5	0	360	5,38	4,13
6	Обычный	40	5	0	380	3,57	4,25
7	Обычный	40	5	0	400	1,81	4,16

Данные из таблицы 1 хорошо согласуются с данными предыдущих исследований [1,4,7] и графический характеризуют обратную параболическую зависимость. Наиболее больший выход фуллеренов наблюдается при силе тока равной ~360 А при прочих параметрах.

Заключение. Результаты предыдущих исследований можно считать подтверждёнными. В дальнейшем планируется проведение работ, направленных на исследование зависимости выхода фуллеренов от начального давления газа и целесообразности модификации установки Дуга-4М для поддержания определённого его значения постоянным.

Список литературы / References:

1. Kraschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Solid C60: a new form of carbon // Nature (London), 1990,V.347,P. 354-358;

2. Албагачиев Ш.И., Осмиев Р.М., Костоева П.А., Торшхоев Р.Г., Арчакова Р.Д. Оценка эффективности использования экстракционного метода // Сборник научных трудов Ингушского государственного университета. ФГБОУ ВО «Ингушский государственный университет». –2021. – С. 3-6;

3. Албагачиев Ш.И., Хамчиев Б.А., Албогачиева М.Х., Султыгова З.Х., Арчакова Р.Д., Темирханов Б.А. Разработка Оптимального режима экстракционного выделения фуллеренов C_{60} и C_{70} // Материалы международной научно-практической конференции «Экология и природопользование».–2020.– № 1. – С. 9-14;

4. Керл Р. Ф. , Смолли Р. Э. , Фуллерены,12,14(1991);

5. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я. Фуллерены: уч. пособие.–М.:Изд-во «Экзамен», 2005г.;

6. Методика спектрофотометрического определения фуллеренов в саже. 2020.С.1-22;

7. Осмиев Р.М., Хамчиев Б.А., Албагачиев Ш.И., Албогачиева М.Х., Ялхороева М.А., Арчакова Р.Д. Электродуговой синтез фуллеренов и влияние на их выход силы тока // Материалы международной научно-практической конференции «Экология и природопользование». – 2020. – № 1. – С. 9-14;

8. Хамчиев Б.А., Албагачиев Ш.И. и др. Установление математической зависимости выхода фуллеренов от силы тока при электродуговом синтезе // Евразийское Научное Объединение. – 2019. – № 11-3 (57). – С. 215-219.

USING THE METHOD OF ELECTRIC ARC SYNTHESIS OF FULLERENES

Osmiev R.M., Albagachiev Sh.I., Tochiev D.S.,Khamchiev B.A.
Ingush State University, Magas, Russia,
Email: b.khamchiev98@mail.ru

Annotation. This article presents a continuation of the scientific research work [2, 3, 8] aimed at studying the process of transformation of carbon vapor in the atmosphere of an inert gas at the DyGA-4M installation. The purpose of the work is to verify the study on the selection of the optimal value of the current strength.

Keywords: *fullerene-containing carbon black, fullerenes, electric arc synthesis, extraction, spectroscopy*.

НАНОКОМПОЗИТЫ ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ – ФИБРОИН ШЕЛКА КАК МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ БИОЭЛЕКТРОНИКИ

Захаров Н.А.[1], Коваль Е.М. [1],Гоева Л.В.[1], Шелехов Е.В.[2], Алиев А.Д.[3],
Киселев М.Р.[3], Матвеев В.В.[3], Захарова Т.В.[4]
[1] Институт общей и неорганической химии РАН, *Ленинский просп., 31, 119991, Москва,РФ*
[2] НИТУ «МИСиС», *Ленинский просп. 4, 119049, Ленинский просп. 4, 119049, Москва, РФ*
[3]Институт физической химии и электрохимии РАН, *Ленинский просп. 4, 119071, Москва, РФ*
[4]Российский университет транспорта «МИИТ», *ул. Образцова, 127994, д. 9, Москва, РФ*
e-mail: zakharov@igic.ras.ru

Аннотация. Синтезированы наноразмерные органоминеральные композиционные материалы (ОМК) на основе биосовместимого гидроксиапатита кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА) и природного биополимера фиброина шелка (ФШ) в ходе осаждения из водных растворов в системе $Ca(NO_3)_2$-$(NH_4)_2HPO_4$-NH_3-H_2O-ФШ. ОМК ГА/ФШ на основе нанокристаллического ГА (НКГА) и ФШ с содержанием 2; 5 и 10 масс. % ФШ идентифицированы методами рентгенофазового (РФА) и термогравиметрического (ТГА, ДТА) анализа, инфракрасной спектроскопии (ИКС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА). Определено влияние состава и условий получения ОМК ГА/ФШ на морфологию НКГА в составе ОМК ГА/ФШ и эксплуатационные характеристики ОМК. Проведена оценка возможности использования таких материалов в качестве элементов биоэлектронных устройств (БЭУ).
Ключевые слова: *гидроксиапатит, фиброин шелка, композиты, синтез, свойства, биоэлектроника.*

Биосовместимые электронные устройства (БЭУ), обладающие свойством гибкости и способностью к растяжению представляют значительный интерес для использования в качестве электронных устройств в медицине: сенсоры, передающие устройства, источники энергии и пр. По сравнению с традиционной твердотельной кремниевой электроникой такой тип электронных устройств предусматривает способность выдерживать без разрушения различные виды деформации типа растяжения, скручивания и пр. В последние годы, отвечая актуальным запросам практического использования в медицинской практике, достигнут значительный прогресс в создании новых материалов и технологий устройств на гибких элементах для БЭУ Сообщается об успешном использовании деформируемых электронных устройств в качестве сенсоров давления высокой чувствительности, устройств мониторинга физиологических параметров организма пациента и пр. Помимо измерения традиционных параметров (частота сердечных сокращений , величина кровяного давления, параметры пульса) такой мониторинг может включать и анализ специфических физиологических параметров, включая определение внутричерепного давления, характеристик походки, тактильных ощущений, определение звуков и оценку других физиологических параметров.

Использование БЭУ в медицине предполагает их применение как в виде внешних приборов, располагающихся на кожном покрове тела, так и в виде имплантированных пациенту БЭУ. В последнем случае к материалам таких устройств предъявляется ряд особых требований, включающих:

– биосовместимость с нативными тканями организма;

– возможность их резорбции и биодеградации в нативных тканях без возникновения вредных продуктов разложения, что предполагает возможность избежать хирургические вмешательства по удалению БЭУ после окончания срока их действия.

Временные БЭУ являются наиболее перспективным классом устройств для использования в медицинской практике. Материалы таких БЭУ способны растворяться биофлюидами, химически деградировать, сублимироваться, распадаться или трансформироваться (спонтанно или контролируемым образом). Использование самораспадающихся БЭУ может осуществляться в определенных временных рамках, определяемых необходимым сроком диагностики и/или терапии, без дополнительных рисков, связанных с вторичными хирургическими процедурами, вызванными необходимостью извлечения отработавших свой срок устройств.

Задачи материаловедения при создания БЭУ подразумевают разработку ряда материалов, включающих диэлектрики, полупроводники, проводники как фундаментальных строительных блоков для функциональных компонентов. Поиск материалов для БЭУ – это сложная материаловедческая задача, решение которой развивается в нескольких направлениях. Немаловажным фактором для выбора материалов для эластичных биодеградирующих БЭУ, помимо биосовместимости, является сходство их механических и электрофизических характеристик с характеристиками нативных тканей. Последнее в значительной степени привлекло внимание исследователей к использованию в качестве материалов таких БЭУ эластомеров, гелей и композиционных материалов органика/неорганика.

В настоящем сообщении приведены результаты направленного синтеза органоминеральных композиционных материалов (ОМК) на основе биосовместимого гидроксиапатита кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА) и природного биополимера фиброина шелка (ФШ) в ходе осаждения из водных растворов в системе $Ca(NO_3)_2$-$(NH_4)_2HPO_4$-NH_3-H_2O-ФШ.

Гидроксиапатит кальция ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, ГА) является основной неорганической компонентой костной ткани (~60%) и широко используется в медицине в качестве материала имплантатов, костном инжиниринге, применяется в качестве матрицы люминесцирующих материалов и оксидного материала подложек в микроэлектроние. Стехиометрический нанокристаллический ГА (НКГА) представляет собой кристаллохимический аналог неорганической компоненты минерализованных тканей млекопитающих и служит модельным объектом для изучения влияния различных факторов на физико-химические и медико-биологические характеристики неорганической компоненты костной и зубной тканей.

Шелковое волокно и его производные имеют длительную историю использования в медицинских целях. Кроме традиционного шовного материала, шелковые волокна и их производные используются в тканевом инжиниринге в качестве клеточного матрикса, способствующего восстановлению нативных тканей (хрящ, кости, сухожилия, соединительные ткани, кровеносные сосуды, кожа) [26-30]. С использованием уникальных микро- и нанохарактеристик шелкового волокна и его производных возможно создание микросфер, микрофибрилл, микротрубок, наночастиц, гидрогелей для различных применений в тканевом инжиниринге.

Волокна шелка тутового шелкопряда *Bombyxmori* в качестве основных составляющий включают в свой состав фиброин (70-80 масс. %) и серицин (30-20 масс. %). Было показано, что шелковое волокно способно образовывать ОМК на основе ГА в ходе совместного осаждения из водных растворов и с использованием механохимической обработки. Однако известно, что присутствие серицина в таких материалах способно в ряде случаев вызывать аллергическую реакцию при медицинском использовании. В то же время, фиброин шелка (ФШ) биосовместим и успешно используется для различных медицинских применений. Традиционным методом удаления серицина из состава шелкового волокна *Bombyxmori* и получения волокон ФШ, свободных от серицина, является кипячение шелкового волокна в водных растворах щелочей и некоторых солей.

В настоящем сообщении приведены данные о взаимодействии ФШ и ГА в ходе совместного осаждения из раствора солей кальция, фосфора и ФШ из водных растворов в системе $Ca(NO_3)_2$-$(NH_4)_2HPO_4$-NH_3-H_2O-ФШ. Синтезированные ОМК ГА/ФШ на основе нанокристаллического ГА (НКГА) и ФШ с содержанием 2; 5 и 10 масс. % ФШ, идентифицированны методами рентгенофазового (РФА) и термогравиметрического (ТГА, ДТА) анализа, инфракрасной спектроскопии (ИКС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА). Определено влияние состава ОМК ГА/ФШ на морфологию НКГА в составе ОМК ГА/ФШ. Проанализированы фундаментальные взаимосвязи состав – структура – свойства таких ОМК и определены перспективы использования этих материалов в БЭУ.

Источником ФШ служили натуральные коконы тутового шелкопряда *Bombyxmori*, подвергавшиеся кипячению в дистиллированной воде в продолжение 1 ч и сушке на воздухе (80^0C). Из оболочки коконов вычленяли отдельные нити, которые разрезали на возможно мелкие отрезки (~1мм). Полученные в результате измельчения волокна подвергали кипячению в дистиллированной воде (1ч), затем отмывали в дистиллированной воде и сушили на воздухе (80^0C). Высушенные измельченные волокна подвергали гидролизу (0.05 М раствор NaOH, 4ч, 50-60^0C), промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе (80^0C), хранили при 4^0C.

В качестве исходных реактивов для синтеза ОМК ГА/ФШ использовали водные растворы $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (ЧДА), $(NH_4)_2HPO_4$ (Ч), аммиака, водную суспензию ФШ и дистиллированную воду.

Синтез ОМК ГА/ФШ с содержанием 2; 5 и 10 масс. % ФШ проводили в системе $Ca(NO_3)_2$-$(NH_4)_2HPO_4$-NH_3-H_2O-ФШ в ходе совместного осаждения солей кальция, фосфора и ФШ, при температуре 50-65°С и содержании реагентов, соответствующем образованию стехиометрического (Ca/P=1.67) ГА. ФШ вводился в состав реагирующих смесей в виде водной суспензии волокон, подготовленных описанным выше способом. В ходе реакции синтеза к суспензии растворов $Ca(NO_3)_2$ и ФШ по каплям добавляли раствор $(NH_4)_2HPO_4$ при интенсивном перемешивании реакционной смеси. Реакция проходила в стеклянных сосудах в продолжение 3ч. После отстаивания (48 ч) продукт синтеза промывали, фильтровали и сушили на воздухе.

Полученные образцы ОМК ГА/ФШ с содержанием 2 и 5 масс. % ФШ после высушивания представляли собой ломкий объемный материал с плотностью, сопоставимой с плотностью кости и спеченной керамики, легко дробящийся в мелкий порошок (рис. 1; *а*). Образцы ОМК ГА/ФШ с содержанием 10 масс. % ФШ после высушивания и отделения от фильтра образовывали гибкий пористый материал, подобный ткани, и рвущийся аналогично бумаге (рис. 1; *б, в, г, д*).

В качестве объектов физико-химических исследований использовали продукты синтеза в виде порошков, полученных в результате измельчения в шаровой мельнице.

Полученные результаты можно в целом охарактеризовать в следующих положениях.

1. В ходе совместного осаждения гидроксиапатита кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА) и фиброина шелка (ФШ) из водного раствора в системе $Ca(NO_3)_2$-$(NH_4)_2HPO_4$-NH_3-H_2O-ФШ (50-60^0C; Ca/P=1,67; 2; 5 и 10 масс. % ФШ) образуются органоминеральные композиты (ОМК) ГА/ФШ на основе нанокристаллического ГА (НКГА) и ФШ.

2. После высыхания на воздухе ОМК ГА/ФШ с содержанием 2 и 5 масс. % ФШ представляли собой ломкий объемный материал с плотностью, сопоставимой с плотностью кости и спеченной керамики. ОМК ГА/ФШ с содержанием 10 масс. % ФШ после высушивания и отделения от фильтра образовывали гибкий пористый материал, подобный ткани, и рвущийся аналогично бумаге.

3. Направленный синтез ОМК ГА/ФШ открывает возможности получения материалов с регулируемыми в зависимости от состава размерами и морфологией НКГА, близкими по значениям ГА нативной кости.

4. Описанные методики получения и установленные характеристики ОМК ГА/ФШ свидетельствуют о перспективности их использования в качестве хирургических препаратов (костные, кожные имплантаты) в медицинской практике, а также в качестве элементов (включая гибкие) биоэлектронных устройств (датчики, диэлектрические подложки, элементы связи и пр.).

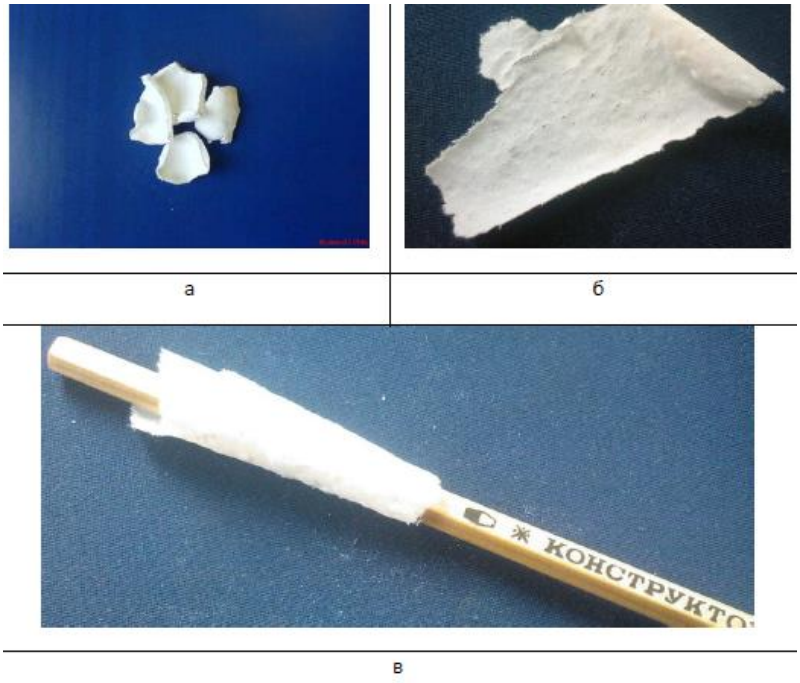


Рисунок 1 – Высушенные плотные образцы ОМК ГА/ФШ с содержанием 2 и 5 масс. % ФШ (а). Высушенные гибкие образцы ОМК ГА/ФШ с содержанием 10 масс. % ФШ (б,в).

Работа частично поддержана финансированием в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

Список литературы / References:

1. Yeonsik Choi , Jahyun Koo , Rogers John A. Inorganic materials for transient electronics in biomedical applications. *MRSBulletin.*, 2020, vol. 45., No. 2. P. 103-112.

2. Нисан А., Гибкие печатные экраны. *Передовые технологии*., 2011. № 6 (92). С. 22-26.

3. Marín C.B., Fitzpatrick V., Kaplan D. L. et al. Silk Polymers and Nanoparticles: A Powerful Combination for the Design of Versatile Biomaterials.*Frontiers in Chemistry*., 2020. vol. 8. No. 4. P. 1-22.

4. Медведев А. Материалы для гибких печатных плат. *Технологии в электронной промышленности*., 2011. № 3. С. 12-19.

5. Kido J., Kohda M., Okuyama K. et al. Organic Electroluminescent Devices Based on Molecular Doped Polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 1992. vol. 61. No. 7. P. 761-763.

NANOCOMPOSITES CALCIYUM HYDROXYAPATITE – SILK FIBROIN AS MATERIALS FOR BIOELECTRONICS

Zakharov N. A.[1], Koval E.M. [1], Goeva L.V.[1], Sheleckov E.V.[2], Aliev A.D.[3], Kiselev M.R.[3], Matveev V.V. [3], Zakharova T. V.[4]

[1] IGIC RAS, *Leninskii pr., 31, 119991, Moskow, RF*

[2] NITU MISIS, *Leninskii pr., 4, 119049, Moskow, RF*

[3] PCE RAS, *Leninskii pr., 4, 119071, Moskow, RF*

[4] RUT MIIT, *Obrazsova st., 127994, д. 9, Moskow, RF*

Abstract. Organomineral composite materials (OMC) on the base of biocompatible calcium hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (HA) and natural silk fibroin (FS) in water system $Ca(OH)_2$–H_3PO_4–УВ–H_2O synthesized. OMC HA/SF on the base of nanocrystalline HA (NCHA) and SF with content of 2; 5 and 10 w.% SF identified with methods of X-ray diffraction (XRD), thermical (TGA, DTA) analysis, infrared, spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM), spectroscopy for chemical analysis (ESCA). The effect of composition and production conditions OMC HA/SF on morphology NCHA in composition of OMC HA/SF and operational capability was established. The capability estimation this materials for elements of bioelectronic devices.

Key words: hydroxyapatite, silk fibroin, composites, synthesis, properties, bioelectronecs

О ВЛИЯНИИ МАГНИТОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ Fe(Ni,Cu)(SiB)

Шипко М.Н.[1,]*, Каминская Т.П.[2], Степович М.А.[3], Попов В.В.[2], Тихонов А.И.[1]
[1] Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина,
Россия, 1530003, г. Иваново, ул. Рабфаковская, д.34
[2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Россия, 119991, ГСП-1, г.Москва, Ленинские горы, д.1, строение2, физический факультет
[3]Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского,
Россия, 248023, г.Калуга, ул.Степана Разина, д. 26
**e-mail: michael-1946@mail.ru*

Аннотация. Методы магнитной силовой микроскопии совместно с измерениями магнитных характеристик до и после воздействия импульсами слабого магнитного поля (10…100кА/м) низкой частоты (10…20Гц) использованы для изучения особенностей состояния поверхности, определяющих доменную структуру, магнитные свойства и магнитные потери при перемагничивании ленточных аморфных сплавов Fe(Ni, Cu)(SiB).
Ключевые слова: *аморфные сплавы, магнитоимпульсная обработка, магнитные домены, магнитная силовая микроскопия.*

Введение. Среди свойств аморфных магнитных сплавов особое место занимают коэрцитивная сила, магнитострикция, магнитные потери, которые определяются химическим составом сплава, состоянием поверхности, особенностями ближнего порядка. Использование только традиционных металлургических способов для управления этими свойствами затруднено вследствие высокой степени неопределенности влияния состава аморфного сплава и технологических параметров на магнитостатическую энергию дефектов, реальную магнитную структуру поверхности ленточных образцов [1-3].Снижение напряжений, определяющих параметры доменной структуры, возможно в результате магнитоимпульсного воздействия [4-9], поскольку использование импульсов слабых магнитных полей на сплавы обеспечивает проявление магнитопластического эффекта, снижение их склонности к хрупкому разрушению. В настоящей работе проведено изучение влияния магнитоимпульсной обработки (МИО) на магнитные свойства аморфных сплавов Fe(Ni, Cu)(SiB), перспективного материала цифровых высокочастотных трансформаторов.

Методика исследований. Образцы аморфной электротехнической стали (фольги) Fe(Ni, Cu)(SiB) представляли собой ленту толщиной около 100 мкм, шириной 10 мм, длиной 50 мм, которые были получены методом сверхбыстрого охлаждения при распылении расплава на вращающемся барабане.

Для МИО аморфной фольги использовали импульсы слабого низкочастотного (10…20 Гц) магнитного поля с амплитудой (5…8)×10^3 А/$м^2$, длительностью (0.1…0.5) с и интервалом между импульсами (1…2) с.; количество импульсов составляло 10…50 [5-10].

Изучение локальных характеристик аморфной фольги Fe(Ni, Cu)(SiB) до и после обработки импульсами магнитного поля проводилось методами атомной силовой (АСМ) и магнитной силовой микроскопии(МСМ) [11, 12], частично использовалась растровая электронная микроскопия.

При использовании методов АСМ и магнитно-силовой микроскопии МСМ для сканирования выбирались гладкие участки фольги с перепадами высот, не превышающими 4…7нм, что позволило методом латеральных сил визуализировать мелкие особенности рельефа фольги. Исследования образцов методами АСМ и МСМ проводились двухпроходной методикой с использованием сканирующего зондового микроскопа SMENA-A, платформа «Solver» (NT-MDT, РФ, г.Зеленоград). Образцы исследовались в полуконтактной моде в режиме фазового контраста и в контактной моде в режиме латеральных сил (Lateral Force) при комнатной температуре с использованием стандартных кремниевых кантилеверов HA-NCETALON с резонансными частотами от 110 до 235кГц, с радиусом закругления кончика иглы (tip) 10 нм (АСМ). Для МСМ-исследований были использованы кантилеверы MFM 01 с магнитным покрытием (Co) с частотами 50…85 кГц. Кантилевер отводился от поверхности образцов на расстояния (dz) 100нм. Образцы сканировались в областях от 2,5×2,5мм до 80×80мм.

Магнитные параметры фольги измеряли по стандартной методике на вибрационном магнитометре VSM250 в магнитном поле 20 кЭ.

Результаты исследований и их обсуждение. Поверхность быстрозакалённых образцов, прилегающая к медному барабану, имеет неоднородную, характерную для всех быстрозакалённых образцов, структуру, вследствие чего на вид эта поверхность фольги кажется матовой. Другая поверхность фольги имеет блестящую на вид поверхность.

Структура блестящей и матовой поверхностей исследованы методом АСМ (рис.1). Блестящая сторона имеет шероховатость около 5…10нм (рис.1*а*). На поверхности имеются многочисленные выделения практически круглой формы размерами от 20 до 80нм. Матовая сторона имеет большую шероховатость: около 40 нм – с многочисленными выделениями до 200нм (рис.1*б*). На матовой поверхности практически отсутствовали плоские участки, что не позволило провести МСМ-исследования. Отметим также, чторанее изучение структуры поверхности в оптическом микроскопе показало наличие малых структурно-

упорядоченных областей, имеющих цепочечную структуру, которая при МИО трансформировалась в сетчатую – см. [13, 14].

После МИО при изучении поверхностей фольги методом АСМ изменений характера шероховатости не обнаружено. Изменения зарегистрированы при изучении фольг на МСМ-снимках блестящей стороны. Если до МИО доменной структуры не наблюдалось, то после МИО обнаружены полосовые домены шириной 0.6…0.8 нм и замыкающие домены на дефектах структуры шириной от 1 нм до 1.6 нм (рис. 2*а*), а на некоторых областях поверхности наряду с этим имелся слабый магнитный контраст в виде крупных и мелких доменов с формой, близкой к треугольной (рис. 2*б*).

Зависимости индукции магнитного поля и потери на перемагничивание и коэрцитивной силы от частоты перемагничивания образцов аморфного сплава при различных значениях напряженности магнитного поля перемагничивания приведены на рис. 3.

Для аморфных сплавовFe(Ni, Cu)(SiB) после МИО имеет место эволюция локальных неоднородностей, существенное изменение ближнего порядка в расположении атомов. Механизм эффектов может быть связан с инициированием процессов самоорганизации, обеспечивающих изменение локальной конфигурации ближнего порядка, уменьшающих параметры наноразмерных участков сплава. Происходит трансформация цепочечной структуры поверхности аморфного сплава в сетчатую, что, как следствие, обеспечивает снижение константы анизотропии. В результате следует ожидать изменения параметров полосовых доменов, скорости перемещения доменной стенки и, как следствие, снижения вихретоковых потерь.

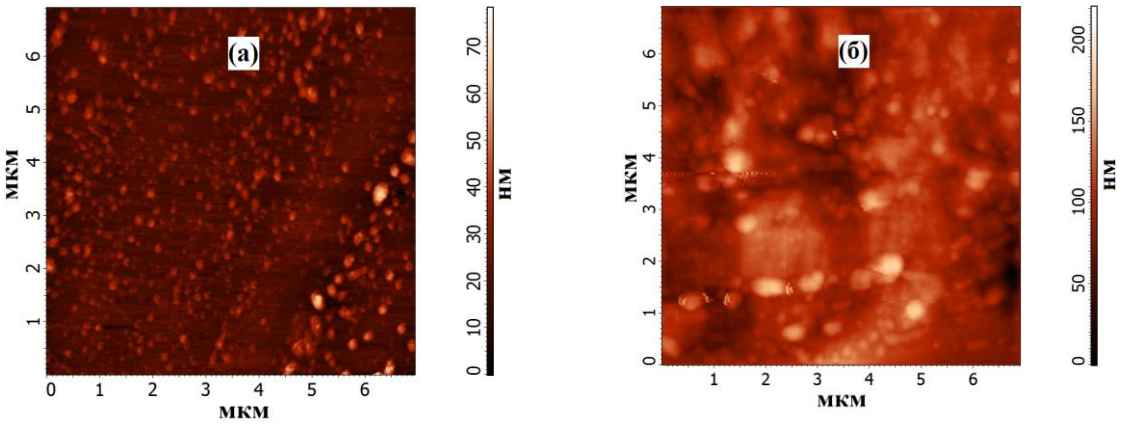


Рисунок 1 – АСМ–изображение блестящей (а) и матовой (б) сторон фольги

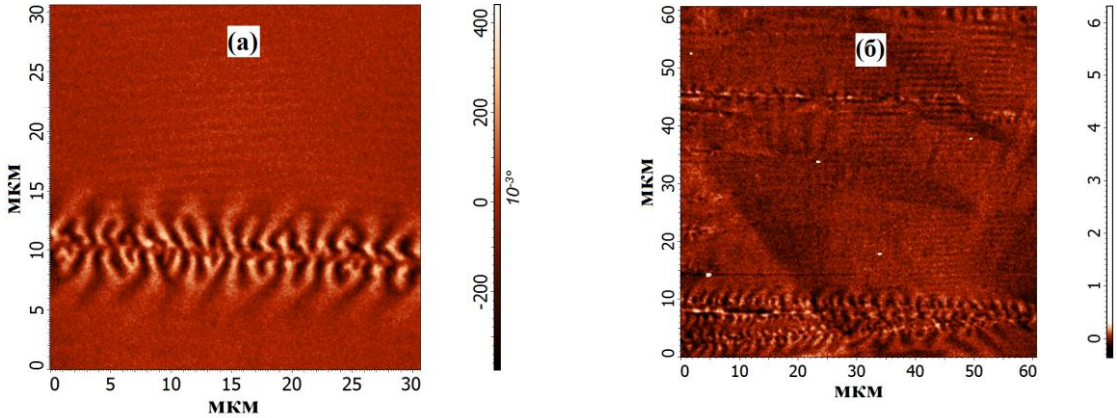


Рисунок 2 – МСМ-изображение блестящей стороны фольги

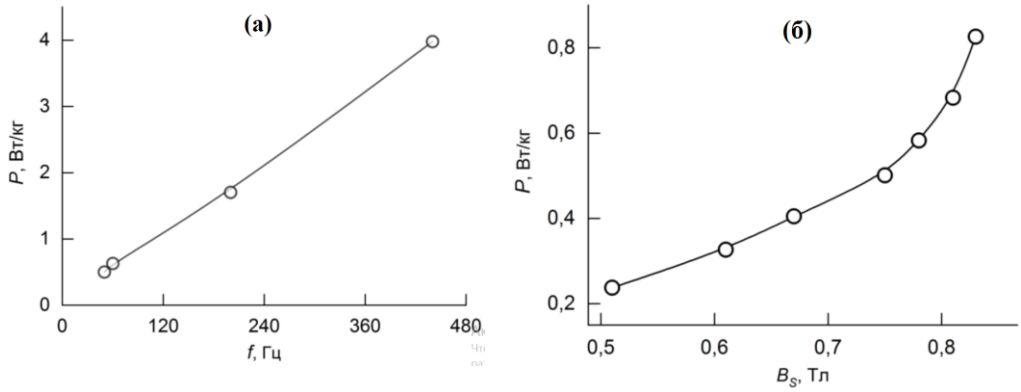


Рисунок 3 – Удельные потери для фольги в зависимости от частоты поля (а) и магнитной индукции (б)

Выводы. Установлено, что потери на перемагничивание в большой степени связаны с потерями, обусловленными вихревыми токами, и связаны с шириной доменов, которая зависит от режимов магнитоимпульсной обработки незначительно. Полученные результаты исследований могут быть использованы для уточнения методики снятия напряжений, возникающих в процессе изготовления аморфных лент.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-03-00271).

Список литературы / References:

1.Глезер А.М., Молотилов Б.В. *Структура и механические свойства аморфных сплавов,* М.: Металлургия, 1992. 207 с.

2. Стародубцев Ю.Н., Белозеров В.Я. *Магнитные свойства аморфных и нанокристаллических сплавов,* Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2002. 376 с.

3. Стогней О.В. *Физика аморфных металлических сплавов. Учебное пособие,* Воронеж: ВГТУ, 2007. 139 с.

4. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В., Петржик Е.А. Магнитопластический эффект: основные свойства и физические механизмы. *Кристаллография,* 2003, т. 48, № 5,с. 826-854.

5. Шипко М.Н., Степович М.А., Староверов Б.А., КостюкВ.Х. Влияние слабых низкочастотных импульсных магнитных полей на физико-механические свойства металлов и прецизионных сплавов.Промышленные АСУ и контроллеры, 2012, № 1,с.2-6.

6. Шипко М.Н., Степович М.А., Полетаев В.А., Костюк В.Х. О влиянии слабых импульсных магнитных полей на процессы упорядочения в прецизионных сплавах системы Fe-Si-Al. Вестник Ивановского государственного энергетического университета, 2011, № 5, с.49-51.

7. Вирюс А.А., Каминская Т.П., Шипко М.Н., Степович М.А. Локальный анализ состава и структуры прецизионных сплавов системы Fe-Si-Al, подвергнутых магнитно-импульсной обработке. *Физика и химия обработки материалов,* 2013, № 2, с. 71-75.

8. Каминская Т.П., Коровушкин В.В., Попов В.В., Шипко М.Н., Степович М.А. Атомная силовая микроскопия сплавов Fe_3(SiAl), подвергнутых магнитоимпульсной обработке. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования,* 2014, № 12, с. 26-30.

9.Kaminskaya T.P., Korovushkin V.V., Popov V.V., Shipko M.N., Stepovich M.A. Atomic-ForceMicroscopyofFe_3(SiAl) AlloysunderMagnetic-PulseTreatment. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques,* 2014, vol.8,no.6,pp 1235-1239.

10.Староверов Б.А., Степович М.А., Шипко М.Н. Автоматизация процессов импульсной магнитной обработки металлов и прецизионных сплавов.Промышленные АСУ и контроллеры., 2011, № 8, с. 1-4.

11.Миронов В.Л. *Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений,* Нижний Новгород: Институт физики микроструктур РАН, 2004. 114 с.

12. Сазанова Т.С., Воротынцев И.В. *Атомно-силовая микроскопия: принцип, устройство, применение,* Нижний Новгород: НГТУ, 2016. 107 с.

13. Шипко М.Н., Степович М.А., Сибирев А.Л., Тихонов А.И.,Савченко Е.В., Каминская Т.П. Влияние магнитоимпульсной обработки на состояние поверхности, эмиссионные и магнитные свойства аморфных магнитных сплавов.*ИзвестияРАН. Серияфизическая*, 2021, т. 85, № 11, с. 1528-1531.

14. Shipko M.N., Stepovich M.A., Sibirev A.L., Tikhonov A.I., Savchenko E.S. Kaminskaya T.P. Effect of magnetic pulse treatment on the surface state, emission, and magnetic properties of amorphous magnetic alloys.*Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics,* 2021, vol. 85, no. 11, pp. 1191-1194.

ON THE EFFECT OF MAGNETIC PULSED TREATMENT ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF Fe(Ni, Cu)(SiB) AMORPHOUS ALLOYS

Shipko M.N.[1,]*, Kaminskaya T.P.[2], Stepovich M.A.[3], Popov V.V.[2], Tikhonov A.I.[1]
[1]Lenin Ivanovo State Power Engineering University
Russia, 1530003, Ivanovo, Rabfakovskayast., 34
[2]Lomonosov Moscow State University
Russia, 119991, GSP-1, Moscow, Leninskiye Gory, 1, building 2, Department of Physics
[3]Tsiolkovsky Kaluga State University
Russia, 248023, Kaluga, StepanRazinst., 26
**e-mail: michael-1946@mail.ru*

Abstract. Methods of magnetic force microscopy together with measurements of magnetic characteristics before and after treatmentby a weak magnetic field pulses (10...100 kA/m) of low frequency (10...20 Hz) are used to study the features of the surface state that determine the domain structure, magnetic properties and magnetic losses at magnetization reversal of tape amorphous Fe(Ni, Cu)(SiB) alloys.
Keyword*. amorphous alloys, magnetic pulse treatment, magnetic domains, magnetic force microscopy*.

КИНЕТИКА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОТЖИГЕ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДНО-ГИДРОКСИДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА(III)

Рудых В.Ю., Викулова М.А.
Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,
410054, Россия, г. Саратов, ул. Политехническая, 77
e-mail:lermarik@mail.ru

Аннотация. В работе проведено модифицирование рентгеноаморфных полититанатов калия оксидно-гидроксидными наночастицами железа (III) путем обработки в водных растворах 9-водного сульфата при различных значениях pH (2.0; 4.0; 6.0; 8.0). Варьирование кислотности среды способствует изменению химического состава модифицирующего раствора, что проявляется в различных формах существования железа в растворе (Fe^{3+}; $FeOH^{2+}$; $Fe(OH)_2^{+}$; $Fe_2(OH)_2^{4+}$;Fe_2O_3), и смене доминирующей реакции модифицирования (интеркаляция / комплексообразование). В совокупности это приводит к различным процессам фазообразования при дополнительной температурной обработке, которая осуществлена при температуре 900 °C в течение 15, 30, 60, 120 минут. Методом рентгеновского фазового анализа исследован фазовый состав полититнатов калия, модифицированных наночастицами железа (III). Методом безстандартного количественного анализа с использованием программного обеспечения GSAS оценен количественный состав полученных образцов. Выявлена зависимость качественного и количественного фазового состава продуктов кристаллизации от условий синтеза полититанатов калия, модифицированных оксидно-гидроксидными наночастицами железа (III).Изученный подход позволит контролировать и регулировать состав и структуру образующихся материалов с учетом потенциальной области применения, при необходимости синтезируя монофазные соединения сложных оксидов или твердые растворы различного состава.
Ключевые слова: *титанаты калия, оксидно-гидроксидные соединения железа (III), водородный показатель, комплексообразование, фазовый состав.*

Основной текст. Группа неорганических слоистых соединений с общей химической формулой $K_2O{\cdot}nTiO_2$, получившая название полититанат калия (ПТК), характеризуется многофункциональными материалами, свойства которых можно контролировать и регулировать путем модифицирования различными соединениями и/или создания композитов на их основе или с их участием. Одним из простых и эффективных способов изменения состава, структуры и свойств ПТК является допирование переходными металлами, которое традиционно осуществляется по растворной технологии [1]. При этом варьируемыми факторами могут выступать как химические условия модифицирования (например, pH модифицирующего раствора), так и физические – температура и время отжига в случае получения кристаллических материалов.

Многообразие форм существования железа в растворе [2], а также кристаллических фаз на основе железа и титана [3] обуславливает интерес и актуальность исследования фазообразования при температурной обработке полититанатов калия, модифицированных в водных растворах соли железа (III) при разных значениях pH.

Для модифицирования образцов полититаната калия, на поверхности которого высажены оксидно-гидроксидные наночастицы железа (III) использован раствор $Fe_2(SO_4)_3{\cdot}9H_2O$ с концентраций 0.01 моль/л, pH среды (2.0; 4.0; 6.0; 8.0) варьировался при помощи добавления KOH с концентрацией 1 моль/л. Для кристаллизации титан- и железосодержащих фаз проведен отжиг при температуре 900 °C в течение 15, 30, 60 и 120 минут. Фазовый состав исследован с использованием рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Scientific, Швейцария) (рис. 1–4).

Согласно рентгеновским дифрактограммам, видно, что качественный фазовый состав продуктов кристаллизации порошков полититанатов калия, модифицированных оксидно-гидроксидными наночастицами железа (III), не претерпевает существенных изменений в промежутке времени отжига 15-120 минут и определяется условиями модифицирования полититаната калия в растворе, прежде всего величиной pH.

При pH ~ 2,0 создаются условия недостатка калия в рассматриваемой системе в результате при температурной обработке преимущественно кристаллизуются различные модификации диоксида титана (анатаз и рутил). Железо только начинает осаждаться в виде оксидно-гидроксидных комплексов, что обуславливает появление в незначительном количестве кристаллической фазы Fe_2TiO_5.

При pH ~ 4,0 калий в растворе по-прежнему находится в недостатке, отсюда при кристаллизации сохраняется фаза диоксида титана, но уже калия в достаточном количестве для формирования структуры голландита на основе титаната, с высокой вероятностью допированного железом, так как других железосодержащих фаз не обнаружено.

При pH ~ 6,0 благодаря интенсивному процессу высаживания оксидно-гидроксидных наночастиц железа (III) и существенному увеличению концентрации калия, вводимого для подщелачивания среды, в модифицирующем растворе начинается образование кристаллических фаз перовскита состава $FeTiO_3$ и гексатитаната калия $K_2Ti_6O_{13}$.

При pH ~ 8,0 фазовый состав продуктов кристаллизации модифицированных полититанатов калия относительно pH ~ 6,0 не изменяется, однако в значительной степени снижается степень кристалличности.

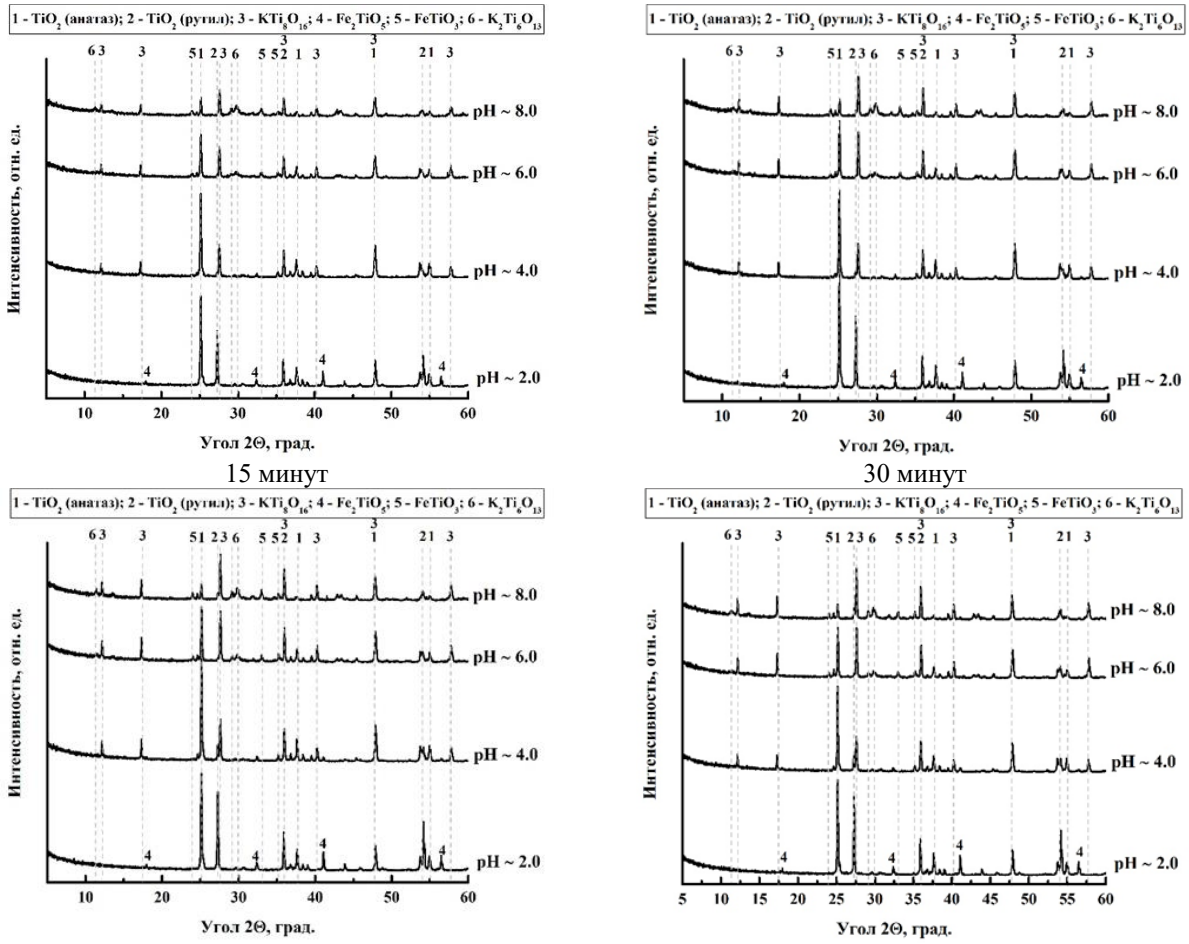


Рисунок 1 – Качественный фазовый состав продуктов кристаллизации полититанатов калия, модифицированных оксидно-гидроксидными наночастицами железа (III) при различных pH и отожженных в течение различного времени

В зависимости от времени температурной обработки качественных изменений фазового состава не происходит, однако интерес представляет исследование количественных преобразований.

Количественный рентгеновский фазовый анализ продуктов кристаллизации полититанатов калия, модифицированных соединениями железа (III), осуществлен методом Ритвельда с использованием программы GSAS, результаты представлены на рисунках 2-5.

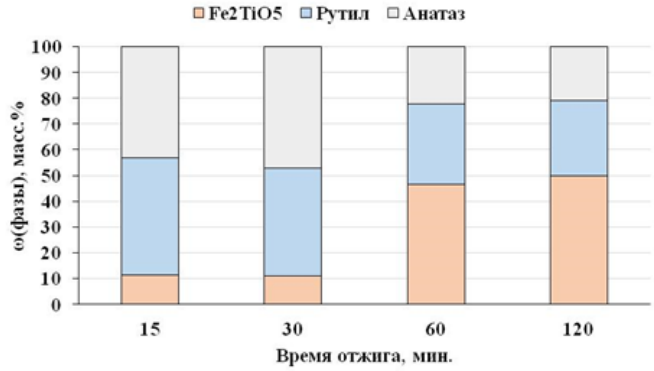


Рисунок 2 – Количественный фазовый состав продуктов кристаллизации полититанатов калия, модифицированных оксидно-гидроксидными наночастицами железа (III) при pH~2.0 и отожженных в течение различного времени

На рисунке 2 видно, что с течением времени отжига наблюдается значительное увеличение фазы Fe_2TiO_5, предположительно кристаллизующегося из фазы анатаза и частично рутила, скорость формирования которых выше, спустя свыше 60 минут температурной обработки.

В случае продуктов кристаллизации полититанатов калия, модифицированных наночастицами железа при pH ~ 4.0, отмечается плавное увеличение концентрации фазы титаната калия, допированного железом, со структурой голландита за счет фазы анатаза по мере увеличения времени отжига (рис. 3).

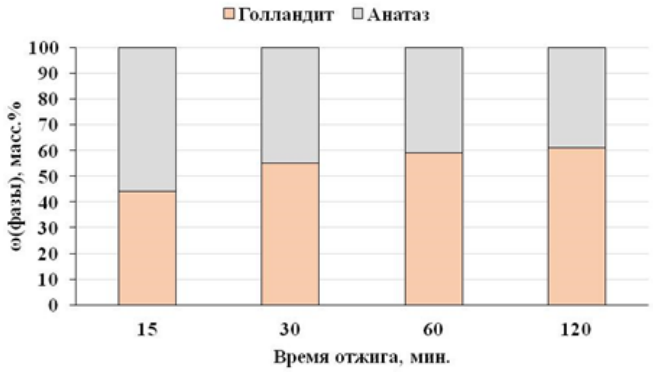


Рисунок 3 – Количественный фазовый состав продуктов кристаллизации полититанатов калия, модифицированных оксидно-гидроксидными наночастицами железа (III) при pH~ 4.0 и отожженных в течение различного времени

Фазовый состав продуктов, полученных при pH ~ 6.0, претерпевает следующие изменения: со временем отжига свыше 60 минут наблюдается рост фаз голландита и $K_2Ti_6O_{13}$ за счет уменьшения фазы $FeTiO_3$ (рис. 4).

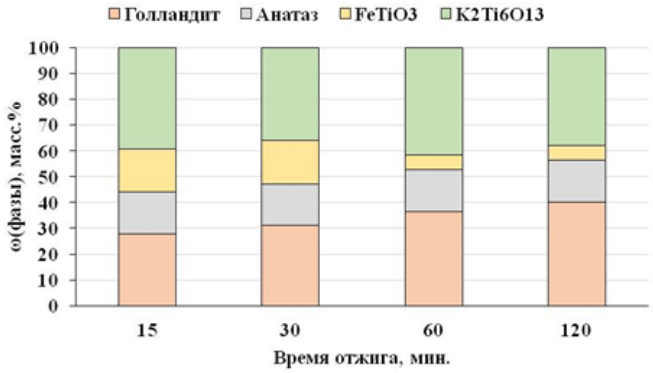


Рисунок 4 – Количественный фазовый состав продуктов кристаллизации полититанатов калия, модифицированных оксидно-гидроксидными наночастицами железа (III) при pH~ 6.0 и отожженных в течение различного времени

На рисунке 5 получены интересные результаты со временем отжига 30 минут большую массовую часть занимает фаза $FeTiO_3$, затем при увеличении времени отжига данная фаза сводится к минимуму и за счет этой фазы растут фазы голландита и $K_2Ti_6O_{13}$.

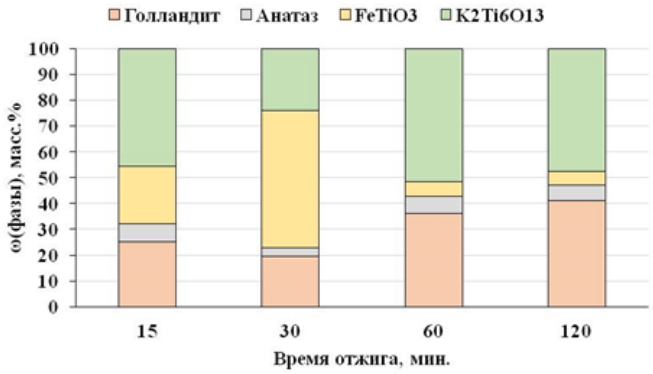


Рисунок 5 – Количественный фазовый состав продуктов кристаллизации полититанатов калия, модифицированных оксидно-гидроксидными наночастицами железа (III) при pH~ 8.0 и отожженных в течение различного времени

Таким образом, установлены следующие кинетические закономерности фазообразования при отжиге полититанатов калия, модифицированных оксидно-гидроксидными наночастицами железа (III) при различных pH: заметное возрастание концентрации фазы железосодержащего перовскита со временем отжига продукта, полученного при pH ~ 2.0, голландита – в случае модифицирования при pH ~4.0 и 6.0; а также гексатитаната калия – при обработке полититаната калия при pH ~ 8.0. Необходимо отметить, что в

первую очередь кристаллизуются различные модификации диоксида титана и перовскитные структуры, скорость роста кристаллов голландитоподобных структур и гексатитаната калия меньше, и вероятнее всего данные фазы формируются в результате перекристаллизации TiO_2и $FeTiO_3$. В случае образцов, где обнаруживается фаза голландита, также обращает на себя внимание увеличение его массового содержания с увеличением времени отжига независимо от pH среды при снижении доли анатаза, что позволяет предположить, что процесс кристаллизации происходит через данную модификацию TiO_2.Изученный подход позволит контролировать и регулировать состав и структуру образующихся материалов, синтезируя монофазные соединения сложных оксидов или твердые растворы различного состава.

Список литературы / References:

1. Доронина А.А., Кубарева Р.Н., Байняшев А.М., Третьяченко Е.В., Викулова М.А., Горшков Н.В., Колоколова Е.В., Гороховский А.В., Гоффман В.Г.Материалы на основе модифицированных титанатов калия для высокоемких керамических конденсаторов. *Матер. I Международной науч.-техн. конференции «Актуальные проблемы науки и техники»,* Ижевск, 2021, с. 461-464.

2. Davydov Y.P. State of radionuclides in solutions.*Sostoyanieradionuklidov v rastvorakh*. 1978.

3. Szabo A.,Engel T. Structural studies of TiO_2 (110) using scanning tunneling microscopy. *Surface science*, 1995, vol. 329, № 3, pp. 241-254.

KINETICS OF PHASE FORMATION DURING ANNEALING OF POTASSIUM POLYTITANATES MODIFIED WITH IRON (III) OXIDE-HYDROXIDE NANOPARTICLES

Rudyh V.Yu, Vikulova M.A.
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
410054, Russia, Saratov, Politechnicheskaya street, 77
e-mail: lermarik@mail.ru

Abstract. The modification of X-ray amorphous potassium polytitanates with iron (III) oxide-hydroxide nanoparticles by treatment in aqueous solutions of 9-aqueous sulfate at different pH values was carried out (2.0; 4.0; 6.0; 8.0). Varying the acidity of the medium contributes to a change in the chemical composition of the modifying solution, which manifests itself in various forms of the existence of iron in solution (Fe^{3+}; $FeOH^{2+}$; $Fe(OH)_2^{+}$; $Fe_2(OH)_2^{4+}$; Fe_2O_3), and the change of the dominant modification reaction (intercalation/complexation). Together, this leads to various phase formation processes with additional temperature treatment. The phase composition of potassium polytitnates modified with iron (III) nanoparticles has been studied by XRD. The quantitative composition of the obtained samples was estimated by the method of standardless quantitative analysis using GSAS software. The dependence of the qualitative and quantitative phase composition of crystallization products on the conditions of synthesis of modified potassium polytitanates has been revealed. The studied approach will make it possible to control and regulate the composition and structure of the resulting materials, taking into account the potential field of application, if necessary synthesizing monophase compounds of complex oxides or solid solutions of various compositions.

Key word*. potassium titanates, iron (III) oxide-hydroxide compounds, hydrogen index, complexation, phase composition.*

ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ СЕРИИ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА Fe_2RhZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn)

Ерагер К.Р., Байгутлин Д.Р., Соколовский В.В., Бучельников В.Д.
Челябинский государственный университет,
ул. Братьев Кашириных 129, 454001, Челябинск, Россия
e-mail:eragerk@rambler.ru

Аннотация. Данная работа посвящена первопринципным исследованиям полуметаллических свойств в серии сплавов Гейслера Fe_2RhZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn) в прямой и обратной решетке, а также в трех структурах, относящихся к обратному типу Гейслеровых структур: $T^{\#}$, T^{c} и T^{p}. Расчеты выполнены в рамках учета обменно-корреляционных эффектов посредством приближений обобщенного градиента и мета-обобщенного градиента. Показано, что энергетически выгодными оказались все структуры с обратной решеткой и ферромагнитным упорядочением магнитных моментов. Из анализа Т-структур следует, что основным состоянием большинства соединений в рассматриваемых приближениях является структура T^{p}. Функционал SCANпредсказывает, что сплав Fe_2RhSi со структурой T^{p} может быть полуметаллом, поскольку обладает целым магнитным моментом, достаточно высокой степенью поляризации и энергетической щелью для спин-вверх электронов.
Ключевые слова: *Сплавы Гейслера, вычисления из первых принципов, полуметаллические соединения, SCAN, PBE***.**

Сплавы Гейслера хорошо известны благодаря своим многофункциональным свойствам, таким как полуметаллический ферромагнетизм, магнитные полупроводники, высокая спиновая поляризация, сверхпроводимость, возникающая в сплавах, содержащих 27 валентных электронов, таких как Ni_2ZrGa, Pd_2RSn (R=Tb-Yb), AuPdTM (T=Sc, Y и M=Al, Ga, In) [1-4] и т.д., гигантское обменное смещение, мартенситный переход, который вызывает большой магнитокалорический эффект и топологическое изоляционное поведение, а также полуметаллы Вейля.

Полуметаллические ферромагнитные материалы являются наиболее интересным классом материалов, поскольку они демонстрируют исключительную электронную структуру, в которой одно направление спина имеет металлическое поведение, а другое проявляет полупроводниковый характер. Особенностью этого типа ферромагнетиков является то, что только электроны с одним видом спина участвуют в электронных транспортных свойствах и демонстрируют 100% спиновую поляризацию на уровне Ферми (E_F) [5]. Это говорит о возможности создания такого электронного устройства, в котором не только заряд, но и спин электрона может играть важную роль в передаче сигнала и, таким образом, оно свободно от «омической» диссипации энергии. Среди ожидаемых преимуществ технологий спинтроники, как особенно актуальных, выделяют энергонезависимое хранение данных с высокой плотностью и низким энергопотреблением, а также быструю передачу данных. В последние годы ферромагнитные свойства полуметаллических сплавов используются в спинтронных устройствах для технологических приложений, таких как устройства на основе туннельного и гигантского магнитосопротивления [6, 7].

За последние три десятилетия, после открытия полуметалличности в NiMnSb де Гроотом и др. [8], сплавы Гейслера получили широкое распространение в области спинтроники. Среди изученных систем, сплавы Гейслера на основе Co привлекли повышенное внимание благодаря высокой температуре Кюри (T_C). В дополнение к сплавам на основе 3*d* элементов, сплавы на основе 4*d* также изучались для применения в спинтронике. В качестве примера можно привести $Ru_{2-x}Fe_xCrGe$, $Ru_{2-x}Fe_xCrSi$, Ru_2MnZ (Z=Si, Ge, Sn и Sb), $(Ru_{1-x}Co_x)_2FeSi$, $RuMn_2Z$ (Z=Si, Sn) и CoFeRuZ (Z=Si, Ge) [9-14]. В этих сплавах Ru антиферромагнитно связывается с соседними магнитными ионами. Другой важной серией сплавов Гейслера на основе 4*d* элементов с высоким значением T_C являются сплавы на основе Rh, рассмотренные в работе [15]. Авторы провели теоретическое исследование структурных, электронных и магнитных свойств сплавов Гейслера Rh_2FeGa и Rh_2FeIn. По данным расчетов все системы стабильны в ферромагнитном состоянии и являются полными полуметаллическими материалами при их равновесных параметрах решетки с полуметаллическими зазорами около 0.326 и 0.245 эВ, соответственно. Также авторами показано, что полуметаллическое состояние сохраняется при увеличении постоянной решетки в области 6.00 и 6.16 Å для сплава Rh_2FeGa и между 6,20 и 6.32 Å для сплава Rh_2FeIn. Хунчжи и др в работе [16] синтезировали серию сплавов Fe_2YSi (Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) и провели теоретическое и экспериментальное исследование их электронных и магнитных свойств. Авторами показано, что сплав Fe_2CrSi является однофазным и представляет собой полуметаллический ферромагнетик с магнитным моментом 2 μ_B/ф.е. и зазором 0.42 эВ, когда он находится в ферромагнитном состоянии. Магнитные моменты насыщения Fe_2YSi при 5 K измерены и сравнены с теоретическим значением, и большинство из них достаточно хорошо согласуются. В частности, магнитный момент насыщения Fe_2CrSi составляет 2.05 μ_B/ф.е., что соответствует идеальным значением 2 μ_B, полученным из правила Слейтера-Полинга. Также исследовано влияние искажения решетки на электронные и магнитные свойства Fe_2CrSi и Fe_2CoSi. Установлено, что Fe_2CrSi является полуметаллическим сплавом от 3% до +1% равномерного искажения решетки, что предпочтительно в

системах с большой деформацией, таких как ленты или тонкие пленки. Авторы работы [17] провели расчеты из первых принципов структурных и магнитных свойств сплавов Fe-Rh, допированных Ni и Pd. Было показано, что частичная замена Rh на Ni или Pd в системе Fe-Rh незначительно изменяет параметр решетки и стимулирует мартенситное фазовое превращение. В работе [18] показано, что увеличение содержания Mn в сплавах Fe-Rh-(Z) приводит к увеличению разности энергий между кубической и тетрагональной фазами, что эквивалентно повышению температуры структурного превращения, в то время, как увеличение содержания Pt в том же сплаве приводит к появлению стабильного тетрагонального состояния с шахматным упорядочением атомов и антиферромагнитной конфигурацией. В работе [19] проводились исследования структурных и магнитных свойств, а также фазовой стабильности и магнитной анизотропии (MAE) сплавов Гейслера на основе Fe-Ni-Al. Авторами были рассмотрены структуры, относящиеся к обратному типу Гейслера с послойным и столбчатым упорядочением атомов Fe и Ni на *4a* и *4b* позициях. Показано, что путем изменения положения атомов на определенных позициях в решетке можно контролировать фазовую стабильность и анизотропию рассматриваемых сплавов. Для аустенитной фазы Fe_2NiAl обнаружено, что все предложенные структуры, обозначенные как T^c, $T^{\#}$ и T^p, имеют более низкую энергию по сравнению с инверсной и регулярной структурами, которые в основном обсуждались до сих пор в литературе. Основное состояние соответствует упорядоченной структуре T^p, которая была предложена в качестве стабильной низкотемпературной структуры для некоторых четвертичных стехиометрических сплавов Гейслера [20].

Ввиду небольшого количества теоретических работ, посвященных полуметаллическим сплавам на основе Fe_2RhZ, в данной работе представлены исследования в рамках двух подходов: приближение обобщенного градиента (функционал PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [21]) и приближение мета-обобщенного градиента (функционал SCAN (strongly constrained and appropriately normed) [22]), призванное повысить точность вычислений. Стоит отметить, что функционал SCAN уже показал свою работоспособность для немагнитных систем [23], однако его применимость к магнитным материалам, в том числе сплавам Гейслера, остается слабо изученной.

Исследования из первых принципов сплавов Гейслера Fe_2RhZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn) были выполнены с помощью теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP [24, 25] в приближении функционалов PBE и SCAN. Рассмотрены прямая и обратная решетки сплавов Гейслера, а также три структуры, относящиеся к обратному типу Гейслеровых структур $T^{\#}$, T^c и T^p, предложенные в работе [19], с послойным и столбчатым упорядочением атомов Fe и Rh на 4*a* и 4*b* позициях, см рис.1. $T^{\#}$ структура характеризуется колонками атомов Fe и Rh, расположенными на 4*a* и 4*b* позициях, которые меняют свою ориентацию от слоя к слою. T^c состоит из чередующихся столбцов атомов Fe и Rh вдоль направления [001], а также можно представить ее, как слои Fe и Rh, чередующиеся вдоль [110]. T^p состоит из чередующихся вдоль [001] слоев атомов Fe и Rh. Плотность *k*-сетки, применявшейся для геометрической оптимизации, составляла ~5000 точек на атом обратной решетки. Энергия обрезки составляла 470 эВ, а параметр сходимости составлял 10^{-7} эВ/атом. Геометрическая оптимизация всех структур проводилась в рамках электронной и ионной релаксации на 16-атомной суперячейке с ферро- и антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов, как предложено авторами работы [26]. Значения спиновой поляризации для всех сплавов при расчетах плотности электронных состояний оценивались по правилу Слейтера – Полинга.

$$P\ (\%) = \frac{p_\uparrow(E_F) - p_\downarrow(E_F)}{p_\uparrow(E_F) + p_\downarrow(E_F)} \times 100$$

где $\rho_\uparrow$, $\rho_\downarrow$ — плотность электронных состояний со спином вверх и вниз, соответственно.

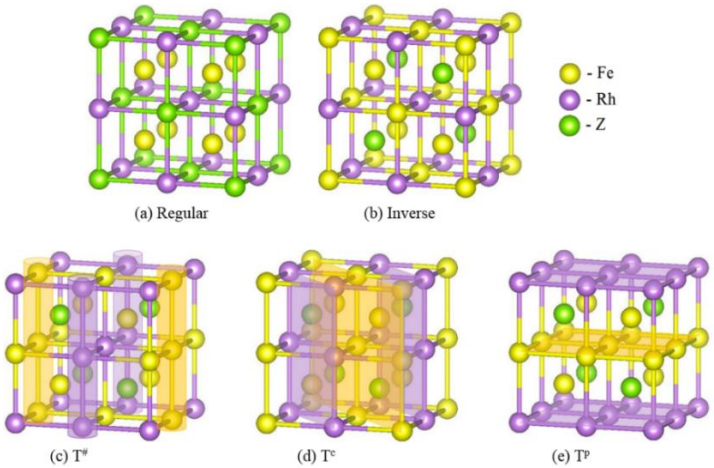


Рисунок 1 – Пять рассмотренных структур для сплавов Гейслера Fe_2RhZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn) с кубическими параметрами решетки: (a) – прямая, (b) – обратная, (c) – $T^{\#}$, (d) – T^c, (e) – T^p

На рис.2. приведены энергии основного состояния кубических структур сплавовFe_2RhZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn), построенные относительно прямой решетки с ферромагнитным упорядочением магнитных

моментов. По рассчитанным данным всех сплавов для функционала PBE, выгодной всегда является обратная ферромагнитная решетка в структуре T^p. Для сплава Fe_2RhIn основным состоянием является структура T^c с разницей от T^p~18.45 мэВ/атом в фазе аустенита. Что примечательно, T^c решетка при геометрической оптимизации в рамках электронной релаксации показывает мартенситный переход, что отличается от всех остальных рассматриваемых структур, которые в основном состоянии являются кубическими.

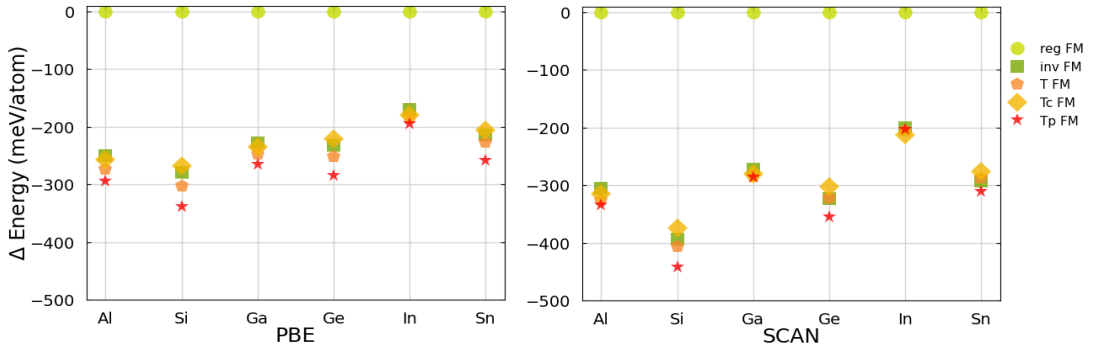


Рисунок 2 – Энергии основного состояния аустенитной фазы всех рассматриваемых сплавов Гейслера Fe_2RhZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn), построенные относительно энергии регулярной ферромагнитной решетки

На рис.3 представлены рассчитанные данные магнитного момента на формульную единицу всех сплавов. Полный магнитный момент большинства сплавов в основном состоянии T^p является практически целым, и удовлетворяет правилу Слейтера–Поллинга, что является необходимым, но недостаточным условием наличия полуметаллического состояния в соединении. Так в приближении SCANполным моментом обладает композиция Fe_2RhSi, а в случае функционала PBEFe_2RhAl,Fe_2RhSi,Fe_2RhGa, Fe_2RhGe, Fe_2RhSn.

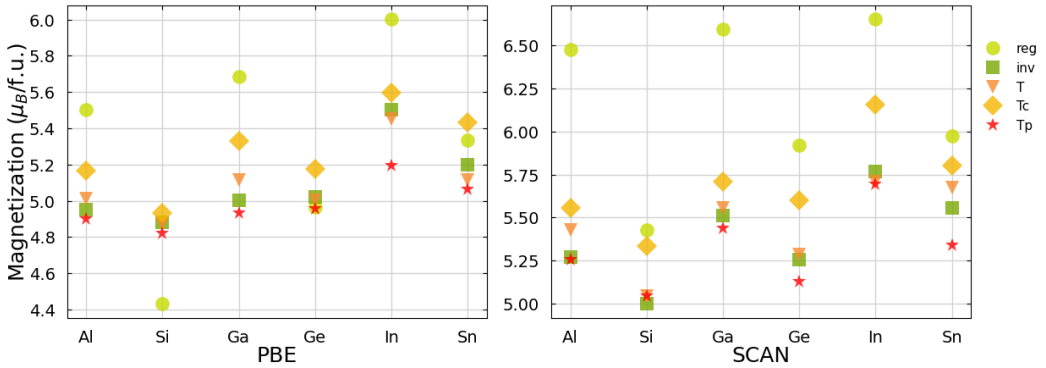


Рисунок 3 –Зависимость магнитного момента на формульную единицу всех сплавов

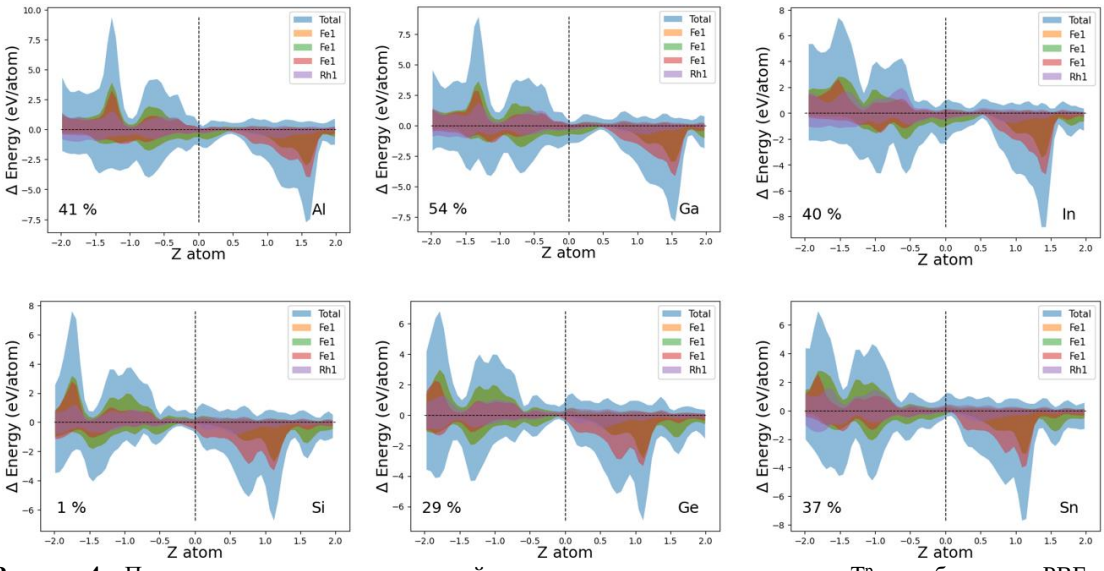


Рисунок 4 – Плотности электронных состояний всех сплавов основного состояния T^p в приближении PBE, в процентах обозначена степень поляризации

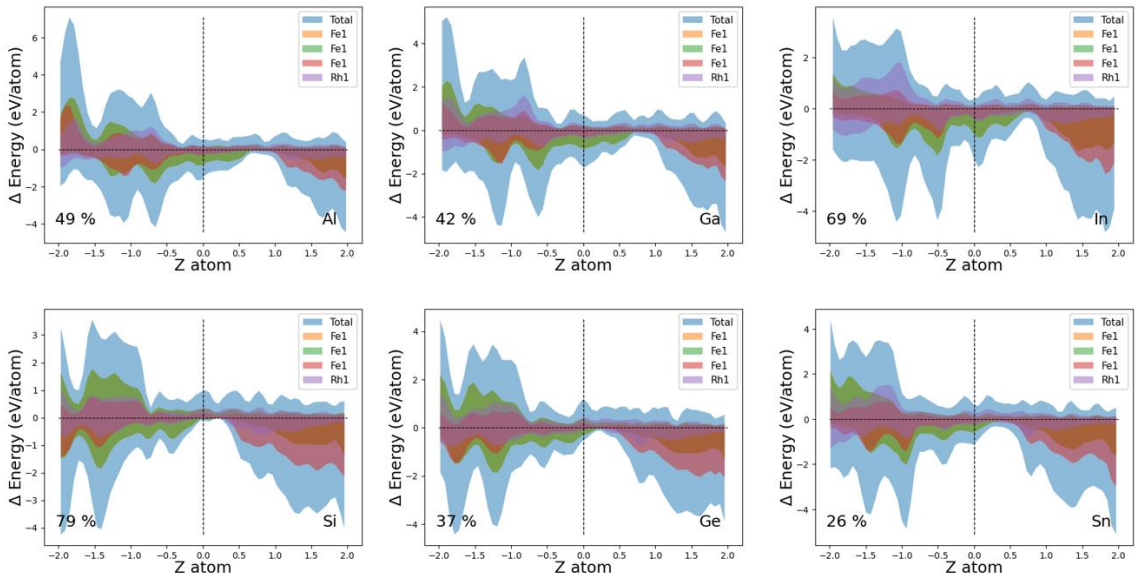


Рисунок 5 – Плотности электронных состояний всех сплавов основного состояния T^p в приближении SCAN, в процентах обозначена степень поляризации

Для изучения электронной структуры и полуметаллических характеристик сплавов были рассчитаны плотности электронных состояний для самой выгодной T^p структуры с ферромагнитным упорядочением магнитных моментов, изображенные на рис. 4 и 5 для функционалов PBE и SCAN, соответственно. Наиболее интересным является сплавFe_2RhSi, так как данная композиция в приближении SCAN обладает достаточно высокой степенью поляризации, однако не достигающей 100%, и энергетической щелью на уровне Ферми для электронов спин-вверх, что говорит о вероятном полуметаллическом поведении.

Анализируя разницу результатов, рассчитанных в рамках учета обменно-корреляционных эффектов посредством приближений обобщенного градиента и мета-обобщенного градиента, можно выделить основной результат: функционал SCAN показывает более высокое значение поляризации для большинства сплавов и большую энергетическую щель для спин-вверх электронов, а также хорошо согласуется с полученными данными энергий основного состояния в приближении PBE.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-12-20032 (расчеты в приближении функционала SCAN), а также при поддержке фонда перспективных научных исследований ФГБОУ ВО «ЧелГУ»(расчеты в приближении функционала PBE).

Список литературы / References:

1. Winterlik J., Fecher G. H., Felser C., Jourdan M., Grube K., Hardy Hilbert von Lohneysen, Holman K. L., Cava R. J.: a Ni-based Superconductor: Heusler compound $ZrNi_2Ga$. *Phys. Rev. B*., 2008, Т. 78, №. 18, p. 184506.

2. Malik S. K., Umarji A. M., Shenoy G. K.: magnetic and Mössbauer studies on rare-earth-containing Heusler alloys Pd_2RSn (R = Tb-Yb). *Phys. Rev. B*., 1985, Т. 31, №. 11, p. 6971.

3. Malik S. K., Umarji A. M., Shenoy G. K.: field-induced reentrant superconductivity in the Heusler alloy system $Pd_2Y_{1-x}Dy_xSn$. *Phys. Rev. B*., 1986, Т. 34, №. 5, p. 3144.

4 Klimczuk T., Wang C. H., Gofryk K., Ronning F., Winterlik J., Fecher G. H., Griveau J.-C., Colineau E., Felser C., Thompson J. D., Safarik D. J., Cava R. J.: superconductivity in the Heusler family of intermetallics. *Phys. Rev. B*., 2012, Т. 85, №. 17, p. 174505.

5. de van Roy Boeck, Das W., Motsnyi J., Liu V., Lagae Z., Boeve L., Dessein H., Borghs K., Semicond G.: technology and materials issues in semiconductor-based magnetoelectronics. *Semiconductor science and technology*, 2002, Т. 17, №. 4, p. 342.

6. Chadov S., Graf T., Chadova K., Dai X., Casper F., Fecher G.H., Felser C.: efficient spin injector scheme based on Heusler materials. *Phys. Rev. Lett*., 2011, Т. 107, №. 4, p. 047202.

7. Yakushi K., Saito K., Takanashi K., Takahashi Y.K., Hondo K.: current-perpendicular-to-plane magnetoresistance in epitaxial $Co_2MnSi/Cr/Co_2MnSi$ trilayers. *Appl. Phys. Lett*., 2006, Т 88, p. 082501.

8. de Groot R. A., Mueller F. M., Engen P. G. v., Buschow K. H. J.: new class of materials: half-metallic ferromagnets. *Phys. Rev. Lett*., 1983, Т. 50, №. 25, p. 2024.

9. Brown P. J., Gandy A. P., Kanomata T., Kusakari Y., Sheikh A., Neumann K.-U., Ouladdiaf B., Ziebeck K. R. A.: magnetic and atomic order in the potential half metallicferromagnets $Ru_{2-x}Fe_xCrGe$. *J. of Phys.: Condens. Matt*., 2008, Т. 20, №. 45, p. 455201.

10. Shigeta I., Murayama O., Hisamatsu T., Brinkman A., Golubov A. A., Tanaka Y., Ito M., Hilgenkamp H., Hiroi M.: spin polarization of Fe-rich ferromagnetic compounds in $Ru_{2-x}Fe_xCrSi$ Heusler alloys. *J. of phys. and chem. of solids*., 2011, Т. 72, №. 5, pp. 604-607.

11. Kanomata T., Kikuchi M., Yamauci H., Kaneko T.: magnetic properties of new Heusler alloys Ru_2MnZ (Z= Si, Ge, Sn and Sb). *Japanese J. of Appl. Phys*., 1993, T. 32, №. S3, p. 292.

12. Deka B., Srinivasan A.: magnetic and structural properties of $(Ru_{1-x}Co_x)_2FeSi$ alloys. *Physica B: Condens. Matt*., 2015, T. 476, pp. 118-121.

13. Endo K., Kanomata T., Nishihara H., Ziebeck K.: magnetic properties of new compounds $RuMn_2Sn$ and $RuMn_2Si$. *J. of alloys and comp*., 2012, T. 510, №. 1, p. 1-5.

14. Bainsla L., Raja M. M., Nigam A., Suresh K.: CoRuFeX (X = Si and Ge) Heusler alloys: High T_C materials for spintronic applications. *J. of Alloys and Comp*., 2015, T. 651, pp. 631-635.

15. El Amine Monir, M., Ullah, H., Baltach, H., Mouchaal, Y.: half-metallic ferromagnetism in novel Rh_2-based full-Heusler alloys Rh_2FeZ (Z = Ga and In). *J. of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2018, T. 31, №. 7, p. 2233-2239.

16. Hongzhi L., Zhiyong Z., Li M., Shifeng X., Heyan L., Jingping Q., Yangxian L., Guangheng W.: electronic structure and magnetic properties of Fe_2YSi (Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) Heusler alloys: a theoretical and experimental study. *J. of Phys. D: Applied Physics*, 2007, T. 40, №. 22, p. 7121.

17. Pavlukhina O., Sokolovskiy V., Buchelnikov V.: first principles study of the structural and magnetic properties of Fe(Rh, Pd) and Fe(Rh, Ni) alloys. *Mater. Today: Proc*., 2017, T. 4, pp. 4642-4646.

18. Pavlukhina O., Sokolovskiy V., Zagrebin M., Buchelnikov V.: modeling of the structural and magnetic properties of Fe-Rh-(Z) (Z = Mn, Pt) alloys by first principles methods. *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, T. 470, pp. 69-72.

19. Sokolovskiy V., Miroshkina O., Buchelnikov V., Gruner M. E.: impact of local arrangement of Fe and Ni on the phase stability and magnetocrystalline anisotropy in Fe-Ni-Al Heusler alloys. *Phys. Rev. Materials*, 2022, T. 6, p. 025402.

20. Neibecker P., Gruner M. E., Xu X., Kainuma R., Petry W., Pentcheva R., Leitner M.: ordering tendencies and electronic properties in quaternary Heusler derivatives. *Phys. Rev. B*., 2017, T. 96, №. 16, p. 165131.

21. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.:generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. B.*, 1996, V. 77, p. 3865.

22. Sun J., Ruzsinszky A., Perdew J.P.: strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional. *Phys. Rev. B*., 2015, T. 115, p. 036402.

23. Zhang Y., Sun J., Perdew J.P., Wu X.: comparative first principles studies of prototypical ferroelectric materials by LDA, GGA, and SCAN meta-GGA. *Phys. Rev. B*., 2017, T. 96, p. 035143.

24. Kresse G., Furthmüller J.: efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*., 1996, T. 54, p. 11169.

25. Kresse G., Joubert D.: from ultrasoftpseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*., 1999, T. 59, p. 1758.

26. Buchelnikov V., Sokolovskiy V., Miroshkina O., Baigutlin D., Zagrebin M., Barbiellini B., Singh B., Bansil A., Lähderanta E.: design of a Stable Heusler Alloy with Switchable Metal-to-Half-Metal Transition at Finite Temperature. *Adv. TheorySimul.*,2021, p. 2100311.

FIRST-PRINCIPLE STUDY OF POLUMETALLIC UNITS BASED ON THE HEISLER SERIES OF Fe_2RhZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn) ALLOYS

Erager K.R., Bajgutlin D.R., Sokolovskij V.V., Buchel'nikov V.D.
ChelyabinskStateUniversity,
129 Bratyev Kashirinykh St., 454001, Chelyabinsk, Russia
e-mail:eragerk@rambler.ru

Abstract. This work is devoted to the first-principle investigations of the semi-metallic properties of all Heissler alloys Fe_2RhZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn) in the forward and reverse lattice as well as in three structures belonging to the inverse type of Heissler structures: $T^{\#}$, T^{c} and T^{p}. Calculations have been performed within the framework of exchange-correlation effects by means of generalized gradient and meta-generalized gradient approximations. All structures with a reverse lattice and a ferromagnetic ordering of magnetic moments are shown to be energetically advantageous. It follows from the analysis of the T-structures that the main state of most compounds in the considered approximations is the Tp structure. The SCAN functional predicts that the Fe2RhSic alloy with the Tp structure may be a semimetal as it possesses an integer magnetic moment, a sufficiently high degree of polarization and an energy gap for spin-up electrons.

Key words: *Heisler alloys, first-principles calculations, semimetallic compounds, SCAN, PBE.*

СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Fe-Co

Васильев А.А., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П.
Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук,
Ленинский проспект 29, 119991, Москва, Россия
e-mail:raver.vasiljev@mail.ru

Аннотация. В работе предложен способ синтеза металл-углеродных нанокомпозитов на основе наночастиц твердого раствора Fe-Co и пористого углеродного носителя. Разработанный метод заключается в совместном формировании наночастиц твердого раствора Fe-Coи пористого углеродного носителя на основе карбонизированного хитозана в присутствии щелочи. Исследованы морфология, элементный и фазовый состав, а также пористость полученных металл-углеродных нанокомпозитов в зависимости от температуры синтеза и способа получения. Показано, что во всех образцах формируются наночастицы твердого раствора Fe-Co, состав которых соответствует исходному соотношению металлов. По результатам электронной микроскопии установлено, что щелочная обработка приводит к существенному росту размеров металлических наночастиц. Наибольшая величина удельной поверхности достигалась при температуре активации 700 °C и составляла 1146 м^2/г.
***Ключевые слова*:** *металл-углеродный нанокомпозит, наночастицы Fe-Co, ИК-пиролиз, хитозан.*

Ранее было установлено, что наночастицы металлов VIII группы, диспергированные в углеродной матрице на основе карбонизированных под действием инфракрасного (ИК) излучения полимеров, обладают высокой каталитической активностью в реакции Фишера-Тропша[1, 2]. Основными коммерческими катализаторами являются железо и кобальт в силу их приемлемой стоимости по сравнению с благородными металлами. Высокая каталитическая активность определяется дисперсностью и равномерностью распределения каталитически активных центров. В связи с этим, наночастицы металлов наносят на различные носители – оксидный или углеродный. По сравнению с оксидными углеродные носители обладают рядом преимуществ благодаря химической стойкости к кислотным и щелочным средам, высокой термостабильности, низкой стоимости, регулируемой пористости и разнообразию исходных материалов – прекурсоров [3].Ранее нами был предложен оригинальный подход к получению металл-углеродных нанокомпозитов, заключающийся в одновременном формировании металлических наночастиц и углеродного носителя [4]. Удельная площадь поверхности нанокомпозитов, полученных данным методом, как правило, не превышает 300 м^2/г. Известно, что высокоразвитая поверхность и пористость углеродного носителя ускоряют диффузию химических реагентов через поры в активную фазу, улучшая теплоотвод, замедляя спекание активной фазы и повышая устойчивость к отравлению [5]. В данной работе предложен способ увеличения удельной площади поверхности нанокомпозитов. Подход заключается в пропитке водным раствором щелочи прекарбонизованного при 150 °C прекурсора с последующей термообработкой под действием ИК-излучения. Целью настоящей работы являлось исследование влияния стадии щелочной активации на фазовый состав, морфологию, дисперсность и удельную площадь поверхности металл-углеродных нанокомпозитов на основе ИК-пиролизованного хитозана и биметаллических наночастиц Fe-Co.

Синтез металл-углеродных нанокомпозитов осуществлялся двумя способами:

1) Путем ИК-пиролиза прекурсора на основе хитозана и нитратов железа и кобальта под действием ИК-излучения. Прекурсор готовился путем совместного растворения хитозана и соединений металлов в водном 2 %-ном растворе уксусной кислоты с последующим удалением растворителя при температуре 70 °C. Суммарная массовая загрузка металлов в прекурсор составляло 5 % относительно исходной массы полимера. Мольное соотношение металлов Fe :Co составляло 1 : 1. После удаления растворителя в термошкафу, полученная пленка измельчалась и подвергалась предварительной температурной обработке под действием ИК-излучения на воздухе при 150 °C в течение 15 мин. После этого порошок подвергался основному отжигу под действием ИК-излучения в атмосфере азота в диапазоне температур 500 – 800 °C. Полученные данным методом образцы в дальнейшем будут маркироваться как ИК-ХТ/Fe-CoT, где T – температура основного отжига. Образцы, полученные по данной методике, в данной работе приводятся для демонстрации эффективности активации.

2) Путем пропитки водным раствором KOH прекарбонизованного при 150 °C прекурсора на основе хитозана и нитратов железа и кобальта с последующей высокотемпературной активацией под действием ИК-излучения. Прекурсор готовился путем совместного растворения хитозана и соединений металлов в водном 2 %-ном растворе уксусной кислоты с последующим удалением растворителя при температуре 70 °C. Суммарная массовая загрузка металлов в прекурсоре составляло 5 % относительно исходной массы полимера. Мольное соотношение металлов Fe :Co составляло 1 : 1. Полученная в результате сушки пленка измельчалась и подвергалась предварительной температурной обработке под действием ИК-излучения на воздухе при 150 °C в течение 15 мин. После этого полученный порошок в течение суток пропитывался в 50 мл водного раствора гидроксида калия с массовым соотношением углеродной составляющей порошка к щелочи (C : KOH) равным 3 : 1. Содержание углерода в прекарбонизованном при 150 °C прекурсоре определялось методом C-H-N анализа. После этого осуществлялось удаление воды путем сушки в термо- и вакуумном шкафу при 90 и 120 °C, соответственно, до постоянной массы. Далее высушенный порошок подвергался основному отжигу

(активации) под действием ИК-излучения в атмосфере азота в диапазоне температур 500 – 800 °С. Полученные образцы промывались от щелочи дистиллированной водой до нейтрального pH и сушились при 120 °С до постоянной массы. Полученные данным методом нанокомпозиты в дальнейшем будут маркироваться как ИК-ХТ/Fe-Co 150-а-Т, где Т – температура основного отжига.

Температурная обработка осуществлялась в лабораторной установке ИК-нагрева в непрерывном режиме со скоростью нагрева 50 °С/мин и временем выдержки при фиксированной температуре 2 мин.

В процессе синтеза металл-углеродных нанокомпозитов путем термической обработки прекурсора под действием ИК-излучения в хитозане происходят термические превращения, сопровождающиеся выделением различных низкомолекулярных продуктов разложения, в том числе водорода и монооксида углерода, которые способствуют восстановлению металлов. Пропитка синтезированного нанокомпозита раствором гидроксида калия и последующая термическая обработка приводит к формированию пористого углеродного носителя.

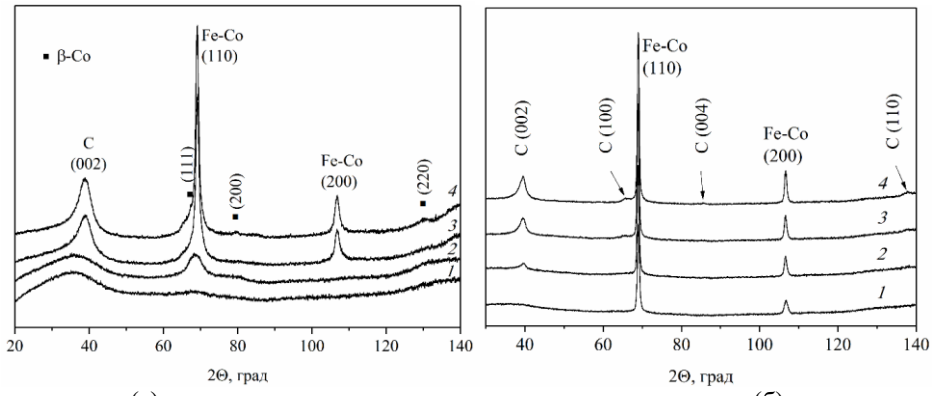
В табл. 1 представлены результаты элементного рентгенофлуоресцентного анализа, который был проведен на рентгеновском аналитическом микроскопе РАМ-30μ.Видно, что содержание железа и кобальта во всех образцах близко к заданному элементному составу. Помимо железа и кобальта во всех образцах также обнаружено небольшое содержание кальция, что объясняется тем, что данный элемент уже содержится в исходном хитозане [6] и обусловлено условиями его получения. В образцах, подвергнутых щелочной обработке, зафиксировано содержание калия, что может быть связано с недостаточной промывкой от щелочи, либо формированием интеркалированных соединений графита с калием [7]. Калий хорошо известен в качестве промотирующей добавки к катализаторам Фишера-Тропша, поэтому его присутствие в катализаторе в небольшом количестве может положительно сказаться на каталитическую активность.

Таблица 1 – Результаты элементного рентгенофлуоресцентного анализа

Образец	Содержание элементов, % ат.			
	Fe	Co	K	Ca
ИК-ХТ/Fe-Co500	43,1	54,9	0,0	2,0
ИК-ХТ/Fe-Co600	43,9	53,8	0,0	2,3
ИК-ХТ/Fe-Co 700	44,0	53,5	0,0	2,5
ИК-ХТ/Fe-Co 800	43,8	53,8	0,0	2,4
ИК-ХТ/Fe-Co 150-а-500	45,1	50,1	2,6	2,2
ИК-ХТ/Fe-Co 150-а-600	46,2	49,4	2,2	2,2
ИК-ХТ/Fe-Co 150-а-700	45,1	48,9	4,7	1,3
ИК-ХТ/Fe-Co 150-а-800	42,8	50,9	6,3	0,0

Фазовый и структурный анализы проводились на порошковом рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401» при комнатной температуре с использованием рентгеновских трубок с излучением Cr-Kα (длина волны 0,22909 нм) и Co-Kα (длина волны 0,17889 нм), фокусировка по Брэггу-Брентано. Co-Kα излучение использовалось для регистрации на дифрактограмме большего количества пиков твердого раствора Fe-Co с целью определения параметра решетки с высокой точностью.

На рис. 1 представлены дифрактограммы двух серий образцов ИК-ХТ/Fe-CoT и ИК-ХТ/Fe-Co150-а-Т. По результатам РФА видно, что на всех дифрактограммах присутствуют пики отражения в области углов 2Θ = 69° и 106,5° соответствующие фазе твердого раствора Fe-Co на основе ОЦК решетки α-Fe. Отсутствие каких-либо пиков на дифрактограмме нанокомпозита ИК-ХТ/Fe-Co 500 говорит о формировании наночастиц малого размера, менее 5 нм. Увеличение температуры синтеза и присутствие в системе щелочи в процессе температурной обработки приводит к формированию кристаллитов Fe-Co большего размера, что выражается в росте интенсивности и сужении дифракционных максимумов.



(а) (б)

Рисунок 1 – Дифрактограммы металл-углеродных нанокомпозитов ИК-ХТ/Fe-CoT (а) и ИК-ХТ/Fe-Co150-а-Т (б) с температурой синтеза: *1* – 500 °С, *2* – 600 °С, *3* – 700 °С, *4* – 800 °С. Cr-*Kα* излучение (длина волны 0,22909 нм)

Начиная с 700 °С на дифрактограммах образцов, полученных без щелочной активации, появляются пики отражения, максимумы которых немного смещены относительно фазы β-Co в сторону малых углов. Вероятно, данная фаза также представляет собой твердый раствор Fe-Co на основе ГЦК решетки β-Co. На

дифрактограммах активированных нанокомпозитов линии отражения фазы Fe-Co характеризуются симметричной формой, что говорит о формировании наночастиц твердого раствора Fe-Cооднородного состава.

На рентгенограммах образцов также присутствует дифракционный максимум, соответствующий фазе графита (2Θ≈ 39°), что свидетельствует о формировании графитоподобной структуры. В случае щелочной активации процесс структурирования углеродной матрицы наблюдается уже при 600°С, что следует из появления четко выраженного максимума.

По экспериментально определенным значениям межплоскостных расстояний был рассчитан параметр решетки твердого раствора Fe-Co с использованием экстраполяционной функции Тейлора-Синклера [8]. По изменению значения периода решетки твердого раствора Fe-Co на основе ОЦК решетки α-Fe [9] был оценен состав наночастиц Fe-Co, формирующийся в нанокомпозитах. Результаты представлены в табл.2. Состав твердого раствора оценивался только для фаз, интенсивность пиков которых была достаточна для расчета межплоскостных расстояний более трех плоскостей отражений с высокой точностью.

Из табл. 2 видно, что во всех исследуемых нанокомпозитах наночастицы твердого раствора Fe-Co формируются с близким к заданному составу. Установлено, что в активированных нанокомпозитах состав сплава оказался чуть ближе к эквиатомному. Одним из объяснений может служить формирование наночастиц больше размера, являющимся следствием более частых встреч частиц друг с другом в углеродной матрице и их коалесценции. Как результат, это приводит к уменьшению дискретности по составу от частицы к частице.

Таблица 2 – Структурные характеристики металл-углеродных нанокомпозитов

Образец	Фаза	Межплоскостное расстояние основной линии, нм[a]	Период решетки, нм	Состав твердого раствора Fe :Co, % ат.	Средний размер частиц, нм
ИК-ХТ/Fe-Co 500	–	–	–	–	4
ИК-ХТ/Fe-Co 600	Fe-Co	0,2022	–	–	5
ИК-ХТ/Fe-Co 700	Fe-Co	0,2022	0,2850	42 : 58	10
ИК-ХТ/Fe-Co 800	Fe-Co	0,2023	0,2850	42 : 58	12
	β-Co	0,2071	–	–	
ИК-ХТ/Fe-Co 150-а-500	Fe-Co	0,2020	0,2853	47 : 53	30
ИК-ХТ/Fe-Co 150-а-600	Fe-Co	0,2021	0,2854	48 : 52	38
ИК-ХТ/Fe-Co 150-а-700	Fe-Co	0,2021	0,2854	48 : 52	41
ИК-ХТ/Fe-Co 150-а-800	Fe-Co	0,2021	0,2854	48 : 52	42

[a]Межплоскостные расстояния для фаз Fe-Co и β-Co представлены для плоскостей (110) и (111), соответственно.
Для α-Fed(110) = 0.2027 нм.
Для β-Cod(111) = 0.2040 нм.

Морфология металл-углеродных нанокомпозитов и дисперсность металлических наночастиц изучались по результатам просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На основе анализа полученных фотографий рассчитывались и строились гистограммы распределения частиц по размерам, а также определялись средние диаметры наночастиц. Полученные гистограммы преимущественно описываются логарифмически-нормальным законом распределения, что говорит о росте размеров частиц за счет процесса коалесценции.

Примеры ПЭМ-микрофотографий нанокомпозитов в зависимости от условий синтеза и гистограммы распределения частиц по размерам представлены на рис. 2 – 5. На всех микрофотографиях отчетливо видны темные включения сферической формы – металлические наночастицы, распределенные в полупрозрачной углеродной матрице. С ростом температуры синтеза везде наблюдается рост размеров частиц и увеличение полидисперсности.

Исходя из полученных фотографий видно, что нанокомпозиты ИК-ХТ/Fe-CoT (рис. 2, 3) характеризуются сплошной аморфной углеродной матрицей с равномерным распределением в ней металлических наночастиц. На ПЭМ-микрофотографиях нанокомпозитов ИК-ХТ/Fe-Co 150-а-Т, (рис. 3, 4) видно, что углеродная матрица пронизана более светлыми сферическими и эллипсоидальными образованиями – полостями. Следует отметить, что в данных материалах не наблюдается равномерного распределения наночастиц по всей углеродной матрице. Металлические наночастицы собираются в скопления наночастиц разных размеров, которые более-менее распределены в материале равномерно.

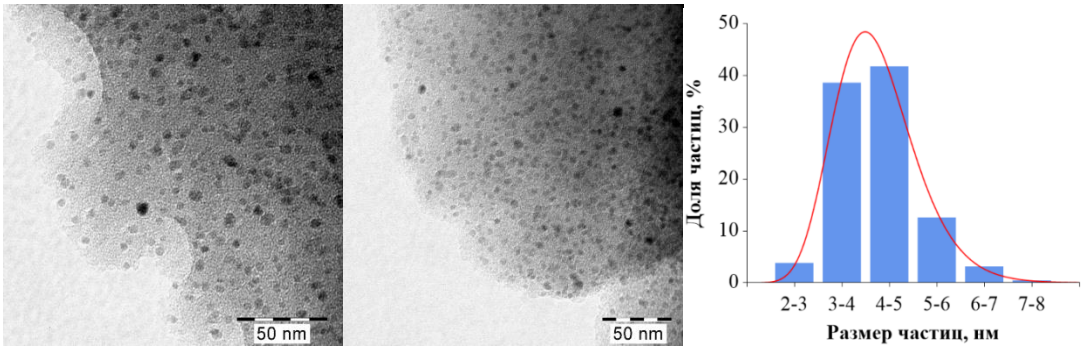


Рисунок 2 – ПЭМ-микрофотографии и гистограмма распределения частиц по размерам нанокомпозита ИК-ХТ/Fe-Co 500 °С

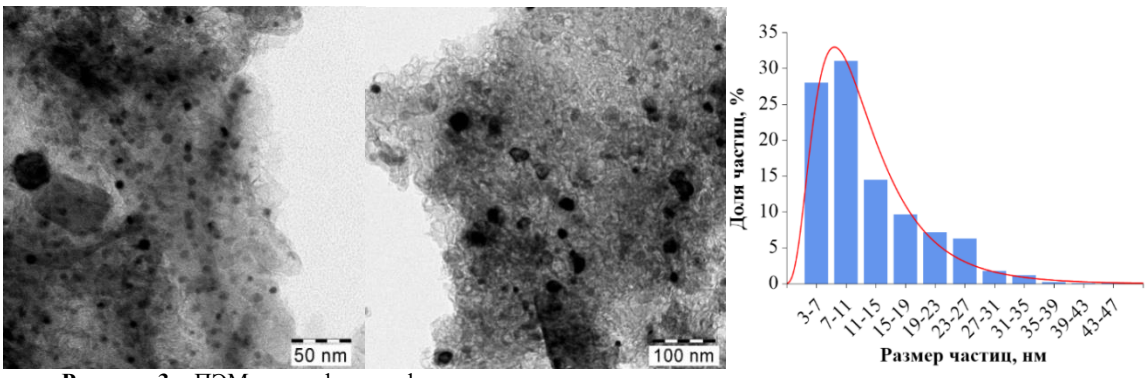


Рисунок 3 – ПЭМ-микрофотографии и гистограмма распределения частиц по размерам нанокомпозита ИК-ХТ/Fe-Co 800°С

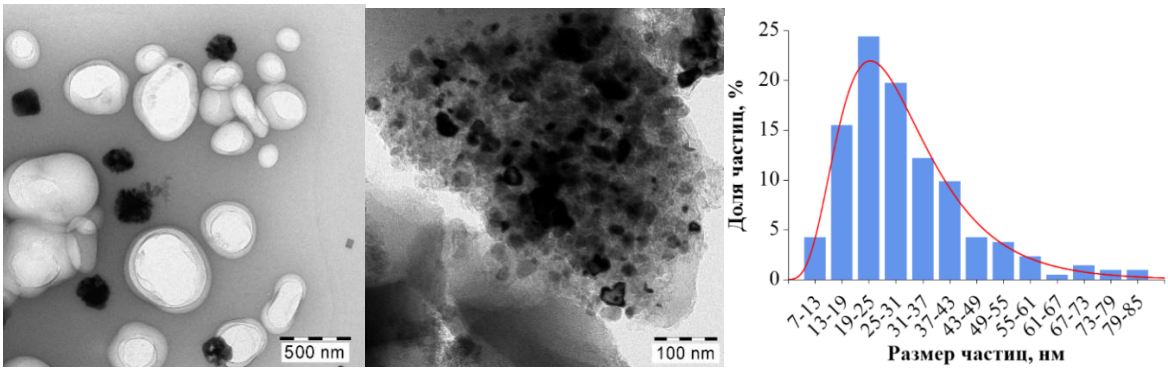


Рисунок 4 – ПЭМ-микрофотографии и гистограмма распределения частиц по размерам нанокомпозита ИК-ХТ/Fe-Co 150-а-500 °С

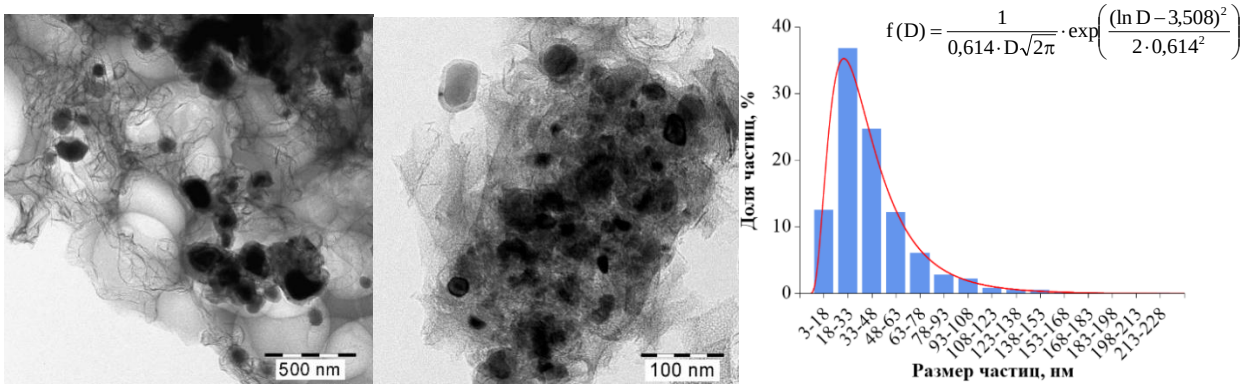


Рисунок 5 – ПЭМ-микрофотографии и гистограмма распределения частиц по размерам нанокомпозита ИК-ХТ/Fe-Co 150-а-800 °С

Величина удельной площади поверхности и размеры пор определялись по данным измерения изотерм адсорбции-десорбции азота при 77 К в объемной вакуумной статической установке ASAP-2020. В табл. 3 представлены характеристики пористости исследуемых нанокомпозитов. Методом БЭТ установлено, что удельная поверхность образцов, полученных без щелочи, достигает порядка 300 $м^2/г$. Такая увеличенная удельная поверхность формируется за счет действия самих солей металлов на пиролизуемый полимер, а именно за счет выделения газообразных продуктов термического разложения нитратов металлов, таких как NO_2 и O_2. Кроме того, молекулы кислорода также могут взаимодействовать с углеродом в полимере с образованием газообразных молекул CO и CO_2.В случае щелочной обработки удельная площадь поверхности нанокомпозитов увеличивается с 300 до 700 – 1146 $м^2/г$ в зависимости от температуры активации.

Таблица 3 – Характеристика пористости металл-углеродных нанокомпозитов

Образец	Удельная площадь поверхности, $м^2/г$	Удельный объем пор, $см^3/г$	Средний диаметр пор, нм
ИК-ХТ/Fe-Co500	74	0,05	2,8
ИК-ХТ/Fe-Co600	283	0,17	2,3
ИК-ХТ/Fe-Co700	296	0,25	3,3
ИК-ХТ/Fe-Co800	280	0,26	3,7
ИК-ХТ/Fe-Co 150-а-500	700	0,33	0,6
ИК-ХТ/Fe-Co 150-а-600	1045	0,54	0,8
ИК-ХТ/Fe-Co 150-а-700	1146	0,72	1,2
ИК-ХТ/Fe-Co 150-а-800	1113	0,81	1,8

Список литературы / References:

1.Куликова М.В., Земцов Л.М. Сагиов С.А. и др. Синтез Фишера-Тропша в присутствии Со-содержащих композиционных материалов на основе углерода.*Химия твердого топлива*, 2014, № 2, с. 32-38.

2. Хаджиев С.Н., Куликова М.В., Иванцов М.И. и др. Синтез Фишера-Тропша в присутствии наноразмерныхжелезополимерных катализаторов в реакторе с фиксированном слоем.*Наногетерогенныйкатализ*, 2016, т. 1, № 1,с. 63-69.

3. Lam E., Luong J.H.T. Carbon materials as catalyst supports and catalysts in the transformation of biomass to fuels and chemicals.*ACS Catalysis*, 2014, vol. 4, pp. 3393-3410.

4. Vasilev A.A., Ivantsov M.I., Dzidziguri E.L. et al.Size effect of the carbon-supported bimetallic Fe-Co nanoparticles on the catalytic activity in the Fischer-Tropsch synthesis.*Fuel*, 2022, vol. 310,(122455).

5. Yang Y., Chiang K., Burke N.Porous carbon-supported catalysts for energy and environmental applications: A short review. *Catalysis Today*, 2011, vol. 178, pp. 197-205.

6. Majekodunmi S.O., Olorunsola E.O., Ofiwe U.C. et al.Material properties of chitosan from shells of Egeria radiata: Drug delivery considerations. *Journal of Coastal Life Medicine*, 2017, vol. 5, pp. 321-324.

7. Xue R., Shen Z.Formation of graphite-potassium intercalation compounds during activation of MCMB with KOH.*Carbon*,2003, vol. 41, № 9, pp. 1862-864.

8. Taylor A., Sinclair H. On the determination of lattice parameters by the debye-scherrer method.*Proceedings of the Physical Society*, 1945, vol. 57, pp. 126-135.

9. БарабашС.М. Структураисвойстваметалловисплавов. Киев: Науковаядумка, 1986. 598 с.

SYNTHESIS OF POROUS METAL-CARBON NANOCOMPOSITES BASED ON BIMETALLIC Fe-Co NANOPARTICLES

Vasilev A.A., Efimov M.N., Muratov D.G., Karpacheva G.P.
Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS
Leninskiyprospekt 29, Moscow, 119991 Russia
e-mail:raver.vasiljev@mail.ru

Abstract. A method synthesis of metal-carbon nanocomposites based on Fe-Co solid solution nanoparticles and porous carbon support was proposed. The proposed method is based on the joint formation of Fe-Co solid solution nanoparticles and porous carbon support based on carbonized chitosan via infrared (IR) radiation in the presence of alkali. The elemental and phase composition, morphology and porosity of the synthesized metal-carbon nanocomposites depending on the synthesis temperature and synthesis method were studied. It was shown that in all samples the chemical composition of the formed Fe-Co solid solution nanoparticles corresponds to the initial metal ratio. It was found that alkaline treatment of the precursor leads to the formation of larger metal nanoparticles. The highest value of the specific surface area was achieved at an activation temperature of 700 °C and was 1146 m^2/g.

Keywords*: metal-carbon nanocomposites, Fe-Co nanoparticles, IR pyrolysis, chitosan.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ОТНОШЕНИЙ В СИСТЕМЕ ОРТОФОСФАТ МАГНИЯ–ОРТОФОСФАТ НАТРИЯ

Преображенский И.И., Шаталова Т.Б., Путляев В.И.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Ленинские горы 1, 119991, Москва, Россия
e-mail: preo.ilya@yandex.ru

Аннотация. В качестве создания способных к резорбции биоматериалов перспективно использование фосфатов магния, обладающих большей скоростью растворения по сравнению с традиционно применяемыми фосфатами кальция. В работе были исследованы фазовые отношения в системе $Mg_3(PO_4)_2$–Na_3PO_4 с использованием методов термического анализа и РФА для уточнения границ фазовых полей и последующего изготовления биокерамических материалов, которые могут быть перспективны в регенеративной хирургии.
***Ключевые слова*:** *фосфаты магния, фазовая диаграмма, биокерамика, биорезорбируемость, регенеративная медицина.*

Ежегодно во всем мире проводится 2.8 миллиона операций по восстановлению костной ткани [1], в процессе которых используют имплантаты, которые можно разделить на две большие группы: не поддающиеся биологическому разложению металлы и сплавы (например, титан, кобальт и их сплавы) и биоразлагаемые материалы. Металлические имплантаты, которые не поддаются биологическому разложению, используют уже более 100 лет для заживления дефектов костной ткани, но их необходимо удалять после процесса заживления дефекта или менять на новый имплантат во время повторной операции [2, 3]. Наиболее перспективными материалами для костных имплантатов являются биоразлагаемые материалы, которые рассасываются в организме человека и со временем могут быть заменены естественной костной тканью, избегая повторных хирургических вмешательств. Из-за химического сходства с неорганической составляющей костной ткани в основном используют синтетические материалы из фосфатов кальция [4-6]. За последние несколько лет фосфаты магния привлекли интерес, связанный с их потенциальным применением в биомедицинской области [7, 8]. Это может быть объяснено с важной ролью магния в функционировании организма [9, 10]. Фосфаты магния являются компонентами минералов, таких как камни в почках [11] и кости, и большинство исследований, связанных с магнием, были посвящены ортопедическим цементам, однако наблюдается малое количество исследований по разработке биокерамических материалов на основе фосфатов магния [12, 13]. Целью данной работы явилось исследование двойной системы $Mg_3(PO_4)_2$ –Na_3PO_4 методами термического анализа и РФА для дальнейшего получения керамических материалов в данной системе.

Материалы и методы. В работе проводили синтез всех исследуемых соединений, включая пирофосфат магния, для чего изначально готовили струвит (гексагидрат двойного фосфата магния аммония, $NH_4MgPO_4{\cdot}6H_2O$) путем осаждения из водных растворов солей в течение 1 и 2 часов согласно реакции 1:

$$MgCl_2 + (NH_4)_2HPO_4 + 6H_2O \rightarrow NH_4MgPO_4{\cdot}6H_2O\downarrow + NH_4Cl + HCl \quad (1)$$

Пирофосфат магния получали термическим разложением струвита при 1100°C в течение 6 часов по реакции 2:

$$2MgNH_4PO_4{\cdot}6H_2O \rightarrow Mg_2P_2O_7 + 2NH_3\uparrow + 7H_2O\uparrow \quad (2)$$

Получение ортофосфата магния $Mg_3(PO_4)_2$ и двойных фосфатов магния-натрия ($MgNaPO_4$ и $Mg_4Na(PO_4)_3$) проводили твердофазным методом согласно реакциям 3-5:

$$MgO + Mg_2P_2O_7 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 \quad (3)$$

$$Mg_2P_2O_7 + Na_2CO_3 \rightarrow 2MgNaPO_4 + CO_2\uparrow \quad (4)$$

$$Mg_3(PO_4)_2 + MgNaPO_4 \rightarrow Mg_4Na(PO_4)_3 \quad (5)$$

Рассчитанные навески исходных порошков помещали в барабан из стабилизированного диоксида циркония, и проводили гомогенизацию и механическую активацию частиц смеси в шаровой мельнице планетарного типа Pulverisette (Fritsch, Германия) в течение 15 минут со скоростью 500 об/мин. Для помола использовали шары из диоксида циркония с диаметром 1 мм, соотношение материал шары составляло 1:10. В качестве жидкой среды использовали ацетон ($(CH_3)_2CO$, х.ч.) для увеличения эффективности помола и гомогенизации. Для синтеза ортофосфата магния исходные порошки после сушки подвергали обжигу при температуре 1100°C в течение 12 часов. Для поиска оптимальных условий синтеза $MgNaPO_4$ проводили серию обжигов в муфельной печи Nabertherm (Германия) в интервале температур от 700 до 1000°C с выдержкой 10 часов. Двойной ортофосфат магния-натрия получали твердофазным методом из двойного фосфата магния-натрия $MgNaPO_4$ и ортофосфата магния $Mg_3(PO_4)_2$ при температуре 1100°C в течение 10 часов [14].

Для исследования фазовых равновесий в системе $Mg_3(PO_4)_2$-$Mg_4Na(PO_4)_3$ использовали порошки на основе смесей $Mg_3(PO_4)_2$ и $Mg_4Na(PO_4)_3$. Расчет смесей производили по реакции 6:

$$(1\text{-}3z)Mg_3(PO_4)_2 + 2zMg_4Na(PO_4)_3 \rightarrow Mg_{(3\text{-}z)}Na_{2z}(PO_4)_2, \quad (6)$$

где z=0-0.25

Результаты и обсуждение. Согласно фазовому анализу в результате синтеза растворным методом струвита был получен однофазный образец (рис. 1 карта ICDD 15-762). Причем в работе было проведено уменьшение времени синтеза до 1 часа, в результате чего наблюдалось образование однофазного струвита, что позволяет сократить время синтеза. После термообработки струвита при 1100°C в происходит образование однофазного пирофосфата магния.

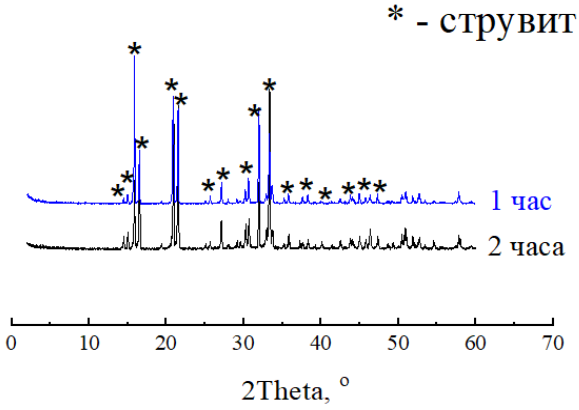


Рисунок 1 – Дифрактограммы порошков на основе струвита $NH_4MgPO_4{\cdot}6H_2O$, полученных при синтезе в течение 1 и 2 часов.

Синтез ортофосфата магния проводили с использованием смеси на основе пирофосфата магния и оксида магния. При термообработке стехиометрической смеси при 1100°C в течение 12 часов происходит образование однофазного образца ортофосфата магния (карта ICDD 35-134).

В работе проводили исследование части Mg_4NaPO_4–$Mg_3(PO_4)_2$ внутри фазовой диаграммы $Mg_3(PO_4)_2$–Na_3PO_4, поскольку существуют разногласия по поводу количества полиморфных модификаций двойных фосфатов магния-натрия, и именно эта область представляет интерес для дальнейшего получения биокерамических материалов. Для исследования фазовых отношений и установления границ фазовых полей исследовали смеси на основе Mg_4NaPO_4 и $Mg_3(PO_4)_2$, отожженные при температуре 800°C в течение 2 дней. Температурный диапазон исследования был выбран от 800°C до 1400°C. Согласно данным РФА, при обжиге смесей при 800°C основными фазами являются Mg_4NaPO_4 и ортофосфат магния, и при данной температуре обжига не происходит фазовых изменений.

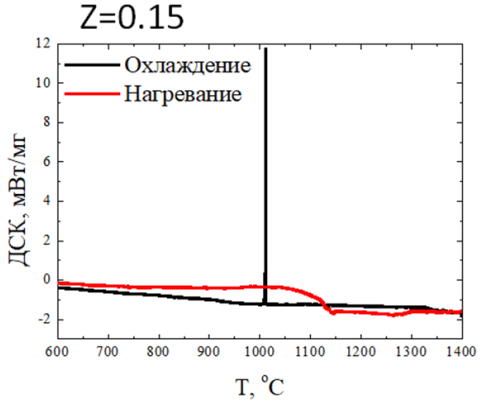


Рисунок 2 – Результаты термического анализа для образца с коэффициентом z=0.15 в уравнении 6.

При проведении термического анализа (рис. 2) было показано, что для всех образцов наблюдается наличие экзо-эффекта при охлаждении при температурах более 900°C. Резкие пики, наблюдающиеся для всех составов при нагревании, позволяют сделать вывод о высокой скорости фазового перехода. Полученные значения позволяют сделать оценку границ фазовых полей в исследуемой системе Mg_4NaPO_4–$Mg_3(PO_4)_2$. Производили обжиг исследуемых образцов при температурах пиков согласно термическому анализу. При анализе фазового анализа смесей после обжига до температуры пика происходит образование ортофосфата магния. Таким образом, установлено, что выше температур 1100°C в исследуемой части фазовой диаграммы Mg_4NaPO_4–$Mg_3(PO_4)_2$ образуется ортофосфат магния.

Выводы. В работе были изучены фазовые отношения в системе Mg_4NaPO_4–$Mg_3(PO_4)_2$ по результатам термического анализа и РФА. Для всех образцов при термообработке до температуры эффекта по данным ДСК наблюдается переход в ортофосфат магния. При создании биокерамики на основе исследуемой

системы следует выбирать температуры меньше 1100°C, что связано с образованием ортофосфата магния из смеси компонентов.

Работа была поддержана Российским научным фондом (грант № 22-19-00219).

Список литературы / References

1. Kengelbach-Weigand A., Thielen C., Bäuerle T., Götzl R., Gerber T., Körner C. et al. Personalized medicine for reconstruction of critical-size bone defects–a translational approach with customizable vascularized bone tissue. *NPJ Regen. med.*, 2021, vol. 6, № 1, pp. 1-13.

2. Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринов С.М., Давыдова Г.А., Селезнева И.И., Преображенский И.И., Русаков М.К., Фомина А.А., Волченкова В.А. Синтез и свойства марганецсодержащих кальцийфосфатных материалов. *Неорган. материалы*, 2020, Т. 56, № 7, с. 738-745.

3. Selvamani V., Kadian S., Detwiler D.A., Zareei A., Woodhouse I., Qi Z. et al. Laser-assisted nanotexturing and silver immobilization on titanium implant surfaces to enhance bone cell mineralization and antimicrobial properties. *Langmuir*, 2022, vol. 38, № 13, pp. 4014-4027.

4. Liu M., Liu H., Feng F., Xie A., Kang G.J., Zhao Y. et al. Magnesium Deficiency Causes a Reversible, Metabolic, Diastolic Cardiomyopathy. *J. American Heart Assoc.*, 2021, ID e020205.

5. Федотов А.Ю., Котяков А.А., Смирнов И.В.и др. Покрытия из низкотемпературных фосфатов кальция на гидроксиапатитовой керамике. *Материаловедение*, 2020, Т. 10, с. 43-48.

6. Преображенский И.И., Тихонов А.А., Климашина Е.С., Евдокимов П.В., Путляев В.И. Набухание акрилатных гидрогелей, наполненных брушитом и октакальциевым фосфатом. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2020, Т. 8, с. 1601-1603.

7. ZhaoX., YangZ., LiuQ., YangP., WangP., WeiS. etal. Potential Load-Bearing Bone Substitution Material: Carbon-Fiber-Reinforced Magnesium-Doped Hydroxyapatite Composites with Excellent Mechanical Performance and Tailored Biological Properties. *ACS Biomaterials Science & Eng*, 2022.

8. Ewald A., Helmschrott K., Knebl G., Mehrban N., Grover L. M., Gbureck U. Effect of cold-setting calcium-and magnesium phosphate matrices on protein expression in osteoblastic cells. *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomaterials*, 2011, vol. 96, № 2, pp. 326-332.

9. Chau C., Qiao F., Li Z. Potentiometric study of the formation of magnesium potassium phosphate hexahydrate. *J. mater. in civil eng.*, 2012, vol. 24, № 5, pp. 586-591.

10. Zhang J., Tang L., Qi H., Zhao Q., Liu Y., Zhang Y. Dual function of magnesium in bone biomineralization. *Adv. Healthc. Materials*, 2019, vol. 8, № 21, ID 1901030.

11. Blaine J., Chonchol M., Levi M. Renal control of calcium, phosphate, and magnesium homeostasis. *Clinical J. American Soc. Nephrol.*, 2015, vol. 10, № 7, pp. 1257-1272.

12. Razavi M., Fathi M., Savabi O., Tayebi L., Vashaee D. Biodegradable magnesium bone implants coated with a novel bioceramic nanocomposite. *Materials*, 2020, vol. 13, № 6, ID 1315.

13. Kaur K., Singh K.J., Anand V., Bhatia G., Singh S., Kaur H., Arora D.S. Magnesium and silver doped $CaO–Na_2O–SiO_2–P_2O_5$ bioceramic nanoparticles as implant materials. *Ceram. Int.*, 2016, vol. 42, № 11, pp. 12651-12662.

14. Преображенский И.И., Путляев В.И. Синтез и фазовые превращения соединений системы $Mg_4Na(PO_4)_3–Mg_3(PO_4)_2$ в качестве перспективных фаз для изготовления биокерамики. *Неорган. материалы*, 2022, Т. 58, № 4, с. 367-373.

INVESTIGATION OF PHASE RELATIONS IN THE MAGNESIUM ORTHOPHOSPHATE–SODIUM ORTHOPHOSPHATE SYSTEM

Preobrazhenskiy I.I., Shatalova T.B., Putlyaev V.I.
M.V. Lomonosov Moscow State University, *Leninskie Gory 1, 119991 Moscow, Russian Federation*
e-mail: preo.ilya@yandex.ru

Abstract. For a creation of resorbable biomaterials, the use of magnesium phosphates with a higher dissolution rate compared to the traditionally used calcium phosphates is promising. In this work the phase relations in the $Mg_3(PO_4)_2–Na_3PO_4$ system were investigated using the method of thermal analysis and XRD to clarify the boundaries of phase fields and the subsequent manufacture of bioceramic materials which may be promising in regenerative medicine.

Key word: *magnesium phosphates, phase diagram, bioceramics, bioresorbability, regenerative medicine.*

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФОТОЛЮМИНОФОРЫ, АКТИВИРОВАННЫЕ ИОНАМИ ВИСМУТА И ИТТРИЯ, НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н., Антропова Т.В.
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова 2, 199034, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: girsovama@yandex.ru

Аннотация. Синтезированы висмутсодержащие композиционные материалы (ВКМ) с переменным содержанием оксида иттрия на основе силикатных пористых стекол (ПС-8В-НТ). ВКМ получены путем импрегнирования матриц из ПС-8В-НТ в подкисленных 0.5 Мводно-солевых растворах пентагидрата нитрата висмута в присутствии гексагидрата нитрата иттрия (соотношение солей в растворе Bi/Y от 1:1 до 10:1) с их последующей тепловой обработкой (в диапазоне 470–870 °С). Методом оптической спектроскопии у ВКМ обнаружены полосы поглощения в диапазоне 395–740 нм, которые характерны для различных форм висмута (ионы, сферические коллоидные частицы, поликатионы и димеры). Выявлены дополнительные полосы поглощения при 530, 535, 662 нм, которые, возможно, связаны с кислородом и его вакансиями в Y_2O_3. Методом ближней ИК спектроскопии у ВКМ идентифицированы колебания, характерные для поглощения Bi^0, Bi^+ ионов, Bi_2^+ димеров и колебаний решетки в Y_2O_3. Установлено, что ВКМ обладают люминесценцией в широком спектральном диапазоне (235–880 нм) благодаря присутствию Y^{3+}–O_3^{2-} центров,Y=O радикалов в оксиде иттрия и различных висмутовых активных центров.

***Ключевые слова*:** *висмутсодержащие композиционные материалы, иттрий, люминесценция, оптическая спектроскопия, энергодисперсионная спектроскопия, ближняя инфракрасная спектроскопия.*

В настоящей работе получены новые висмутсодержащие композиционные материалы (ВКМ) с переменным содержанием оксида иттрия на основе силикатных пористых стекол (ПС-8В-НТ). Матрицы ПС-8В-НТ изготовлены путем сквозного выщелачивания пластин двухфазного стекла заводской варки в водных 3М растворах HNO_3 при кипячении с последующей промывкой в дистиллированной воде, сушкой при 120 °С (ПС-8В-НТ-120). Образцы ВКМ получены при комнатной температуре в подкисленных 0.5 Мводно-солевых растворах пентагидрата нитрата висмута в присутствии гексагидрата нитрата иттрия (соотношение солей в растворе Bi/Y от 1:1 до 10:1). Затем серия образцов ВКМ была подвергнута тепловой обработке (по специально разработанным режимам [1]) при температурах Т от 470 до 870 °С (на воздухе) с изотермическими выдержками в течение 15–120 мин. Тепловая обработка ВКМ и ПС-8В-НТ-120 при Т = 870 ± 5 ºС приводит к полному закрытию пор и получению монолитных кварцоидных ВКМ и стекол (КС-8В-НТ-120). В качестве образцов сравнения в исследованиях использованы ПС-8В-НТ-120 и КС-8В-НТ-120. По данным химического анализа ПС-8В-НТ-120 (средний диаметр пор в диапазоне 3–5 нм, пористость ~ 30 %) и КС-8В-НТ-120 содержат (по анализу, мас. %): 0.30 Na_2O, 3.14 B_2O_3, 96.45 SiO_2, 0.11 Al_2O_3 и 0.23 Na_2O, 3.48 B_2O_3, 96.19 SiO_2, ≤ 0.10 Al_2O_3 соответственно [2, 3]. В синтезированных образцах ВКМ, термообработанных при 650 °С, методом пламенной фотометрии на спектрофотометре Ice of 3000 Series («Thermo Scientific», США) было определено содержание висмута и натрия, которое в пересчете на оксиды составило, мас. %: (0.34–0.43) Na_2O, (1.37–1.51) Bi_2O_3. Стандартное квадратичное отклонение составляло 0.2–0.6 %. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии изучен элементный состав ВКМ (Bi/Y = 1:1, тепловая обработка ВКМ при 650 °С**)**. Измерены линейные профили концентрации элементов с шагом 20–25 мкм. Измерения проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) CamScan MX2500, оборудованном энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li) детектор с площадью 10 мм^2 и разрешающей способностью 138 eV (для MnK_α)). Образцы композитов запрессовывали в полимерные шайбы, полировали и напыляли углеродом. Проведены исследования ВКМ методом оптической спектроскопии (измерены спектры оптической плотности в диапазоне 380–900 нм) на спектрофотометре СФ-2000 (ЗАО «ОКБ СПЕКТР», Россия; наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм). Проведены исследования ВКМ методом люминесцентной спектроскопии (измерены спектры люминесценции в диапазоне 235–880 нм) на спектрофлуорметре RF 6000 (SHIMADZUCorp.; источник возбуждения – ксеноновая лампа 150 Вт). Выполнены исследования ВКМ методом ближней ИК спектроскопии (спектры пропускания) с помощью спектрофотометра ФСМ-2211 («ИНФРАСПЕК», Россия; в области частот 11000–4000 см$^{-1}$ со спектральным разрешением 2 см$^{-1}$). Исследования ВКМ методами энергодисперсионной рентгеновской, оптической, люминесцентной и ближней ИК спектроскопии проводили на плоскопараллельных пластинах толщиной 1.50 ± 0.15 мм при комнатной температуре.

На рис.1 представлены концентрационные профили элементов по толщине образцов ВКМ и характерные спектры элементного состава центральной части образцов ВКМ по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Видно, что кремний и кислород распределены равномерно, а их концентрация по толщине образцов находится в пределах 42.60–45.72 мас. % и 49.63–52.31 мас. % соответственно. Висмут в образцах распределен неравномерно по толщине образцов (в

пределах 0.00–4.56 мас. %; среднее значение: 3.04 ± 0.27 мас. %), а иттрий, напротив, достаточно равномерно (в пределах 0.83–2.49 мас. %; среднее значение: 1.73 ± 0.30 мас. %), за исключением поверхностного слоя образцов (~ 100 мкм). На характерном спектре элементного состава центральной части ВКМ были обнаружены пики, соответствующие основным компонентам (сильные пики – Si, O), сильные пики висмута в интервале энергий ~ 1.5–2.5 кэВ, сильные пики иттрия – ~ 1.5–2.0 кэВ.

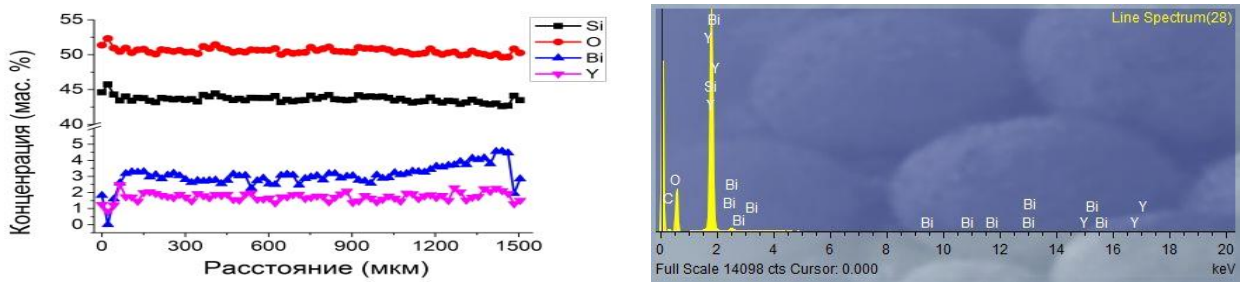


Рисунок 1 – ВКМ **(**Bi/Y = 1:1, тепловая обработка ВКМ при 650 °С).Концентрационные профили элементов по толщине и характерный спектр элементного состава центральной части ВКМ по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

На рисунке 2 представлены спектры оптической плотности (380–900 нм) ВКМ на примере двух серий (Bi/Y = 1:1 и Bi/Y = 10:1) в зависимости от режима термообработки (при 470, 650, 870 °С).

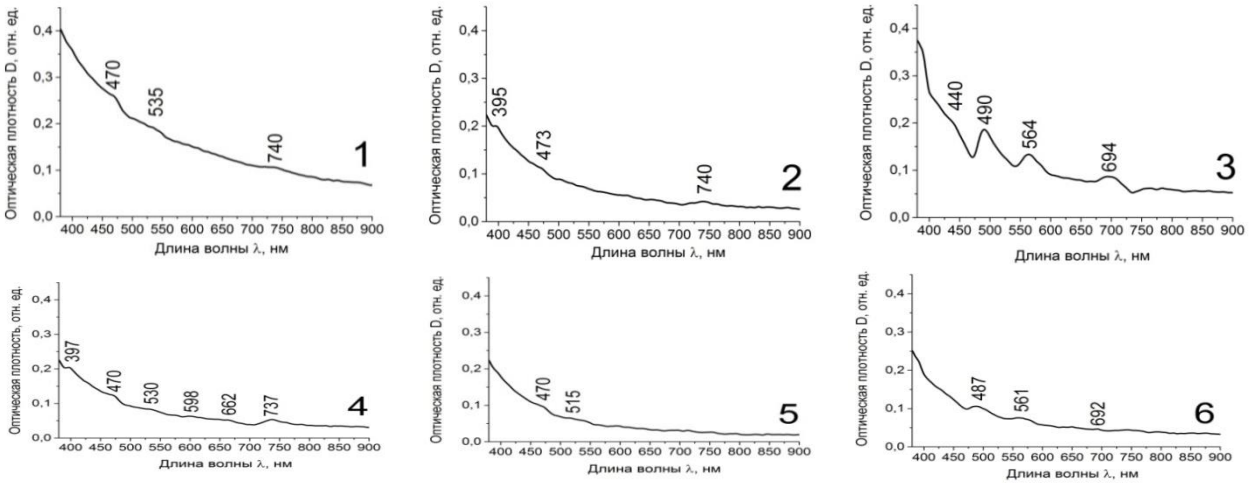


Рисунок 2 – Спектры оптической плотности ВКМ в зависимости от их состава и температуры тепловой обработки. ВКМ (**Bi/Y = 1:1**) (*1–3*); ВКМ (**Bi/Y = 10:1**) (*4–6*). Тепловая обработка ВКМ: при **470 °С** (1, 4); при **650 °С** (2, 5); при **870 °С** (3, 6)

Известно, что термообработка гексагидрата нитрата иттрия выше 420 ºС приводит к формированию оксидов иттрия [4], а при 565–700 ºС происходит термолиз пентагидрата нитрата висмута до формирования оксида висмута [4, 5], включая формирование промежуточной фазы оксонитрата ($Bi_5O_7NO_3$) при 400–450 ºС [5]. Обнаружены полосы при 395, 397 нм (Bi^{3+} ионы (электронный переход $^1D_2 \rightarrow {}^3P_2$); Bi_5^{3+}поликатионы, сферические коллоидные частицы висмута и димеры висмута [6–9]); при 440 нм (Bi^+ ионы (электронный переход $^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$); Bi_5^{3+}поликатионы [7, 10]); при 470–490 нм (Bi^{2+} ионы (электронный переход $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}(2)$) и Bi^+ ионы (электронный переход $^3P_0 \rightarrow {}^1S_0$) [10–12]); при 470 и 473 нм (димеры висмута и Bi^0 (электронный переход $^4S_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$)), при 487 и 490 нм ($Bi^0$ (электронный переход $^4S_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$)) [9, 12, 13]); при 561 и 564 нм (Bi^{2+} центры (электронный переход $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}(1)$) [11]); при 515 нм ($Bi^+$ ионы (электронный переход $^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$), Bi^0 (электронный переход $^4S_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$), Bi_5^{3+}поликатионы [7, 14, 15]); при 530, 535 нм (Bi^+ ионы (электронный переход $^3P_0 \rightarrow {}^1S_0$) [15]); при 598 нм ($Bi^+$ ионы (электронный переход $^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$) [15]); при 692, 694 нм (Bi^+ ионы (электронный переход $^3P_0 \rightarrow {}^3P_2$) [12, 14]);при 737 и 740 нм (Bi_5^{3+}поликатионы, димеры висмута и Bi^+ ионы (электронный переход $^3P_0 \rightarrow {}^3P_1$) [7, 9, 16]); при 662 нм (Bi^+ ионы [7]). Полосы при 662 нм (~ 1.87 eV), 530 нм (~ 2.34 eV), 535 нм (~ 2.32 eV), возможно, связаны с кислородом и его вакансиями в Y_2O_3 [17]. Установлено, что с ростом концентрации оксида иттрия в ВКМ (при одинаковом содержании висмута в композитах) происходит исчезновение или снижение интенсивности полос поглощения, связанных с ионами висмута в разной степени окисления.

На рисунке 3 показаны ИК спектры пропускания в области частот 11000–4000 $см^{-1}$ ВКМ двух серий (Bi/Y = 1:1 и Bi/Y = 10:1) в зависимости от режима термообработки (на примере двух режимов: при 470 и 650 °С). Обнаружены полосы поглощения: при 10753–10747, 10563, 10484–10475 $см^{-1}$ (второй обертон валентных колебаний свободных групп ОН; поглощение Bi^+ ионов (электронный переход $^3P_0 \rightarrow {}^3P_1$) и Bi^0(электронный переход $^4S_{3/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}(1)$) [16, 18, 19]); при 8706 и 8688 $см^{-1}$ (сочетание обертонов валентных колебаний ОН групп ($2\nu_3 + 2\nu_1$) ОН [18]); при 8141 и 8111$см^{-1}$ (сочетание валентных колебаний ОН групп

($2\nu_3 + \nu_1$) OH[18]); при 7327, 7325, 7122 и 7115 $см^{-1}$ (обертон валентного колебания (ν) OH групп (2ν(OH)) и Si–OH групп (ν(Si–OH)) [20, 21]); при 6893 и 6880 $см^{-1}$ (поглощение гидроксильных групп 2ν(OH) и сочетание деформационных и валентных колебаний воды (δ + ν) H_2O [20, 21]); при 5624 и 5577 $см^{-1}$ ((δ + ν) H_2O [21]); при 5269 и 5265 $см^{-1}$(сочетание (ν + δ) H_2O и (δ + ν) OH [20, 21]); при 4517 и 4508 $см^{-1}$(колебания ν(OH), ν(Na–OH), δ(Si–OH) групп, (δ + ν) Si–OH групп [20–22]); при 5942 и 5900 $см^{-1}$(поглощение Bi^+ ионов [23]); при 4427 и 4424 $см^{-1}$(колебания δ(Si–OH), ν(OH) групп, поглощение Bi^+ ионов и Bi_2^+ димеров висмута [19, 20, 23]).

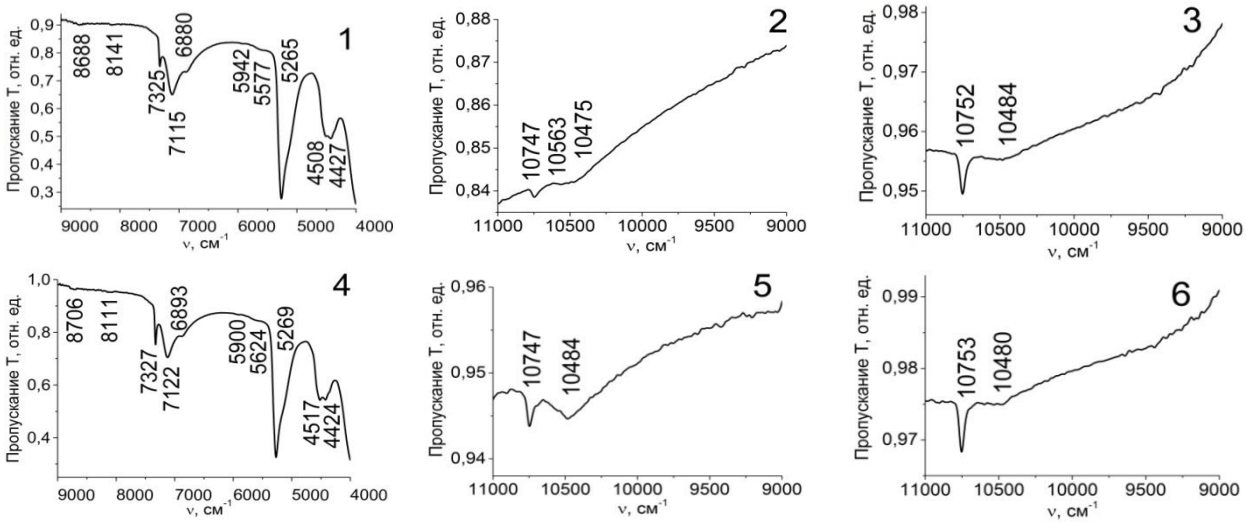


Рисунок 3 – ИК спектры пропускания ВКМ в зависимости в зависимости от их состава и температуры тепловой обработки. ВКМ (Bi/Y = 1:1) (*1–3*); ВКМ (Bi/Y = 10:1) (*4–6*). Тепловая обработка ВКМ: при 470 °С (1, 2, 4, 5); при 650 °С (3, 6)

На рисунке 4 представлены спектры люминесценции ВКМ двух серий (Bi/Y = 1:1 и Bi/Y = 10:1) в зависимости от режима термообработки (при 650 и 870 °С).

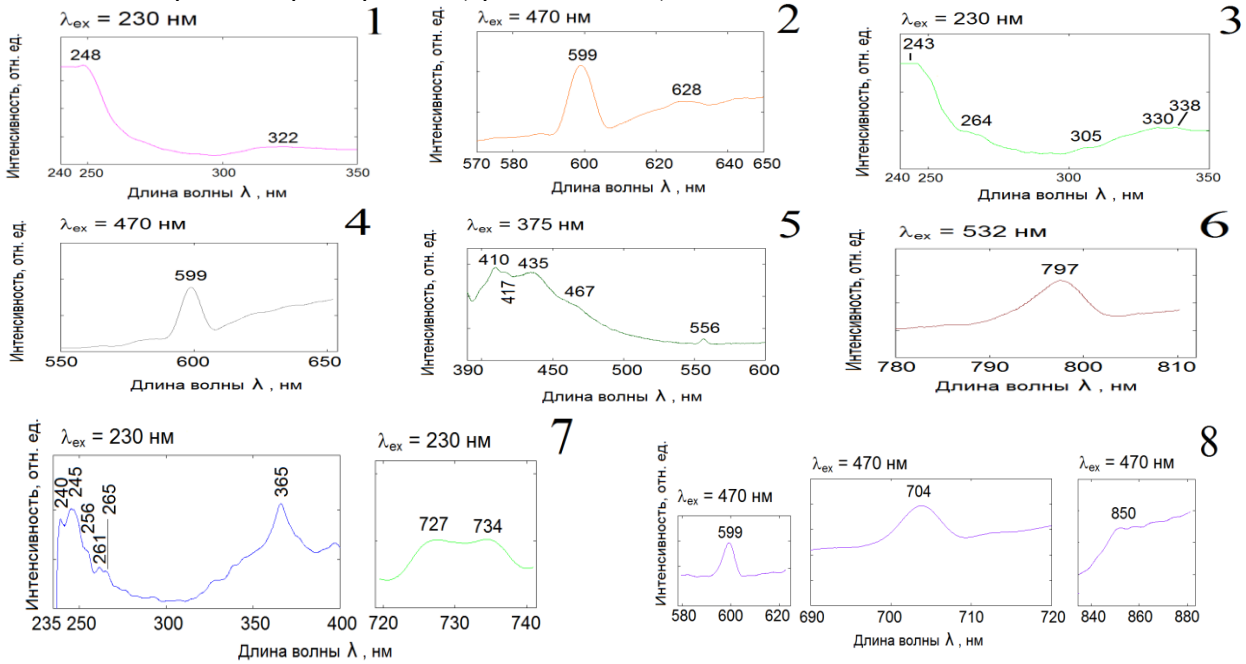


Рисунок 4 – Спектры люминесценции ВКМ в зависимости от их состава и температуры тепловой обработки. ВКМ (Bi/Y = 1:1) (*1*, 2, 5, 6); ВКМ (Bi/Y = 10:1) (*3, 4, 7, 8*). Тепловая обработка ВКМ: при 650 °С (1–6); при 870 °С (7, 8)

При $\lambda_{возб}$ = 230 нм обнаружена УФ люминесценция с максимумами в диапазонах $\lambda_{люм}$ = 240–265 нм и $\lambda_{люм}$ = 305–365 нм, а также красная люминесценция при $\lambda_{люм}$ = 727–734 нм. При $\lambda_{возб}$ = 375 нм обнаружена сине-зеленая люминесценция с максимумами в диапазоне $\lambda_{люм}$ = 410–556 нм. При большей длине волны возбуждения ($\lambda_{возб}$ = 470 нм) появляется оранжевая ($\lambda_{люм}$ = 599–628 нм), красная ($\lambda_{люм}$ = 704 нм) и БИК ($\lambda_{люм}$ = 850 нм) люминесценция. При $\lambda_{возб}$ = 532 нм обнаружена БИК люминесценция ($\lambda_{люм}$ = 797 нм). УФ люминесценция при $\lambda_{люм}$ = 240–265 нм (Aband), $\lambda_{люм}$ = 305 нм (~ 32787 $см^{-1}$), $\lambda_{люм}$ = 365 нм (~ 27397 $см^{-1}$) возможно связана с изолированными Bi^{3+} ионами (электронный переход $^3P_{0,1} \rightarrow {}^1S_0$) [24, 25], а при $\lambda_{люм}$ = 322–338 нм относится к переходу $Bi^{3+} \rightarrow Y^{3+}$ММСТ (metal-to-metalcharge-transfertransitions), к Bi^{3+} парам

([Bi^{3+}]^{p} pairs) и к Bi^{3+} ионам (электронный переход $^3P_0 \rightarrow {}^1S_0$) [24–27]. Узкая УФ полоса люминесценции при 365 нм может излучаться дырочным центром O_3^{2-}, ассоциированным с катионными вакансиями Y^{3+} (Y^{3+}–O_3^{2-}) в оксиде иттрия [28]. Сине-зеленая люминесценция в диапазоне $\lambda_{люм}$ = 410–556 нм может быть связана с присутствием Bi^{3+} ионов (электронный переход $^3P_{0,1} \rightarrow {}^1S_0$), а полоса при 410 нм относится к Bi^{3+} ионам с пространственной симметрией S_6 [10, 14, 25, 29]. Оранжевая люминесценция ($\lambda_{люм}$ = 599–628 нм), возможно, связана с Bi^{2+} ионами (электронный переход $^3P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$) и связанными радикалами Y=O в оксиде иттрия [10, 11, 14, 28, 29]. Красная люминесценция при 704, 727 и 734 нм возможно вызвана Y=O в оксиде иттрия и Bi^{+} ионами (электронный переход $^3P_2 \rightarrow {}^3P_0$), Bi^{2+} ионами (электронный переход $^3P_{3/2}(1) \rightarrow {}^2P_{1/2}$) [28–31]. Широкая полоса БИК люминесценции с максимумом при $\lambda_{люм}$ = 797 нм, скорее всего, связана с висмутовыми активными центрами, ассоциированными с кремнием (Si-ВАЦ); с Bi^{+} центрами, Bi^{2+} центрами, BiNIR центрами, с Y=O радикалами в оксиде иттрия, а при $\lambda_{люм}$ = 850 нм – с Si-ВАЦ и Y=O радикалами [19, 28–33].

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № АААА-А19-119022290087-1 и № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)). *Авторы признательны н.с. А. В. Антонову (ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) за исследование композиционных материалов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.*

Список литературы / References:

1. Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В. Способ изготовления люминесцентного висмутсодержащего кварцоидного материала на основе высококремнеземного пористого стекла. *Патент РФ,* № 2605711, опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36, 17 с.: ил.

2. Antropova T., Girsova M., Anfimova I., Drozdova I., Polyakova I., Vedishcheva N. Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides. *J. Non-Cryst. Solids*. 2014, vol. 401. pp. 139–141.

3. Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н. Свойства висмут-содержащих высококремнеземных стекол в зависимости от концентрации висмута и режима тепловой обработки. I. Спектрально-оптические свойства. *Физика и химия стекла*, 2018, Т. 44, № 5, с. 464–472.

4. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. *Константы неорганических веществ: справочник*. М.: Дрофа, 2008, 685 с.

5. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. *Химия висмутовых соединений и материалов*. Новоссибирск: Изд-во СО РАН, 2001, 360 с.

6. Fan X., Su L., Ren G., Jiang X., Xing H., Hu J., Tang H., Li H., Zheng L., Qian X., Feng H. Influence of thermal treatment on the near-infrared broadband luminescence of Bi:CsI crystals. *Optical Materials Express*, 2013, vol. 3, pp. 400–406.

7. Romanov A.N., Fattakhova Z.T., Veber A.A., Usovich O.V., Haula E.V., Korchak V.N., Tsvetkov V.B., Trusov L.A., Kazin P.E., Sulimov V.B. On the origin of near-IR luminescence in Bi-doped materials (II). Subvalent monocation Bi^{+} and cluster Bi_5^{3+} luminescence in $AlCl_3/ZnCl_2/BiCl_3$ chloride glass. *Opt. Express*, 2012, vol. 20, pp. 7212–7220.

8. Романов А.Н., Хаула Е.В., Корчак В.Н. Образование и оптические свойства ИК фотолюминесцентных центров в алюмофосфатном стекле, содержащем висмут. *Квантоваяэлектроника*, 2020, Т.50, №10, с.910–916.

9. Sokolov V.O., Plotnichenko V.G., Dianov E.M. Origin of broadband near-infrared luminescence in bismuth-doped glasses. *Optics Letters*, 2008, vol. 33, pp. 1488–1490.

10. Zhou S., Jiang N., Zhu B., Yang H., Ye S., Lakshminarayana G., Hao J., Qiu J. Multifunctional Bismuth-Doped Nanoporous Silica Glass: From Blue-Green, Orange, Red, and White Light Sources to Ultra-Broadband Infrared Amplifiers. *Advanced Functional Materials*, 2008, vol. 18, pp. 1407–1413.

11. Hamstra M. A., Folkerts H. F., Blasse G. Red Bismuth Emission in Alkaline-earth-metal Sulfates. *J. Mater. Chem*., 1994, vol. 4, pp. 1349–1350.

12. Li X., Cao J., Wang L., Peng M. Predictable tendency of Bi NIR emission in Bi-doped magnesium aluminosilicate laser glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, vol. 101, pp. 1159–1168.

13. Zhang J., Han L., Guan Z., Jia B., Peng Z., Guan X., Yan B., Peng G.-D., Lu P. Electronic and Luminescence Characteristics of Interstitial Bi Atom in Bismuth-Doped Silica Optical Fiber. *Journal of Luminescence*, 2019, vol. 207, pp. 346–350.

14. Xu Z., Yan J., Xu C., Zhang H., Chen G., Liu X., Qiu J.Effect of SiO_2 on optical properties of bismuth-doped B_2O_3–GeO_2–SiO_2 glasses. *Applied Physics B*, 2018, vol. 124, article 178, pp. 1–7.

15. Sun H.-T., Hosokawa A., Miwa Y., Shimaoka F., Fujii M., Mizuhata M., Hayashi S., Deki S. Strong Ultra-Broadband Near-Infrared Photoluminescence from Bismuth-Embedded Zeolites and Their Derivatives. *Advanced Materials*, 2009, vol. 21, pp. 3694–3698.

16. Peng M., Zollfrank C., Wondraczek L. Origin of broad NIR photoluminescence in bismuthate glass and Bi-doped glasses at room temperature. *J. Phys.: Condens. Matter*., 2009, vol. 21, article 285106, pp. 1–6.

17. Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V., Chundong L., Utebekov T.A. Absorption Band of Y_2O_3 Micro- and Nanopowders Induced by Proton and Electron Bombardment. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2017, vol. 11, pp. 827–831.

18. Humbach O., Fabian H., Grzesik U., Haken U., Heitmann W. Analysis of OH absorption bands in synthetic silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, vol. 203, pp. 19–26.

19. Plotnichenko V.G., Philippovskiy D.V., Sokolov V.O., Golovanov V.F., Polyakova G.V., Lisitsky I.S., Dianov E.M. Infrared luminescence in bismuth-doped AgCl crystals. *Optics Letters*, 2013, vol. 38, pp. 2965–2968.

20. Gavrilko T., Gnatyuk I., Puchkovska G., Baran J., Marchewka M., Morawska-Kowal T. Application of NIR spectroscopic method to the study of porous glasses filled with liquid crystals. *Optica Applicata*, 2003, vol. 33, pp. 23–32.

21. Davis K.M., Tomozawa M. An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, vol. 201, pp. 177–198.

22. Zotov N., Keppler H. The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses. *American Mineralogist*, 1998, vol. 83, pp. 823–834.

23. Sokolov V.O., Plotnichenko V.G., Dianov E.M. Centers of near-IR luminescence in bismuth-doped TlCl and CsI crystals. *Optics Express*, 2013, vol. 21, pp. 9324–9332.

24. Srivastava A.M., Camardello S.J. Concentration dependence of the Bi^{3+} luminescence in $LnPO_4$ (Ln=Y^{3+}, Lu^{3+}). *Optical Materials*, 2015, vol. 39, pp. 130–133.

25. Swart H.C., Kroon R.E. Ultraviolet and visible luminescence from bismuth doped materials. *Optical Materials: X*, 2019, vol. 2, article 100025, pp. 1–22.

26. Boutinaud P. On the luminescence of Bi^{3+} pairs in oxidic compounds. *Journal of Luminescence*, 2018, vol. 197, pp. 228–232.

27. Boutinaud P. Revisiting the Spectroscopy of the Bi^{3+} Ion in Oxide Compounds. *Inorganic Chemistry*, 2013, vol. 52, pp. 6028–6038.

28. Соломонов В.И., Осипов В.В., Шитов В.А., Лукьяшин К.Е., Бубнова А.С. Собственные центры люминесценции керамических иттрий-алюминиевого граната и оксида иттрия. *Оптика и спектроскопия*, 2020, Т. 128, Вып. 1, с. 5–9.

29. Osipov V.V., Rasuleva A.V., Solomonov V.I. Osipov V.V. Luminescence of Pure Yttria. *Optics and Spectroscopy*, 2008, vol. 105, pp. 524–530.

30. Puchalska M., Zych E., Bolek P. Luminescences of Bi^{3+} and Bi^{2+} ions in Bi-doped $CaAl_4O_7$ phosphor powders obtained via modified Pechini citrate process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol.806, pp. 798–805.

31. Wang W., Jiang C. Anomalous photoemission in bismuth-doped amorphous solid via selective reduction and energy transfer mechanism investigation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020, vol.820, article153169, pp.1–7.

32. Firstova E.G., Bufetov I.A., Khopin V.F., Vel'miskin V.V., Firstov S.V., Bufetova G.A., Nishchev K.N., Gur'yanov A.N., Dianov E.M. Luminescence properties of IR-emitting bismuth centres in SiO_2-based glasses in the UV to near-IR spectral region. *Quantum Electronics*, 2015, vol. 45, pp. 59–65.

33. Rong gui S. chu, Imakita K., Fujii M., Bai Z., Hayashi S. Luminescence properties of Bi-doped oxidized porous silicon thin films. *Optical Materials*, 2012,vol. 34, pp. 1161–1164.

PROMISING PHOTOLUMINOPHORES ACTIVATED BY BISMUTH AND YTTRIUM IONS BASED ON SILICATE POROUS GLASSES

Girsova M.A., Golovina G.F., Kurilenko L.N., Anfimova I.N., Antropova T.V.
Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Science
Makarova embankment, 2, Saint-Petersburg, 199034, Russia
e-mail: girsovama@yandex.ru

Abstract. Bismuth-containing composite materials (BCMs) with variable yttrium oxide content based on silicate porous glasses (PG-8B-NT) were synthesized. BCMs were obtained by impregnating matrices of PG-8B-NT in acidified 0.5 M water-salt solutions of bismuth nitrate pentahydrate in the presence of yttrium nitrate hexahydrate (salt ratio in Bi/Y solution from 1:1 to 10:1) with their subsequent heat treatment (in the range 470–870 °C). By the method of optical spectroscopy the absorption bands in the range of 395–740 nm, which are characteristic of various forms of bismuth (ions, spherical colloidal particles, polycations, and dimers) were found in BCMs. Additional absorption bands at 530, 535, 662 nm were detected, which are possibly related to oxygen and its vacancies in Y_2O_3. By the method of near-infrared spectroscopy the vibrations characteristic for absorption of Bi^0, Bi^+ ions, Bi_2^+ dimers and lattice vibrations in Y_2O_3 were identified in BCMs. It was found that BCMs possess luminescence in a wide spectral range (235–880 nm) due to the presence of Y^{3+}–O_3^{2-} centers, Y=O radicals in yttrium oxide and various bismuth active centers.

***Key word**: bismuth-containing composites, yttrium, luminescence, optical spectroscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, near-infrared spectroscopy.*

ОБЪЕМНАЯ ПЛОТНОСТЬ ЭНЕРГИИ ДЕФОРМАЦИИ В ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ФРИКЦИОННЫХ КОМПОЗИТАХ

Бардушкин В.В.[1], Сычев А.П.[2,3], Сергиенко В.П.[4], Лавров И.В.[1], Яковлев В.Б.[1], Бардушкин А.В.[1]
[1]Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук
[1]*119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, 32а, ИНМЭ РАН*
[2]Федеральный исследовательский центр "Южный научный центр Российской академии наук"
[2]*344006, Россия, Ростов-на-Дону, пр-т Чехова, 41, ЮНЦ РАН*
[3]Ростовский государственный университет путей сообщения
[3]*344038, Россия, Ростов-на-Дону, пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного Ополчения, 2, РГУПС*
[4]Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси
[4]*246050, Беларусь, Гомельская область, Гомель, ул. Кирова, 32а, ИММС НАНБ*
e-mail: bardushkin@mail.ru

Аннотация. Решается задача построения модели и проведения численных расчетов значений объемной плотности энергии деформации в многокомпонентных полимерных фрикционных композитах с учетом состава, формы, ориентации и объемного содержания наполнителей, а также вида приложенного к материалу внешнего механического воздействия. Рассмотрены композиты на основе эпоксифенольного связующего, армированные однонаправленно ориентированными волокнами бесщелочного стекла и дисперсными добавками каучука, глинозема, графита и барита. Моделирование опирается на обобщенное сингулярное приближение теории случайных полей и понятие оператора концентрации напряжений (тензора четвертого ранга), связывающего локальные (внутренние) значения тензора напряжений со средними (внешними) по материалу напряжениями. Исследованы зависимости значений объемной плотности энергии деформации в элементах неоднородности полимерных фрикционных композитов от вариаций объемных содержаний наполнителей – волокон бесщелочного стекла, дисперсных включений каучука и минерального порошка, состоящего из глинозема, графита и барита в равных объемных долях. Рассмотрен случай осевого сжимающего воздействия на материал в направлении, перпендикулярном волокнам. В результате проведенных численных модельных расчетов установлено, что увеличение объемных долей как волокон бесщелочного стекла, так и минерального порошка приводит к уменьшению и сближению значений объемной плотности энергии деформации в компонентах всех типов рассматриваемых полимерных фрикционных композитов. Моделирование показало также, что увеличение объемной доли включений каучука приводит к росту и расхождению значений объемной плотности энергии деформации в элементах неоднородности всех типов исследуемых полимерных фрикционных композитов.
Ключевые слова: *объемная плотность энергии деформации, полимерный фрикционный композит, включение, волокно, матрица, оператор концентрации напряжений, моделирование.*

Полимерные фрикционные композиты (ПФК) широко используются в узлах трения на железнодорожном, автомобильном и авиационном транспорте, особенно в элементах тормозных систем. Актуальность разработки ПФК обусловлена внедрением безвредных для окружающей среды и здоровья людей безасбестовых технологий, а также решением задачи снижения вибрации и шума в узлах трения. Высокие уровни вибрации и шума связаны с процессами диссипации и передачи механической энергии. В настоящее время все большее значение приобретают исследования, направленные на поиск материаловедческих способов снижения виброакустической активности трибосопряжений за счет проектирования оптимальной структуры и состава компонентов ПФК [1–5].

Целью работы является построение модели и проведение численных модельных расчетов значений объемной плотности энергии деформации (ОПЭД) в ПФК, армированных однонаправленно ориентированными волокнами, с учетом состава, формы и объемного содержания их компонентов, а также вида внешнего механического воздействия на материал. ОПЭД является одной из важнейших локальных упругих характеристик неоднородных сред [6–8]:

$$E(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})\sigma_{ij}(\mathbf{r}), \qquad (1)$$

где r – радиус вектор случайной точки среды; $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$, $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$ $(i, j = 1, 2, 3)$ – компоненты соответственно тензоров деформаций ε и напряжений σ. Прогнозирование значений ОПЭД в каждом отдельном элементе неоднородности композита в зависимости от указанных факторов, позволяет учитывать перераспределение $E(\mathbf{r})$ в неоднородной среде. Это может быть важным при решении ряда задач не только в трибоматериаловедении, но и в таких областях науки и техники как микро- и наноэлектроника, геофизика и др. К этим задачам можно отнести, в частности, решение проблемы текстурообразования в поликристаллических средах [6], а также прогнозирование температуры плавления металлов и находящихся в замерзшем состоянии жидкостей в условиях пространственного ограничения (конфайнмента) [7,8].

Воспользовавшись обобщенным законом Гука $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = s_{ijkl}(\mathbf{r})\sigma_{kl}(\mathbf{r})$, где $s_{ijkl}(\mathbf{r})$ $(i, j, k, l = 1, 2, 3)$ – компоненты тензора податливости $s(\mathbf{r})$, соотношение (1) можно записать следующим образом:

$$E(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} s_{ijkl}(\mathbf{r})\sigma_{kl}(\mathbf{r})\sigma_{ij}(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Для анализа распределения значений объемной плотности энергии $E(\mathbf{r})$ необходимо установление связи между напряжениями $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$ в каждом элементе неоднородности и внешним (средним) напряжением $\langle\sigma_{kl}(\mathbf{r})\rangle$, приложенным ко всему композиту (угловые скобки здесь и далее определяют процедуру статистического усреднения [9,10]). Подобную связь можно установить с помощью безразмерного оператора концентрации напряжений $K^{\sigma}(\mathbf{r})$ (тензора четвертого ранга) [6–8]

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = K^{\sigma}_{ijkl}(\mathbf{r})\langle\sigma_{kl}(\mathbf{r})\rangle. \quad (3)$$

Тогда, учитывая (3), выражение (2) можно переписать следующим образом:

$$E(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} s_{ijkl}(\mathbf{r}) K^{\sigma}_{klmn}(\mathbf{r})\langle\sigma_{mn}(\mathbf{r})\rangle K^{\sigma}_{ijpq}(\mathbf{r})\langle\sigma_{pq}(\mathbf{r})\rangle. \quad (4)$$

Для проведения корректного анализа локальной концентрации напряжений $K^{\sigma}(\mathbf{r})$ в композите, позволяющего учитывать взаимодействие элементов неоднородности, состав, структуру материала, форму и концентрацию включений необходимо решать систему уравнений равновесия упругой неоднородной среды. Однако в общем случае получить соотношение для численных расчетов $K^{\sigma}(\mathbf{r})$ не удается. Поэтому для его вычисления используются различные приближения. Одним из таких приближений, учитывающих перечисленные выше факторы, является обобщенное сингулярное приближение теории случайных полей [9]. В его рамках используется только сингулярная составляющая тензора Грина уравнений равновесия, зависящая лишь от дельта-функции Дирака, а также вводится однородное тело сравнения, материальные константы которого входят в окончательное выражение для вычисления $K^{\sigma}(\mathbf{r})$. В этом случае выражение для $K^{\sigma}(\mathbf{r})$ имеет следующий вид (индексы опущены) [6–8]:

$$K^{\sigma}(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r})\left(I - g(\mathbf{r})c''(\mathbf{r})\right)^{-1}\left\langle c(\mathbf{r})\left(I - g(\mathbf{r})c''(\mathbf{r})\right)^{-1}\right\rangle^{-1}, \quad (5)$$

где $c(\mathbf{r})$ – тензор модулей упругости; двумя штрихами обозначена разность между соответствующими параметрами неоднородной среды и однородного тела сравнения, характеристики которого обозначаются далее верхним индексом «с»: $c''(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) - c^{\mathrm{c}}$; $g(\mathbf{r})$ – интеграл от сингулярной составляющей второй производной тензора Грина уравнений равновесия, являющийся тензором четвертого ранга. Для вычисления компонент g_{ijkl} тензора $g(\mathbf{r})$ необходимо вначале осуществить расчеты компонент a_{iklj} тензора четвертого ранга A, а затем в a_{iklj} по двум парам индексов (i, j и k, l) провести операцию симметризации [9]. Компоненты a_{iklj} тензора A вычисляются с помощью следующего соотношения:

$$a_{iklj} = -\frac{1}{4\pi}\int n_k n_j t_{il}^{-1} d\Omega, \quad (6)$$

где $d\Omega = \sin\theta\, d\theta d\varphi$ – элемент телесного угла в сферической системе координат, t_{il}^{-1} – элементы матрицы, обратной матрице T с элементами $t_{il} = c^{\mathrm{c}}_{iklj} n_k n_j$, а n_k и n_j $(k, j = 1, 2, 3)$ – компоненты вектора внешней нормали к поверхности включения. Для эллипсоидальных включений с полуосями l_1, l_2 и l_3 компоненты вектора нормали определяются соотношениями: $n_1 = l_1^{-1}\sin\theta\cos\varphi$, $n_2 = l_2^{-1}\sin\theta\sin\varphi$, $n_3 = l_3^{-1}\cos\theta$.

Далее в работе при вычислении ОПЭД в волокнистых ПФК при одноосном сжатии рассматривались трибоматериалы с элементами неоднородности следующих четырех типов:

–мелкодисперсные включения каучука, равномерно распределенные в пространстве ПФК (тип1);

–волокна бесщелочного стекла (БЩС), ориентированные в пространстве ПФК вдоль оси абсцисс (тип2);

–мелкодисперсные включения минерального порошка (в состав порошка входят глинозем, графит и барит в одинаковых объемных долях), равномерно распределенные в пространстве ПФК (тип3);

–эпоксифенольное связующее (ЭФС), представляющее собой полимер на основе эпоксидной дианово смолы, отверждаемой новолачной фенолформальдегидной смолой с низким содержанием фенола (не более 0.5%), взятых в соотношении (мас.ч.) дианова смола: новолачная фенолформальдегидная смола=60:40 (тип4).

Все компоненты рассматриваемых ПФК, кроме графита, полагались изотропными. Значения модулей упругости изотропных наполнителей ПФК сведены в табл. 1 (E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона).

Для проведения численных расчетов с тензорами применялась их запись в матричном виде. Причем для каждого из изотропных наполнителей ПФК при вычислении элементов $c_{ij} \neq 0$ $(i, j = 1, 2, \ldots, 6)$ симметрической матрицы тензора модулей упругости $c(\mathbf{r})$ пользовались тем, что [9]:

$$c_{11} = c_{22} = c_{33} = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)}, \quad c_{44} = c_{55} = c_{66} = \frac{E}{2(1+\nu)}, \quad c_{12} = c_{13} = c_{23} = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}.$$

Таблица1 – Упругие характеристики изотропных компонентов ПФК [11–15]

Тип компонента	Материал компонента	*E*, ГПа	ν
1	Каучук	0.008	0.47
2	БЩС	76.2	0.36
3	Глинозем Барит	140 59	0.32 0.28
4	ЭФС	3.7	0.42

Графит – компонент третьего типа – обладает гексагональной кристаллической структурой и сильно анизотропен. Для элементов $c_{ij} \neq 0$ матрицы тензора модулей упругости его монокристаллов в работе брались следующие значения (ГПа) [16]: $c_{11} = c_{22} = 1109.0$, $c_{12} = c_{21} = 139.0$, $c_{33} = 38.7$, $c_{44} = c_{55} = 5.0$, $c_{66} = 0.5(c_{11} - c_{12}) = 485.0$. Для проведения дальнейших модельных расчетов значений ОПЭД $E(\mathbf{r})$, использовались эффективные характеристики поликристаллического графита, полученные методом самосогласования [9,10]. Эти характеристики были определены с помощью усреднения по ориентациям кристаллографических осей кристаллитов графита (с изотропной функцией распределения), сводящегося к интегрированию по всевозможным углам Эйлера [9,10].

При нахождении значений элементов s_{ij} $(i, j = 1, 2, \ldots, 6)$ матрицы тензора податливости $s(\mathbf{r})$ для каждого компонента ПФК, пользовались тем, что $s(\mathbf{r}) = (c(\mathbf{r}))^{-1}$ [9].

При построении модели прогнозирования значений ОПЭД рассматриваемых в работе ПФК считалось, что дисперсные включения каучука, глинозема, графита и барита имеют вид сфер одинакового радиуса *R*, а волокна БЩС представляют собой равные друг другу сильно вытянутые эллипсоиды вращения. При вычислениях по формуле (5) для каждого из компонентов ПФК оператора $K^{\sigma}(\mathbf{r})$ для нахождения параметров c^{c} однородного тела сравнения применялся метод самосогласования с выбором качестве начальных значений параметров тела сравнения упругих характеристик в приближении Хилла [9,10]. При этом в расчетах $K^{\sigma}(\mathbf{r})$ для нахождения с помощью формулы (6) компонент тензора $g(\mathbf{r})$ полагалось, что $l_1 = l_2 = l_3 = R = 1$ для сферических включений каучука, глинозема, графита и барита; $l_1 \to \infty$, $l_2 = l_3 = 1$ для волокон БЩС; $l_1 = l_2 = l_3 = 1$ для связующего ЭФС. Кроме того, считалось, что модельные композиты имеют объемные концентрации компонентов v_1, v_2, v_3 и v_4, где индекс «1» относится к каучуку, индекс «2» – к волокнам БЩС, «3» – к минеральному порошку, а «4» – к связующему ЭФС.

С помощью соотношения (4) для ПФК рассматриваемой структуры было проведено исследование влияния изменений объемных долей v_s, $s = 1, 2, 3, 4$, элементов неоднородности трибокомпозитов на значения ОПЭД $E(\mathbf{r})$ (во включениях всех типов и в полимерной матрице) при одноосном сжатии вдоль оси *z* прямоугольной системы координат. Указанное внешнее воздействие на ПФК задавалось 3×3-матрицей $\langle\sigma\rangle$ (МПа) с единственным ненулевым элементом $\sigma_{33} = 1$. Объемные доли включений ПФК при проведении модельных расчетов варьировались в важных для практики диапазонах. На рис.1 представлены расчетные кривые, описывающие зависимости значений ОПЭД $E(\mathbf{r})$ при одноосном сжатии вдоль оси *z* от объемных долей компонентов в каждом отдельном элементе неоднородности ПФК.

На основании проведенных исследований и численных модельных расчетов значений ОПЭД при одноосном сжатии ПФК можно сделать следующие выводы. Первое, увеличение концентрации дисперсных включений каучука v_1 приводит к росту значений $E(\mathbf{r})$, а увеличение концентраций как волокон БЩС v_2, так и минерального порошка v_3 приводит, наоборот, к снижению значений $E(\mathbf{r})$ во всех элементах неоднородности ПФК. Второе, наибольшие значения $E(\mathbf{r})$ достигаются в полимерной матрице ЭФС, а наименьшие – во включениях каучука. Третье, увеличение объемных долей как волокон БЩС, так и минерального порошка приводит к сближению значений $E(\mathbf{r})$ в компонентах всех типов. Это показывает, что увеличение в допустимых пределах объемных долей включений указанных типов приводит к большей совместимости компонентов ПФК и, как следствие, к улучшению эксплуатационных характеристик изделий, использующих подобные материалы в узлах трения. Четвертое, увеличение объемной доли включений каучука v_1 приводит к расхождению значений $E(\mathbf{r})$ в элементах неоднородности всех типов. А значит, увеличение v_1 может приводить к изменениям, ухудшающим упруго-прочностные показатели ПФК. Следовательно, необходимо проведение дополнительных исследований по оптимизации содержания каучука с целью улучшения трибохарактеристик ПФК без существенного снижения их упруго-прочностных показателей.

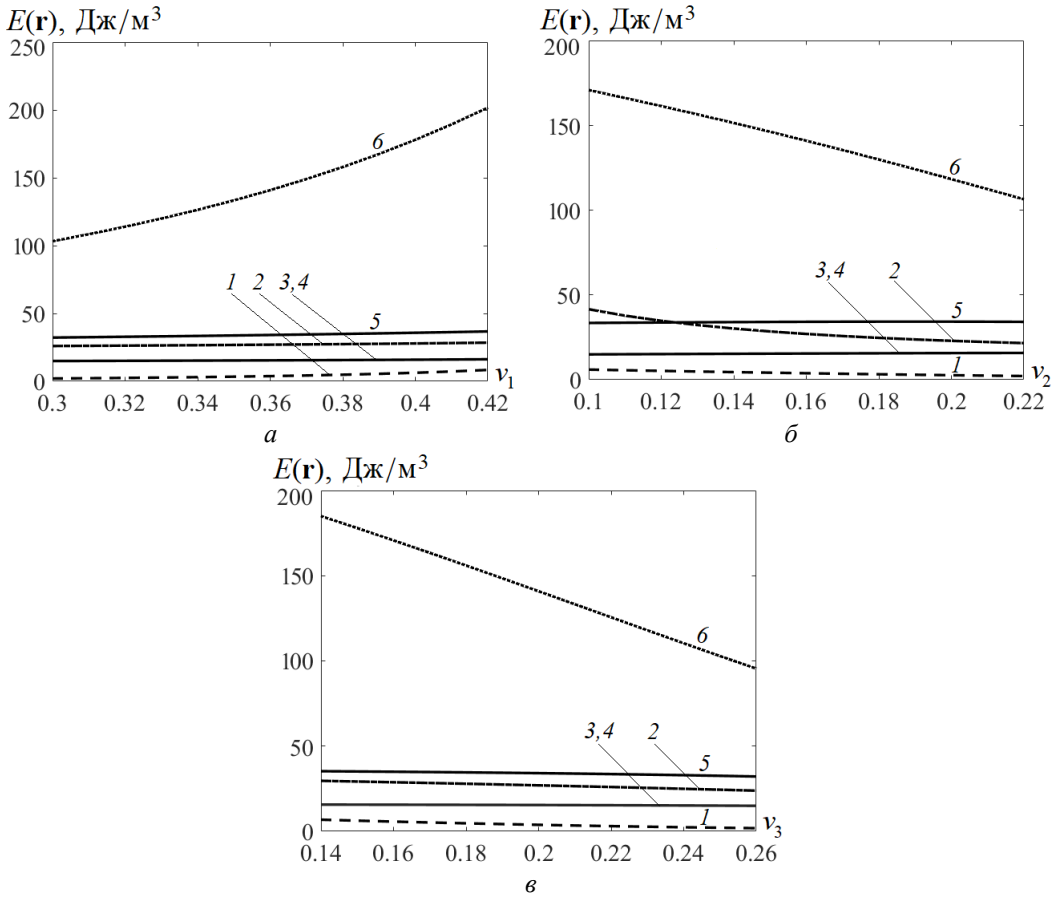


Рисунок 1 – Зависимости значений $E(\mathbf{r})$ в компонентах ПФК от изменений концентраций включений v_s, $s=1,2,3$, при одноосном сжатии вдоль оси z: *а* – $v_2=0.16$, $v_3=0.2$; *б* – $v_1=0.36$, $v_3=0.2$; *в* – $v_1=0.36$, $v_2=0.16$; *1* – каучук; *2* – БЩС; *3* – глинозем; *4* – графит; *5* – барит; *6* – ЭФС

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 122040800154-7.

Список литературы

1.Машков Ю.К., Овчар З.Н., Байбарацкая М.Ю., Мамаев О.А. *Полимерные композиционные материалы в триботехнике*. М.: НЕДРА, 2004, 261 с.

2.Плескачевский Ю.М., Сергиенко В.П. Фрикционные материалы с полимерной матрицей: перспективы исследований, достигнутый уровень, рынок. *Наука и инновации*, 2005, № 5, с. 46–53.

3.Нилов А.С., Кулик В.И., Гаршин А.П. Анализ фрикционных материалов и технологий изготовления тормозных колодок для высоконагруженных тормозных систем с дисками из керамического композиционного материала. *Новые огнеупоры*, 2015, № 7, с. 57–68, doi: 10.17073/1683-4518-2015-7-57-68.

4. Sergienko V.P., Bukharov S.N. *Noise and vibration in friction systems*. Switzerland: SPRINGER, 2015, 251p.

5.Мышкин Н.К., Сергиенко В.П., Бухаров С.Н., Мясникова Н.А. Влияние наноразмерных наполнителей на виброакустические характеристики фрикционных композитов. *Вестник РГУПС*, 2017, №1, с.30–35.

6.Колесников В.И., Бардушкин В.В., Булах И.И., Сычев А.П., Яковлев В.Б. О методе моделирования текстурообразования в поликристаллах при различных внешних напряжениях. *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*, 2006, № 2, с. 33–37.

7.Shilyaeva Yu.I., Bardushkin V.V., Gavrilov S.A., Silibin M.V., Yakovlev V.B., Borgard N.I., Volkov R.L., Smirnov D.I., Zheludkevich M.L. Melting temperature of metalpolycrystalline nanowires electrochemically deposited in to the pores of anodic aluminum oxide. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16 (36), pp. 19394–19401,doi: 10.1039/c4cp02436b.

8.Bardushkin V., Kochetygov A., Shilyaeva Yu., Volovlikova O., Dronov A., Gavrilov S. Peculiarities of low-temperature behavior of liquids confined in nanostructured silicon-based material. Nanomaterials, 2020, vol. 10, iss. 11 (2151), doi: 10.3390/nano10112151.

9.Шермергор Т.Д. *Теория упругости микронеоднородных сред*. М.: НАУКА, 1977, 399 с.

10.Паньков А.А. *Методы самосогласования механики композитов*. Пермь: ПГТУ, 2008, 253 с.

11.*Физические величины: Справочник* / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: ЭНЕРГОАТОМИЗДАТ, 1991, 1232 с.

12.Торская Е.В., Курбатки И.И., Мезрин А.М., Морозов А.В., Муравьева Т.И., Сахаров В.В., Фролов Н.Н. Механические и трибологические свойства наноструктурированных покрытий на основе многокомпонентных оксидов. *Трение и износ*, 2013, т. 34, № 2, с. 129–137.

13.*Справочник* (*кадастр*) *физических свойств горных пород* / Под ред. Н.В. Мельникова, В.В.Ржевского, М.М.Протодьяконова. М.: НЕДРА, 1975, 279 с.

14.Гутников С.И., Лазоряк Б.И., Селезнев А.Н. *Стеклянные волокна*. М.: МГУ, 2010, 53 с.

15.Лапицкий В.А., Крицук А.А. *Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков*. Киев: НАУКОВАДУМКА, 1986, 92 с.

16.Bosak A., Krisch M., Mohr M., Maultzsch J., Thomsen Ch. Elasticity of singlecrystalline graphite: Inelastic X-ray scattering study. *Phys. Rev. B*, 2007, vol.75, №15, pp.153408(4), doi: 10.1103/PhysRevB.75.153408.

BULK STRAIN ENERGY DENSITY IN FIBROUS POLYMERIC FRICTIONAL COMPOSITES

Bardushkin V.V.[1], Sychev A.P.[2,3], Sergienko V.P.[4], Lavrov I.V.[1], Yakovlev V.B.[1], Bardushkin A.V.[1]
[1]Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences
[1]*Bld. 32a, Leninsky Av., Moscow, Russia, 119991*
[2]Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences
[2]*Bld. 41, Chekhov Av., Rostov-on-Don, Russia, 344006*
[3]Rostov State Transport University
[3]*Bld. 2, Rostovskogo Strelkovogo Polka Narodnogo Opolcheniya Sq., Rostov-on-Don, Russia, 344038*
[4]Institute of Mechanics of Metal-Polymer Systems named after V.A. Belogo
National Academy of Sciences of Belarus
[4]*Bld. 32a, Kirov St., Gomel, Gomel region, Belarus, 246050*
e-mail: bardushkin@mail.ru

Abstract. The problem of constructing a model and carrying out numerical calculations of the bulk strain energy density values in multi-component polymeric frictional composites is solved, taking into consideration the composition, shape, orientation and volume content of fillers, as well as the type of external mechanical impact applied to the material. Composites based on an epoxyphenol binder reinforced with unidirectionally oriented fibers of E-glass and dispersed additives of rubber, alumina, graphite, and barite are considered. Modeling is based on the generalized singular approximation of the random field theory and the concept of the stress concentration operator (fourth rank tensor), which relates the local (internal) values of the stress tensor with average (external) stresses over the material. The dependences of the values of the bulk strain energy density in the elements of inhomogeneity of polymeric frictional composites on variations in the volume concentrations of fillers – E-glass fibers, dispersed rubber inclusions, and mineral powder consisting of alumina, graphite and barite in equal volume fractions have been studied. The case of axial compressive action on the material in the direction perpendicular to the fibers is considered. As a result of the numerical model calculations, it was found that an increase in the volume fractions of both E-glass fibers and mineral powder leads to a decrease and convergence of the values of the bulk strain energy density in the components of all types of polymeric frictional composites under consideration. Modeling also showed that an increase in the volume fraction of rubber inclusions leads to an increase and a divergence in the values of the bulk strain energy density in the elements of heterogeneity of all types of polymeric frictional composites under study.

Keywords: bulk strain energy density, polymeric frictional composite, inclusion, fiber, matrix, stress concentration operator, modeling.

НОВЫЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

Сергеева Н. М. [1], Богданов С.П. [1]
[1]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, 190013, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Alnserg41@mail.ru

Аннотация. В статье представлены результаты экспериментальных исследований морфологии поверхности и оптических свойств эпитаксиальных плёнок карбида кремния, содержащих слои нестехиометрического карбида кремния на кремнии (подложки) до и после модифицирования водно-коллоидным раствором, содержащим люминофор $Cd_{0,1}Zn_{0,9}S$: Cu,Ag (ЛФ), сульфат натрия, сульфид натрия-кадмия, воду, обозначенный как ВКР. Плёнки карбида кремния были получены по новой технологии методом замещения атомов. Особенности структуры эпитаксиальных плёнок карбида кремния, полученных по новой технологии методом замещения атомов кремния на атомы углерода заключалась в том, что они содержали пустоты различных геометрических размеров. В процессе модифицирования подложки ВКР капилляры пустоты посредством диффузии заполнялись дисперсными частицами ЛФ. Кроме того, происходила капиллярная конденсации и рост зародышей сульфата натрия. В стеснённых ростовых условиях образовывались уникальные нитевидные (вискеры) кристаллы состава $Na_2SO_4/Si/Cd_{0,1}Zn_{0,9}S$: Cu,Ag. Обнаружена аномально высокая интенсивность отражения света от поверхности модифицированных подложек в инфракрасной области спектра в диапазоне длин волн от 8,3 мкм до 3 мкм. Этот эффект объяснён вкладами в интегральную интенсивность колебаний кристаллических решёток структуры композита $Na_2SO_4/Si/Cd_{0,1}Zn_{0,9}S$: Cu, Ag, выросших в пустотах пористой подложки в процессе модифицирования её ВКР. Использование специальной методики модифицирования подложек заполнением пористого пространства при комнатной температуре позволило улучшить их отражательные свойства. Модифицированные полупроводниковые подложки предложено использовать как новый полупроводниковый оптический материал, например, в приборах ночного видения.

Ключевые слова: *карбид кремния, кремний, люминофор, сульфат натрия, нитевидные кристаллы*.

Введение. Материалы всегда играли важную роль в развитии человечества, не зря целые эпохи именовались по материалам – каменный век, бронзовый век, железный век. Прошедшее XX столетие ознаменовалось крупными достижениями в теории и практике материаловедения, которое продолжает интенсивно развиваться. Развитие цивилизации зависит от имеющихся в ее распоряжении материалов Дж.П.Томсон (1892-1975), английский физик, нобелевский лауреат (1937г.) – «за экспериментальное открытие дифракции электрона на кристаллах» (совместно с Дж.Дэвиссоном).

В начале XXI в связи с задачами оптоэлектроники, наблюдается повышенный интерес к пленкам кубического карбида кремния (3C–SiC), выращиваемых на кремнии. Карбид кремния, благодаря большой ширине запрещенной зоны и повышенной, по сравнению с кремнием, эффективности излучательной рекомбинации, рассматривают в настоящее время среди материалов группы A^4B^4 в качестве единственно возможной альтернативы замены кремния при создании светоизлучающих источников ультрафиолетового, инфракрасного диапазона частот.

В 2008 г. был разработан принципиально новый метод гетероэпитаксии нанослоёв карбида кремния толщиной 50-200 нм на кремнии [1,2]. Слои нано-SiC найдут применение в качестве подложек, светодиодов и солнечных батарей, а также пористых высокотемпературных фильтров и каталитических носителей. Рост нанослоёв карбида кремния осуществлялся за счёт химической реакции монокристаллического кремния с газообразным монооксидом углерода [1, 2]. Эпитаксиальные слои 3C-SiC выращивались на дырочной р-типа проводимости Si(111) марки КДБ-10 методом химического замещения атомов. Для этого использовалась топохимическая реакция между монокристаллической подложкой кремния и газообразным монооксидом углерода

$$2Si(crystal) + CO\ (gas) = SiC\ (crystal) + SiO\ (gas)\uparrow + V_{Si} \quad (1)$$

Эта реакция двухстадийная, протекает через промежуточное состояние - «предкарбидный» кремний, т.е. кремний, насыщенный парами точечных дефектов C (point defectin Si) + V_{Si} и полностью готовый к превращению в карбид кремния.V_{Si} – вакансия атома кремния в кристаллической решётке кремния.

$$Si(crystal) + CO\ (gas) = C\ (point\ defect\ in\ Si) + SiO\ (gas)\uparrow + V_{Si} \quad (2)$$

$$Si(crystal) + C\ (point\ defect\ in\ Si) + V_{Si} = SiC\ (crystal) \quad (3)$$

Топохимическая реакция (1) протекала в вакуумной печи при температуре T= 1250 °C и давлении монооксида углерода p_{CO} = 2Torr = 2 мм.рт.ст. = 266,644 Па в течение 25 мин. При этом образовалась эпитаксиальная бездефектная плёнка карбида кремния кубической модификации.. Под бездефектной

эпитаксиальной плёнкой карбида кремния в объёме кремния после достижения определённой толщины приблизительно 100 нм новообразованного низкодефектного эпитаксиального слоя карбида кремния под ним обычно образуются пустоты (поры, отверстия) и полости [3-5]. Размер пор 1-5 микрон при толщине плёнки карбида кремния приблизительно (20-100) нм. Пористый буферный слой карбида кремния внутри матрицы р-типа проводимости кремния позволяет получить не только низкодефектные эпитаксиальные полупроводниковые плёнки карбида кремния высокого качества без трещин, с совершенной кристаллической структурой. Авторами работы [6] показано, что буферный слой карбида кремния на кремнии, выращенный методом замещения атомов, имеет развитую под поверхностную структуру, которая позволяет легко отделить эпитаксиальную плёнку карбида кремния от подложки. При этом отметили особенность, что после отделения эпитаксиальной плёнки от подложки кремния, механические напряжения в плёнке практически полностью релаксировали. Отделённые плёнки от поверхности кремния могут быть перенесены на подложки из других полупроводниковых материалов, не родственные с данной гетероструктурой подложки. Это позволит их использовать для выращивания других нужных полупроводниковых структур, что создаёт беспрецедентные условия для развития микро – и наноэлектроники.

В данной работе предлагается не отделять эпитаксиальную плёнку от матрицы кремния, а её пустоты и полости модифицировать для дальнейшего полезного использования. Например, заполнить компонентами водно-коллоидного раствора, содержащего люминофор на основе сульфидов кадмия и цинка $Cd_{0.1}Zn_{0.9}S$: Cu,Ag, сульфат натрия, сульфид натрия-кадмия, далее ВКР. Данный люминофор обладает превосходными оптическими, люминесцентными свойствами [7, 8]. Поскольку "Нет ничего более богатого по своим возможностям, чем пустота". / Станислав Лем, польский философ (1921-2006), а тем более заполненная пустота нужными атомами открывает мир новых возможностей.

Целью работы является создание нового полупроводникового материала с хорошими оптическими свойствами.

Экспериментальная часть. Эпитаксиальный метод синтеза карбида кремния (подложка) и метод приготовления водно-коллоидного раствора (ВКР). Подложки были синтезированы в Санкт-Петербургском Институте Проблем Машиноведения РАН на уникальной комплексной научной установки «Физика, химия и механика кристаллов и тонких плёнок», включающей специально разработанную вакуумную печь [1, 2].Приготовление ВКР проводили по методике, описанной в работе [7, 8].

Методика эксперимента по наращиванию поликристаллической плёнки на поверхности подложки и диффузионное заполнение пустот и полостей раствором и дисперсными частицами люминофора.

Пористые подложки, полученные по новой технологии, содержащие буферный слой, помещались в предварительно полученный ВКР, содержащий люминофор $Cd_{0.1}Zn_{0.9}S$: Cu, Ag, сульфат натрия Na_2SO_4, сульфид натрия-кадмия $Na_6Cd_7S_{10}$ и воду и выдерживали до образования поликристаллической плёнки и заполнения капиллярно-пористого пространства раствором и дисперсными частицами.

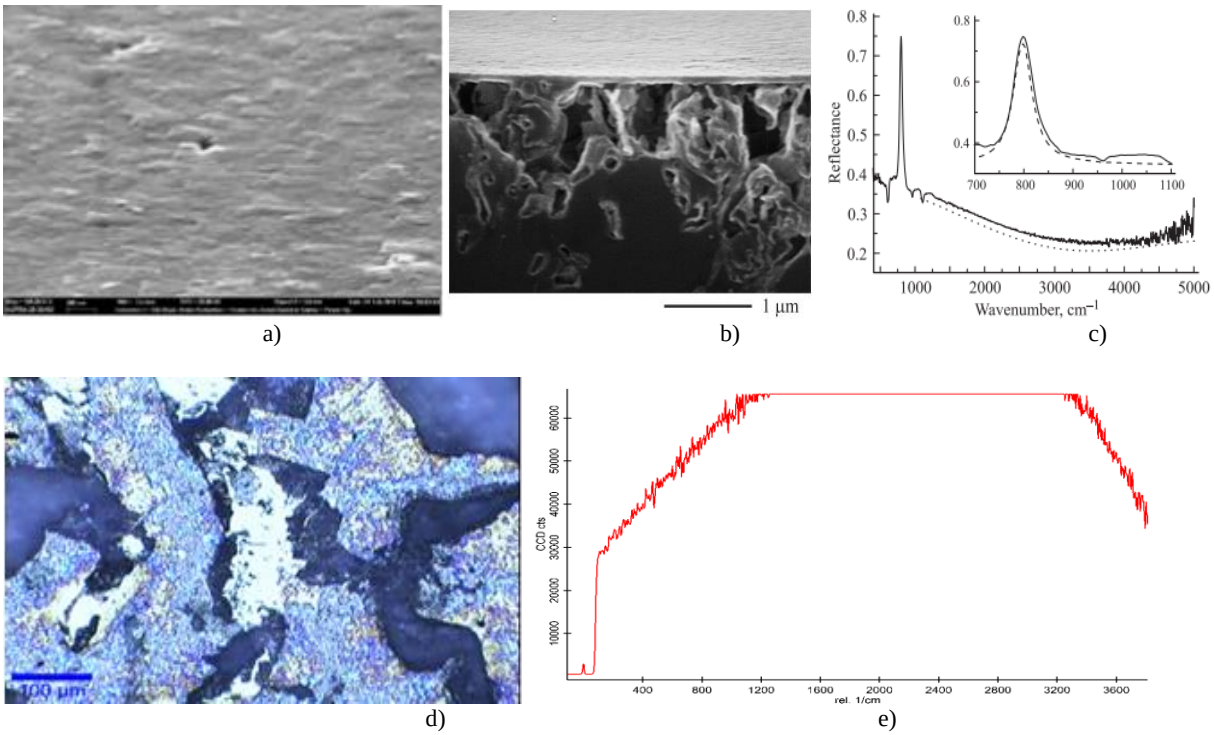
Подробно методика наращивания поликристаллической плёнки на поверхности подложек в ВКР описана в работах [9, 10]. Затем поликристаллическую плёнку после комплексного исследования поверхности подложки [9, 10] удалили с поверхности подложки. Поверхность подложки вновь исследовали электронно-микроскопическим растровым методом, а также методом инфракрасной (ИК) спектроскопии отражения.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Изображение РЭМ поперечного сечения (срезов) структуры пористого слоя кремниевой подложки вблизи интерфейса Si/SiC см ниже рис. 1*b*, [11]. Интерфейс – это граница между двумя функциональными объектами, в данном случае между слоями карбида кремния и структурой матричного кремния.

На рисунке 1*a-e* показаны картины морфологии и спектры ИК спектроскопии отражения от поверхностей подложек p-Si/3C-SiC до и после модифицирования их водно-коллоидным раствором.

Как видно на рис. 1*d*, модифицированная подложка сильно шероховатая. Кроме того, по морфологии поверхности, полученной в режиме контраста вторичных электронов и по спектру ИК-отражения от поверхности (рис. 1*e*) отличается от исходной подложки (рис. 1*a, c*). На рис. 1*d* обнаружены окрашенные островки из микроскоплений в виде плёнок белого, тёмно-синего, а также кристалликов голубого цвета. Плёнки белого цвета были интерпретировали как диоксид кремния. Его образование связали с гидрофилизацией поверхности пористой подложки в процессе модифицирования её ВКР. Плёнки тёмно-синего цвета интерпретировали как одну из новых форм высокоориентированного пиролитического углерода HOPG (HOPG - highly ordered pyrolytic graphite) [12]. Следует отметить, что углерод универсальный элемент другого такого в мире нет. Число аллотропных модификаций углерода оценивается примерно в 500.

В работах [9, 10] нами приведены спектры рамановского рассеяния исследуемых подложек до и после модифицирования. Линии на рамановском спектре модифицированной подложки в области больших частот при 2932 $см^{-1}$ (область продольных колебаний) и в области малых частот 133 $см^{-1}$ (область акустических колебаний) были интерпретированы как конфигурациии sp^2 (гибридизованное состояние углерода в связях C = C) и моде «радиальный режим дыхания – radialbreathingmode», появляющейся между 120 $см^{-1}$< 133 $см^{-1}$< 250 $см^{-1}$ и соответствующая атомным колебаниям атомов углерода в радиальном направлении, как если бы кристалл «дышал» [13]. Иными словами, возможно в процессе синтеза эпитаксиальных слоёв карбида кремния в матрице кремния образуется новая политипная форма HORG углерода. Её образование было подтверждено рамановским спектром [9, 10].



a) b) c)

d) e)

Рисунок 1 – РЭМ изображения во вторичных электронах поверхности подложкир-Si/3C-SiC:
a) исходной, d) модифицированной в режиме контраста, b) изображение среза исходной подложки [11]; спектры ИК отражения: c) слоёв SiC исходной подложки [11], e) модифицированной ВКР подложки

Как видно на рис. 1*e* на спектрах ИК отражения от поверхности модифицированной подложки наблюдается аномально высокая интенсивность в условных единицах в широком диапазоне оптических частот ($см^{-1}$) от 700 до 3300 (от 14 мкм до 3 мкм) по сравнению с не модифицированной подложкой (рис.*1c)*. Этот эффект связали с адсорбционными явлениями на поверхности подложки, а также внутренним диффузионным переносом дисперсных частиц, раствора сульфата натрия в пустоты и полости подложки. В пустотах и полостях подложки в стеснённых условиях происходит капиллярная конденсация, кристаллизация частиц сульфата натрия в виде 1D нитевидных кристаллов (вискеров) и одновременное покрытие их поверхности люминофором. При этом направление роста 1D нитевидных кристаллов, покрытых плёнкой люминофора, вертикальное снизу - вверх с выходом на поверхность подложки. На рис. 1*d* видно, что вышедшие снизу-вверх о каналам торцы микронного размера 1D кристаллов окрашены голубым цветом. Кроме того, вклад в аномальную высокую интенсивность вносят и тонкие плёнки нового HORG углерода, благодаря высоким физико-химическим характеристикам, в том числе высокой подвижности электронов при комнатной температуре. Механизм роста жидкость – пар - твёрдое (кристалл) приводит к составу по схеме транспортного пути Na_2SO_4/ SiO_2/ Si/ Na_2SO_4/Si_xC/ $Cd_{0.1}Zn_{0.9}S$: Cu,Ag.

Следует отметить, что модифицированные ВКР подложки электронного *n*-типа проводимости не позволяют получить аномально высокую интенсивность отражения света от поверхности подложек. Наблюдаемый рост интенсивности от поверхности модифицированных подложек электронного *n*-типа проводимости объяснили только адсорбционными явлениями на поверхности.

Выводы. Проведённые экспериментальные исследования показали, что подложки *p*-Si(111)/3C-SiC(111), полученные методом замещения атомов по новой отечественной технологии, а затем модифицированные водно-коллоидным раствором, содержащим люминофор, сульфат натрия, натрий-кадмий сульфид при комнатной температуре позволяют улучшить оптические свойства в инфракрасной области спектра. Этот эффект связали со структурными особенностями исследованной подложки, а именно с образованием пустот и полостей – дополнительного резерва, который может быть полезно использован в процессе модифицирования подложек водно-коллоидным раствором.

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) проведён качественный морфологический анализ фазового состава поверхности модифицированной подложки *p*-Si(111)/ 3C-SiC(111), где (111) – кристаллографическое направление. Методом РЭМ на модифицированной поверхности подложки обнаружены тонкие растянутые плёнки диоксида кремния, плёнки новой политипной формы HORG углерода.

На основании исследования причин усиления отражательной способности (оптических свойств) от поверхности модифицированной подложки предлагается новый полупроводниковый материал для оптоэлектроники.

Список литературы / References:

1. Кукушкин С.А., Осипов А.В., Феоктистов Н.А. Синтез эпитаксиальных плёнок карбида кремния методом замещения атомов в кристаллической решётке кремния (обзор) *Физика твёрдого тела,*2014, т.56, вып.8, с.1457-1485.

2. Кукушкин С.А., Осипов А.В., Феоктистов Н.А. Химическая самосборка монокристаллической плёнки SiC на кремниевой подложке: новый метод направленной нуклеации *Рос. хим. ж., 2013, том 57, № 6, с. 36–47.*

3. Сорокин Л.М., Калмыков А.Е., Бессолов В.Н., Феоктистов Н.А., Осипов А.В., Кукушкин С.А., Веселов Н.В. Структурная характеризация эпитаксиальных слоёв GaN на кремнии: влияние буферных слоёв. *Письма в журнал технической физики*. 2011. том 37, вып 7, с. 72-79.

4. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Фазовый переход первого рода через промежуточное соединение. Физика твёрдого тела. 2014, том 56, вып.4, с. 761-768.

5. Сергеева Н.М. Объективные законы развития систем. *Ключъ; Российское общество реалистической философии. Выпуск 19. СПб.:*СПбГАУ, СУХУМ, АГУ. 2022. 388с., *С.* 170- 173.

6. Кукушкин С.А., Осипов А.В., Редьков А.В. Отделение эпитаксиальных гетероструктур III−N/SiC от подложки Si и их перенос на подложки других типов *Физика и техника полупроводников,* 2017, т. 51, вып. 3, с.414-420.

7. Сергеева Н.М., Богданов С.П. Влияние меди, марганца, серебра на структурные и оптические свойства люминофора на основе твёрдого раствора Cd1-xZnxS.*Материалы XII международной науч.-практ. конф. 1 часть: «Вопросы современной науки: проблемы, тенденции и перспективы», Москва -М:* Научный журнал «Chronos», 2017,104с., *С. 93- 100.*

8. Сергеева Н.М., Богданов С.П. Метод определения местонахождения легирующих элементов в кристаллической структуре люминофоров, полученных коллоидным методом.*Наука сегодня: теорет. и практ. аспекты: материалы межд. науч.-практ. конф. , Вологда, 28 декабря 2016. Часть 1. Вологда: 000 «Маркер»,* 2017,160с., *С. 73-76.*

9. Богданов С.П., Сергеева Н.М. Нитевидные поликристаллы Na2SO4/Cd0.1Zn0.9S: Cu, Ag на поверхности нового материала Si/(нано SiC). *Известия Российской академии наук. Механика твёрдого тела,* 2020, № 1, с.57-67.

10. Сергеева Н.М., Богданов С.П. Нитевидные поликристаллы, выращенные в водном растворе на подложке нового материала Si/(нано SiC). *Известия СПбГТИ(ТУ),* 2020, № 52(78). с. 50-56.

11. Грудинкин С.А., Голубев В.Г., Осипов А.В., Феоктистов Н.А., Кукушкин С.А. Инфракрасная спектроскопия слоев карбида кремния, синтезированных методом замещения атомов на поверхности монокристаллического кремния. *Физика твердого тела*, 2015, том 57, вып. 12. С. 2469.

12. Кукушкин С.А., Нусупов К.Х., Осипов А.В., Бейсенханов Н.Б., Бакранова Д.И. Рентгеновская рефлектометрия и моделирование параметров эпитаксиальных пленок SiC на Si(111), выращенных методом замещения атомов. *Физикатвёрдоготела* 2017, том 59, вып. 5. с. 986 - 998.

13. Jorio A., Pimenta M. A., Souza A.G. Filho, Saito R, Dresselhaus G. and Dresselhaus M. S. *Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering*. New Journal of Physics 2003.v. 5. p. 139.1–139.17.

NEW SEMICONDUCTOR MATERIAL FOR OPTOELECTRONICS

Sergeeva N.M.[1], Bogdanov S.P.[1]
[1]Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University)
Moskovsky Prospect 26, Saint-Petersburg, 190013, Russia
e-mail: Alnserg41@mail.ru

Abstract. The article presents the results of experimental studies of the surface morphology and optical properties of epitaxial silicon carbide films containing layers of non-stoichiometric silicon carbide on silicon (substrates)before and after modification with an aqueous colloidal solution containing phosphor $Cd_{0,1}Zn_{0,9}S$: Cu, Ag (Ph), sodium sulfate, sodium-cadmium sulfide, water, designated as ACS. Silicon carbide films were obtained using a new technology by the method of atom substitution.The structural features of epitaxial silicon carbide films obtained using a new technology by replacing silicon atoms with carbon atoms consisted in the fact that they contained voids of various geometric sizes. During the modification of the ACS substrate, the capillaries of the void were filled by diffusion with dispersed Ph particles. In addition, capillary condensation and the growth of sodium sulfate nuclei occurred. In constrained growth conditions, unique filamentous (whiskers) crystals of the composition $Na_2SO_4/Si/Cd_{0,1}Zn_{0,9}S$: Cu, Ag were formed. An abnormally high intensity of light reflection from the surface of the modified substrates was detected in the infrared region of the spectrum in the wavelength range from 8.3 microns to 3 microns. This effect is explained by the contributions to the integral intensity of vibrations of the crystal lattices of the $Na_2SO_4/Si/Cd_{0,1}Zn_{0,9}S$:Cu, Ag composite structure grown in the voids of the porous substrate during the modification of its ACS. The use of a special technique for modifying substrates by filling a porous space at room temperature made it possible to improve their reflective properties. Modified semiconductor substrates are proposed to be used as a new semiconductor optical material, for example, in night vision devices.

Key words*: silicon carbide, silicon, phosphor, sodium sulfate, filamentous crystals.*

СТРУКТУРА ГРАНИЦ РАЗДЕЛА СЛОЁВ КОМПОЗИТА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ МАГНИТНО-ИМПУЛЬСНОЙ СВАРКИ ТИТАНА С АМОРФНЫМ СПЛАВОМ

Лазуренко Д.В.[1], Иванников А.А.[2], Анисимов А.Г.[3], Попов Н.С.[2]
[1]Новосибирский государственный технический университет, *г. Новосибирск*
[2]Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», *г. Москва*
[3]Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, *г. Новосибирск*
115409, Россия, г. Москва, каширское шоссе, д 31
e-mail:NSPopov@mephi.ru

Аннотация. В работе исследованы трехслойные композиты титан-аморфная лента-титан, полученные методом магнитно-импульсной сварки. Анализ зоны взаимодействия показал наличие аморфной фазы, а также областей, в которых происходило перемешивание компонентов свариваемых материалов (вихревые зоны) и локальная кристаллизация. В вихревых зонах обнаружены кристаллические частицы, размер которых не превышает 50 нм.
Ключевые слова: *композит, титан, аморфное состояние, магнитно-импульсная сварка*

Введение. Аморфные металлические сплавы отличаются от классических кристаллических материалов высоким комплексом механических характеристик. Такие материалы обладают повышенным пределом прочности, сопротивлением усталости, ударной вязкостью и износостойкостью. Однако формирование крупногабаритных изделий из аморфных металлических сплавов ограничено ввиду особенностей технологии их получения, термической нестабильности и низкой пластичности . В настоящий момент ведутся работы как по получению объёмных аморфных сплавов (объёмные металлические стекла), так и по созданию композитов на основе аморфных материалов[1,2].В таких композитах кристаллическая фаза может играть роль матрицы, а аморфная фаза выступать в качестве армирующего компонента. Свойства аморфных сплавов накладывают жесткие ограничения на технологию получения прочного соединения двух составляющих композита. Обладая повышенной твердостью и жесткостью, аморфные материалы крайне плохо соединяются в твердом состоянии, а нагрев разрушает аморфную структуру материала.

Для сохранения аморфного состояния необходимо ограничить время и температуру воздействия при реализации процесса соединения аморфного и кристаллического компонентов. Такие условия может обеспечить магнитно-импульсная сварка (МИС), принцип которой заключается в высокоскоростном соударении свариваемых заготовок. Малое время контакта соединяемых пластин позволяет ограничить нагрев материалов и, как следствие предотвратить кристаллизацию аморфной фазы[3].Помимо этого, широко известно о явлении аморфизации локальных участков сварных швов кристаллических материалов, полученных сваркой взрывом, вследствие сверхбыстрого охлаждения зоны контакта [4].

В то время как сварка взрывом является широко изученным процессом, формирование соединений методом магнитно-импульсной сварки рассматривается в литературе крайне редко, а информация по сварке данным методом аморфных материалов с кристаллическими практически отсутствует. Ввиду этого большой интерес вызывает исследование особенностей формирования границы раздела в процессе динамического взаимодействия аморфных и кристаллических материалов, происходящего при магнитно-импульсной сварке.

Материалы и методы исследования. В данной работе методом МИС были получены композиты, состоящие из двух пластин титана марки ВТ1-0 толщиной 150±15 мкм и аморфной ленты марки STEMET® 1202 (далее – 1202)составаTi-12Ni-22Cu-12Zr-1,5Be-0,8V масс. % толщиной 50±5 мкм, уложенной между ними. Лента получена методом спиннингования (сверхбыстрой закалки плоской струи расплава)при скорости охлаждения 10^4-10^6 К/с. МИС проводилась в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН по схеме с параллельным расположением пластин: ВТ1-0–1202–ВТ1-0. В качестве метаемой использована медная пластина толщиной 0,5 мм, налетающая со скоростью около 400 м/с под углом12 - 13°.

Структуру полученного композита исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ)на микроскопе CarlZeiss EVO 50, оснащенном энергодисперсионным анализатором. Для исследования кристаллических фаз использовали метод дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ). Исследования проводили с использованием РЭМ CarlZeissSigma 300, оснащённого детектором Oxford Instruments HKL Channel 5. Тонкую структуру зоны взаимодействия «ВТ1-0–1202» изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа CarlZeissLibra 120. Фазовый состав зоны взаимодействия после МИС определяли методом дифракции рентгеновского синхротронного излучения. Измерения проводили с помощью микропучкана линии P03 Немецкого электронного синхротрона (DESY, г. Гамбург, Германия).

Результаты и обсуждение. Микроструктура композита в поперечном сечении представлена на рис.1,*а*. Структура верхней и нижней границ раздела титана и аморфной ленты отличалась. В нижнем сварном шве были зафиксированы небольшие непровары, что связано с уменьшением величины потери кинетической энергии в направлении от верхней пластины к нижней. Верхний шов характеризуется большим количеством областей перемешивания свариваемых материалов (вихревых зон). Их образование является типичным явлением при высокоскоростной сварке металлов. Материал в этих зонах нагревается и интенсивно

перемешивается. Процесс завершается быстрым теплоотводом в окружающий материал. В таких зонах можно ожидать как аморфизацию исходного кристаллического материала, так и кристаллизацию свариваемого аморфного материала.

Верхняя граница раздела титана и аморфной лены, содержащая вихревые зоны, была исследована методом ДОРЭ, результаты анализа представлены на рис. 1. Тёмная область на рисунке 1, характеризуется отсутствием линий Кикучи, что свидетельствует об аморфностиэтого слоя в композите. В то же время в зонах перемешивания наблюдаются небольшие светлые области – кристаллы.

Таким образом, можно сделать вывод, что в зонах перемешивания была сформирована аморфно-кристаллическая структура. Однако, надежно идентифицировать присутствие аморфной фазы в образце можно только на основании данных дифракционного анализа.

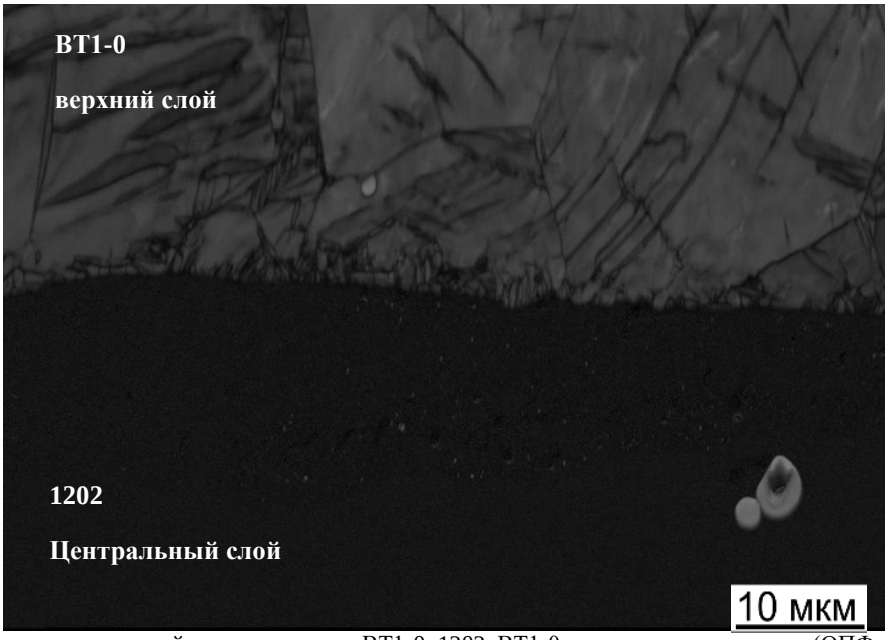


Рисунок 1 – Структура трехслойного композита «ВТ1-0–1202–ВТ1-0» в поперечном сечении (ОПФ карта + полосы контраста), полученное методом ДОРЭ

Спектры, полученные методом дифракции рентгеновского синхротронного излучения при облучении области, соответствующей слою 1202, характеризуются присутствием аморфного гало, т.е. отсутствием упорядоченной структуры. Помимо гало были обнаружены кристаллические пики. Установлено, что данные пики соответствуют фазе с кубической решеткой, относящейся к пространственного группе $Fm\bar{3}m$ с параметром ячейки 0,424 нм. Аморфно-кристаллическое строениецентрального слоя 1202 было также подтвержденометодом просвечивающей электронной микроскопии. Снимки полученные на ПЭМ, представленные на рисунке 2, показали, что вихревые зоны содержат наноразмерные частицы, диаметр которых не превышает 50 нм.

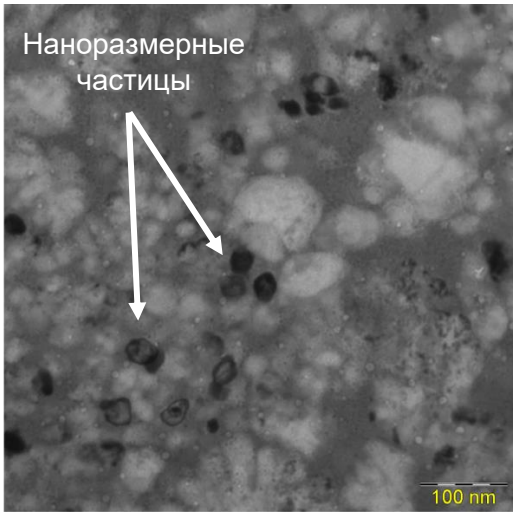


Рисунок 2 – Изображение тонкой структуры вихревой зоны, полученное на ПЭМ

Приведённые результаты исследований подтверждают, что МИС кристаллических материалов с аморфными сплавами позволяет сохранить разупорядоченную структуру, а кристаллизация происходит только в локальных областях – вихревых зонах.

Выводы. Методом магнитно-импульсной сварки были сформированы трехслойные композиты,

состоящие из кристаллического титана марке ВТ1-0 и аморфного сплава марки 1202 состава Ti-12Ni-22Cu-12Zr-1,5Be-0,8V масс. %.

1. Методами РЭМ и ДОРЭ выявлены признаки частичной кристаллизации аморфного слоя в зоне динамического взаимодействия свариваемых материалов. Основной объём центрального слоя сохранил аморфную структуру.

2. Аморфно-кристаллическое состояние границы раздела титана и аморфного сплава подтверждено результатами ПЭМ, которая позволила выявить формирование в указанной зоне частиц диаметром около 50 нм, и дифракционным анализом, который позволил зафиксировать наличие как аморфной структуры, так и кристаллической фазы.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00953.

Синхротронные исследования были проведены на линии P03 Немецкого электронного синхротрона (DESY) в декабре 2021 года.

Список литературы / References:

1. Codrean C. etal. Composite materials fabricated of amorphous and nanocrystalline metallic powders // *Mater. Plast.* 2019. Vol. 56, № 4. P. 744–749.

2. Wang Z. et al. Microstructure and mechanical behavior of metallic glass fiber-reinforced Al alloy matrix composites // *Sci. Rep. Nature Publishing Group*, 2016. Vol. 6, № March. P. 1–11.

3. Wang D., Li N., Liu L. Magnetic pulse welding of a Zr-based bulk metallic glass with aluminum plate // *Intermetallics. Elsevier,* 2018. Vol. 93, № December 2017. P. 180–185.

4. Geng H. et al. Formation mechanism of transition zone and amorphous structure in magnetic pulse welded Al-Fe joint // *Mater. Lett. Elsevier B.V.,* 2019. Vol. 245. P. 151–154.

INTERFACIAL MICROSTRUCTURE OF TITANIUM/AMORPHOUS ALLOY COMPOSITE FABRICATED BY MAGNETIC PULSE WELDING

D.V. Lazurenko[1], A.A. Ivannikov[2], A.G. Anisimov[3], N.S. Popov[2]
[1]Novosibirsk State Technical University, *Novosibirsk*
[2]National Research Nuclear University "MEPhI", *Moscow*
[3]Lavrentiev Institute of Hydrodynamics SB RAS, *Novosibirsk*
115409, Russia, Moscow, Kashirskoe highway, 31
e-mail: NSPopov@mephi.ru

Abstract. In this work, three-layer composite titanium-amorphous foil-titanium obtained by magnetic pulse welding are investigated. Structural-phase analysis of the interaction zone revealedboth the presence of an amorphous phase, and the areas of local crystallization (vortex zones). Crystal phases, with a size of 50 nm, were found in the vortex zones.

Key word*. composite, titanium, amorphous state, magnetic pulse welding*

БИОИНЕРТНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМ ZrO_2–Al_2O_3

Подзорова Л.И, Волченкова В.А., Ильичёва А.А. , Михайлина Н.А., Пенькова О.И.
[1] *Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН*
Ленинский пр.,49,119334, Москва, Россия

Аннотация. В работе представлены результаты исследования новых биоинертных керамических композитов, полученных на основе наноразмерных порошковых систем оксидов циркония и алюминия, синтезированных гидролизным золь гель методом. Приведены данные по размерным характеристикам порошковых систем и свойствам композитов сложнооксидных составов: $20Al_2O_3$–79 [Yb Zr]O_2– 1Sr и $20Al_2O_3$–79 [CeZr]O_2– 1Sr (указано в мол.%). Плотность композитов составляет не менее 99% от теоретической плотности. Прочность при статическом изгибе композитов превышает 800 МПа. Проведена оценка химического состава исходных реактивов и новых композитов на содержание токсичных элементов методом эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Показано, что использованная схема получения новых биоинертных керамических материалов позволяет воспроизводить заданный химический состав и обеспечивает низкое содержание токсичных и вредных элементов (As, Cd,Pb,Sb и Cr), величины которых ниже предельно допустимых концентраций (ПДК). Полученные результаты позволяют рекомендовать разработанные композиты для изготовления изделий медицинского назначения.
***Ключевые слова**: имплантаты, золь-гель синтез, нанопорошки, дисперсность, химический состав*

Керамики на основе оксидов алюминия и циркония относят к разряду биоинертных материалов, которые обладают также высокой биосовместимостью. Благодаря этому они востребованы для изготовления различных имплантатов и реставраций в травмотологии и ортопедической стоматологии[1,2].

В настоящее время совершенствование керамических материалов определяется использованием исходных высокодисперсных порошков. Можно выделить два типа синтеза порошковых систем для керамических материалов: «от крупного к мелкому», куда относятся традиционные способы: твердофазного синтеза, а также новые физические, такие как плазмохимический синтез, и «от мелкого к крупному», в который включают методы «мягкой» химии: соосаждение, гидролиз, золь-гель синтез и другое. Последние позволяют получать порошки наноразмерного диапазона с гомогенным распределением компонентов.

Следует отметить, что для новых материалов, предлагаемых для медицинских целей, важно контролировать химический состав. В стандартах, устанавливающих требования к химическому составу керамик медицинского назначения, указываются предельные значения содержания примесей, при этом часто конкретно не прописывается их вид. Например, в ISO 6474-2014 Implants for surgery - Ceramic materials based on high purity alumina (Имплантационные материалы для хирургии Керамические материалы на основе окиси алюминия высокой чистоты) приведены % весовых долей примесей, к которым относят SiO_2+CaO+Na_2O, для материалов, несущих высокую нагрузку, типа А ≤0,1, а для материалов, используемых при низкой нагрузке, типа В≤0,3. Данные примеси оказывают негативное влияние на прочностные характеристики материала. Тем не менее, для обеспечения биологической безопасности необходим контроль химического состава новых керамических материалов на отсутствие токсичных и канцерогенных элементов.

Цель работы: Получение и исследование биоинертных керамических композитов, полученных на основе наноразмерных порошковых систем оксидов циркония и алюминия, синтезированных гидролизным золь гель методом.

Исследование выполнено на композитах сложнооксидных составов: $20Al_2O_3$–79 [3Yb 97Zr]O_2– 1Sr (1) и $20Al_2O_3$–79 [12Ce88Zr]O_2 – 1Sr (2) (указано в мол.%), синтезированных гидролизным золь гель методом [3]. В схему получения керамических композитов входили перечисленные ниже этапы. Вначале из смеси 1 М растворов солей $ZrOCl_2$; $Al(NO_3)_3$;$Ce(NO_3)_3$; $Yb(NO_3)_3$; $Sr(NO_3)_2$ осаждали водным раствором аммиака при pH = 9,4-9,6 гидрогели. Гелеобразные осадки промывали водой, сушили при температуре 180°С. Полученные ксерогели термообрабатывали при температуре 950^0С и проводили деагломерацию в планетарной мельнице. Порошки компактировали методом полусухого прессования и заготовки обжигали в электрических печах с хромитлантановыми нагревателями при непрерывном нагреве в воздушной среде при изотермической выдержке при температуре 1600°С в течение 1 часа.

Настоящая работа выполнена с привлечением следующих методов исследования: низко температурной адсорбции азота, дифференциальной сканирующей калориметрии, дифрактометрии, дилатометрии, электронной микроскопии и энергодисперсионной спектрометрии. Согласно стандарту ISO 6474-2014 химический состав керамических материалов определялся методом эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), проведенным на последовательном спектрометре фирмы «HORIBA JOBIN YVON» – модель «ULTIMA 2» (Франция-Япония). Найдены оптимальные параметры для одновременного АЭС-ИСП определения токсичных элементов: мощность, расходы аргона, высота зоны наблюдения, скорость подачи раствора. Выбраны свободные от спектральных наложений матричных элементов (Zr, Al, Ce, Yb) аналитические линии для каждого определяемого элемента: As, Cd, Pb, Sb. Изучены влияния элементов основы

и способы их учета. Для уменьшения погрешности определения аналитов использовали градуировочные растворы полностью имитирующие матричный и кислотный состав анализируемых образцов.

Для выполнения элементного анализа методом АЭС-ИСП необходимо переведение анализируемых образцов в раствор. Были найдены оптимальные условия пробоподготовки образцов, позволяющие достичь полного растворения проб без потери определяемых токсичных элементов и способы удержания элементов в растворе. Образцы переводили в раствор применяя различные температурные режимы, смеси минеральных кислот, сплавление образцов с солями щелочных металлов, микроволновую автоклавную систему MARS 5 фирмы CEM Corporation (США).

Исходные реактивы, используемые при золь-гель синтезе прекурсоров соответствовали марки «хч». Однако, из опасных для человека элементов в ТУ на реактивы, как правило, указывается лишь свинец (Pb), хотя ряд вредных элементов гораздо шире. Используя метод АЭС-ИСП было проведено определение содержания токсичных элементов *(As, Cd ,Pb,Sb)* в основных исходных реактивах трёх производителей. В таблице 1 приведены результаты анализа.

Таблица 1 – Содержание токсичных элементов (%) в исходных реактивах

Элемент	ПДК, %	$Al(NO_3)_3$			ZrOCl2		
		1	2	3	1	2	3
As	$<5\cdot10^{-4}$	$<5\cdot10^{-4}$	$<1\cdot10^{-3}$	$<1\cdot10^{-3}$	$<1\cdot10^{-3}$	$<1\cdot10^{-3}$	$<5\cdot10^{-4}$
Cd	$<5\cdot10^{-4}$	$<5\cdot10^{-4}$	$<5\cdot10^{-4}$	**0.001***	$<5\cdot10^{-4}$	$<5\cdot10^{-4}$	$<5\cdot10^{-4}$
Pb	$<1\cdot10^{-3}$	$<1\cdot10^{-3}$	**0.001***	$<1\cdot10^{-3}$	**0.001***	**0.001***	$<1\cdot10^{-3}$
Sb	$<1\cdot10^{-3}$	$<1\cdot10^{-3}$	$<1\cdot10^{-3}$	$<1\cdot10^{-3}$	$<1\cdot10^{-3}$	$<1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-3}$

*жирным шрифтом выделены величины, превышающие ПДК

Для синтеза прекурсоров порошковых систем были выбраны исходные реактивы, содержащие токсичные элементы *(As, Cd ,Pb, Sb)* ниже предельно допустимых концентраций (ПДК) [4]. Таким образом определено, что для синтеза материалов медицинского назначения необходимо использовать следующие соли: $Al(NO_3)_3$ производителя 1, а $ZrOCl_2$– 3, в которых обеспечивается минимальное содержание токсичных элементов.

Проведена оценка соответствия химического состава полученных порошков заданному. Результаты пересчета данных элементного анализа АЭС-ИСП на основные оксиды представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав порошков 1 и 2

Порошок	Значения	Содержание оксидов (ср.), мас.%				
		Al_2O_3	ZrO_2	Yb_2O_3	CeO_2	SrO
1	экспериментальное	16.3	75.4	7.2	-	0.58
	заданное	16.3	75.3	7.6	-	0.70
2	экспериментальное	16.7	69.6	-	12.9	0.53
	заданное	16.5	69.4	-	13.3	0.70

Близкие расчетные значения к заданным позволяют считать, что при использовании гидролизного золь -гель синтеза достигнуто соответствие полученного состава порошков заданному.

Полученные исходные порошки указанных составов 1 и 2 имели высокую удельную поверхность и соответствовали наноразмерным системам,что отражено в таблице 3.

Таблица 3 – Размерные характеристики порошковых систем

Состав	Sуд.$м^2/г$	∅, нм
1	21	42
2	28	37

$S_{уд.}$ – удельная поверхность; ø – размер индивидуальных частиц

Все синтезированные порошки имели высокую дисперсность, и, соответственно, высокую активность к спеканию. Благодаря этому при конечной температуре 1600ºС были получены образцы с плотностью близкой теоретической. Композиты имели высокую прочность при статическом изгибе, что представлено в таблице 4.

Таблица 4 – Относительная плотность и прочностные характеристики композитов

Параметр	Ед.измер.	Состав	
		1	2
$\rho_{отн.}$	%, ± 0,1	99,0	99,1
σ	МПа, ±50	850	750
HV	ГПа, ±0,5	13,0	11,5

$\rho_{отн.}$ –относительная плотность; σ□прочность при статическом изгибе;
HV– микротвердость по Викерсу (при нагрузке 200 г)

Кроме приведенных результатов определений токсичных элементов в исходных реактивах, необходимо оценить содержание токсичных элементов в матрицах керамических композитов, поскольку в технологическую схему входят этапы деагломерации и термообработки при высокой температуре, в ходе которых возможно привнесение примесей. Результаты определения токсичных элементов в полученных керамических композитах представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Содержание токсичных элементов в матрицах керамических композитов

Элемент	ПДК, %	Матрица	АЭС-ИСП	
			Содержание, масс. %	S_r
As	$<5\cdot10^{-4}$	ZrO_2	$<5\cdot10^{-4}$	0.20
		Al_2O_3	$<5\cdot10^{-4}$	0.20
Cd	$<5\cdot10^{-4}$	ZrO_2	$<3\cdot10^{-4}$	0.18
		Al_2O_3	$<4\cdot10^{-4}$	0.20
Cr*	$<1\cdot10^{-3}$	ZrO_2	$<1\cdot10^{-3}$	0.20
		Al_2O_3	$<1\cdot10^{-3}$	0.20
Pb	$<1\cdot10^{-3}$	ZrO_2	$<1\cdot10^{-3}$	0.20
		Al_2O_3	$<1\cdot10^{-3}$	0.20
Sb	$<1\cdot10^{-3}$	ZrO_2	$<1\cdot10^{-3}$	0.20
		Al_2O_3	$<1\cdot10^{-3}$	0.20

* Контроль элемента хрома (Cr) проведен ввиду возможного привнесения при обжиге в печах с хромитлантановыми нагревателями.

Таким образом, установлено, что содержание токсичных и вредных элементов в новых керамических композитах ниже допустимых ПДК.

Использованная схема синтеза наноразмерных порошковых систем позволила получить новые биоинертные керамические композиты заданного химического состава, содержание токсичных и вредных элементов в которых ниже допустимых ПДК. Новые керамические материалы могут быть рекомендованы для изготовления изделий медицинского назначения.

Работа выполнена согласно госзаданию № 075-00715-22-00

***Список литературы / References*:**

1. Chevalier J., Taddei P., Gremillard L., Deville S. et al. *Realiability assessment in advanced nanocomposite materials for orthopedic applications// J. of mat.behavior of biomedical mat*. 2011, vol. 4 (9i.3), pp. 303-314 https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2010.10.

2. Gvetadze R.Sh., Djakonenko E.E., Lebedenko I.Yu. *The study of aging, fatigue and degradation for the purpose of improving the reliability of dental zirconia ceramics.A review of articles in world`s journals//* Dentistry. 2016, vol. 95, no. 6, pp. 51-60. DOI: 10.17116/stomat201695651-60).

3. Podzorova L. I.,Il'icheva A.A., Pen'kova O.I. et al. *High-strength tetragonal Zirconia/Alumina Ceramic Composites containing Strontium Hexaaluminate//* Inorg.Mater. 2021, vol. 57, no.2, pp.192-196. DOI: 10.1134/S0020168521020102

1. Каманина И.З. Каплина С.П. Салихова Ф.С. *Содержание тяжелых металлов в лекарственных растениях//* Научное обозрение. Биологические науки. 2019. № 1 С. 29-34.

BIOINERT CERAMIC COMPOSITES PRODUCED ON THE BASIS OF NANOSIZED POWDER SYSTEMS ZrO_2–Al_2O_3

Podzorova L.I., Volchenkova V.A., Il'icheva A.A., Mikhailina N.A., Pen'kova O.I.
Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences
Leninsky prospekt,49, Moscow, 119334, Russia
e-mail: ludpodzorova@gmail.com

Abstract. The paper presents the results of the study of new bioinert ceramic composites obtained on the basis of nanosized powder systems of zirconium and aluminum oxides synthesized by the hydrolysis sol-gel method. The data on the synthesis technology and mechanical properties of complex oxide composites: $20Al_2O_3$–79 $[YbZr]O_2$– 1Sr и $20Al_2O_3$–79 $[CeZr]O_2$– 1Sr (indicated in mol. %) are given. The density of composites is at least 99% of the theoretical density. The static bending strength of composites exceeds 800 MPa. The chemical composition of the initial reagents and new composites was evaluated for the contents of toxic elements by inductively coupled plasma emission spectrometry (AES-ISP). It is shown that the used scheme for obtaining of new bioinert ceramic materials allows reproducing the given chemical composition and provides low content of toxic and harmful elements (As, Cd, Pb, Sb and Cr), the values of which are below the maximum allowable concentrations. The obtained results allow us to recommend the developed composites for the manufacture of medical products.

Key words: *implants, sol-gel synthesis, nanopowders, dispersion, chemical composition*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НОВОГО СПИРОПИРАНА С СОПРЯЖЕННЫМ ВИНИЛ-*3H*-ИНДОЛИЕВЫМ ФРАГМЕНТОМ И ПРОДУКТА ЕГО ГИДРОЛИЗА

Быкусов В.В.[1], Козленко А.С.[1], Пугачев А.Д.[1], Ожогин И.В.[1], Ткачев В.В.[2], Станкевич Н.В.[1], Алдошин С.М.[2], Минкин В.И.[1], иль Суфи И.М.[1,3], Лукьянов Б.С.[1]
[1]НИИ Физической и органической химии Южного федерального университета,
344090, Российская федерация, Ростовская обл., г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки 194/2.
[2]Институт проблем химической физики РАН,
142432, Российская федерация, Московская обл., г. Черноголовка, просп. акад. Семёнова 1
[3]Кафедра химии, факультет естественных наук, Айн-Шамский университет, *11566, Египет, Каир*
e-mail: bykusov@sfedu.ru

Аннотация. Наноматериалы на основе соединений с контролируемыми свойствами активно привлекают внимание. Это обусловлено широкими возможностями их применения в биомедицинских целях (направленная доставка лекарств, биовизуализация), устройствах хранения информации, фотовольтаике, молекулярной электронике и т.д. В данной работе по одностадийной методике был получен новый спиропиран индолинового ряда с сопряженным винил-*3H*-инолиевым катионным заместителем в бензопирановой части молекулы. Структура соединения была исследована и подтверждена с помощью методов одно- и двумерной ЯМР-спектроскопии. Однако, в ходе исследования данных рентгеноструктурного анализа, была установлена структура продукта гидролиза. Данный результат обусловлен гидролитическим разложением катионного спиропирана во время формирования кристаллов из раствора этанола, содержащего воду. Также для предположения механизма протекания гидролиза был проведен квантово-химический расчет распределения функции Фукуи как меры реакционной способности для двух возможных мероцианиновых изомеров: TTT-TTT и TTC-TTT. Описана электрофильность предполагаемых реакционных центров, для чего использовались атомные заселённости, рассчитанные по методу Хиршфельда. Согласно данным моделирования, наиболее вероятным центром нуклеофильной атаки является атом C-12′.
***Ключевые слова*:** *наноматериалы, спиропираны, контролируемые свойства, молекулярные переключатели, гидролиз, спектроскопия ЯМР, РСА.*

В последние годы возрос интерес к изучению наноматериалов, свойства которых могут быть изменены в зависимости от условий окружающей среды, таких как температура, влажность, кислотность, взаимодействие с молекулами растворителя, воздействие механической силы, света, электрических или магнитных полей, определенных ионов и т.д. Изменения могут претерпевать различные характеристики, такие как цвет, растворимость, проводимость, однако необходимо учитывать, что для создания большинства интеллектуальных материалов такие процессы должны быть обратимыми. Наиболее применяемыми и изученными соединениями, способными выполнять функции молекулярного переключателя, обеспечивающего возможность контроля обратимого изменения свойств, являются спиропираны индолинового ряда. Наноносители на их основе способны доставлять лекарственные средства для направленной терапии под действием ультразвука [1] или света [2]; введение спиропирана совместно с другим флуорофором в структуру наногеля способствует появлению фотопереключаемой двухцветной флуоресценции, представляющей интерес для биомедицинской визуализации [3]; наноразмерные металлорганические каркасы со встроенными молекулами спиропирана позволяют контролировать протонную проводимость в нанопорах [4].

Изомеризация спиропиранов представляет собой переход между спироциклической (СП) и несколькими мероцианиновыми (МЦ) формами, происходящий за счёт раскрытия цикла вследствие разрыва связи $C_{спиро}$–O (Рис. 1).

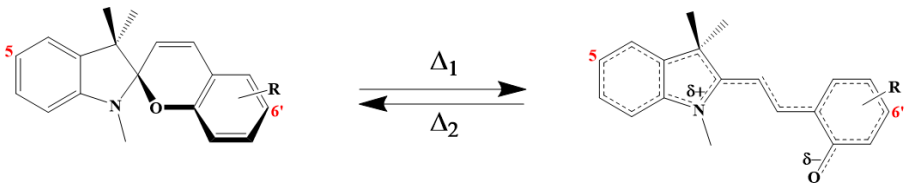


Рисунок 1 – Схема изомеризации спиропирана

Наибольший интерес, конечно же, представляет активная фотоиндуцируемая мероцианиновая форма, высокая стабильность которой важна для успешного практического применения. Это может быть достигнуто, например, созданием эффективной протяженной цепи сопряжения в молекуле, соединяющей донорные и акцепторные группы [5]. Так, введение электронодонорного заместителя в положение *5* частично компенсирует положительный заряд на атоме азота и $C_{спиро}$ индолинового цикла, а наличие акцептора в положение *6′* способствует снижению отрицательного заряда на фенолятном атоме кислорода. К тому же, введение винилсодержащего катионного заместителя увеличивает длину цепи сопряжение, что

приводит к поглощению света вблизи инфракрасной области спектра [6]. Это открывает возможности применения спиропиранов в биомедицинских целях в качестве флуоресцентных зондов [7,8]. В данной работе был синтезирован новый спиропиран, содержащий катионный *3H*-индолиевый фрагмент в бензопирановой части и метоксильные группы в обоих индолиновых циклах.

Спиропиран *3*, содержащий сопряженный катионный фрагмент в *2H*-хроменовой части был синтезирован по разработанной ранее одностадийной методике [9] путем конденсации двойного эквивалента перхлората 1,2,3,3-тетраметил-5-метокси-*3H*-индолия 1 с 2-гидрокси-5-метилизофталевым альдегидом 2 в присутствии органического основания (Рис. 2).

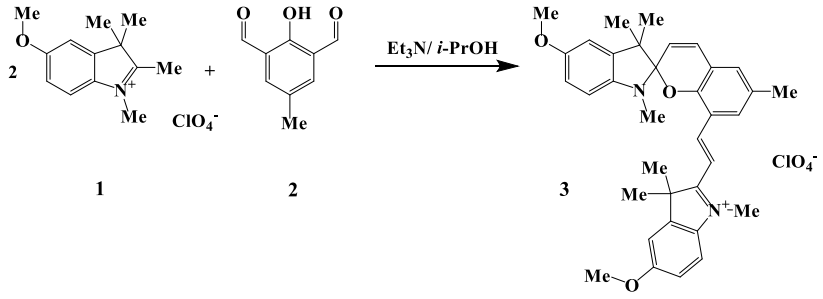


Рисунок 2 – Схема синтеза спиропирана *3*

Строение соединений в растворе исследовалось методами ЯМР спектроскопии в ЦКП «Молекулярная спектроскопия» ЮФУ. Интегральные интенсивности, химические сдвиги и мультиплетность сигналов в спектре ЯМР полностью соответствует предложенной структуре соединения *3*. По результатам данных ЯМР ^{1}H в $CDCl_3$ спиропиран находится в виде смеси СП:МЦ = 10:1 (Рис. 3).

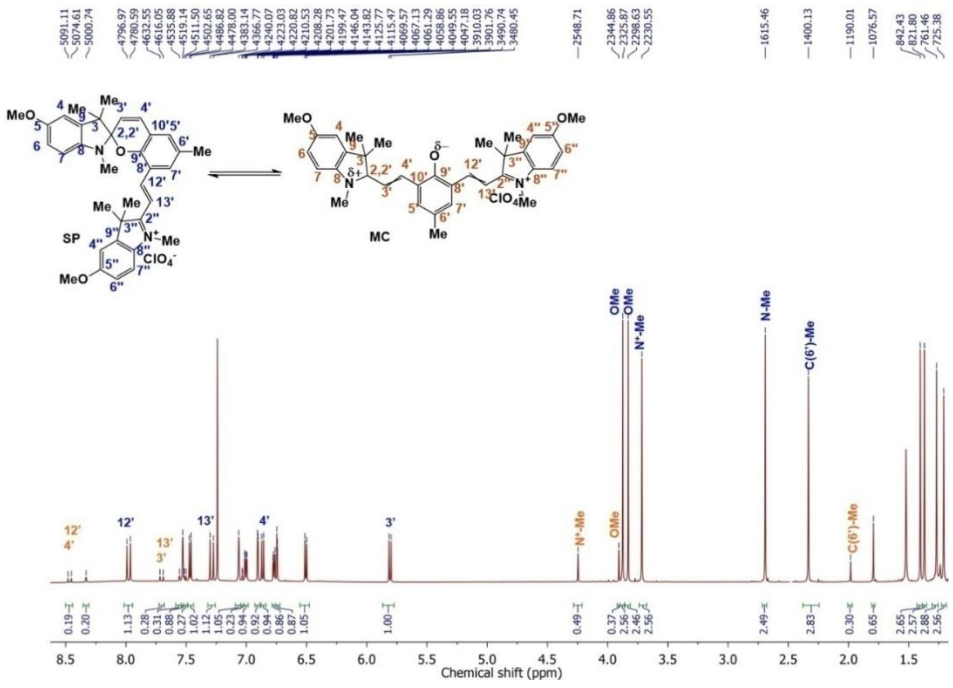


Рисунок 3 – ЯМР ^{1}H спектр соединения **3** в $CDCl_3$

В спектре присутствуют характерные для СП формы сигналы пары спиново связанных протонов 3′ и 4′ при 5.81 и 6.86 м.д с константой спин-спинового взаимодействия (КССВ) 10.3 Гц, что подтверждает *цис*-строение данного фрагмента. Протоны винильной части *3H*-индолиевого фрагмента проявляются при 7.98 и 7.29 м.д. в виде дублетных сигналов с КССВ 16.4 Гц, что указывает на их *транс*-конфигурацию. Протоны метильных групп при атомах азота катионного фрагмента и гетареновой части проявляются в виде трехпротонных синглетных сигналов при 3.72 и 2.69 м.д. соответственно, а метоксигрупп – при 3.87 и 3.83 м.д. В МЦ форме ввиду симметрии молекулы протоны 12′-4′ и 13′-3′ попарно проявляются в виде двухпротонных дублетных сигналов с КССВ 16.5 Гц, свидетельствующей о *трансоидной* конфигурации винильных фрагментов. Протоны метильных групп при индолиновых атомах азота и метоксигрупп проявляются соответственно в виде синглетных шестипротонных сигналов при 4.25 м.д. и 3.91 м.д.

Для установления строения в твердой фазе, из раствора соединения *3* в этиловом спирте методом медленного испарения растворителя были получены кристаллы и проведено их рентгеноструктурное исследование. Неожиданно была получена структура стирильной соли 4, молекула которой имеет неплоское строение – взаимное отклонение среднеквадратичных плоскостей циклов C(9′÷10′) и C(8÷9) равно 11.66°, а

величины торсионных углов N1–C2–C3′–C4′, C2–C3′–C4′–C10′ и C3′–C4′–C10′–C9′ соответственно составляют -173.0°, 173.1° и -174.4°. 3*H*-Пирольный фрагмент находится в конформации конверт с отклонением атома C2 от плоскости остальных углеродных атомов цикла на 0.09Å. Сумма валентных углов при индолиевом атоме азота составляет 360°, а длина связи N1–C2 – 1.32 Å, что соответствует кратности связи C=N равной двум [10], и указывает на катионную природу индолиевого фрагмента.

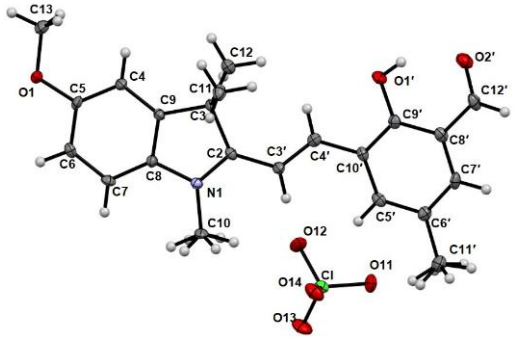


Рисунок 4 – Структура соединения *4*

Таким образом соединение *4* является продуктом гидролиза катионного спиропирана *3*, произошедшего в процессе выращивания кристаллов из этанола. Поскольку полярные растворители, такие как этанол, стабилизируют МЦ форму спиропиранов [11], нуклеофильная атака воды в процессе гидролиза скорее всего происходит по одному из двух положений в ней – атому C-4′ или C-12′ (Рис. 5). С целью более детального исследования процесса гидролиза нами было проведено его квантово-химическое моделирование.

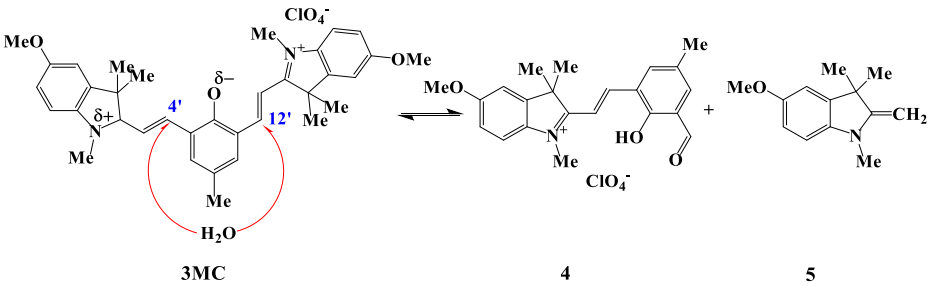


Рисунок 5 – Схема гидролиза спиропирана 3

На первой стадии, на основе строения продукта *4* была предположена структура исходного мероцианина 3МС. Поскольку для большинства спиропиранов устойчивыми формами мероцианина являются изомеры с конфигурациями ТТС и ТТТ винилиндолиевого фрагмента [12,13], были рассмотрены оба этих варианта, а конфигурация второго фрагмента сохранена, исходя из данных РСА. В качестве меры реакционной способности было оценено распределение функции Фукуи, представляющей собой разность распределения электронной плотности исходной молекулы и ионов, полученных прибавлением или отщеплением некоторого количества электронов [13]. Пространственное распределение функции Фукуи f^+ для двух форм 3МС, характеризующихся различной конфигурацией винилиндолиевого фрагмента, образовавшегося в ходе раскрытия спироцикла, показано на Рис. 6*A*.

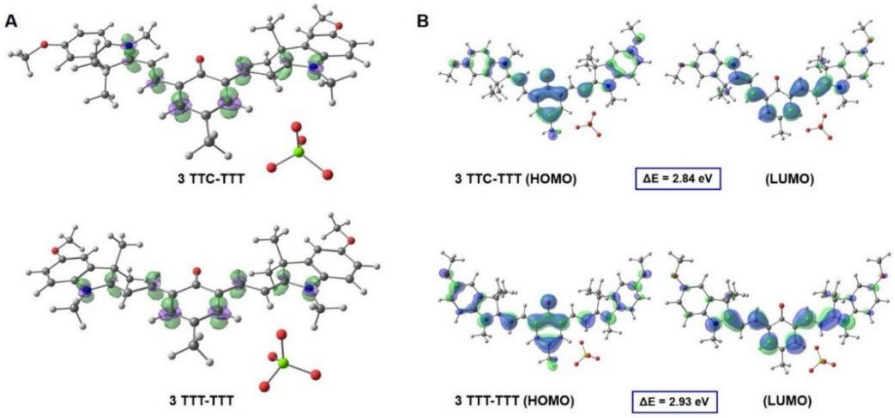


Рисунок 6 – Распределение функции Фукуи f^+ (**A**) и граничные молекулярные орбитали (B)в 3МС

С целью количественного описания электрофильности или нуклеофильности потенциального реакционного центра, как правило, проводится сравнение атомных заселенностей, рассчитанных по методу Хиршфельда [14]. Более высокое значение f^+ ($f_A^+ = q_N^A - q_{N+1}^A$) указывает на центр предпочтительный для

нуклеофильной, а f^- – электрофильной атаки ($f_A^- = q_{N-1}^A - q_N^A$). Рассчитанные значения f^+ для 3МСравны 0.049 и 0.056 для С-4′ и С-12′ соответственно в ТТС–ТТТ форме и 0.054 и 0.056 в ТТТ–ТТТ. Несмотря на то, что в случае симметричного ТТТ–ТТТ изомера активность двух рассматриваемых центров становится практически эквивалентной, исходя из анализа свободной энергии Гиббса ТТС–ТТТ изомер стабильнее на 0.4 ккал·моль$^{-1}$. В то же время данный изомер несколько более реакционно способен исходя из анализа энергий граничных орбиталей (Рис. 6*B*). В таком случае атом С-12′ является предпочтительным центром для нуклеофильной атаки, а механизм, вероятно, включает в себя кватернизацию ранее нейтрального индолинового фрагмента вследствие перераспределения электронной плотности в молекуле при присоединении водорода к фенолятному атому кислорода и перенос аниона к нему (Рис. 7). Данный процесс становится возможен благодаря локализации в этой области молекулы протяженной цепи сопряжения (***Рис. 6B)***.

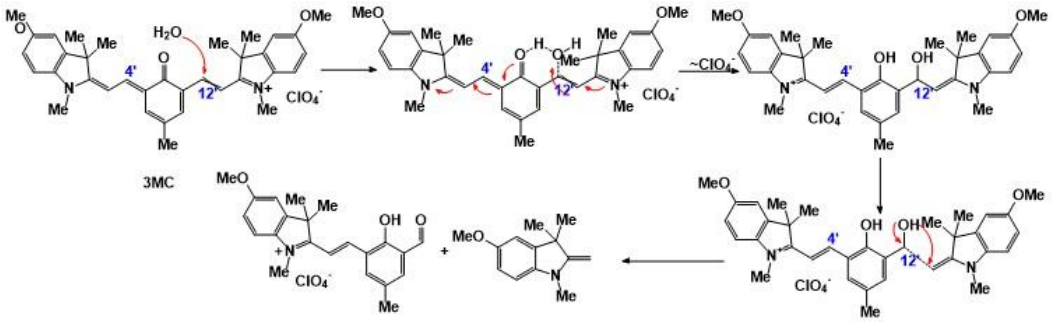


Рисунок 7 – Предполагаемый механизм гидролиза соединения 3МС

Таким образом, в рамках данной работы был получен новый катионный спиропиран, содержащий метоксильные группы в индолиновых фрагментах. По результатам исследований методами ЯМР спектроскопии в хлороформе мероцианиновая форма соединения частично стабилизирована. В процессе роста его кристаллов из раствора в этиловом спирте наблюдался гидролиз соединения с образованием протонированного мероцианина, содержащего свободную формильную группу. Согласно вычислениям значения функции Фукуи, предпочтительным центром для нуклеофильной атаки молекулой воды служит атом С-12′ катионного винил-*3H*-индолиевогофрагмента

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (Южный федеральный университет, № 0852-2020-00-19. Рентгеноструктурное исследование выполнено в соответствии с государственным заданием, государственная регистрация № АААА-А19-119092390076-7 (В. В. Ткачев, С. М. Алдошин).

Список литературы / References:

1. Catania R., Onion D., Russo E., Zelzer M., Mantovani G., Huett A., Stolnik S. A mechanoresponsive nano-sized carrier achieves intracellular release of drug on external ultrasound stimulus. RSC Adv., 2022, vol. 12, pp. 16561-16569.

2. Keyvan Rad J., Reza Mahdavian A., Khoei S., Shirvaliloo S. Enhanced Photogeneration of Reactive Oxygen Species and Targeted Photothermal Therapy of C6 Glioma Brain Cancer Cells by Folate-Conjugated Gold–Photoactive Polymer Nanoparticles. ACS Appl. Mater. Interfaces., 2018, vol. 10, pp. 19483-19493.

3. Deng P., Sun J., Chen J., Zou X., Liao L. Fast responsive photo-switchable dual-color fluorescent cyclodextrin nanogels for cancer cell imaging. Carbohydrate Polymers, 2019, vol. 210, pp. 379-388.

4. Bruno Kanj A., Chandresh A., Gerwien A., Grosjean S., Brase S., Wang Y., Dube H., Heinke L. Proton-conduction photomodulation in spiropyran-functionalized MOFs with large on–off ratio. Chem.Sci., 2020, vol.11, pp. 1404-1410.

5. Pugachev A.D., Lukyanova M.B., Lukyanov B.S., Ozhogin I.V., Kozlenko A.S., Rostovtseva I.A., Makarova N.I., Tkachev V.V., Aksenov N.A. New photochromic indoline spiropyrans containing cationic substituent in the 2H-chromene moiety. Journal of Molecular Structure, 2019, vol. 1178, pp. 590-598.

6. Pugachev A.D., Ozhogin I.V., Lukyanova M.B., Lukyanov B.S., Rostovtseva I.A., Dorogan I.V., Makarova N.I., Tkachev V.V., Metelitsa A.V., Aldoshin S.M. Visible to near-IR molecular switches based on photochromic indoline spiropyrans with a conjugated cationic fragment. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, vol. 230, p. 118041.

7. Zhou Z., Hu H., Xia L., Li G., Xiao X. A bisspiropyran fluorescent probe for the selective and rapid detection of cyanide anion in liqueurs. New J. Chem., 2022, vol.46, pp. 7992-7998.

8. Liu O., Zhao Y., Zhang Y., Xie K., Liu R., Ren B., Yan Y., Li L. Aspiropyranfunctionalizedfluorescentprobefor mitochondria targeting and imaging of endogenous hydrogen sulfide in living cells. Analyst, 2020, vol.145, pp.8016-8021.

9. Tkachev V.V., Lukyanova M.B., Lukyanov B.S., PugachevA.D., AldoshinS.M., Minkin V.I. Investigation of a new product of a condensation reation between 1,2,3,3-tetramethylindolenilium perchlorate and 2,6-diformyl-4-methyl-phenol. Journal of Structural Chemistry, 2016, vol. 57, pp. 1270-1271

10. Allen F.H., Watson D.G., Brammer L., Orpen A.G., Taylor R. Typical interatomic distances: organic compounds. International Tables for Crystallography, 2006, vol. C, pp. 790-811.

11. Tian W., Tian J. An insight into the solvent effect on photo-, solvato-chromism of spiropyran through the perspective of intermolecular interactions. Dyes and Pigments, 2014, vol.105, pp.66-74.

12. Kim D., Zhang Z., Xu K. Spectrally Resolved Super-Resolution Microscopy Unveils MultipathReaction Pathways of Single Spiropyran Molecules. Journal of the American Chemical Society, 2017, vol. 139, pp. 9447–9450.

13. Sheng Y., Leszczynski J., Garcia A. A., Rosario R., Gust D., Springer J. Comprehensive Theoretical Study of the Conversion Reactions of Spiropyrans: Substituent and Solvent Effects. The Journal of Physical Chemistry B. 2004, vol. 108, pp. 16233-16243.

13. Yang W., Parr R.G., Pucci R. Electron density, Kohn–Sham frontier orbitals, and Fukui functions. J. Chem. Phys., 1984, vol. 81, p.2862.

14. Hirshfeld F. L. Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge Densities. Theoret. Claim. Acta, 1977, vol. 44, pp. 129-138.

SYNTHESIS AND STUDY OF THE STRUCTURE OF A NEW SPIROPIRANE WITH A CONJUGED VINYL-3H-INDOLIUM FRAGMENT AND THE PRODUCT OF ITS HYDROLYSIS

Bykusov V.V.[1], Kozlenko A.S.[1], Pugachev A.D.[1], Ozhogin I.V.[1], Tkachev V.V.[2,3], Stankevich N.V.[1], Aldoshin S.M.[2] , Minkin V.I.[1], El-Sewify I.M.[1,3], Lukyanov B.S.[1]

[1]Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, *194/2 Stachkaave., 344090 Rostov-on-Don, Russian Federation*

[2]Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, *1 Akad. Semenova ave., 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation*

[3]Department of Chemistry, Faculty of Science, Ain Shams University, 11566 Cairo, Egypt

e-mail: bykusov@sfedu.ru

Abstract. Nanomaterials based on smart compounds have attracted attention intensively. This is due to the wide possibilities of their application in biomedical purposes (targeted drug delivery, bioimaging), information storage devices, photovoltaics, molecular electronics, etc. In this work, a new indoline spiropyran with a conjugated vinyl-*3H*-inolium cationic substituent in the benzopyran moiety was obtained by a one-step procedure. The structure of this compound has comprehensively studied and confirmed by the results of one-and two-dimensional NMR spectroscopy. However, during examining the X-ray diffraction analysis data the hydrolysis product structure has been established. This result is due to the hydrolytic decomposition of the cationic spiropyran upon crystals' formation from water-containing ethanol. To suggest the hydrolysis mechanism, a quantum-chemical calculation of the distribution of the Fukui function as a measure of reactivity have been carried out for two possible isomers: TTT-TTT and TTC-TTT. Next, the electrophilicity of supposed reaction centres was described by comparing the atomic populations calculated using the Hirschfeld's method. Based on simulations' data, the most probable centre of nucleophilic attack is C-12'atom.

Key word*: nanomaterials, spiropyrans, controlled properties, molecular switches, hydrolysis, NMR spectroscopy, XRD.*

КОЛЛОИДНЫЕ ПРОДУКТЫ АБЛЯЦИИ МЕТАЛЛОВ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Звеков А.А. [1], Зверев А.С. [1,2], Нурмухаметов Д.Р. [2], Руссаков Д.М. [1], Ефимова О.С. [2], Каленский А.В.[1]
[1] Кемеровский государственный университет,
ул. Красная 6, 650000, Кемерово, Россия
[2]ФГБНУ ФИЦ УУХ СО РАН
просп. Советский 18, 650000, Кемерово, Россия
e-mail:zvekovaa@gmail.com

Аннотация. Цель работы заключалась в поиске простых и эффективных способов получения систем с выраженными нелинейными оптическими свойствами. Осуществлен абляционный синтез коллоидных систем при помощи абляции мишеней алюминия, цинка и никеля в диметилсульфоксиде. Образцы охарактеризованы методами УФ-вид спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, динамического рассеяния света. Показано, что наибольшей устойчивостью обладает продукт абляции алюминия. В полученных образцах наблюдаются также продукты химического взаимодействия металлов и диметилсульфоксида. Исследованы нелинейные оптические свойства полученных образцов методом z-сканирования. Показано, что наблюдается выраженное уменьшение коэффициента пропускания по мере роста плотности энергии импульса. Таким образом, метод лазерной позволяет получать системы с выраженными нелинейными оптическими свойствами.
***Ключевые слова*:** *лазерная абляция, нелинейные оптические свойства, z-сканирование, диметилсульфоксид.*

Создание материалов с нелинейными оптическими свойствами является важной задачей современного оптического материаловедения. Эффект нелинейного поглощения излучения металлическими наночастицами может быть использован для создания переключающих устройств, способных к селекции излучения по интенсивности. Если материал характеризуется усиленным ослаблением излучения при больших интенсивностях, он может использоваться для защиты от высокоинтенсивного излучения. Нелинейные оптические характеристики образцов на основе наночастиц в прозрачной матрице зависят от природы металла и матрицы, размера и формы наночастиц, а также от длины волны и длительности импульса излучения. Цель работы заключалась в поиске простых и эффективных способов получения систем с выраженными нелинейными оптическими свойствами.

Для синтеза наночастиц, z-сканирования и оптоакустических измерений использовался лазер на иттрий алюминиевом гранате с примесью неодима Solar LQ929, работающий в режиме модуляции добротности с длительностью импульса на полувысоте 14 нс. Из пучка лазера с помощью круглой диафрагмы вырезалась область с диаметром 8 мм, в которой интенсивность излучения была практически однородной.

Синтез наночастиц проводили, облучая металлическую мишень в среде диметилсульфоксида (ДМСО) лазерными импульсами основной гармоники неодимового лазера с частотой следования 10 Гц. Для перемешивания ДМСО использовалась магнитная мешалка. Горизонтальный пучок фокусировался на вертикальной мишени линзой с фокусным расстоянием 5 см, так чтобы была отчетливо видна искра. В начале процесса выбиралась минимальная энергия стабильной работы лазера порядка 50-60 мДж. По мере накопления коллоидного продукта увеличивался показатель рассеяния раствора, поэтому требовалось увеличение энергии импульса до уровня наличия отчетливой искры в области абляции. Для равномерного испарения материала мишень перемещалась в плоскости перпендикулярной лазерному пучку, с помощью юстировочного столика, на котором находилась мешалка. В результате воздействия на мишень образовывался мутный желтовато-серый коллоидный раствор. Концентрация алюминия, оцененная по убыли массы мишени составила 196 мкг/мл. При хранении раствора наблюдалась частичная седиментация частиц. Гомогенизация при помощи ультразвуковой обработки позволяла вновь получить однородную коллоидную систему. Аналогичным образом были подготовлены образцы абляцией цинковой и никелевой мишеней в ДМСО с концентрациями в пересчете на металлы 102 мкг/мл и 100 мкг/мл соответственно. Для оптоакустических измерений и исследования методом динамического рассеяния света (ДРС) отбирались растворы, разбавленные в 12.5 раз, при хранении которых следов седиментации не было обнаружено.

Исследование нелинейного ослабления излучения методом z-сканирования без ограничивающей дифарагмы проводилось на той же установке, перемещая столик с образцом по оптическому рельсу. В этом случае коллоидные растворы не разбавляли, используя кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см. Для определения энергии импульса использовался измеритель производства OPHIRPhotonics. Для определения размера пучка на поверхности образца, непосредственно перед ним ставили фотопленку. Далее измеряли диаметр отпечатка, полученного после воздействия на фотопленку лазерного излучения. Результаты измерений аппроксимировались формулой Рэлея, что позволило определить радиус пучка в фокусе как 263 мкм и конфокальное расстояние 1.43 см. Измерения коэффициента пропускания для каждых условий эксперимента проводили 5 раз.

На рис. 1. приведены ПЭМ изображения полученных продуктов абляции. Видно, что в случае алюминия и цинка возникают металлические наночастицы, часть из которых покрыта оболочкой, предположительно из углерода. В случае цинка наблюдаются очень мелкие наночастицы размером несколько нанометров.

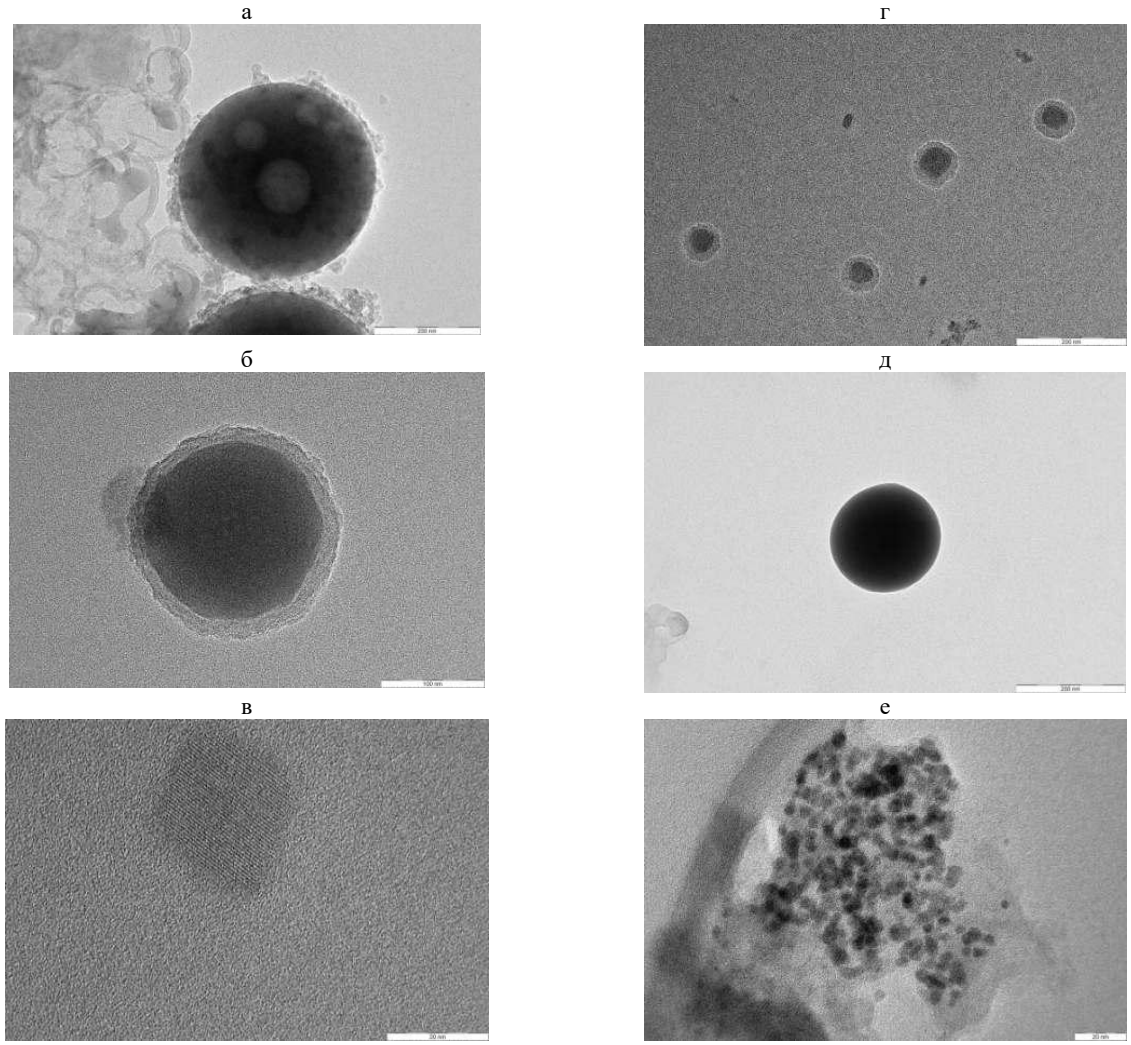


Рисунок 1 – ПЭМ изображения продуктов абляции мишеней алюминия (а-в), никеля (г, д) и цинка (е) в диметилсульфоксиде

Результаты исследования спектра ослабления показывают, что спектр алюминия может быть объяснен сопутствующим образованием углерода, фиксируемого как постоянный фон на спектре. Спектр продукта абляции никеля содержит особенности типичные для оксидов никеля, хотя интерпретация затруднена из-за нестехиометрического характера оксида. Спектр ослабления продукта абляции цинка может быть качественно объяснен поглощением сульфида цинка, то есть образования металлических наночастиц в данном случае не происходит.

Результаты исследования системы методом ДРС представлены в табл. 1. Изменение распределение при ультразвуковой обработке показывает на недостаточную устойчивость коллоидной системы на основе никеля и цинка.

Результаты исследования z-сканирования, пример экспериментальной зависимости приведен на рис. 2, свидетельствуют что образцы проявляют выраженное нелинейное ослабление лазерного излучения. Типичное относительное уменьшение коэффициента пропускания составляет 4-5 раз.

Таблица 1 – Результаты исследования размеров частиц методом ДРС

№	Образец	Положение максимума в распределении частиц по размерам, нм			
		По интенсивности	Отн. площадь пика, %	По количеству	Отн. площадь пика, %
1.	Цинк	1.142±0.357 343.1±208.87	18.0 82.0	0.793±0.209	100
	Цинк (УЗ)	503.3±103.3	100	483.5±110.8	100
2.	Никель	171.0±36.04 488.8±98.54	4.6 95.4	164.2±39.28 456.9±99.08	16.1 83.9
	Никель (УЗ)	264.8±79.86 525.4±498.1	97.4 2.6	238.2±76.70	100.0
3.	Алюминий	58.45±11.41 202.9±50.47	12.3 87.7	47.29±9.65 190.6±53.10	96.9 3.1

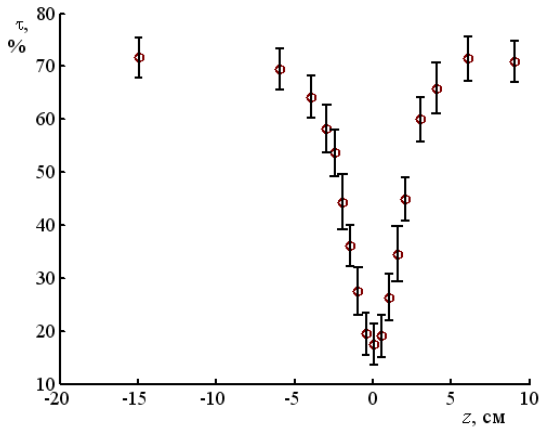


Рисунок 2 – зависимость коэффициента пропускания коллоидной системы на основе никеля от положения кюветы относительно фокуса.

Таким образом, предложен относительно простоя способ получения коллоидных систем с нелинейным ослаблением излучения при помощи лазерной абляции металлических мишеней.

COLLOID PRODUCTS OF METAL TARGETS' ABLATION IN DIMETHYLSULFOXIDE

Zvekov A.A. [1], Zverev A.S. [1,2], Nurmuhametoc D.R. [2], Russakov D.M. [1], Efimove O.S. [2], Kalenskii A.V.[1]
[1]Kemerovo State University
Kransnaya srt., 6, 650000, Kemerovo, Russia
[2] FRC CCC SB RAS
Sovetskyi av., 18, 650000, Kemerovo, Russia
e-mail: zvekovaa@gmail.com

Abstract. The purpose of the work is the development of simple and efficient methods of systems' with pronounced non-linear optic properties synthesis. The ablation synthesis of colloid systems by laser ablation of metal targets in dimethylsulfoxide was performed. The samples were characterized with UV-vis spectroscopy, transmission electron microscopy, and dynamic light scattering. The aluminum ablation product is the most stable among the studied samples. We found some evidences that metals interact chemically with dimethylsulfoxide. The non-linear optic properties of the samples were researched with z-scan approach. It was shown that the pronounced transmittance reduction is observed as the pulse energy density increases. Thus the laser ablation method is an efficient approach of systems', showing non-linear optic properties, synthesis.
Key word*. laser ablation, non-linear optic properties, z-scan, dimethylsulfoxide.*

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

Звеков А.А. [1], Каленский А.В. [1], Помесячная Е.С. [1], Севостьянов Д.А. [1], Дудникова Ю.Н.[2]
[1] Кемеровский государственный университет,
ул. Красная 6, 650000, Кемерово, Россия
[2]ФГБНУ ФИЦ УУХ СО РАН
просп. Советский 18, 650000, Кемерово, Россия
e-mail:zvekovaa@gmail.com

Аннотация. Ранее была разработана методика получения магнитного углеродного адсорбента на основе активированных углей, заключающаяся в нанесении на последний оксалата железа с последующим прокаливаем в среде продуктов реакции. Цель настоящей работы: оценка адсорбционных свойств магнитного активированного угля полученного данным способом. На основе спектрофотометрического измерения концентрации разработана методика определения удельной адсорбции фенола и нитробензола. Получены изотермы адсорбции фенола и нитробензола исходным активированным углем БАУ-А и магнитным сорбентом, полученным на его основе. Показано, что обе зависимости могут быть описаны уравнением Ленгмюра. Константа адсорбции практически не изменяется при нанесении магнетита, тогда как предельная адсорбция падает приблизительно пропорционально удельной поверхности, измеренной методом низкотемпературной адсорбции азота.
***Ключевые слова*:** *Магнитные углеродные адсорбенты, БАУ-А, адсорбция, фенол, нитробензол.*

Адсорбционные технологии активно применяются при экстренной очистке объектов природного и промышленного происхождения, в том числе в производственных процессах. Важной областью применения является также концентрирование веществ при их анализе различными физико-химическими методами. Адсорбент, который имеет шансы для промышленного применения, должен обладать не только прекрасными адсорбционными свойствами, включая высокую удельную поверхность и адсорбционную емкость, но и значительной механической стойкостью и устойчивостью к истиранию. Отделение адсорбента от очищаемой среды также может представлять определенные трудности. Наиболее часто используемый путь для упрощения отделения заключается в магнитной сепарации: сорбент с ферри- или ферромагнитными свойствами втягивается в поле магнита. Магнитные адсорбенты можно получать на основе полимеров, гуминовых веществ, нанотрубок и других субстратов. Определенный интерес представляет получение магнитных углеродных адсорбентов на основе активированных углей. Методика получения подобного материала была предложена в нашей работе [1]. Она включает следующие этапы: 1. Осаждение оксалата железа (II) в присутствии пористого углеродного материала, в качестве которого может выступать коммерческий активированный уголь. 2. Сушка полученной после фильтрования твердой смеси. 3. Прокаливание смеси в атмосфере продуктов. 4. Промывание продукта прокаливания водой и этанолом. 5. Сушка продукта – магнитного углеродного адсорбента. Цель настоящей работы: оценка адсорбционной способности магнитного адсорбента, полученного по методике [1] на основе БАУ-А. Задачи: 1. Разработка методики исследования адсорбции фенола и нитробензола углеродными адсорбентами. 2. Получение изотерм адсорбции фенола и нитробензола исходным и модифицированным активированным углем. 3. Интерпретация результатов с позиций теорий адсорбции.

Для исходного активированного угля БАУ-А и модифицированного материала значения удельной поверхности составили 576 и 426 м^2/г по результатам исследования низкотемпературной адсорбции азота.

Методика исследования адсорбции основывалась на спектрофотометрическом определении концентрации адсорбатов. Для этого были экспериментально получены на приборе Шимадзу УФ-2450 спектры поглощения растворов фенола и нитробензола в воде, представленные на рис. 1*а,в*. В области 230 - 300 нм наблюдается полоса поглощения, форма которой не меняется при росте концентрации (рис. 1). Рост концентрации приводит к линейному росту оптической плотности в максимуме полосы поглощения. Параметры линейной зависимости оптической плотности в максимуме полосы (267 нм) от молярной концентрации составили: коэффициент наклона a = 7500±200, отсекаемый отрезок на оси ординат b = 0.003 ± 0.011. Здесь и далее доверительный интервал рассчитывался при доверительной вероятности 95%. Соответственно, коэффициент наклона и является молярным коэффициентом поглощения. Аналогичный характер наблюдается и в случае фенола (рис. 1*б*). Оцененный молярный коэффициент поглощения фенола составил 1490 ± 40 л/(моль·см). В дальнейшем данные параметры использовались для определения концентраций фенола и нитробензола методом градуировочного графика.

Методика исследования адсорбции заключалась в следующем. Активированный уголь или продукт его модификации сушили до постоянной массы в вакуумированном сушильном шкафу при температуре 80 - 90 °С. Далее отбирались навески массой 50 мг в конические колбы объемом 250 мл. В каждую колбу добавлялся стандартный раствор адсорбата в воде различной концентрации. В одну из колб добавлялся только стандартный раствор без навески активированного угля для оценки влияния потерь адсорбата при испарении. Колбы закрывались пробками и ставились на 2 часа на встряхиватель. Амплитуда и частота колебаний встряхивателя подбирались таким образом, чтобы частицы активированного угля образовывали

подобие псевдоожиженного слоя без вынесения частиц на боковые стенки колбы. После давали раствору отстояться, отбирали аликвоты и измеряли оптическую плотность раствора. При необходимости растворы разбавляли в мерных колбах на 25 мл.

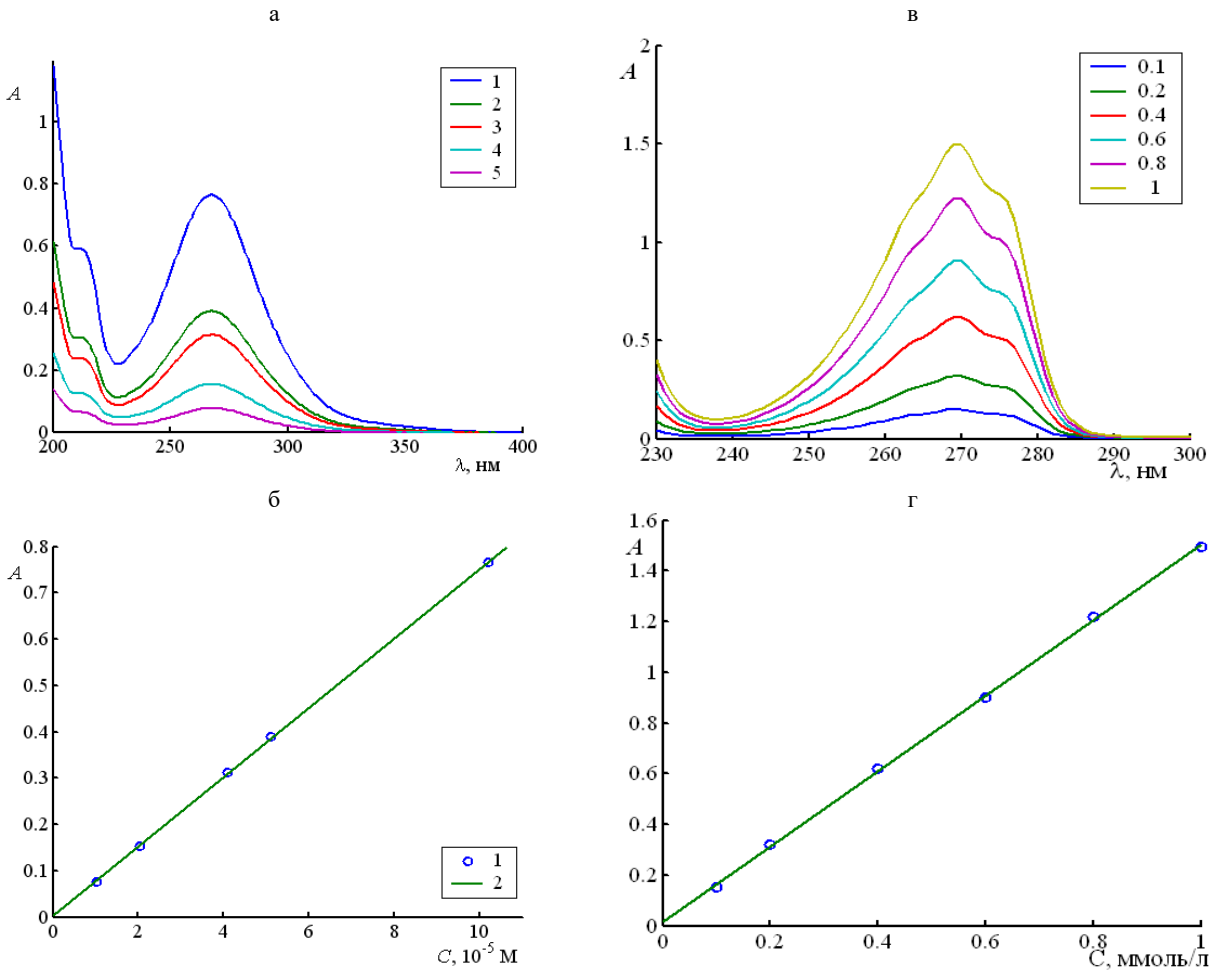


Рисунок 1 – Спектры поглощения нитробензола (а) и фенола (в) при различных концентрациях и зависимости оптической плотности от концентрации (б и г)

Результаты исследования адсорбции в виде изотерм приведены на рис. 2*а,б* на примере нитробензола. В случае исходного активированного угля БАУ-А. Как видно в области низких равновесных концентраций происходит снижение удельной адсорбции, а в области высоких – стремление адсорбции к стационарному значению. Полученные результаты апроксимировали уравнениями Ленгмюра и Френдлиха. Зависимость спрямляется в координатах уравнения Ленгмюра, тогда как в координатах уравнения Френдлиха не наблюдается линейной зависимости, что логично из стремления адсорбции к стационарному значения в области высоких равновесных концентраций. Параметры уравнения Ленгмюра составили q_∞ = 1.84 ± 0.02 ммоль/г; К = (20 ± 10) л/ммоль.

Соответствующие зависимости для магнитного углеродного адсорбента приведены на рис. 2 *в,г*. Как и в случае исходного активированного угля выполняется закон адсорбции Ленгмюра. Значения параметров составили: q_∞=1.34 ± 0.02 ммоль/г, K = 47 ± 30 л/ммоль. Нанесение магнетита приводит к небольшому (на 27%) уменьшению предельной величины адсорбции. Данное уменьшение практически совпадает с уменьшением удельной поверхности по данным низкотемпературной адсорбции азота. Доверительные интервалы для констант адсорбции пересекаются, что свидетельствует о том, что нанесение магнетита не влияет на природу связывания нитробензола адсорбентом.

В случае адсорбции фенола наблюдаются качественно близкие закономерности. Зависимости равновесной адсорбции фенола на БАУ-А от равновесной концентрации также описываются уравнением Ленгмюра с параметрами q_∞ = 1.46 ± 0.06 ммоль/г; К = (7 ± 4) л/ммоль. Более высокая константа адсорбции для нитробензола коррелирует с его более гидрофобным характером по сравнению с фенолом. Нанесение магнетита приводит как и в случае нитробензола к уменьшению предельной адсорбции до 1.08 ± 0.04 ммоль/г. Константа адсорбции сохраняет свое значение, составляя 7 ± 4 л/ммоль.

Таким образом, нанесение магнетита на активированный уголь БАУ-А по методике [1] не приводит к принципиальному ухудшению адсорбционных свойств материала.

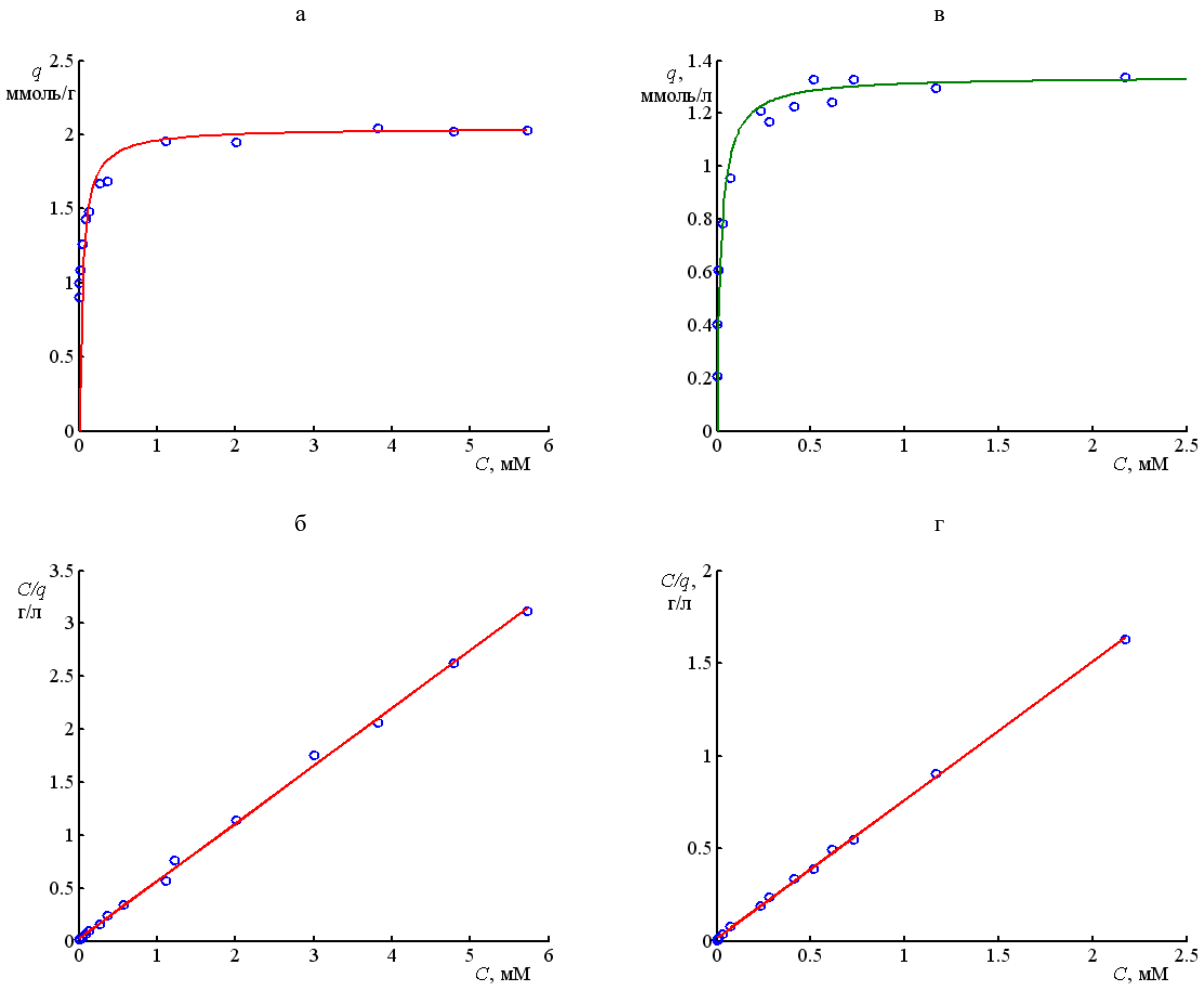


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции нитробензола на активировано угле БАУ-А (а) и полученном из него магнитном углеродном адсорбенте (в) и их изображение в координатах уравнения Ленгмюра (б и г)

Список литературы / References:

1. Каленский А.В., Звеков А.А., Попова А.Н., Ананьев В.А., Гришаева О.В. Получение магнитных углеродных материалов при разложении солей железа, нанесенных на пористую углеродную матрицу. *Журнал прикладной химии*, 2021, № 4, с. 491-495.

ADSORPTION PROPERTIES OF AMAGNETIC ACTIVATED CARBON

Zvekov A.A. [1], Kalenskii A.V. [1], Pomesyachnaya E.S. [1], Sevostianov D.A. [1], Dudnikova Yu.N. [2]
[1]Kemerovo State University
Kransnaya srt., 6, 650000, Kemerovo, Russia
[2] FRC CCC SB RAS
Sovetskyi av., 18, 650000, Kemerovo, Russia
e-mail: zvekovaa@gmail.com

Abstract. We suggested earlier an approach of magnetic carbonaceous adsorbent synthesis on the base of activated carbons comprising precipitation of iron oxalate on the activate carbon with its subsequent decomposition in the products' atmosphere. The purpose of the present work is estimation of the adsorbent performance obtained with the method above. The UV-vis spectroscopy was applied to the development of phenol and nitrobenzene concentration measurement and determination of the adsorption value. The isotherms of phenol and nitrobenzene adsorption were determined in the case of BAU-A initial activated carbon. Both isotherms could be interpreted in terms of the Langmuir equation. The adsorption constant remains almost the same for the initial and modified activated carbon, while the limit of adsorption decreases approximately proportional to the surface area of the adsorbent estimated by the low-temperature nitrogen adsorption method.

Key word. magnetic carbonaceous adsorbents, BAU-A, adsorption, phenol, nitrobenzene.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ МАРГАНЦА(II) ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ТЕРМООБРАБОТКИ

Саунина С.И.[1], Ягафаров Ш.Ш.[1],Захарьевич Д.А.[1],Бекмансуров Т.А.[1],
Третьяченко Е.В.[2], Викулова М.А.[2], Максимова Л.А.[2], Гороховский А.В.[2]
[1]Челябинский государственный университет,
ул.Бр.Кашириных 129,454001,Челябинск, Россия
[2]Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина,
ул. Политехническая 77, 410054, Саратов, Россия
e-mail: sauninasi@mail.ru,trev07@rambler.ru

Аннотация. На основании экспериментально полученных данных электронно-микроскопических исследований, термического и рентгенофазового анализа проведено сопоставление результатов морфологических исследований, термических и фазовых превращений, протекающих при термообработке как базового полититаната калия, так и полититаната калия, модифицированного в водном растворе сульфата марганца.
Ключевые слова: *полититанат калия, марганец, гексатитанат калия, структура типа голландита, термообработка*.

В настоящее время возрастает интерес к оксидным полупроводниковым материалам, на основе которых возможно создание новых гибридных композитов с заданными и контролируемыми функциональными свойствами [1]. Использование материалов-прекурсоров на основе полититанатов калия (ПТК), имеющих слоистую структуру и модифицированых в растворах солей переходных металлов позволяет создавать нанокомпозитные материалы с контролируемыми свойствами различного назначения [2].

Цель работы -определение различий в морфологии и фазовых превращениях, протекающих при термообработке образцов базового ПТК и ПТК модифицированного марганцем. Образцы базового полититаната калия синтезированы в соответствии с методикой, описанной в работе [3]. Модифицирование ПТК проводили путем введения в суспензию ПТК аликвоты модифицирующего раствора $MnSO_4$при контролируемом значении pH=10. Полученный продукт представляет собой частично интеркалированный полититанат калия, частицы которого декорированы наноразмерными оксидно-гидроксидными комплексами марганца. Для изучения термического поведения, структуры и морфологии материалов использованы методы рентгенофазового анализа (Bruker, ADVANCED8) (идентификацию фаз проводили с применением программного обеспечения «EVA» и картотеки PDF-2), растровой электронной микроскопии (JEOLJSM-6510), синхронного термического анализа (NETZSCH STA 449 F3,Jupiter).

Эндоэффект на кривых ДСК (рис. 1, *кривые 1,2*) для базового и модифицированного ПТК в области температур ~100 – 200°С относится к процессам удаления сорбированной воды.

Процессы кристалло- и фазообразования в образцах по данным термического анализа(рис. 1), начинаются в области температур ~ 550 – 650 ºС. Для образца базового ПТК на кривой ДСК(рис. 1, кривая 1) наблюдаются два эндоэффекта (T_{1max}~ 115°С иT_{2max}~ 1053°С). Эндоэффект T_{max} ~ 1053°С, протекающий без изменения массы образца, вероятно, связан с уменьшением степени кристалличности образца, вызванным его конгруэнтным плавлением. Небольшой экзоэффект, $T_{max.}$~ 632°С (рис.1, *кривая 1*), связан с кристаллизацией гексатитаната калия, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа(рис.2). Изменение массы Уменьшение массы базового ПТК(рис. 1, *кривая 3*) после~ 450°С связано с удалением кислорода, что, в свою очередь, ведет к увеличению кислородных вакансий и вызывает частичное восстановление Ti^{4+}до Ti^{3+}из октаэдрического слоя.

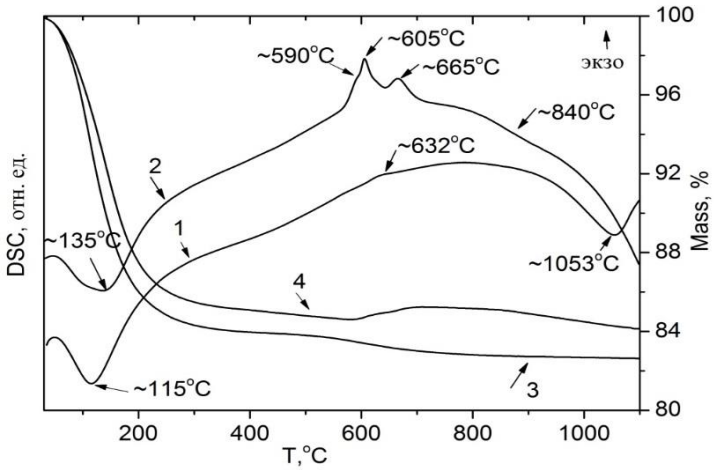


Рисунок 1 – ДСК кривые образцов: 1 – ПТК; 2 – ПТК-Mn;ТГА кривые: 3 – ПТК; 4 – ПТК –Mn

Накривой ДСК образца ПТК, модифицированного марганцем наблюдаются три экзоэффекта в области температур ~ 500-700°С(рис. 1, *кривая 2*). Первый экзоэффект, $T_{max.}$ ~ 590°С, связан с кристаллизацией фазы TiO_2 – модификация анатаз. Формирование структуры типа голландита отражается в экзоэффектах как при $T_{max.}$~ 605°С, так и при $T_{max.}$ ~ 665°С соответственно. Так, при Т~ 605°Свнедренный в вакансии октаэдрического слоя Mn^{2+} окисляется до Mn^{3+}, что способствует восстановлению соседнего октаэдрического слоя Ti^{4+} до Ti^{3+} и приводит к формированию структуры типа голландита [4]. Этот процесс сопровождается увеличением массы образца за счет присоединения кислорода (рис. 1, *кривая 4*). Экзоэффект при Т ~ 665°С, сопровождающийся присоединением кислорода можно объяснить дальнейшим окислением октаэдрического слоя ($Mn^{3+}\rightarrow Mn^{4+}$). В области температур ~ 820–860°Сна кривой ДСК (рис. 1, *кривая 2*) наблюдается небольшой эндоэффект, вероятно связанный с образованием титаната марганца, что подтверждено результатами рентгенофазового анализа (рис. 3).

По данным рентгенофазового анализа в образце базового полититаната калия, прошедшего термообработку при 600 и 900°С образуется только одна фаза - гексатитаната калия $K_2Ti_6O_{13}$ (рис.2,3).

После термообработки при 600°С в образце ПТК, модифицированного марганцем присутствует большое количество дифракционных максимумов, соответствующих фазам TiO_2– модификация анатаз- и фазы со структурой типа голландита- $KMnTi_3O_8$ (рис.2). Увеличение температуры до 900°С приводит к уменьшению полуширины дифракционных максимумов, относящихся к фазе со структурой типа голландита- $KMnTi_3O_8$. В образце также образуются: фазаTiO_2 – модификация рутил - и фаза перовскита $MnTiO_3$(рис. 3). Различные катионы переходных металлов по-разному оказывают влияние на фазовый переход анатаза в рутил. Так, при малых концентрациях ионов Mn^{2+}[5, 6]происходит внедрение этих ионов в структуру TiO_2,при этом фаза анатаза стабилизируется и фазовый переход анатаза в рутил не происходит. При больших концентрациях ионов Mn^{2+}происходит сегрегация частиц легирующей примеси на поверхности TiO_2, что приводит к ускорению образования фазы TiO_2 - модификация рутил[5]. Как было отмечено в работе[6], увеличение концентрации примеси Mn^{2+}способствует снижению температуры фазового перехода анатаза в рутил.

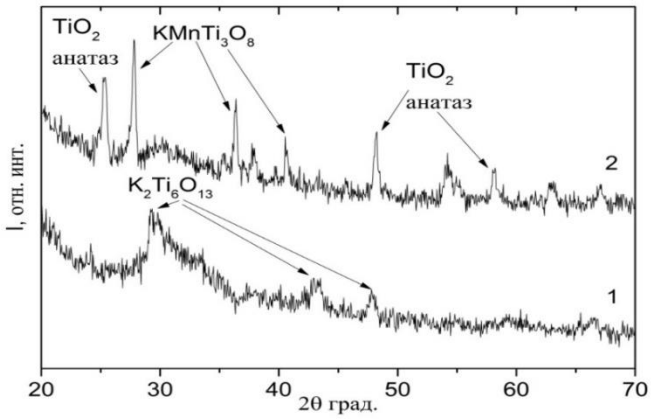


Рисунок 2– Фрагменты рентгенограмм образцов ПТК (1) и ПТК-Mn (2), обработанных при 600°С

Согласно литературным данным[7], образование фазы титанатаMnTiO$_3$ происходит при взаимодействии оксида марганца с двуокисью титана при температуре ~900-1000°С. Наиболее вероятно, что прекурсор MnTiO$_3$ формируется в исходном образце модифицированного марганцем ПТК при взаимодействии Mn(OH)$_2$, Mn(OOH), и или MnO, которые по нашим предположениям присутствуют в исходном образце ПТК модифицированного марганцем с рентгеноаморфными титанатами [7]. По данным термического анализа,(рис.1.*кривая 2)*,формирование кристаллической фазы перовскита MnTiO$_3$ происходит при температуре ~ 840°С, на что указывает небольшой эндотермический эффект на кривой ДСК, результаты рентгенофазового анализа (рис.3.2)[8, 9].

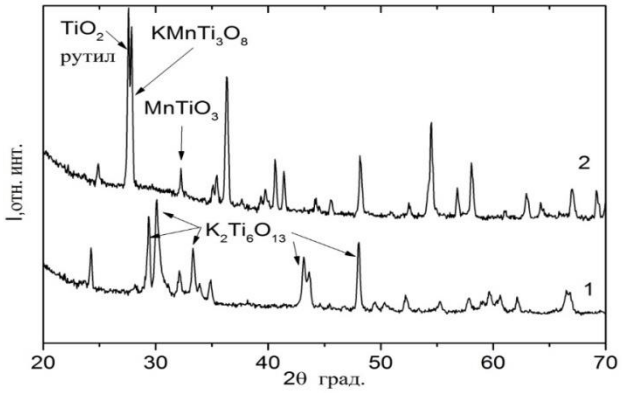
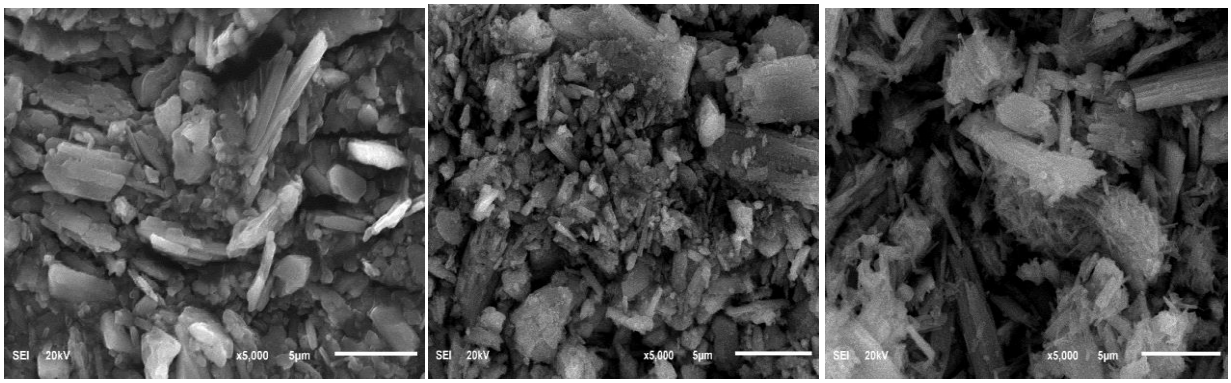


Рисунок 3 – Фрагменты рентгенограмм образцов ПТК (1) и ПТК-Mn (2), обработанных при 900°С

По данным растровой электронной микроскопии в образце базового ПТК в процессе термообработки наблюдается изменение формы и размеров частиц (рис.4). Так, в исходном образце в основном преобладают плоские слоистые частицы (рис. 4, *а*). После термообработки при 600°С происходит разрыхление структуры: появляются крупные рыхлые образования и мелкие частицы неопределенной формы, (рис.4, *б*). Разрыхление структуры может быть связано как с уменьшением агрегации частиц после удаления всех форм воды, так и с малой степени кристалличности образца. После обработки при 900°С наблюдаются тонкие волокнообразные частицы (рис.4, *в*) характерные для гексатитаната калия[10].



а б в

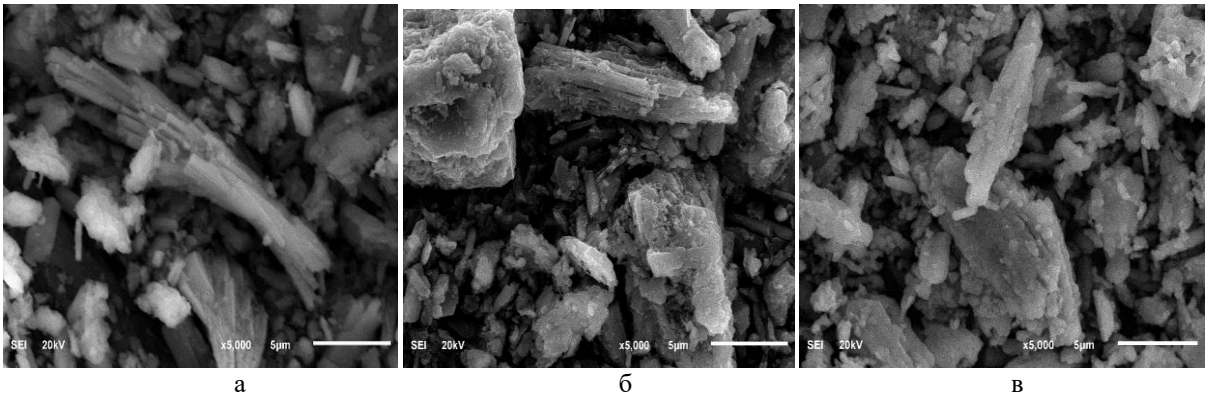
Рисунок 4 – Микроструктура частиц образца ПТК: а) исходный; б) обработанный при 600°С; в) обработанный при 900°С

Изменение размера, морфологии и структуры частиц образца ПТК, модифицированного в растворе сульфата марганца при различных условиях термообработки представлено на рис. 5. Так, в исходном образце наблюдаются частицы трубчатой формы (рис. 5, *а*).Обычно такие частицы разрушаются при температурах 500-600°С [11]. После обработки при 600°С наблюдаются слоистые частицы неопределенной формы, слоистые частицы вытянутой формы, а также их агломераты (рис. 5, *б*). На микрофотографии образца ПТК модифицированного марганцем (рис.5, *в*) после обработки при 900°С можно видеть вытянутые слоистые частицы, не имеющие четких форм, которые декорированы очень мелкими частицами округлой формы, размер которых составляет ~ от 0,4 до 0,7 мкм.

Таким образом, в результате исследований было установлено, что при термообработке образца базового полититаната калия образуется гесатитанат калия. Исходный образец ПТК модифицированного в растворе сульфата марганца имеет более сложный состав, чем образец базового ПТК, что приводит при термообработке к образованию большого количества фаз и большему количеству фазовых превращений.

Следует отметить, что в исходном образце ПТК-Mn наблюдаются частицы трубчатой формы, которые разрушаются при увеличении температуры до 600°С. В образце базового ПТК, обработанного при 900°С, наблюдаются волокнистые структуры, характерные для гексатитаната калия.

Структура типа голландита, образующаяся в модифицированном ПТК, термически устойчива, по сравнению со структурой гексатитаната калия, образующаяся в ПТК.



а б в

Рисунок 5 – Микроструктура частиц образца ПТК-Mn: а) исходный; б) обработанный при 600°С; в) обработанный при 900°С

Список литературы / References:

1. Гороховский А.В., Палагин А.Н., Аристов Д.В. Субмикро- и наноразмерные титанаты калия и перспективы их применения. Нанотехника, 2009, № 20, с. 90-93.

2. Третьяченко Е.В., Смирнова О.А., Никитюк Т.В., Викулова М.А., Ковалева Д.С. Взаимодействие наноразмерных полититанатов калия с растворами солей переходных металлов. Башкирский химический журнал, 2012, № 1, с. 38-41.

3. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovsky A. V., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied TiO_2/K_2O molar ratio. J. Am. Ceram. Soc., 2008, vol. 91, pp. 3058–3065.

4. Svora P., Ecorchard P., Pližingrová E., Komárková B, Pawełkowicz S. S., Murafa N., Maříková M., Smržová D., Wagner B., Machálková A., Bezdička P. Influence of Inorganic Bases on the Structure of Titanium Dioxide-Based Microsheets. ACSOMEGA, 2020, vol.5. pp. 23703-23717.

5. Arroyo R., Córdoba G., Padilla J., Lara V.H. Influence of manganese ions on the anatase-rutile phase transition of TiO_2 prepared by the sol-gel process. Mater. Lett., vol. 54, pp. 397-402.

6. Xu J.P., Du.Y.W. Effect of manganese ions concentration on the anatase-rutile phase transformation of TiO2 films. J.Phys.Chem.Solids,2009,vol. 70, pp. 511-515.

7.ZhouG.W., KangY. S. Synthesis and Structural Priperties of Manganese Titanate Nanoparticle, Mater. Sci. Eng. - C,2004, vol. 24 pp. 71-74.

8. Abyzov A.M.,Khristyuk N.A., Shakhov F.M. Synthesis of manganese titanate and its precursors from xerogel. Ceram. Int., vol. 46, pp. 1990-2001.

9. Ji X., Wu Sh., Zhang S., X Zhao X. Study on the Reaction Mechanism of Potassium Titanate Fibers. Integr. Ferroelectr, 2014, vol. 153, pp. 156–163.

10.Liu Yumin, Qi Tao, Zhang YiSynthesisofhexatitanateandtitaniumdioxidefibersbyion-exchangeapproach.Mater. Res. Bull., 2007, vol.42, pp. 40–45.

11. Liu X-Y., Collville N. J. A Raman Study of Titanate Nanotubes. S.Afr. J. Chem., 2005, vol.53, pp.110-115.

PECULIARITIES OF STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF POTASSIUM POLYTITANATES MODIFIED IN SOLUTIONS OF MANGANESE (II) SALTS UNDER DIFFERENT MODES OF HEAT TREATMENT

Saunina S.I.[1], YAgafarov SH. SH.[1],Zahar'evich D.A.[1],Bekmansurov T.A.[1], Tret'yachenko E.V.[2], Vikulova M.A.[2], Maksimova L.A.[2], Gorohovskij A.V.[2]

[1]Chelyabinsk State University,

St.Br.Kashirinyh 129,454001,Chelyabinsk,Russia

[2]Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,

St.Politekhnicheskaya 77, 410054, Saratov, *Russia*

e-mail: sauninasi@mail.ru,trev07@rambler.ru

Abstract. On the basis of experimentally obtained data of electron-microscopic researches, thermal and X-ray phase analysis the comparison of results of morphological researches, thermal and phase transformations proceeding at heat treatment both basic potassium polititanate and potassium polititanate modified in water solution of manganese sulfate has been carried out.

Keywords*: potassium polititanate, manganese, potassium hexatitanate, hollandite type structure, heat treatment.*

НОВЫЕ КАТИОННЫЕ СПИРОПИРАНЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Козленко А.С.[1], Пугачев А.Д.[1], Ожогин И.В. [1], Макарова Н.И.[1], Ростовцева И.А.[1], Бородкин Г.С. [1], Быкусов В.В.[1], Метелица А.В.[1], Лукьянов Б.С.[1]
[1]НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,
пр. Стачки194\2, 344090, Ростов-на-Дону, Российская Федерация
e-mail:kozlenko@sfedu.ru

Аннотация. Спиропираны являются перспективным классом молекулярных переключателей для создания различных материалов, обладающих контролируемыми свойствами. Катионные производные спиропиранов представляют особый интерес, так как введение заряженного фрагмента в ряде случаев улучшает спектральные характеристики системы, позволяют создавать гибридные материалы с ионным типом связывания и открывают новые возможности для более тонкой настройки свойств соединений. В рамках данной работы получены новые производные, содержащие сопряженный катионный*3H*-индолиевый заместитель в бензопирановой части и донорные метоксильные группы в индолиновых фрагментах. Исследованы структурные особенности и спектральные свойства соединений в зависимости от характера заместителя в положении 6′*2H*-хроменовой части. Показана тенденция к стабилизации фотоиндуцированной мероцианиновой формы по мере увеличения акцепторного характера заместителя в положении 6′. Получен первый образец данного ряда соединений, характеризующийся временем жизни фотоиндуцированного мероцианина свыше 1000 секунд и при этом несклонный к образованию равновесной смеси изомеров в условиях отсутствия облучения. Описанные соединения представляют интерес в первую очередь для создания сенсорных систем и элементов молекулярной электроники.
Ключевые слова: *спиропираны, фотохромизм, мероцианин, красители, интеллектуальные материалы, молекулярные переключатели.*

В современном материаловедении все большее внимание уделяется интеллектуальным материалам – изменяющим свои свойства под воздействием различных факторов. Это позволяет применять их в закрытых системах, живых организмах или труднодоступных участках различных механизмов. Спиропираны являются одним из наиболее перспективных типов молекулярных переключателей, способных придавать материалам контролируемые свойства. Принцип их действия основан на обратимой трансформации между спироциклической (СП) и рядом мероцианиновых (МЦ) форм, характеризующимися отличными друг от друга геометрическими размерами, полярностью, цветом и некоторыми другими свойствами (рис. 1). Изомеризация может быть вызвана электромагнитным облучением, изменением температуры, полярности или уровня кислотности среды, механическим воздействием и т.д. [1,2]

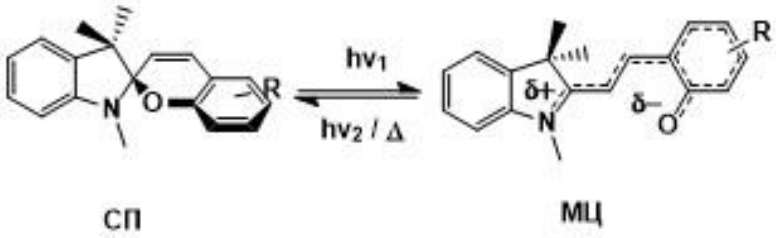


Рисунок 1 – Схема изомеризации спиропиранов

Молекулы спиропиранов достаточно часто вводят в состав различных наноматериалов, чтобы придать им способность к переключению свойств. Так, на основе наночастиц и нановолокон, модифицированных молекулами спиропиранов, разработаны системы адресной доставки лекарственных препаратов [3,4], материалы для биовизуализации [5,6], фототерапевтические агенты [7], материалы для энергосберегающих технологий [8], сенсорных систем [9-11] и т.д. Также спиропираны применялись для модификации поверхности углеродных нанотрубок [12], а на основе спиропирансодержащих тонких полимерных пленок разработана технология наноразмерной печати [13]. Особый интерес в последние десятилетия вызывают катионные спиропираны. На основе тонких пленок производных хинолинового ряда был разработан элемент устройства хранения данных [14], их фотохромные свойства исследовались в нанокристаллическом состоянии [15] и в составе порошков и тонких пленок различных гибридных материалов [16].

Для успешного применения спиропиранов частым требованием является поглощение МЦ формы в области длин волн ближнего ИК диапазона и достаточно продолжительное время ее жизни. Между тем, большинство спиропиранов характеризуются положением максимума поглощения МЦ формы около 550 нм и временем жизни в несколько секунд [17]. Недавно был разработан подкласс катионных спиропиранов, содержащих сопряженный *3H*-индолиевый заместитель в бензопирановой части [18]. Такие соединения характеризуются батохромно смещенным относительно структурно более простых аналогов максимумом поглощения как СП так и МЦ формы [19, 20], а некоторые из них еще и обладают длинноволновой фотолюминисценцией [21, 22]. Таким образом, представители данного типа являются перспективными кандидатами для создания различного рода интеллектуальных материалов. Целью данной работы является

получение соединений, обладающих максимумом поглощения МЦ формы в ближнем ИК диапазоне и значительным временем жизни фотоиндуцируемого изомера. С целью стабилизации МЦ формы в индолиновую часть молекулы были введены электрондонорные метоксильные группы, а в *пара*-положение относительно пиранового атома кислорода – заместители, обладающие различными электронными эффектами.

Соединения *3 (a-c)* были получены по одностадийной методике, заключающейся в конденсации двойного эквивалента йодида 1,2,3,3-тетраметил-5-метокси-*3H*-индолия *1* с различно замещенными 2,6-диформилфенолами *2(a-c)* в присутствии органического основания (рис. 2).

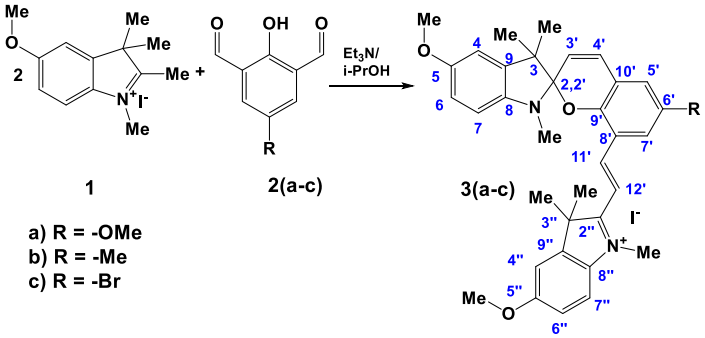


Рисунок 2 – Схема синтеза целевых соединений

Строение соединений установлено с использованием метода ЯМР. Положение соответствующих сигналов, их интегральные интенсивности и константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) полностью соответствуют представленным структурам. Согласно данным ЯМР спектроскопии, все соединения в растворах находятся в СП форме, о чем свидетельствует наличие дублетных сигналов спиново-связанных протонов 3′ и 4′ при 5.84–5.94 и 6.85–7.08 м.д. соответственно (рис. 3). Данные сигналы характеризуются КССВ ^3J = 10.3 Гц, указывающей на *цис*-конфигурацию связи C(3′)=C(4′). Протоны винил-*3H*-индолиевого фрагмента 11′ и 12′ проявляются при 7.86–8.10 и 7.35–7.57 м.д. соответственно с КССВ 16.2 Гц, свидетельствующей о *трансоидной* конфигурации двойной C=C связи. Протоны *гем*-метильных групп при атомах C(3) и C(3″) проявлялись в виде трехпротонных синглетных сигналов в области 1.16–1.25 и 1.34–1.42 м.д., что свидетельствует о магнитной неэквивалентности вышеуказанных групп вследствие пространственной близости к спироцентру. Протоны метильной группы при индолиновом атоме азота гетареновой части проявляются в виде синглетного трехпротонного сигнала на 2.63–2.69 м.д., а в случае катионного фрагмента – на 3.65–4.06 м.д. Сигналы протонов метоксильных групп проявляются в виде двух трехпротонных синглетов на 3.78–3.87 м.д.

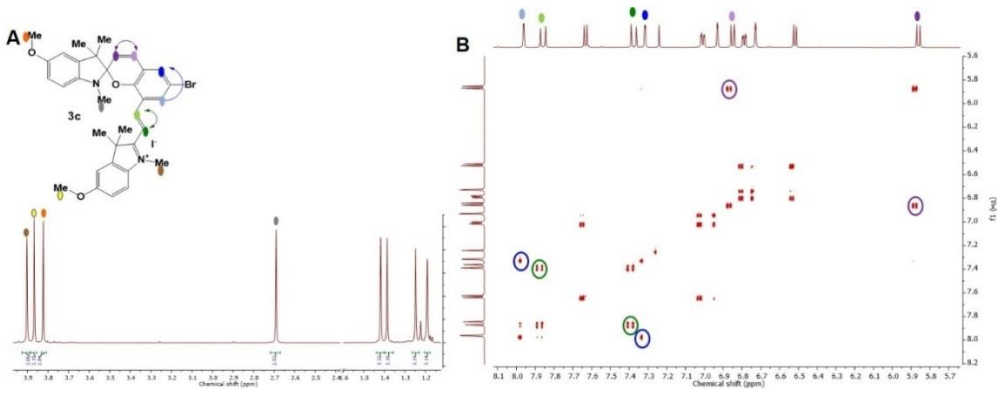


Рисунок 3 – Спектр ^{1}H, область алифатических протонов (**A**) иCOSY ^{1}H-^{1}H области ароматических протонов (**B**) соединения *3c*.

Спектрально-кинетические характеристики соединений *3(a-c)* исследованы в ацетонитриле. Все исследованные соединения до облучения в растворах в ацетонитриле также находились в СП форме. Полученные спектрально-кинетические характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Спектрально-кинетические характеристики соединений *3(a-c)*в ацетонитриле.

Соединение	Форма	λ_{max}, нм ($\varepsilon \cdot 10^{-4}$, $М^{-1} \cdot см^{-1}$)	$\tau_{1/2}$, с
3a	СП	246 (3.98); 277* (1.21); 315 (0.98); 413 (2.05); 482 (1.79)	
	МЦ	–	–
3b	СП	246 (3.98), 276* (1.32), 315 (0.92), 347 (0.85), 426 (2.42), 457* (2.31)	
	МЦ	732	32.8
3c	СП	206; 245; 275*; 318; 341*; 426*; 450	
	МЦ	708	1237.5

В условиях эксперимента соединение *3a* не проявило фотохромных свойств. Наибольшее значение длины волны максимума поглощения МЦ формы характерно для соединения *3b* и составляет 732 нм. Время жизни соединения *3b* равно 32.8 с. Для ранее известного структурно сходного перхлората *4a* (см. рис. 4) эти характеристики составляли соответственно 730 нм и 8.4 с [18]. Соединение же *3c* также продемонстрировало наличие максимума поглощения МЦ в ближнем ИК диапазоне (708 нм) и значительно более высокое время жизни МЦ изомера – 1237.5 с. Соединение сходной структуры *4b* без метоксильных групп и с перхлорат-анионом в качестве противоиона характеризовалось значениями 708 нм и 238.7 с соответственно [21]. Спектры поглощения и кинетическая кривая термического процесса рециклизации МЦ изомера соединений *3(a-c)* приведены на рисунке 5. Насколько нам известно, в настоящий момент соединение *3c* характеризуется наибольшим значением времени жизни фотоиндуцированного МЦ изомера в растворе для соединений, не находящихся в равновесии в отсутствие облучения.

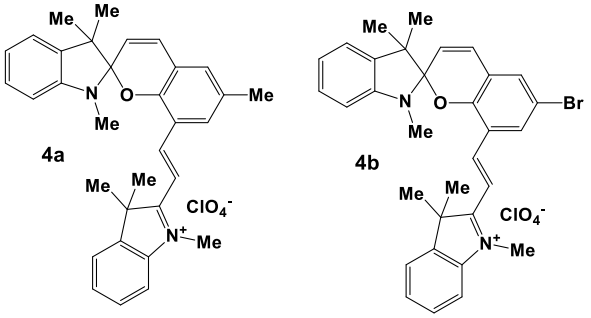


Рисунок 4 – Структурные формулы соединений 4(a,b).

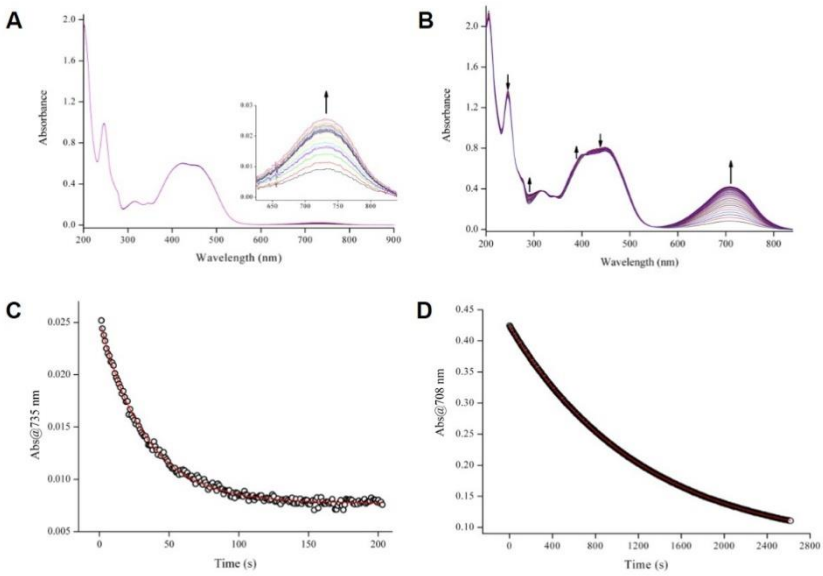


Рисунок 5 – Спектры поглощения (**A, B**) и кинетические кривые реакции темнового обесцвечивания (**C,D**) соединений **3(b,c)** в ацетонитриле при 293K.

Таким образом, введение электрондонорной метокисльной группы в положения 5 и 5″ спиропиранов, содержащих сопряженный катионный *3H*-индолиевый фрагмент в положении 8′ позволяет значительно увеличить время жизни фотоиндуцируемого мероцианинового изомера, но не оказывает значительного влияния на характер фотохромных свойств соединений и положение максимума поглощения.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям (проект «Разработка активных фотохромных соединений с оптимизированными характеристиками для изготовления интеллектуальных материалов и сенсорных систем» в рамках программы «УМНИК»).

Список литературы / References:

1. Kortekaas L., Browne W.R. The evolution of spiropyran: fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome. *Chem. Soc. Rev*., 2019, vol. 48 pp. 3406-3424.
2. Pugachev A.D., Mukhanov E.L.et. al. Isomerization and changes of the properties of spiropyrans by mechanical stress: advances and outlook. *Chem. Heterocycl. Comp.*, 2021, vol. 57, pp. 122-130.
3. Wang X., Hu J., Liu G., Tian J., Wang H., Gong M., Liu S. Reversibly Switching Bilayer Permeability and Release Modules of Photochromic Polymersomes Stabilized by Cooperative Noncovalent Interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, pp. 15262-15275.

4. Son S., Shin E., Kim B.-S. Light-Responsive Micelles of Spiropyran Initiated Hyperbranched Polyglycerol for Smart Drug Delivery. *Biomacromolecules*, 2014, vol. 15, pp. 628-634.

5. Cong Y., Wang X., Zhu S., Liu L., Li L. Spiropyran-Functionalized Gold Nanoclusters with Photochromic Ability for Light-Controlled Fluorescence Bioimaging. *ACS Appl. Bio Mater*., 2021, vol. 4, pp. 2790-2797.

6. Zhu M.-Q., Zhang G.-F.et. al. Reversible Fluorescence Switching of Spiropyran-Conjugated Biodegradable Nanoparticles for Super-Resolution Fluorescence Imaging. *Macromolecules*, 2014, vol. 47, pp. 1543-1552.

7. He Y., Gao Q., Lv C., Liu L. Improved photothermal therapy of brain cancer cells and photogeneration of reactive oxygen species by biotin conjugated gold photoactive nanoparticles. *J. Photochem. Photobiol. B*, 2021, vol. 215, 112102.

8. Tian J., Xu J.et. al.Sunlight-induced photo-thermochromic smart window based spiropyran-functionalized copolymer for UV shielding and sunlight management. *Progress in Organic Coatings*, 2021, vol. 160, 106531.

9. Abdollahi A.,Dashti A. Photoluminescent Nanoinks with Multilevel Security for Quick Authentication of Encoded Optical Tags by Sunlight: Effective Physicochemical Parameters on Responsivity, Printability, and Brightness. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, vol. 13, pp.44878-44892.

10. Machado R.C. L., Alexis F., De Sousa F. B. Nanostructured and Photochromic Material for Environmental Detection of Metal Ions. *Molecules*, 2019, vol. 24, 4243.

11. Raisch M., Genovese D.et. al.Highly Sensitive, Anisotropic, and Reversible Stress/Strain-Sensors from Mechanochromic Nanofiber Composites. *Adv. Mater.*, 2018, vol.30, 1802813.

12. Brohmann M., Wieland S.et. al. Guiding Charge Transport in Semiconducting Carbon Nanotube Networks by Local Optical Switching. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, vol. 12, pp. 28392-28403.

13. Triolo C., Patanè S., Mazzeo M., Gambino S., Gigli G., Allegrini M. Pure optical nano-writing on light-switchable spiropyrans/merocyanine thin film, *Opt. Express*, 2014, vol. 22, pp. 283-288.

14. Frolova L.A., Rezvanova A.A.et. al. Design of rewritable and read-only non-volatile optical memory elements using photochromic spiropyran-based salts as light-sensitive materials. *J. Mater. Chem. C*, 2015, vol. 3, pp. 11675-11680.

15. Spagnoli S., Block D.et. al. Photochromism of Spiropyran Nanocrystals Embedded in Sol−Gel Matrices. *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, pp. 8587-8591.

16. Bazzan I., Bolle P., Oms O., Salmi H., Aubry-Barroca N., Dolbecq A., Serier-Brault H., Dessapt R., Roger P., Mialane P. The design of new photochromic polymers incorporating covalently or ionically linked spiropyran/polyoxometalate hybrids. *J. Mater. Chem. C*, 2017, vol. 5, pp. 6343-6351.

17. Balmond E.I., Tautges B.K.et. al. Comparative Evaluation of Substituent Effect on the Photochromic Properties of Spiropyrans and Spirooxazines. *J. Org. Chem*., 2016, vol. 81, pp. 8744-8758.

18. Tkachev V.V., Lukyanova M. B.et. al. Investigation of a new product of a condensation reation between 1,2,3,3-tetramethylindolenilium perchlorate and 2,6-diformyl-4-methyl-phenol. *J. Struct. Chem.*, 2016, vol.57, pp.1270-1271.

19. Pugachev A.D., Lukyanova M.B., Lukyanov B.S., Ozhogin I.V., Kozlenko A.S., Rostovtseva I.A., Makarova N.I., Tkachev V.V., Aksenov N.A. New photochromic indoline spiropyrans containing cationic substituent in the 2H-chromene moiety. *J. Mol. Str*., 2019, vol. 1178, pp. 590-598.

20. Pugachev A.D., Ozhogin I.V.et. al. Synthesis, structure and photochromic properties of indoline spiropyrans with electron-withdrawing substituents. *J. Mol. Str*., 2021, vol. 1229, 129615.

21. Pugachev A.D., Ozhogin I.V., Lukyanova M.B., Lukyanov B.S., Rostovtseva I.A., Dorogan I.V., Makarova N.I., Tkachev V.V., Metelitsa A.V., Aldoshin S.M. Visible to near-IR molecular switches based on photochromic indoline spiropyrans with a conjugated cationic fragment. *Spectrochim. Acta A*, 2020, vol. 230, 118041.

22. Pugachev A.D., Ozhogin I.V.et. al. Novel polychromogenic fluorine-substituted spiropyrans demonstrating either uni- or bidirectional photochromism as multipurpose molecular switches. *Dyes and Pigm.*, 2022, vol. 199, 110043.

NEW CATIONIC SPIROPYRANS AS PROMISING COMPONENTS FOR SMART NANOMATERIALS

Kozlenko A.S.[1], Pugachev A.D.[1], Ozhogin I.V.[1], Makarova N.I.[1], Rostovtseva I.A.[1], Borodkin G.S.[1], Bykusov V.V.[1], Lukyanov B.S.[1]

[1]Institute of Physical and Organic Chemistry of Southern Federal University

Stachkaave., 194/2, Rostov-on-Don, 34090, Russian Federation

e-mail:anastasiya.kozlenko@gmail.com

Abstract. Spiropyransisthepromisingtypeofmolecularwitchesfordesigningof various materials with controllable properties. Spiropyrans' cationic derivatives are of particular interest since the addition of cationic fragment in the same cases improves the systems' photochromic properties, allows to create hybrid materials with ionic bonding and gives a new possibility for finer tuning of the properties of compounds. In the scope of this work new derivatives, containing conjugated cationic *3H*-indolium fragment in benzopyran moiety and electron-donating methoxy groups in indoline cycles have been obtained. Theeffect of substituents' type in the position 6′of *2H*-chromene moiety on the structural peculiaritiesand spectral properties of compounds has been studied. The first representative of this compounds type characterized by photoinduced merocyanine lifetime over 1000 s and at the same time not prone to the formation of an equilibrium mixture of isomers in the absence of irradiation has been obtained. The described compounds are of interest primarily for the creation of sensor systems and elements of molecular electronics, as well as various types ofsmart materials and nanomaterials.

Key word*: spiropyran, photochromism, merocyanine, dyes, smart materials, molecular switches.*

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ

Тарасова Н.В.
Липецкий государственный технический университет
ул. Московская30, 398055, Липецк, Россия
e-mail:tarnv82@mail.ru

Аннотация. В работе исследовано коррозионно-электрохимическое поведение цинковых покрытий при уменьшении размера кристаллита до 600 нм. Установлено, с уменьшением размера кристаллита от 3,3 мкм до 600 нм скорость коррозии материала в сернокислой среде уменьшается в 2 раза. Показано, что коррозионное разрушение имеет очаговый характер, а интенсивность растворения межкристаллитных границ в очаге анодного растворения снижается при уменьшении размера кристаллита.
Ключевые слова: *нанокристаллическое покрытие, скорость коррозии, характер коррозии.*

Коррозия является нежелательным явлением, вероятность возникновения которого следует учитывать при создании изделий, используемых в различных отраслях промышленности. Использование цинковых покрытий является наиболее распространенным способом защиты поверхности изделия от коррозии [1, 2], что обуславливает поиск новых и оптимизацию существующих технологий получения защитных покрытий на основе цинка. Возможными направления решения задачи повышения функциональных свойств цинкового покрытия является применение нестационарных режимов осаждения [3, 4], способствующих уменьшению размера кристаллита покрытия, и/или модифицирование их углеродными наночастицами: фуллеренами и углеродными нанотрубками [5, 6]. Цель данной работы – исследование изменения коррозионно-электрохимического поведения цинкового покрытия при уменьшении размера кристаллита.

В качестве объекта исследования использований цинковые покрытия, осажденные в импульсном режиме из сульфатного электролита [7], с размером кристаллита от 3,3 мкм до 600 нм. Электрохимические методы исследования включали потенциодинамическую вольтамперометрию с определением тока коррозии, потенцио- и гальваностатическую поляризацию с последующей металлографической оценкой характера коррозионного разрушения.

Результаты вольтамперометрических измерений исследуемых образцов цинковых покрытий в сернокислой среде представлены на рис. 1.Для оценки влияния размера кристаллита на скорость анодного растворения рассматривалась только анодная область вольтамперной зависимости в диапазоне потенциалов от -1,0 до -0,4 В. Наибольшее значение величины анодного тока при наложении внешней поляризации наблюдается для образца №1 с наибольшим размером кристаллита – 3,3 мкм, далее располагаются образцы №5, №2, № 4 и №3. Наблюдаемый немотонный характер изменения зависимости анодного тока при поляризации от размера кристаллита покрытия может быть обусловлен влиянием структуры и возможным наводораживанием рассматриваемых образцов, что проявляется в анодной области при наложении внешних условий растворения и требует дополнительных исследований.

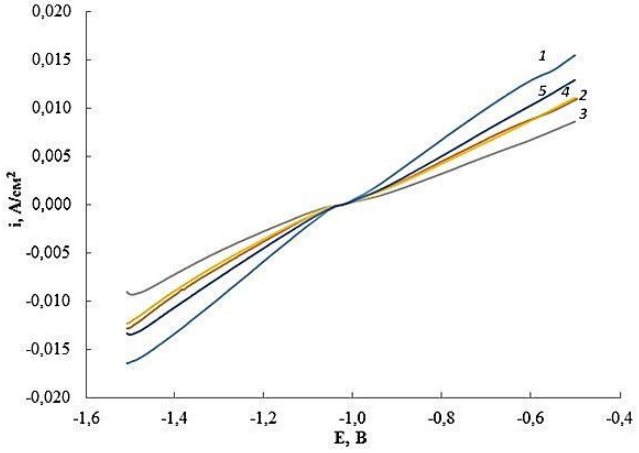


Рисунок 1 – Вольтамперные зависимости цинковых покрытий с размером кристаллита 3,3 (*1*), 2,6 (*2*), 2,0 (*3*), 1,5 (*4*) и 0,6 (*5*) мкм в сернокислой среде

Представленные на рис. 1 вольтамперные зависимости использовались для определения тока коррозии с последующим пересчетом на глубинный показатель. Результаты определения токового и глубинного показателей скорости коррозии представлены на рис. 2 и характеризуются тенденцией к снижению скорости коррозии в 2 раза при уменьшении размера кристаллита от 3,3 мкм до 600 нм.

Таким образом, можно утверждать, что уменьшение размера кристаллита цинкового покрытия приводит к уменьшению скорости коррозии материала.

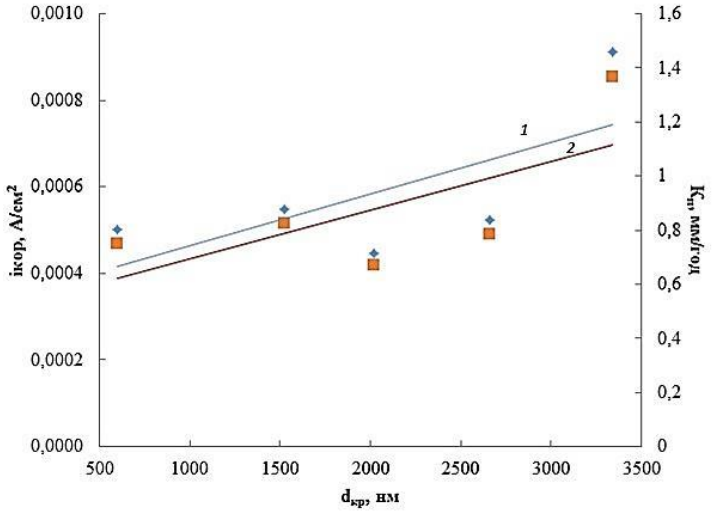


Рисунок 2 – Зависимости токового (*1*) и глубинного (*2*) показателей скорости коррозии от размера кристаллита цинкового покрытия

Для формирования очагов коррозионного растворения проводилось гальвано- и потенциостатическое травление в течение 5 минут при 0,007 А/см^2 и -0,7 В, соответственно. По результатам потенциостатического травления (рис. 3) установлено, что использование импульсного режима осаждения (образцы №2-5) способствует уменьшению скорости анодного растворения покрытия на 30% по сравнению с гальваностатическим режимом осаждения (образец №1).

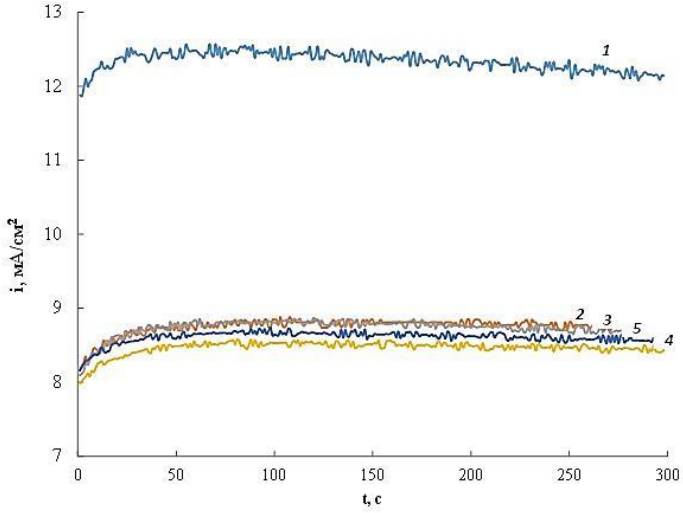


Рисунок 3 – Хроноамперограммы образцов цинкового покрытия с размером кристаллита3,3 (*1*), 2,6 (*2*), 2,0 (*3*), 1,5 (*4*) и 0,6 (*5*) мкм в ходе потенциостатического травления при потенциале -0,7 В в течение 5 минут

Металлографический анализ характера коррозионного разрушения после анодного потенцио- и гальваностатического травления показал, что коррозионное разрушение имеет очаговый характер (рис. 4), интенсивность которого снижается при уменьшении размера кристаллита, что свидетельствует о повышении эффективности антикоррозионной защиты в случае использования покрытий с размером кристаллита не более 600 нм.

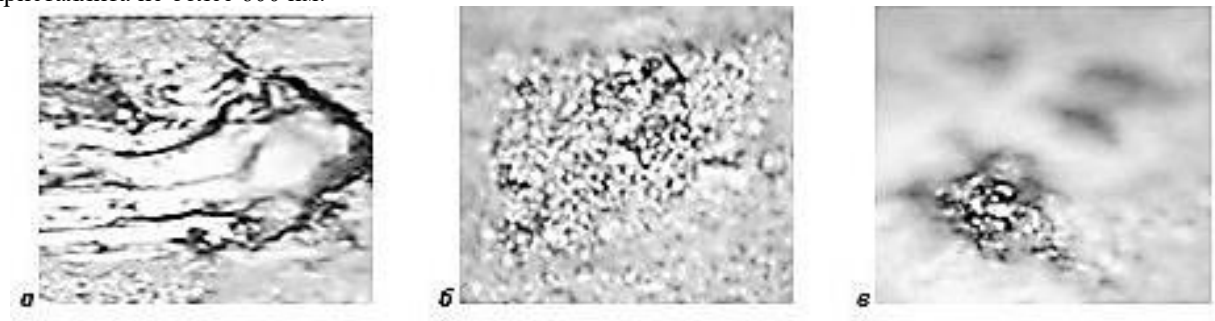


Рисунок 4 – Характер коррозионного разрушения цинкового покрытия с размером кристаллита 3,3 (*а*), 2,0 (*б*) и 0,6 (*в*) мкм, ширина поля зрения – 4 мкм

Детальный анализ характера растворения показал не только уменьшение размера образующихся очагов коррозии в 1,5-2 раза при уменьшении размера кристаллита до 600 нм (рис. 4*в*), но и снижение интенсивности растворения межкристаллитных границ в очаге анодного растворения для покрытий, полученных в импульсном режиме (рис. 4*б, в*).

Таким образом, уменьшение размера кристаллита от 3,3 мкм до 600 нм способствует повышению коррозионной стойкости покрытия и уменьшению скорости коррозии в 2 раза. Коррозионное разрушение при этом имеет очаговый характер, а интенсивность растворения межкристаллитных границ в очаге анодного растворения снижается при уменьшении размера кристаллита до 600 нм, что свидетельствует о повышении эффективности антикоррозионной защиты стальной подложки при использовании цинковых покрытий с размером кристаллита не более 600 нм.

Список литературы / References:

1. Проскуркин Е.В., Геловани В.А., Сонк А.Н., Петров И.В., Ярема И.П., Сухомлин Д.А. Цинковые покрытия – основные современные системы защиты труб от коррозии. *Сталь*, 2018, №6, с. 32-37.

2.Урбанович, Н.И., Барановский, К.Э., Розенберг, Е.В., Бендик, Т.И., Карпенкин, А.А., Ашуйко, В.А., Матыс, В.Г., Волосюк В.Ф.Анализ коррозионных свойств цинксодержащих покрытий на базе дисперсного отхода горячего цинкования.*Литье и металлургия*, 2020, №4, с. 106-112.

3. Целуйкин В.Н., Корешкова А.А. Об электроосаждениикомпозионных покрытий на основе цинка в импульсном режиме. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2018, Т. 54, № 6, с. 582-584.

4. Шевченко Т.Ю., Соловьева Н.Д.Электроосаждение цинка из сульфатного электролита в стационарном и реверсном режимах электролиза.*Химическая технология,* 2015, Т. 16, № 12, с. 726-732.

5. Целуйкин, В.Н., Корешкова А.А.Электроосаждение композиционных покрытий цинк-углеродныенанотрубки. *Известия вузов. Химия и химическая технология*, 2015, Т. 58, №5, с. 56-58.

6. Шевченко Т.Ю., Соловьева Н.Д. Использование реверсивного режима электролиза при электроосаждении композиционных электрохимических покрытий цинк-коллоидный графит. *Перспективные материалы*, 2013, №1, с. 72-76.

7. Тарасова Н.В. Структура и свойства нанокристаллических цинковых покрытий, получаемых электроосаждением в режиме импульсной катодной поляризации. *Наноматериалыинаноструктуры – XXI век*, 2018, Т. 9, №1, с. 19-25.

CORROSION-ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF NANOCRYSTALLINE COATINGS IN SULFURIC ACID MEDIUM

Tarasova N.V.
Lipetsk State Technical University
st.Moskovskaya 30, 398055, Lipetsk, Russia
e-mail: tarnv82@mail.ru

Abstract. In this work, the corrosion-electrochemical behavior of zinc coatings was studied with a decrease in the crystallite size to 600 nm. It has been established that with a decrease in the crystallite size from 3.3 μm to 600 nm, the corrosion rate of the material in a sulfuric acid medium decreases by a factor of 2. It is shown that corrosion damage has a focal character, and the intensity of dissolution of intergranular boundaries in the anodic dissolution focus decreases with a decrease in the crystallite size.
Keyword: *nanocrystalline coating, corrosion rate, nature of corrosion*

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-*П*-КСИЛИЛЕНА С МЕТАЛЛАМИ И СУЛЬФИДАМИ МЕТАЛЛОВ

Клименко И.В.[1], Криничная Е.П. [1], Завьялов С.А.[2]
[1] ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
ул. Косыгина 4, 119334, Москва,Россия
[2] НИЦ «Курчатовский институт»,
пл. Академика Курчатова 1, 123182, Москва, Россия,
e-mail: inna@deom.chph.ras.ru

Аннотация. В работе для пленок полимерных композитов поли-*n*-ксилилена (ППК) с добавками металлических и полупроводниковых наночастиц Fe, Co, Ni, Sn, PbS и CdS была исследована зависимость темновой проводимости при комнатной температуре в диапазоне концентраций наночастиц *C*=2÷100 об. %. Установлено, что с ростом концентрации добавок *C* до 8÷10 об. % сопротивление пленок *R(C)* уменьшается для всех нанокомпозитов на 10÷12 порядков. Сопротивление пленок наночастиц (*C*=100 об. %) уменьшается на ~10 порядков в ряду PbS>CdS>Co>Sn>Ni>Fe. С помощью метода АСМ выявлены закономерности, определяющие формирование структуры пленок ППК-Sn и ППК-CdS, а именно влияние концентрации наночастиц на механизм формирования поверхностной структуры полимерной матрицы ППК в процессе синтеза пленок. Показано, что на свойства полученных тонкопленочных гибридных наноструктур оказывает влияние природа наполнителя и его концентрация. Наиболее значительные изменения электрофизических свойств и структуры гибридных нанокомпозитов происходят при концентрации наполнителя *C*=8÷12 %. Полученные результаты помогают составить представление о механизме формирования гибридных нанокомпозитов и дают возможность в дальнейшем синтезировать нанокомпозиты с заданными свойствами, например, для создания печатных плат, интегральных микросхем, СВЧ – устройств, солнечных ячеек.
Ключевые слова: *нанокомпозиты, поли-n-ксилилен, электрическое сопротивление, структура, морфология, атомно-силовая микроскопия.*

Наноструктурированные материалы, в том числе полимерные композитные пленки, содержащие металлические или полупроводниковые частицы размером в несколько нанометров, а также процессы, происходящие в них, являются в последние годы предметом систематических исследований. К таким материалам проявляется огромный интерес в связи с реальной возможностью реализации их уникальных свойств в разных областях науки, техники и технологии, в том числе при создании так называемых " smart materials" с особыми магнитными свойствами для записи и хранения информации, материалов для электроники и нелинейной оптики, фотопреобразователей солнечной энергии, каталитических и сенсорных материалов. Одни и те же нанокомпозиты могут проявлять различные физико-химические свойства, например, они могут быть и хорошими сенсорами, и хорошими катализаторами. Электрические, оптические, механические и другие свойства данных систем полученных при введении металлических или полупроводниковых наночастиц в полимерную матрицу, отличаются от объемных свойств компонентов и зависят как от индивидуальных свойств металлических или полупроводниковых наночастиц и полимерной матрицы, так и от взаимодействия наночастиц между собой, а также с фиксирующей их матрицей. В таких системах наночастицы проявляют специфические размерные эффекты и могут взаимодействовать с различными химическими соединениями. Структура и свойства полученных гибридов зависят от природы и концентрации наночастиц в матрице, при этом наиболее значительные изменения свойств системы происходят при концентрациях наночастиц, близких к порогу перколяции. В этом случае электрические и оптические свойства гибридных систем существенно меняются при незначительном изменении расстояния между частицами или при изменении их поверхностных характеристик.

Синтез подобных гибридных пленок можно осуществлять различными способами: обработкой полимерных пленок парами металлов и полупроводников, проведением химических реакций солей металлов в полимерных растворах с последующим выделением соответствующего полимера, с помощью твердофазного криохимического синтеза, а также полимеризацией различных мономерных систем [1]. В данной работе наноструктурированные гибридные пленки толщиной ~0.2 и ~0.5 мкм на основе поли-*n*-ксилилена (ППК), содержащие металлические и полупроводниковые компоненты различного типа (наночастицы Fe, Co, Ni, Sn, CdS и PbS) получены методом газофазной полимеризации в вакууме (10^{-6} Торр) на поверхности [2]. В данном методе производится соконденсация паров мономера *n*-ксилилена (пиролиз парациклофана при температуре 600 °С) и паров металла или сульфида металла (термическое испарение) на охлаждаемую (77 К) подложку из ситалла с вожженными поверхностными электродами типа «гребенка», по 20 зубьев с каждой стороны, расстояние между зубьями 70 мкм для электрических измерений и подложку из монокристаллического кремния размером 5×10 мм или полированного кварца для АСМ – измерений. После нагревания соконденсата до комнатной температуры происходит полимеризация *n*-ксилилена, агрегация металлов или сульфидов металлов, и формируются нанокомпозитные пленки с различным содержанием металлов или сульфидов металлов в полимерной матрице. Данный метод позволяет синтезировать особо чистые материалы с очень малой величиной примесей и модифицировать свойства нанокомпозитных пленок.

Обычно методы исследования нанообъектов направлены на определение размера, структуры наночастиц, а также установления влияния размерных эффектов на свойства наноматериалов [3]. В данной

работе были проведены исследования электрических свойств данных нанокомпозитов и определены структурные характеристики пленок нанокомпозитов ППК-Sn и ППК-CdS.

Все электрические измерения были проведены двухзондовым методом в криостате фирмы Leybold с помощью автоматизированной лабораторной установки на базе цифровых электрометров SMU 237 фирмы Keithley и TR8652 фирмы Advantest. Исследования поверхности пленок методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводились на мульти-микроскопе СММ-2000 (Россия) в режиме контактной моды высокого разрешения с использованием кантилеверов марки MSCT-AUHV фирмы Veeco (США).

В результате исследований было установлено, что с ростом концентрации наночастиц до *C*=8÷10 об. % сопротивление пленок *R(C)* уменьшается для всех нанокомпозитов (рис. 1). Максимальное уменьшение составляет ~10-12 порядков для композитов с наночастицами Fe и Sn. (см. рис. 1) Сопротивление пленок наночастиц (*C*=100 об. %) уменьшается на ~10 порядков в ряду PbS>CdS>Co>Sn>Ni>Fe и для пленок наночастиц Fe, Ni и PbS (*C*= 100 об %) того же порядка, что и сопротивление композитов с содержанием наночастиц металла *C*=10 об. %, а для CdS, Sn и Co – больше на 10, 7 и 4 порядков, соответственно.

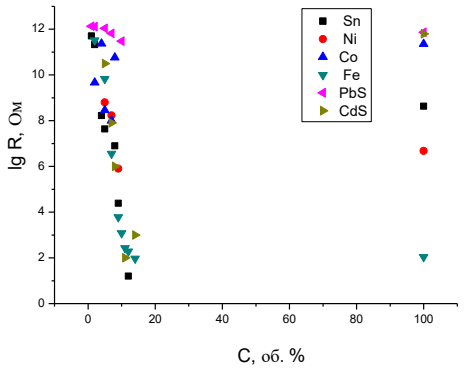


Рисунок 1 – Зависимость сопротивления пленок PPXс добавками наночастиц Fe, Co, Ni, Sn, PbSbCdS от концентрации наночастиц, T=300K

На примере нанокомпозитов ППК-Sn и ППХ-CdS с помощью метода АСМ выявлены особенности морфологических и структурных изменений поверхности от концентрации наночастиц Sn и CdS, которые свидетельствуют о перестройке полимерной матрицы нанокомпозитов. Для пленок ППК-Sn с концентрацией наночастиц Sn*C*=5÷12об. % (рис.2) отчетливо видны на поверхности наноструктурные образования, состоящие из удлиненных сферических частиц – сферолитов с характерными размерами ~150÷280 нм. Происходит формирование плотных упорядоченных элементов структуры поверхностного слоя полимерной матрицы в виде фракталоподобных образований, состоящих из наноглобул и кластеров с латеральными размерами 70÷550 нм. Значительное увеличение размеров сферолитов наблюдается при концентрации Sn, равной 9 об. %, возможно *n*-ксилилен полимеризуется в высокотемпературной α-форме.

Поверхности полимерных пленок ППК-CdS также имеют глобулярную морфологию. При введении наночастиц CdS в ППК топография поверхности пленок меняется: появляются впадины, разделяющие поверхность на полосы, глубина впадин и ширина полос изменяется с изменением концентрации наночастиц. Наблюдаются локально упорядоченные, ориентированные в одном направлении нитевидные структуры, состоящие из наночастиц, находящихся на некотором расстоянии друг от друга. Следовательно, на основании экспериментальных данных АСМ (рис.2) можно предположить, что наночастицы наполнителя при совместной конденсации мономера *n*-ксилилена инициируют свободно радикальную полимеризацию ППК матрицы при нагревании подложки от 77 К до 300 К с образованием глобулярной поверхностной структуры.

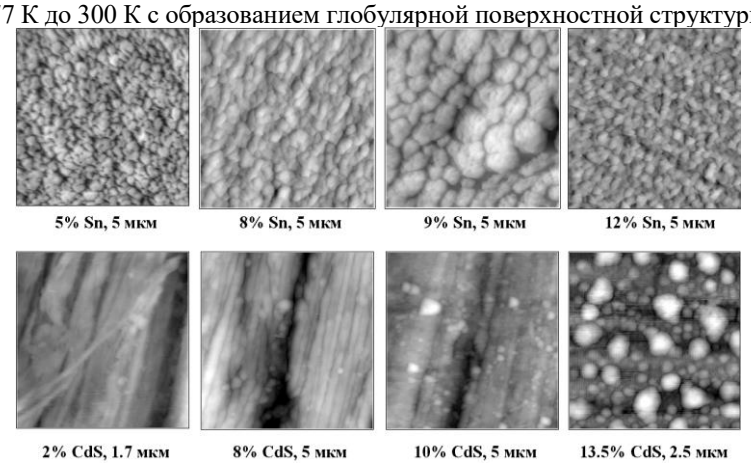


Рисунок 2 – Влияние концентрации наночастиц Sn и CdS (в об. %) на морфологию поверхности пленок нанокомпозитов ППК-Sn и ППК-CdS

Результаты количественного анализа шероховатости поверхности полимерных пленок ППК-Sn, полученные с использованием стандартной программы Scanmaster Morphology для морфологического анализа

поверхности, представлены на рис. 3. Размер кадров составлял 1,7×1,7 мкм, 2.5×2.5 мкм и 5×5 мкм для разных образцов. Были рассчитаны значения среднеквадратичной шероховатости (R_q), которые показали, что C_{Sn}=9% и C_{CdS}=8% являются критическими для модификации поверхности нанокомпозитных пленок.

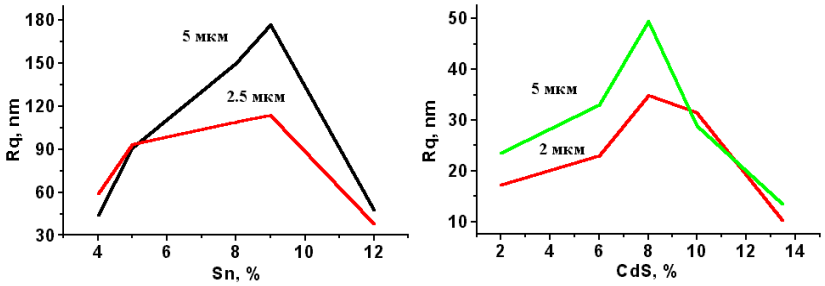


Рисунок 3 – Результаты количественного анализа шероховатости поверхности полимерныхпленок ППК-Sn и ППК-CdS, полученные методом АСМ

Полученные методом АСМ данные полностью совпадают с данными по электрическому сопротивлению пленок, свидетельствующими об уменьшении сопротивления R(C) для всех нанокомпозитов с ростом концентрации наночастиц в пленках РРХ до *C*=8÷10 об. %. Введение наночастиц в полимерную пленку ППК вызывает значительные изменения в топографии поверхности и электро-физических свойствах гибридных наноструктур. Данные свойства зависят от концентрации наночастиц в системе, и эволюция поверхностной морфологии и электрических свойств свидетельствует о появлении упорядоченности в структуре нанокомпозитных пленок при их синтезе до критических концентрация наночастиц металлов и сульфидов металлов *C*=8÷12 об. %.

Таким образом, используя метод совместного осаждения паров металла и мономера (*n*-ксилилена), можно получать различные нанокомпозиты с регулируемым содержанием, химическим составом, размерами частиц, надмолекулярной организацией, а также с заранее заданными электрофизическими свойствами. При этом исследуемые нанокомпозиты обладают более высокой проводимостью, на несколько порядков выше при концентрациях наночастиц *C*=10÷12 об. %, чем исходная полимерная матрица. (рис. 1). Получаемые пленки нанокомпозитов достаточно однородны. Так, например, для нанокомпозита ППК–Sn наименьшая среднеквадратичная шероховатость наблюдается при концентрации наночастиц *C*=12 об. %. Сам полимер поли-*n*-ксилилен достаточно стабилен. Нанокомпозиты на его основе характеризуются плохим проникновением паров воды и кислорода, они сравнительно легкие и недорогие.

Полученные результаты помогают составить представление о механизме формирования гибридных нанокомпозитов и позволяют в дальнейшем синтезировать нанокомпозиты с заданными свойствами, например, для создания печатных плат, интегральных микросхем, СВЧ – устройств, солнечных ячеек.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 01201253304).

Список литературы / References:

1. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н. и др. Нанокомпозитные металлполимерные пленки: сенсорные, каталитические и электрофизические свойства. *Вестн. Моск. Ун-та, Сер. 2 Химия*, 2001, т. 42, №5, С.325-331.

2. Zavyalov S., Pivkina A., Schoonman J. Formation and characterization of metal-polymer nanostructured composites. *SolidStateIonics*., 2002, vol. 147, pp. 415-419.

3.Ковтун Г.П., Веревкин А.А. Наноматериалы: технологии иматериаловедение: Обзор.-Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. 73 с

NANOCOMPOSITE FILMS BASED ON POLY-*P*-XYLYLENE WITH METALS AND METAL SULFIDES

Klimenko I.V.[1], Krinichnaya E.P. [1], Zavyalov S.A.[2]
[1]N.M. EmanuelInstitute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences
Kosygin str., 4, Moscow, 119334, Russia
[2] Kurchatov Complex for Synchrotron and Neutron Investigations
Akademika Kurchatova pl., 123182, Moscow, Russia
e-mail: inna@deom.chph.ras.ru

Abstract. In this work, for poly-*p*-xylylene (PPX) polymer composites films with the additions of metal and semiconductor Fe, Co, Ni, Sn, PbS and CdS nanoparticles, we studied the dependence of dark conductivity at room temperature in the nanoparticle concentration range C=2÷100 vol. %. It has been stated the decrease in film resistance R(*C*) by 10÷12 orders of magnitude with the increase in filler concentration *C* to 8÷10 vol. for all nanocomposites. The resistance of pure nanoparticle films (*C*=100 vol. %) decreases by ~10 orders of magnitude in the series PbS>CdS>Co>Sn>Ni>Fe. Using the AFM method, regularities that determine the formation of the structure of PPK-Sn and PPK-CdS films were revealed, namely, the effect of the nanoparticles concentration on the mechanism of formation of the surface structure of the PPX polymer matrix during film synthesis.It has been shown that the properties of the obtained thin-filmed hybrid nanostructures are affected by the nature of the filler and its concentration. The most significant changes in the electrical properties and structure of hybrid nanocomposites occur at a filler concentration *C*= 8÷12%. The results obtained help to get an idea of the mechanism of hybrid nanocomposites formation and make it possible to further synthesize nanocomposites with desired properties, for example, to create printed circuit boards, integrated circuits, microwave devices and solar cells.

Key word: *nanocomposites, poly-p-xylylene, electrical resistace, structure, morphology, atomic force microscopy*

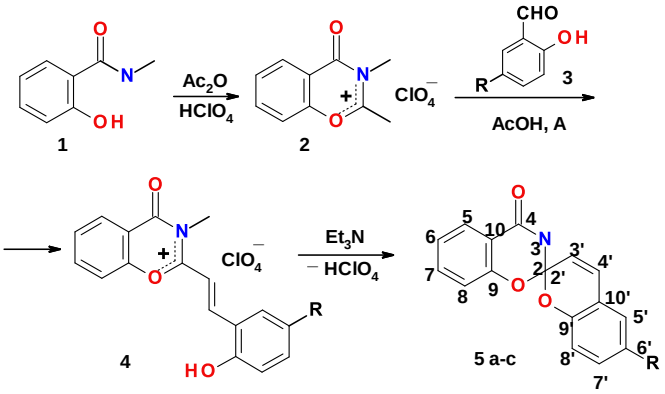
СТРУКТУРА И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА СПИРОПИРАНОВ РЯДА 1,3-БЕНЗОКСАЗИН-4-ОНА

Лукьянов Б.С. [1], Пугачев А. Д. [1], Дмитриев В.С. [1], Ожогин И.В. [1],Козленко А.С. [1], Ткачев В.И. [2], Лукьянова М.Б. [1], Макарова Н.И. [1], Ростовцева И.А. [1], Метелица А.В. [1]
[1] Научно-исследовательский институт физической и органической химии(НИИ ФОХ) Южного федерального университета
344090, Россия, Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194/2
[2]Институт проблем химической физики РАН
142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, просп. акад. Семёнова 1
e-mail:bslukyanov@sfedu.ru

Аннотация. Данная работа посвящена исследованию строения и свойств производных спиропиранов ряда 1,3-бензоксазина. Был синтезирован ряд производных бензоксазинововых спиропиранов, установлена их структура, рассмотрен механизм образования конечного продукта и установлены закономерности изменения спектрально кинетических свойств спиропиранов в зависимости от структуры соединения. Описаны спектрально-абсорбационные характеристики полученных соединений и выявлена зависимость их фотохромных свойств от строения молекулы.
Ключевые слова: *спиропиран, 1,3-бензоксазин, 2H-хромен,фотохромизм, многоядерная ЯМР спектроскопия, рентгеноструктурный анализ,*

В настоящее время спиропираны (СПП) вызывают к себе интерес качестве настраиваемых наноразмерных молекулярных фотопереключателей. Это обусловлено способностью СПП реагировать на целый ряд внешних воздействий и проявлять фото-, термо-, ионо-, механо-, ацидо- и электрохромные свойства [1-5]. Важным приемуществом спиропиранов является способность к трансформации их молекул из спироциклической (SP) в мероцианиновую (МС) форму, при котором может происходить изменение сразу нескольких свойств - спектров поглощения, дипольного момента, размера молекулы, кислотности, эмиссионных свойств и т.д.Данные особенности позволяют встраивать СПП в различные устройства в качестве наноразмерных фотоуправляемых элементов, испытывающих обратимое фотоиндуцированное изменение своих свойств. Такие элементы используются в различных перспективных областях науки и техники как молекулярная и наноэлектроника [6], биовизуализация [7], хемосенсорика [8], фотофармакология [9].

В настоящее время большинство исследований направлено на синтез и изучение структур спиропиранов на основе индолина, обусловленых простотой синтеза, изученности свойств и наилучшей совместимостью для многих текущих задач. Однако данные соединения имеют и ряд недостатков: невысокую фотостабильность, склонность к гидролизу [10]. Кроме того, изменение окружения спиро-центра может оказывать серьезное влияние на их спектральные и фотокинетические характеристики. Поэтому поиск и получение новых гетероциклических систем для создания спиропиранов на их основе является важной задачей современной химии.



R = H (**a**); OCH_3 (**b**): NO_2 (**c**)

Рисунок 1 – Общая схема целевых спиропиранов *5*

Аналогом индолиновых СПП можно считать спиропираны ряда 1,3-бензоксазин-4-она, методика синтеза которых была разработана в НИИ физической и органической химии ЮФУ [11]. Для этих соединений характерны фотохромные свойства в растворах [12] и твердой фазе [13], сохраняя при этом повышенную фотоустойчивость. Также на их основе возможно различным образом получить функционализированные производные, проявляющие ионохромные свойства [14], а также несимметричные бис-спиропираны, проявляющие свойства мультипозиционных наноразмерных молекулярных переключателей [15].

Таким образом, целью данной работы стало детальное изучение и сравнение структуры и свойств представителей спиропиранов ряда 1,3-бензоксазин-4-она, отличающихся заместителем в *пара*-положении к атому кислорода 2*H*-хроменового фрагмента (R = H; OMe; NO_2).

Целевые соединения *5* были синтезированы по разработанной ранее трехстадийной методике [11], включающей циклизацию N-метилсалициламида1 в перхлорат 2,3-диметил-1,3-бензоксазин-4-ония 2 и последующую конденсацию его с соответствующим салициловым альдегидом *3* с выделением промежуточной яркоокрашенной стирильной соли *4* (рис. 1). На последней стадии стирильная соль циклизовалась в среде диэтилового эфира под действием избытка триэтиламина. Выделенные спиропираны

5a-c в дальнейшем очищались с помощью перекристаллизации и колоночной хроматографии (силикагель, элюент – CH_2Cl_2).

Строение полученных спиропиранов 5 установлено данными ИК, многоядерной ЯМР спектроскопии с применением двумерных методик, и уточнено с помощью метода рентгеноструктурного анализа (РСА).

В ИК спектрах присутствуют полосы поглощения связей 1675-1667 (C=O); 1649-1579 (C=C); 1229 (C-N); 981-959 (C-O) $см^{-1}$.

В спектрах ЯМР ^1H соединений *5a-b* протоны, находящиеся в положениях 3′ и 4′ 2H-хроменовой части молекулы, проявляются в виде дублетных сигналов при 6.02-6.04 и 6.94-6.99 м.д., соответственно. Для спиропирана *5c* благодаря дезэкранирующему влиянию нитрогруппы наблюдался слабопольный сдвиг аналогичных сигналов до значений 6.61 и 7.44 м.д. Значения КССВ сигналов 3′ и 4′-протонов находились в области 9.7-9.8 Гц, что доказывает *цис*-конфигурацию фрагмента $C_{3'H}=C_{4'H}$ 2H-хроменовой части молекулы и подтверждает спироциклическое строение соединений. Характерные трехпротонные синглетные сигналы метильной группы при атоме азота бензоксазиновой части молекулы проявлялись в диапазоне 3.05-3.13 м.д.

Для отнесения остальных сигналов атомов водорода были проведены дополнительные исследования с использованием двумерного метода ЯМР COSY ^1H-^1H, а для соединений *5b* и *5c* с метокси- и нитрогруппой в положении 6' 2H-хроменового фрагмента были дополнительно исследованы спектроскопией ЯМР ^1H, ^{13}C и ^{15}N с использованием двумерных гетероядерных методик. Для уточнения деталей строения целевых спиропиранов *5a-c* в твердом состоянии выращены их монокристаллы и проведено исследование структур методом РСА. С целью выявления влияния заместителей на структурные особенности изучаемых соединений в твердом состоянии было проведено сравнение окружения атомов азота N(3) – сумма углов при атомах азота оказалась равна 354.8, 356.6 и 356.1° для спиропиранов *5a, 5b и 5c*, соответственно, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия между π-орбиталями связей C(4)=O(2) и неподеленными электронными парами атомов азота. Данный факт позволил сравнить строение молекул, совместив их по позициям атомов N(3), C(6) и C(9), как показано на рис. 2.

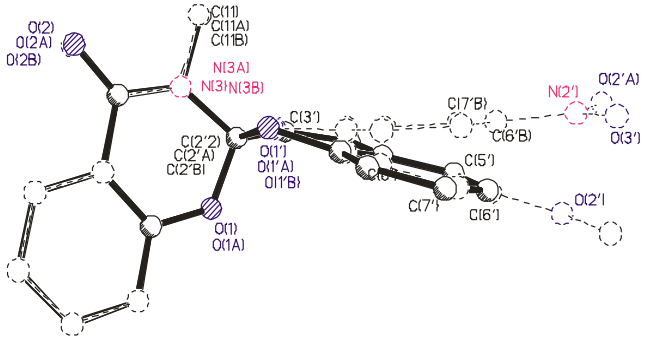
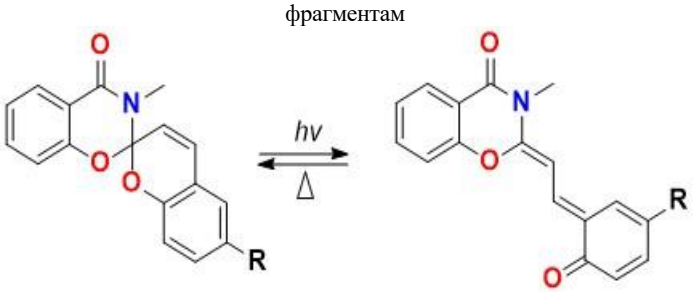


Рисунок 2 – Наложение структур молекул *5a-c* по бензоксазиновым фрагментам

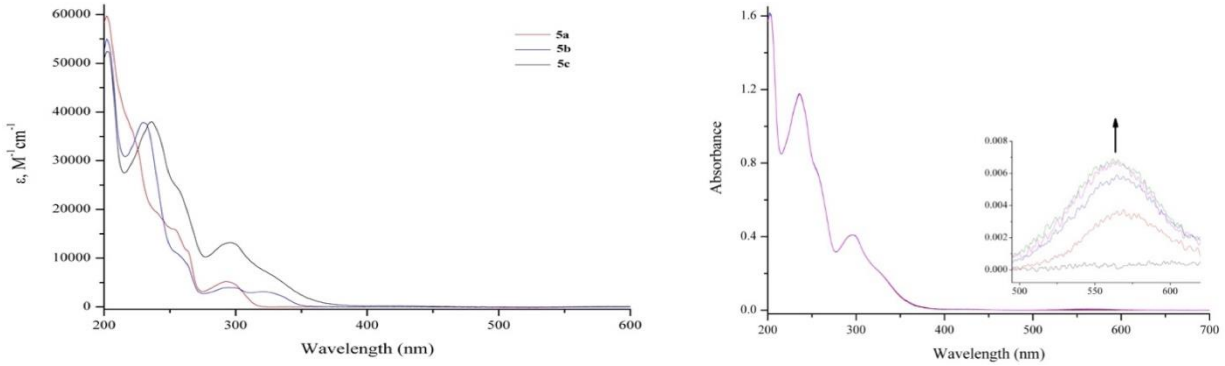
Изучение фотохромного поведения целевых спиропиранов, заключающегося в фотоиндуцированном раскрытии пиранового цикла 2*H*-хроменового фрагмента спироциклической формы (SP) (рис. 3) и последующей *цис-транс* изомеризации с образованием окрашенных мероцианиновых (MC) изомеров, проводилось в ацетонитрильных растворах соединений при температуре 293 K. На рис. 4 приведены спектры поглощения спиропиранов *5* в обычных условиях.



5-SP **5-MC**

Рисунок 3 – Общая схема фотоизомеризации спиропиранов *5*

Все три соединения характеризуются полосами поглощения высокой интенсивности в районе 202-203 нм и 221-236 нм с молярными коэффициентами экстинкции 52200-60100 и 36400-38000 $M^{-1}\cdot см^{-1}$. Также выраженный максимум поглощения наблюдается в районе 294-296 нм. SP форма исследуемых соединений практически не поглощает в видимом диапазоне света



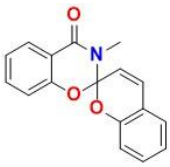
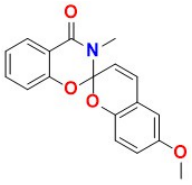
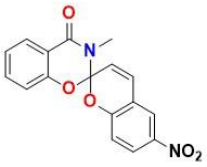
а б

Рисунок 4 – Спектры поглощения спиропиранов *5* в ацетонитриле, T = 293 K (а); изменения в спектре поглощения соединения *5c* при облучении УФ-светом ($\lambda_{обл}$ = 365 нм) в ацетонитриле, T = 293 K (б)

Из трех исследованных соединений в условиях эксперимента фотохромные свойства проявил только нитрозамещенный по положению 6′ 2*H*-хроменового фрагмента спиропиран *5c*. Данный факт можно объяснить стабилизирующим действием электроноакцепторной нитрогруппы, которая оттягивает на себя электронную плотность и компенсирует избыточный отрицательный заряд, образующийся на фенолятном атоме кислорода МС-формы молекулы после изомеризации. Воздействие на раствор соединения *5c* УФ излучением ($\lambda_{обл}$ = 365 нм) приводило к появлению в спектре новой полосы поглощения в видимой области с максимумом при 565 нм, относящейся к фотоиндуцированному МС изомеру (рис. 4).

После прекращения облучения в результате термической реакции рециклизации наблюдалось обесцвечивание раствора. Время жизни МС изомера ($\tau_{МС}$) при комнатной температуре составило 1.1 с, что подтверждается кинетической кривой термической реакции рециклизации соединения *5c***.** Полученные спектрально-кинетические характеристики спиропиранов приведены в табл. 1

Таблица 1 – Спектрально-кинетические характеристики соединений *5a-c* вацетонитриле, *T* = 293 K.

№	Структура	форма	λ, нм ($\varepsilon*10^{-4}$ $M^{-1}см^{-1}$)	$\tau_{МС}$, с
5a		**SP**	202 (6.01), 221* (3.64), 241* (1.91), 254* (1.59), 264* (1.14),294 (0.52)	
		MC	-	-
5b		**SP**	202 (5.53), 230 (3.79), 258* (1.04), 296 (0.40), 323 (0.31)	
		MC	-	-
5c		**SP**	203 (5.22), 236 (3.80), 256* (2.43), 296 (1.32), 325* (0.69)	
		MC	565	1.1

* – плечо

Различие в фотохромных свойствах спиропиранов**5**связано с очевидными различиями по данным РСА в строении молекул *5a, 5b* и *5c* (рис. 2),проявляющееся в величине угла между плоскостями атомов O(1'), C(2'2), C(3') и плоскостями остальных атомов 2H-хроменовой части молекулы – 26.6, 27.0° для *5a, b* и 9.4°для *5c*. Помимо этого, наблюдается тенденция к увеличению длины связи $C_{спиро}$–O (C(2'2)–O(1')) в молекуле *5c* до 1.466(2) Å по сравнению с 1.426(2) и 1.432(3) Å в *5a,b*, что приводит к более легкому раскрытию пиранового фрагмента под активирующего УФ облучения.

Таким образом, нами были синтезированы три спиропирана 1,3-бензоксазин-4-оновой серии, отличающиеся заместителем в положении 6′ 2*H*-хроменового фрагмента. Были проведенные фотохимические исследования, которые выявили наличие фотохромных свойств при комнатной температуре для нитрозамещенного спиропирана ***5c***. Это открывает возможность дальнейшего практического применения данного соединения в качестве фотохромных наночастиц с фотоуправляемой флуоресценцией в ведущих областях биологической диагностики, визуализации и детектирования. Отсутствие фотохромных свойств у спиропиранов *5a-b* может быть объяснено энергетической невыгодностью образования CTC/CTT изомера и повышенным энергетическим барьером на первой стадии изомеризации, сопровождающейся разрывом C_{spiro}-O связи и образованием полностью цисоидного CCC-конформера.

Исследование выполнено при финансовой поддержкегранта Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (Южный федеральный университет, № 0852-2020-00-19). Рентгеноструктурное исследование выполнено в соответствии с государственным заданием, государственная регистрация № АААА-А19-119092390076-7 (В. В. Ткачев).

Список литературы / References:

1. Towns A. Spiropyran dyes. *Phys. Sci. Rev*,2021, p 20200197.

2. Rad J. K., Balzade Z., Mahdavian A. R. Spiropyran-based advanced photoswitchable materials: A fascinating pathway to the future stimuli-responsive devices, *J. Photochem. Photobiol,* 2022, vol. 51, p. 100487.

3. Kozlenko A. S., Pugachev A. D., Ozhogin I. V., El-Sewify I. M., Lukyanov B. S. Spiropyrans: molecules in motion. *Chem. Heterocycl. Compd,*2021, vol. 57, № 10,pp. 984–989.

4. Pugachev A. D., Mukhanov E. L., Ozhogin I. V., Kozlenko A. S., Metelitsa A. V., Lukyanov B. S. Isomerization and changes of the properties of spiropyrans by mechanical stress: advances and outlook. *Chem. Heterocycl. Compd,*2021, vol.57, pp. 122–130.

5. Kortekaas L., Browne W. R. The evolution of spiropyran: fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome. *Chem. Soc. Rev,*2019, vol. 48, pp. 3406–3424.

6. Kobayashi S., Kaneko S., Tamaki T., Kiguchi M., Tsukagoshi K., Terao J., Nishino T. Principal Component Analysis of Surface-Enhanced Raman Scattering Spectra Revealing Isomer-Dependent Electron Transport in Spiropyran Molecular Junctions: Implications for Nanoscale Molecular Electronics. *ACS Omega,*2022, vol. 7, pp. 5578−5583.

7. Cong Y., Wang X., Zhu S., Liu L., Li L. Spiropyran-Functionalized Gold Nanoclusters with Photochromic Ability for Light-Controlled Fluorescence Bioimaging. *ACS Appl. Bio Mater*, 2021, vol. 4, pp. 2790−2797.

8. Ali AA, Kharbash R, Kim Y. Chemo- and biosensing applications of spiropyran and its derivatives -A review. *Anal ChimActa*, 2020, vol.1110, pp.199–223.

9. Lerch M.M., Hansen M.J., van Dam G.M., Szymansk iW., Feringa B.L. Emerging Targets in Photopharmacology. *Angew. Chemie - Int. Ed,*2016, vol. 55, pp. 10978.

10. Hammarson M., Nilsson J.R., Li S.,Beke-Somfai T.,Andréasson J. Characterization of the Thermal and Photoinduced Reactions of Photochromic Spiropyrans in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B,*2013, vol. 117, pp. 13561.

11. Lukyanov B.S., Ryabukhin Y.I., Dorofeenko G.N., Nivorozhkin L.E., Minkin V.I. Photochromic and thermochromicspirans - VII. Spiro(4-oxo-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazin-2,2'-[2H]benzophyrans). *ChemHeterocyclCompd*, 1978, vol.14**,** pp.122–127.

12. Ozhogin I. V., Tkachev V. V., Lukyanov B. S., Mukhanov E. L., Rostovtseva I. A., Lukyanova M. B., Shilov G.V., Strekal N. D., Aldoshin S. M., Minkin V. I. Synthesis, structure and photochromic properties of novel highly functionalized spiropyrans of 1,3-benzoxazin-4-one series. *J. Mol. Struc,*2018, vol. 1161, pp. 18-25.

13. Safoklov B.B., Lukyanov B.S., Bulanov A.O., Metelitsa A.V., Minkin V.I., Tkachev V.V., Aldoshin S.M. Photo- and thermochromicspiropyrans 21. 8′-formyl-3,6′-dimethyl-4-oxospiro(3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine-2,2′-[2H]chromene) possessing photochromic properties in the solid phase.*Russ. Chem. Bull,*2002, vol. 51, pp. 462–466.

14. Bakeir E, Attia G.M., Lukyanova M. B, Lukyanov B.S., Abdel-Mottaleb M.S.A. The effect of Tb and Sm ions on the photochromic behavior of two spiropyrans of benzoxazine series in solution.*Advances in Physical Chemistry,*2008,p. 314898.

15. Mukhanov E.L., Dorogan I. V., Chernyshev A. V., Bezuglyi S.O., Ozhogin I. V., Lukyanova M.B., Lukyanov B.S. Theoretical and experimental study of new photochromic bis-spiropyrans with hydroxyethyl and carboxyethyl substituents. *Int. J. Photoenergy,* 2013, p. 752949.

STRYCTURE AND PHOTOCHROMIC PROPERTIES OF 1,3-BENZOXAZINE-4-ON SERIESSPIROPYRANS

Lukyanov B.S.[1], Pugachev A. D.[1], Dmitriev V.S.[1],Ozhogin I.V.[1]Kozlenko A.S.[1], Tkachev V.V. [2], Lukyanova M.B. [1], Makarova N.I.[1], Rostovtseva I.A.[1], Metelitsa A.V. [1]

[1]Institute of Physical and Organic Chemistry (IPOC)Southern Federal University

194/2Stachkiave., Rostov on Don, 344090, Russian Federation

[2] Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,

1 Akad. Semenovaave., Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russian Federation

e-mail:bslukyanov@sfedu.ru

Abstract. This work is devoted to the study of the photochromic properties of 1,3-benzoxazinone spiropyran derivatives. A number of derivatives of benzoxazinespiropyrans were synthesized, their structure was established.The mechanism of the final product formation was considered, and the patterns of changes in the spectral and kinetic properties of spiropyrans depending on the structure of the compound were established. The spectral absorption characteristics of the targed compounds were described and the dependence of their photochromic properties on the molecule tructurewas revealed.

Keywords*. spiropyran, 1,3-benzoxazine, merocyanine, 2H-chromene, photochromism, multinuclear NMR spectroscopy, X-ray diffraction analysis,*

НОВЫЕ СПИРОПИРАНЫ С ПОГЛОЩЕНИЕМ В БЛИЖНЕМ ИК ДИАПАЗОНЕ В КАЧЕСТВЕ ЗОНДОВ ДЛЯ ФЛУОРЕСЦЕНТОЙ НАНОСКОПИИ

Пугачев А. Д., Дмитриев В.С., Ожогин И.В., Козленко А.С., Макарова Н.И., Ростовцева И.А., Метелица А.В., Лукьянов Б.С.
Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Южного федерального университета
просп. Стачки 194/2, 344090, Ростов на Дону, Россия
e-mail: artem_d_pugachev@mail.ru

Аннотация. В работе представлены результаты исследований влияния атома хлора на спектрально кинетические свойства молекул, а также принципов получения на их основе новых функциональных материалов для решения актуальных задач биовизуализации. Установлено, что синтезированный 1,3,3-тетраметил-8′-метокси-5-хлор-6′[(E)-2-(1′′,3′′,3′′-триметил-5′′-хлор-*3H*-индолий-2′′-ил)винил]-спиро[индолин-2,2′-*2H*-хромен] перхлорат обладает необходимыми свойствами для возможного практического применения в качестве флуоресцентного зонда в области биовизуализационных исследований.
Ключевые слова: *Спиропиран, фотохромизм, биовизуализация, фотоконтроль, флуоресцентная наноскопия.*

Основной текст. В настоящее время в медико-биологических исследованиях широко применяется флуоресцентная микроскопия, это обусловлено высокой информативностью и степенью достоверности получаемых данных, а также сравнительно низкими затратами на реализацию исследований. В основе флуоресцентной микроскопии лежит получение увеличенного изображения с использованием флуорофоров.

Для преодоления дифракционного барьера и увеличения разрешения до 10 нм были разработаны несколько новых подходов, которые получили название флуоресцентная наноскопия [1, 2]. Это дало мощный толчок в развитии биовизуализации [3, 4] и позволило исследовать отдельно взятые живые клетки и бактерии [5, 6], а также позволило отслеживать динамику внутриклеточных процессов [7, 8], включая молекулы белков и ДНК [9, 10]. Наиболее высокого разрешения позволяют добиться методы, основанные на контролируемом «включении» и «выключении» флуоресцентных молекул, связанных с исследуемым объектом.

Однако, главной проблемой остается поиск новых красителей, не только отвечающих общим требованиям для успешного исследования биологических объектов, но и способных повысить информативность метода при сохранении его неинвазивности и минимальных затрат на оборудование, а также эффективно и селективно связываться с исследуемыми объектами invivo.

На сегодняшний день значительное внимание уделяется дизайну динамических материалов с использованием соединений на основе спиропирана (**SP)**. Этот тип молекул способен претерпевать структурные изменения в ответ на различные внешние раздражители, такие как УФ излучение и видимый свет, температура, изменение pH, а также ионы металлов [11], что сопровождается крайне резким изменением свойств. Широкое разнообразие стимулов, которые могут вызывать обратимые изменения, в этих соединениях делают их более перспективными по сравнению с простыми фотопереключателями.

С точки зрения молекулярной структуры, замкнутая кольцом форма молекул **SP** может быть преобразована в открытую форму мероцианина (**MC**) путем облучения ультрафиолетовым светом, который увеличивает полярность молекул [12] (рис. 1). Обратимое преобразование **MC** в **SP** может также происходить путем безизлучательного нагрева.

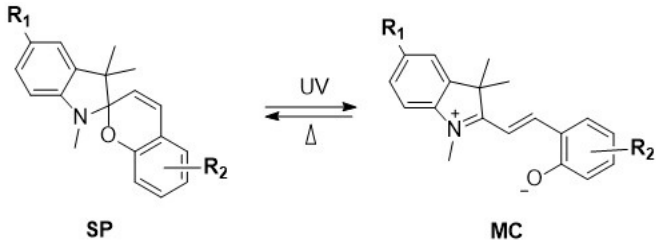


Рисунок 1 – Фотоизомеризация индолиновых спиропиранов.

Отличительной особенностью спиропиранов является резкое изменение дипольного момента молекулы и флуоресцентных свойств при фототрансформации [13]. Для циклической спиропирановой формы **SP**, как правило, не характерно проявление фотолюминесценции, а мероцианиновый изомер **MC**, напротив, отличается испусканием легко детектируемого флуоресцентного излучения, что делает их перспективным классом органических соединений для использования в качестве фотохромных наночастиц с фотоуправляемой флуоресценцией в ведущих областях биологической диагностики, визуализации и детектирования [14]. Спиропираны отличаются от других классов фотохромных соединений возможностью переключения флуоресцентных свойств в зависимости от pH среды, что может быть также с успехом применено в биовизуализационных исследованиях и поможет получить дополнительную информацию об окружении молекулы и, соответственно, биологических процессах, в которые он вовлечен.

Отдельный интерес вызывают спироциклические соединения на основе индолина с сопряженным винил-3*H*-индолиевым заместителем в 2*H*-хроменовой части молекулы, потенциально обладающих флуоресценцией в диапазоне 650–1350 нм в одной или нескольких изомерных формах, переключение между которыми происходит под действием внешнего стимула. Синтез таких катионных спиропиранов достаточно прост в реализации и заключается в добавлении двойного избытка производного 3*H*-индолия к соответствующему диформилфенолу в ходе реакции.

Так, для получения конечных продуктов **3(a, b)** соответствующий диформилфенол **1** растворили в изопропиловом спирте при нагревании. Далее в раствор внесли двойной молярный избыток перхлората 3*H*-индолия **2(a, b)** и довели до кипения. После внесения по каплям необходимого количества триэтиламина реакционную смесь кипятили в течение определенного количества времени с обратным холодильником, а затем по каплям вводили необходимое количество триэтиламина. Смесь кипятили при перемешивании в течение 15 минут, затем охлаждали и выделяли продукт. Перемешивание осуществлялось с помощью магнитной мешалки. Очистка соединений производилась с использованием методов колоночной хроматографии и перекристаллизации (рис. 2).

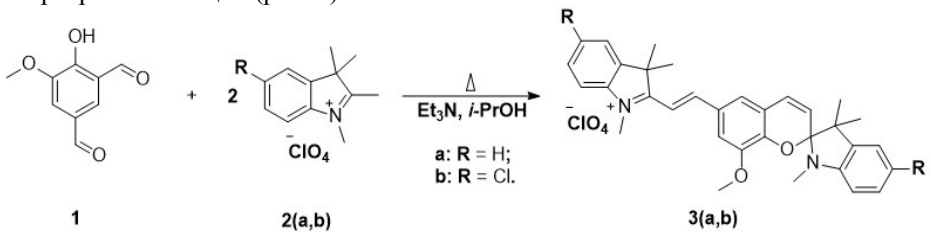


Рисунок 2 – Синтез индолиновых спиропиранов *3*

В спектре ЯМР ^{1}H в ДМСО-d_6 было установлено соотношение SP:MC для соединения 3b, которое составляет 5:1. Это доказывает стабилизацию циклического изомера атомами хлора в положениях 5 и 5′′ гетареновой части и катионного фрагмента циклического изомера. По результатам спектрально кинетических исследований было обнаружено, что в условиях эксперимента (T = 293 K и C_m= 10^{-5} M), появление атома хлора привело к небольшому батохромному сдвигу в ближнем ИК и отличным от нуля поглощению, необходимому для применения вещества в качестве флуоресцентного зонда в биовизуализационных исследований (табл. 1). Также наличие заместителей обеспечивают возможность связывания с биологическими объектами и увеличивают время жизни открытой формы, но, к сожалению, не демонстрируют фотохромное поведение в условиях эксперимента (рис. 3).

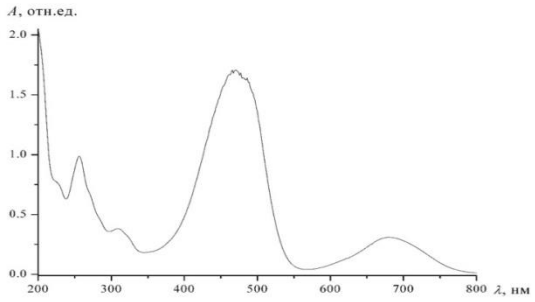
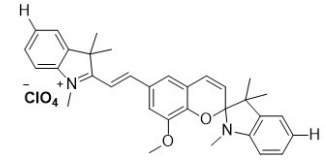
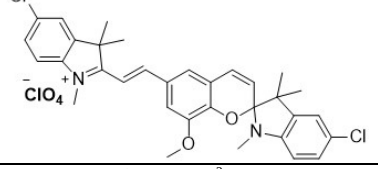


Рисунок 3 – Спектр поглощения в ацетонитриле, *T* = 293 K

Таблица 1 – Спектральные характеристики изомеров и времена жизни мероцианиновой формы соединений в ацетонитриле.

№	Структура	Форма	λ_{max}, нм ($\varepsilon \cdot 10^{-4}$, $M^{-1} \cdot см^{-1}$)	$\tau_{МЦ}$, с
3a		**SP**	249; 273*; 307*; 324*	–[2]
		MC	466; 668	
3b		**SP**	223*; 257; 310; 472	–[1, 2]
		MC	680	

где [1] – фотохромизм не наблюдался; [2] – имеется равновесие между изомерами; * – плечо.

В ИК спектрах этих соединений выделяются характерные колебательные полосы связи Cl=O перхлорат-аниона, а также $C_{спиро}$–O и C=C связи кольца 2*H*-хроменового фрагмента. Колебательные полосы моногалогензамещенных связей C–Cl проявлялись в областях 700–800 $см^{-1}$.

Введение хлорного заместителя позволило добиться батохромного сдвига максимумов поглощения мероцианинового изомера в ближнем ИК диапазоне отличным от нуля, что важно для применения таких соединений в качестве зондов и маркеров для флуоресцентной микроскопии и наноскопии.

Дальнейшая задача состоит в установлении биосовместимости и молекулярного докинга, а также изучению флуоресценции и возможности ее фотоконтроля при разных температурах.

Работа была финансово поддержана Российским Научным Фондом (грант № 22-73-00330), https://rscf.ru/project/22-73-00330/, и выполнена в Южном федеральном университете.

Список литературы / References:

1. Reiner R. From fluorescence nanoscopy to nanoscopic medicine. *Nanomedicine,* 2008, vol.3, № 1, pp. 1–4.
2. Saffarian S., Kirchhausen T. Differential Evanescence Nanometry: Live-Cell Fluorescence Measurements with 10-nm Axial Resolution on the Plasma Membrane. *Biophysical Journal,* 2008, vol. 94, № 6, pp. 2333–2342.
3. Sahl S., Hell S., Jakobs S. Fluorescence nanoscopy in cell biology. *Nat Rev Mol Cell Biol,* 2017, vol 18**,** pp. 685–701
4. Yang Z., Sharma A., Qi J., Peng X., Lee D. Y., Hu R., Lin D., Qu J., Kim, J. S. Super-resolution fluorescent materials: an insight into design and bioimaging applications. *Chemical Society Reviews,* 2016, vol 45,№ 17, pp. 4651-4667.
5. Xie N., Feng K., Chen B., Zhao M., Peng S., Zhang L. P., Tung Ch, Wu, L. Z. Water-soluble copolymeric materials: switchable NIR two-photon fluorescence imaging agents for living cancer cells. *Journal of Materials Chemistry B,* 2014, vol 2, № 5, pp. 502-510.
6. Diekmann R., Wolfson D. L., Spahn C., Heilemann M., Schüttpelz M., Huser T. Nanoscopy of bacterial cells immobilized by holographic optical tweezers. *Nature communications*, 2016, vol 7, № 1, pp. 1-7.
7. van Wijk S. J. L., Fricke F., Herhaus L., Gupta J., Hötte K., Pampaloni F. Linear ubiquitination of cytosolic Salmonella Typhimurium activates NF-kappaB and restricts bacterial proliferation. *Nat Microbiol,* 2017, vol 2, pp. 17066.
8. Han Y., Li M., Qiu F., Zhang M., Zhang Y. H. Cell-permeable organic fluorescent probes for live-cell long-term super-resolution imaging reveal lysosome-mitochondrion interactions. *Nature communications*, 2017, vol 8, № 1, pp. 1-9.
9. Lv G., Sun A., Wei P., Zhang N., Lan H., Yi T. A spiropyran-based fluorescent probe for the specific detection of β-amyloid peptide oligomers in Alzheimer's disease. *Chemical Communications*, 2016, vol 52, № 57, pp. 8865-8868.
10. Shi X., Garcia G., Van De Weghe J. C., McGorty R., Pazour G. J., Doherty D., Huang B., Reiter J. F. Super-resolution microscopy reveals that disruption of ciliary transition-zone architecture causes Joubert syndrome. *Nature cell biology*, 2017, vol 19, № 10, pp. 1178-1188.
11. Bouas-Laurent H., Durr H. Organic Photochromism (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem*, 2001, vol 73, p. 639.
12. Florea L., McKeon A., Diamond D., Benito-Lopez F. Spiropyran polymeric microcapillary coatings for photodetection of solvent polarity. *Langmuir*, 2013, vol 29, № 8, pp. 2790-2797.
13. Rosario R., Gust D., Hayes M., Jahnke F., Springer J., Garcia A. A. Photon-modulated wettability changes on spiropyran-coated surfaces. *Langmuir*, 2002, vol 18, № 21, pp. 8062-8069.
14. Barachevsky V. A. Org. Photonics. *Photovolt,* 2015, vol 3, p. 8.

NEW SPIROPYRANS WITH NEAR-IR ABSORPTION AS PROBES FOR FLUORESCENCE NANOSCOPY

Pugachev A.D., Dmitriev V.S., Ozhogin I.V., Kozlenko A.S., Makarova N.I., Rostovtseva I.A., Metelitsa A.V., Lukyanov B.S.
Institute of Physical and Organic Chemistry at Southern Federal University
Stachki avenue 194/2, 344090, Rostov-on-Don, Russia
e-mail: artem_d_pugachev@mail.ru

Abstract. The results of studies of the chlorine atom influence on the spectral and kinetic properties of molecules, as well as the principles of obtaining new functional materials on their basis for solving urgent problems of bioimaging are presented. The synthesized 1,3,3-tetramethyl-8′-methoxy-5-chloro-6′[(E)-2-(1′,3′,3′-trimethyl-5′′-chloro-3H-indolyl-2′′-yl)vinyl]-spiro[indolyl-2,2′-2H-chromene] perchlorate has been found to possess the necessary properties for possible practical application as a fluorescent probe in bioimaging research.

Key word*. Spiropyran, photochromism, bioimaging, photocontrol, fluorescent nanoscopy.*

ВИСМУТ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ГИДРОКСИАПАТИТЫ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Фадеева И.В.[1], Форысенкова А.А.[1], Дейнеко Д.В.[2], Слукин П.В.[3], Давыдова Г.А.[4],Баринов С.М.[1]
[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
[1]Ленинский пр., д.49, Москва, 119334, Россия;
[2]Химический факультет МГУ им. Ломоносова
[2]ГСП-1, Ленинские горы, Москва, 119991, Россия;
[3]Институт прикладной микробиологии и биотехнологииРАН
[3]п.Оболенск, Московская обл., 142279, Россия
[4]Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН
[4]Институтская, д.3, г. Пущино, Московская обл., 142290, Россия

Аннотация. Методами осаждения из водных растворов солей с последующей кальцинацией при 900 °С и методом механохимической активации синтезированы висмут-замещенные гидроксиапатиты (ГА, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$). Материалы исследованы методами РФА, ИК спектроскопии, СЭМ. Установлено, что полученные соединения проявляют антибактериальную активность по отношению к штаммам *C.albicfns, S.aureus, E.Coli.*Исследована биосовместимость полученных материалов invitro. Разработанные материалы перспективны для лечения поврежденных костной и мягких тканей.
Ключевые слова: *висмут, гидроксиапатит, биосовместимость, антибактериальная активность.*

Катион- и анион-замещенный гидроксиапатиты (ГА,$Ca_{10-x}M_x(PO_4)_6(OH)_2$) являются основным минеральным компонентом костной ткани человека, в связи с чем они перспективны для создания материалов медицинского назначения. Материалы из ГА в настоящее время используют для лечения костных тканей, поврежденных в результате травм и обширных операций [1]. Замещение катионов кальция в составе ГА на антибактериальные ионы, такие как Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Fe^{3+}, Bi^{3+},приводит к появлению у полученных соединений антибактериальных свойств. Придание материалам на основе ГА антибактериальных свойств особенно важно с точки зрения борьбы с госпитальными инфекциями, являющимися частой причиной осложнений при проведении операций по восстановлению поврежденных костных и мягких тканей [2].

ГА кристаллизуется в гексагональной сингонии с пространственной группой $P6_3/m$. Трехмерная сетчатая структура позволяет проводить замещения кальция на различные ионы, такие как двухвалентные ионы (Cd^{2+}, Mn^{2+}, Sr^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}), одновалентные ионы (Na^{+}, K^{+}, Ag^{+}), трехвалентные ионы (Bi^{3+}, Ln^{3+}) в кальциевых позициях. Такие анионы, как SiO_4^{4-},VO_3^{-},BiO_3^{-} являются потенциальными заместителями PO_4^{3-}.Анионы, такие как Cl^{-}, F^{-}, и CO_3^{2-}, возможно, заменяют OH^{-}.

Ранее сообщалось [3] об антибактериальных свойствах керамики из ГА, допированного ионами серебра и цинка. Материалы, содержащие в составе ионы Bi^{3+}, также проявляют антибактериальную активность [4].

Материалы и методы. Методами осаждения из водных растворов солей с последующей кальцинацией при 900 °С и механохимической активации синтезированы висмут-замещенные ГА и висмутат-замещенные ГА.

Синтез осаждением из водных растворов проводили аналогично тому, как описано в [5]. Взаимодействие исходных реагентов происходило по реакциям (1) и (2):

$$9{,}9Ca(NO_3)_2 + 0{,}067Bi(NO_3)_3 + 6(NH_4)_2HPO_4 + 2NH_4OH \rightarrow Ca_{9,9}Bi_{0,067}(PO_4)_6(OH)_2 + 18NH_4NO_3 + H_2O \quad (1)$$

$$9{,}9CaO + 0{,}067Bi(NO_3)_3 + 6(NH_4)_2HPO_4 + H_2O \rightarrow Ca_{9,9}Bi_{0,067}(PO_4)_6(OH)_2 + 6NH_4OH \quad \text{…….. (2)}$$

При осаждении из водных растворов к рассчитанному по реакции (1) объему 0.5 м раствору нитрата кальция добавляли рассчитанное количество раствора нитрата висмута, затем по каплям при перемешивании со скоростью 450 $мин^{-1}$ добавляли смесь растворов 0.5 М раствора двухзамещенного фосфата аммония и 25%-ного водного раствора аммиака. Образовавшийся осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера, сушили в сушильном шкафу при 110°С в течение 16 часов, после чего измельчали осадок в ступке.

При синтезе твердофазным методом [6] в качестве исходных реагентов использовали оксид кальция, двузамещенный фосфат аммония и нитрат висмута. Механоактивацию оксида кальция, нитрата висмута и двузамещенного фосфата аммония проводили в планетарной мельнице ПМ-1 помольными телами из диоксида циркония при соотношении материал: шары, равном 1:5 и скорости вращения 5000 $мин^{-1}$.

Висмутат-замещенные ГА синтезировали в соответствии с реакциями (3) и (4), используя в качестве источника висмутат-ионов висмутат натрия:

$$10Ca(NO_3)_2 + 0{,}5NaBiO_3 + 6(NH_4)_2HPO_4 + 2NH_4OH \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_{5,83}(BiO_3)_{0,5}(OH)_2 + 18NH_4NO_3 + H_2O \quad (3)$$

$$9{,}9CaO + 0{,}5NaBiO_3 + 5{,}83(NH_4)_2HPO_4 + H_2O \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_{5,83}(BiO_3)_{0,5}(OH)_2 + 5{,}83NH_4OH \quad (4)$$

Для изучения фазового состава полученные продукты синтеза подвергали кальцинации при 900 °С. Фазовый состав полученных в результате кальцинации соединений изучали с помощью рентгеновского

дифрактометра Thermo ARL X'TRA (геометрия Брегга-Брентано, CuK_{α}излучение, λ = 1.5418 Å, Thermo Fisher Scientific, Waltham MA, USA). Обработка дифрактограмм проводилась с использованием программного обеспечения WinXPow и базы данных PDF#4. ИК спектры порошков после кальцинации при 900 ^{0}C снимали на спектрометре FSM 1201 FTIR в интервале 4000–400-см$^{-1}$со спектральным разрешением 2см$^{-1}$в смеси с бромидом калия.

Исследование цитотоксичности материалов проводили с использованием вытяжек, приготовленных согласно требованиям ГОСТ ИСО 10993.12-15 в культуральной среде ДМЕМ/F12 на фибробластах линии NCTC cloneL929. Вытяжки оценивали с помощью МТТ теста, основанного на восстановлении бесцветной соли тетразолия (3-[4,5-диметилтиазол-2-ил]-2,5-дифенилтетразолия бромид, МТТ) дегидрогеназами живых клеток с образованием голубых кристаллов формазана.

Изучение адгезии клеток на поверхности исследуемых материалов проводили методом прямого контакта. Исследование проводили с использованием первичной культуры мезенхимальных стромальных клеток, выделенных из пульпы зачатка третьего моляра человека, извлеченного по ортодонтическим показаниям Все эксперименты проводились в соответствии с принципами надлежащей клинической практики (GCP) и этическими принципами, содержащимися в текущей версии Хельсинкской декларации.

Образцы материала помещали в ячейки 24-х луночного планшета и высевали клетки в концентрации 30 тыс.кл/см^2 (среда DMEM/F12 + 10% FBS). Оценку жизнеспособности клеток проводили через 1 сутки методом дифференцированного флуоресцентного окрашивания клеток с применением флуоресцентных красителей SYTO 9 (поглощение 420 нм, эмиссия 580 нм) и иодида пропидия (поглощение 488 нм, эмиссия 640 нм) на инвертированном микроскопе Axiovert 200 (Цейсс, Германия).

Результаты и обсуждение. Согласно данным РФА, синтезированные соединения после кальцинации при 900 ºС характеризуются структурой апатита (рис. 1).

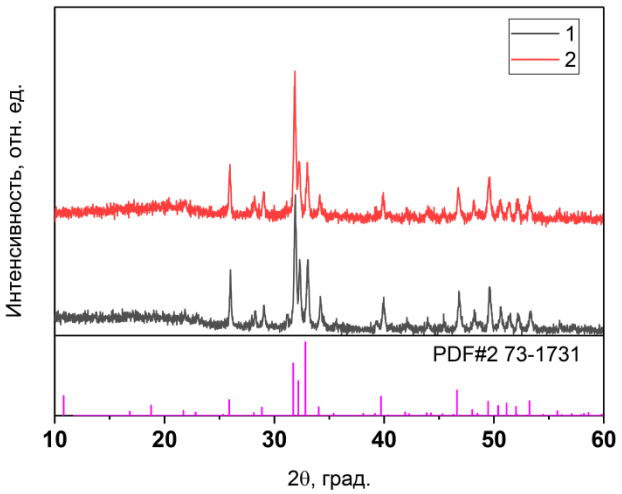


Рисунок 1 – Порошковые дифрактограммы $Ca_{9,9}Bi_{0,067}(PO_4)_6(OH)_2$(1) и $Ca_{10}(PO_4)_{5,83}(BiO_3)_{0,5}(OH)_2$(2). Ниже приведена карточка для $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) (PDF#2 73-17310).

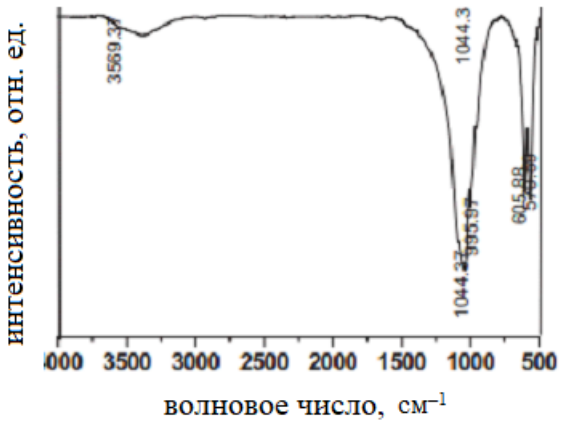


Рисунок 2 – ИК спектр 0.5BiГА

В ИК спектре висмут-замещенного ГА с содержанием висмута 9.59% масс. брутто-формулы $Ca_{9.5}Bi_{0.5}(PO_4)_6(OH)_2$присутствует триплет в области 560-610 см$^{-1}$, отнесенный к валентным колебаниям фосфатных групп. Широкая полоса в области 3200-3600 см$^{-1}$ относится к деформационным колебаниям воды.

Антимикробная активность изучена по отношению к штаммам C.albicfns, S.aureus, E.Coli.

Наибольшая активность синтезированного 0.5BiГА выявлена по отношению к грамм-отрицательному штамму E.Coli. Выявлено, что 0.5BiГА подавляют рост C.albicans, S.aureus, E.Coli (рис.3).

Показано, что вытяжки из висмут-замещенных ГА не оказывают статистически значимого действия на мышиные фибробласты L929 при инкубации в течение 24 часов.

При культивировании клеток на поверхности порошков, было установлено, что висмут-замещенные ГА не оказывают токсического воздействия на жизнеспособность клеток (рис.4. *1, 2*).

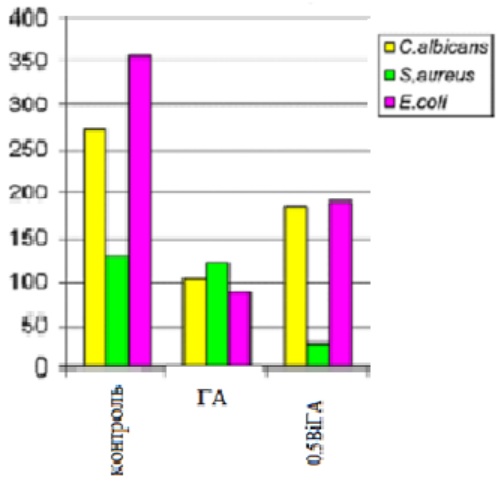


Рисунок 3 – Антимикробная активность 0.5BiГА по отношению к штаммам C.albicans, S.aureus, E.Coli.

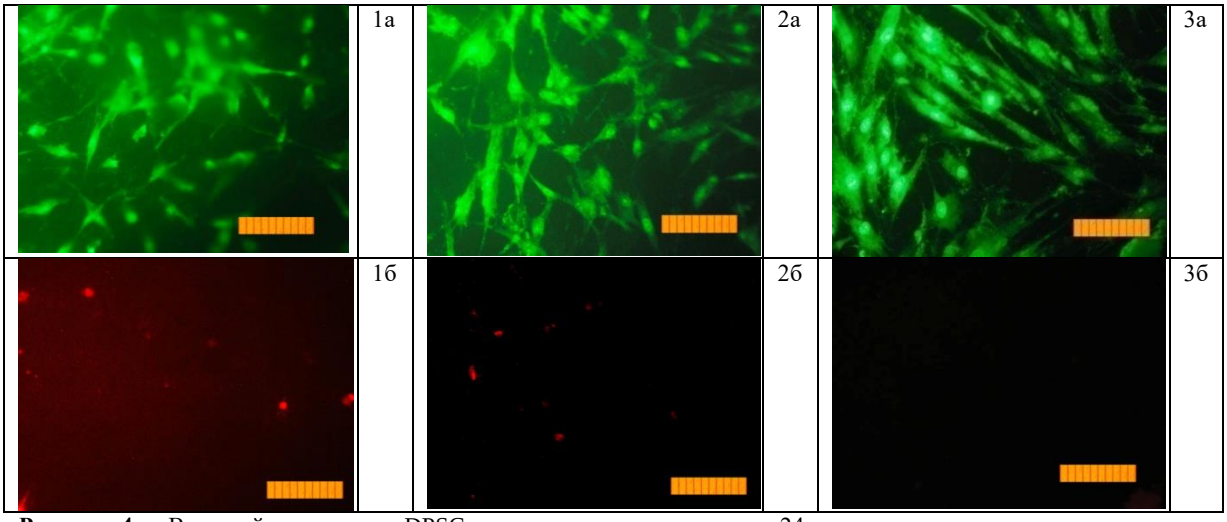


Рисунок 4 – Внешний вид клеток DPSC, культивируемых в течение 24 часов на поверхности на поверхности образцов: 1 – 0,1ВiГА, 2 – ВiГА, 3 – контроль. Окраска SYTO 9 (а) и PI (б). Линейка 100 мкм.

Материалы на основе висмут-замещенного ГА с содержанием висмута 9,59% масс. могут использоваться при изготовлении материалов медицинского назначения –керамики, цементов, композиционных материалов, обладающих антибактериальными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-00278

Список литературы / References:

1. Баринов С. М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины. *Успехи химии*, 2010, т.79(1), с.15-32.

2. Божкова С. А., Тихилов Р. М., Краснова М. В., Рукина А. Н. (2013). Ортопедическая имплантат-ассоциированная инфекция: ведущие возбудители, локальная резистентность и рекомендации по антибактериальной терапии. *Травматология и ортопедия России*, 2013, т.4, с. 5-15.

3. Kim T.N., Feng Q.L., Kim J.O. et al.Antimicrobialeffects of metalions (Ag^{+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}) in hydroxyapatite, *J. Mater. Sci. Mater.Med.*, 1998, v.9,pp.129–134.

4. Ciobanu G., Bargan A. M.,Luca, C. (2015). New bismuth-substituted hydroxyapatite nanoparticles for bone tissue engineering. *Jom*, 2015, v.67, pp.2534-2542.

5. Fadeeva I. V., Deyneko D. V., Barbaro K., Davydova G. A., Sadovnikova M. A., Murzakhanov F. F., Rau J. V. Influence of Synthesis Conditions on Gadolinium-Substituted Tricalcium Phosphate Ceramics and Its Physicochemical, Biological, and Antibacterial Properties. *Nanomaterials*, 2022, v.12,p. 852.

6. Торопков Н. Е., Верещагин В. И., Петровская Т. С.,Антонкин, Н. С. (2016). Синтез гидроксиапатита для биоактивных материалов. In Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: материалы IV Международной научно-практической конференции, 2016, pp. 130-134.

BISMUTH- SUBSTITUTED HYDROXYAPATITES WITH ANTIBACTERIAL PROPERTIES

Fadeeva I.V.[1], Forysenkova A.A.[1], Deineko D.V.[2], Slukin P.V.[3], Davydova G.A.[4], Barinov S.M.[1]
[1]A.A. BaikovIMET RAS
[1]Leninsky Ave., 49, Moscow, 119334, Russia;
[2]Lomonosov MSU, Chemical department,
[2]GSP-1, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia;
[3]State research center for appliedBiotechnology and microbiology,
[3]Obolensk, Moscow region, 142279, Russia,
[4]Institute of Theoretical and Experimental Biophysics of the Russian Academy of Sciences,
[4]Institutskaya, 3, Pushchino, Moscow region, 142290, Russia
E-mail: fadeeva_inna@mail.ru

Abstract. Bismuth-substituted hydroxyapatites (HA, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)were synthesized by precipitation from aqueous solutions followed by calcination at 900 °C and by mechanochemical activation. The materials were studied by XRD, IR spectroscopy, SEM. It was found that the obtained compounds exhibit antibacterial activity against strains of C.albicans, S.aureus, E.Coli.The biocompatibility of the obtained materials was investigated *in vitro*. The developed materials are promising for the treatment of damaged bone and soft tissues.

Key word*. bismuth, hydroxyapatite, biocompatibility, antibacterial activity.*

БИКОМПОНЕНТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ TiO_2-Ag С ДВОЙНЫМ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОМ ДЛЯ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Чжоу В.Р., Бакина О.В., Сулиз К.В., Буяков А.С.
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Пр. Академический 2/4, 634055, Томск, Россия
e-mail: Valeriya_chzhou99@mail.ru

Аннотация. Электрическим взрывом проволочек были получены наночастицы TiO_2–Ag с последующей термической обработкой при температурах от 100 до 500 °C. Исследованы морфология и фазовый состав образцов. Исследование фотокаталитической активности наночастиц в реакции разложения модельного красителя метиленового синего показало, что увеличение температуры термообработки до 500°C приводит к увеличению фотокаталитической активности наночастиц на 18%. Полученные наночастицы, обработанные при обладали высокой антибактериальной активностью в отношении штамма бактериальных культур MRSAATCC 43300. Сокращение количества бактерий составило 100% после 60 минут облучения. Показана возможность применения наночастиц для обеззараживания пробы речной воды.
Ключевые слова: *наночастиц, фотокатализ, TiO_2–Ag, очистка вод, антибактериальная активность*

Введение. Вода является важнейшим элементов, необходимым для жизни на Земле, однако в то же время является одним из основных средств распространения и передачи различных загрязняющих веществ (химических и микробиологических) [1]. В последние годы загрязнение водной экосистемы стало серьёзной мировой проблемой, угрожающей здоровью и качеству жизни человека. Стремительное развитие промышленности привело к широкому распространению различных загрязняющих веществ, которые в больших количествах поступают в сточные воды от жилых, коммерческих и промышленных источников [2]. В связи с этим потребность в обеспечении достаточного количества чистой воды становится все более острой [3].

В последние десятилетия активно развивается направление, связанное с применением фотокатализаторов на основе наночастиц полупроводников для разложения органических соединений, в основном на основе оксида титана (IV). Однако широкая запрещенная зона оксида титана (3,0–3,2 эВ) приводит к поглощению света в основном в ультрафиолетовой области спектра, что серьезно ограничивает его применение, поскольку видимый свет является экономически более выгодным для технологии очистки воды. Декорирование диоксида титана наночастицами благородных металлов дает возможность создавать гетеропереходы для активации наночастиц светом видимого диапазона и увеличения времени жизни носителей заряда внутри частиц [4].

Экспериментальная часть. В представленной работе наночастицы TiO_2–Ag были получены совместным электрическим взрывом проволочек (ЭВП) титана и серебра в кислородосодержащей атмосфере (80 % об. Ar +20 % об. O_2). Благодаря условиям взрыва (аргон и кислород), данный метод позволяет избежать примесей на границе раздела фаз. Были исследованы морфология и размер наночастиц (JEM-2100, JEOL, Япония) и структурно-фазовый состав (XRD-6000, Shimadzu, Япония). Фотохимическая активность наночастиц была исследована на примере реакции разложения водного раствора модельного красителя метиленового синего при облучении светом видимого диапазона, генерируемого ксеноновой лампой с мощностью 150 Вт (длина волны 470–800 нм). Для исследования влияния температуры термообработки на эффективность фоторазложения, образцы были выдержаны в диапазоне температур от 100 до 500°C в течение 1 часа в муфельной печи.

Для оценки антибактериальной активности использовали стандартный суспензионный метод и бактериальную культуру MRSAATCC 43300. Исследование возможности обеззараживания речной воды в присутствие наночастиц TiO_2–Ag проводили в условиях оценки фотохимической активности наночастиц.

Результаты. На рис. 1 приведено электронно-микроскопическое изображение наночастиц TiO_2–Ag.

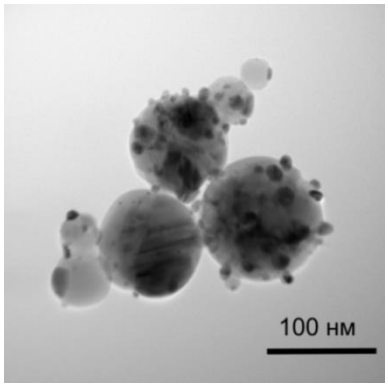


Рисунок 1 – ПЭМ-изображение наночастиц TiO_2–Ag

Наночастицы имеют сферическое ядро TiO_2, покрытое фрагментами серебра размером 25 нм. Средний размер наночастиц составил 96±2 нм.

Фазовый состав образцов представлен металлическим серебром (JCPDSNo 96-110-0137) и оксидом титана в двух модификациях – анатаз (JCPDSNo 96-900-8214) и рутил (JCPDSNo 96-153-0151). Количественная обработка дифрактограмм показала, что с увеличением температуры термообработки соотношение фаз изменяется незначительно, но изменяется средний размер фрагментов серебра (табл.1).

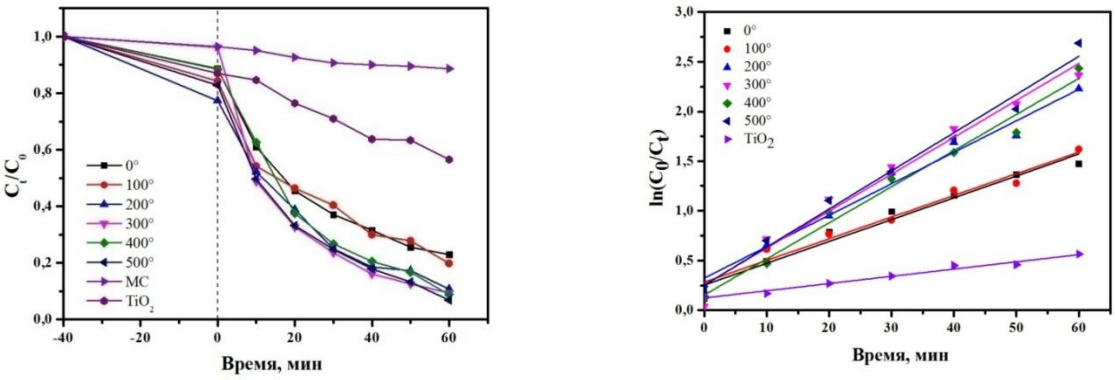
Таблица 1 – Физико-химические характеристики наночастиц TiO_2–Ag

Наночастицы	Температура термообработки	Содержание фаз (вес. %)		Средний размер фрагментов серебра, нм	$S_{уд}$, $м^2/г$
		Анатаз	Рутил		
TiO_2–Ag	0°	80,2	14,5	25	8,2
	100°	77,5	17,7	28	8,5
	200°	74	21,1	33	4,1
	300°	80,2	15,7	22	10,5
	400°	78,2	14,6	21	8,2
	500°	80,7	14,6	15	4,3

Удельная поверхность образцов не влияла на активность наночастиц и составляла 4–10 $м^2/г$. Изменение температуры термообработки не приводило к значительному изменению фазового состава, морфологии и структуры наночастиц. Увеличение температуры приводило к снижению среднего размера кристаллитов серебра, рассчитанных на основании дифрактограмм.

Значение ширины запрещенной зоны, рассчитанное после обработки спектров поглощения, построенных в координатах Таука, составило 1,9-2,1 эВ для наночастиц TiO_2–Ag и 3,2 эВ для наночастиц TiO_2.

Все частицы, независимо от температуры термообработки, показали повышенную фотохимическую активность по сравнению с TiO_2. На рисунке 2 представлены кривые деколоризации метиленового синего в присутствие наночастиц TiO_2–Ag и TiO_2 и их линеаризованный вид.



(а) (б)

Рисунок 2 – Кривые деколоризации метиленового синего (а) и их линеаризованный вид (б)

Для образца, обработанного при 500°, наблюдалась наибольшая эффективность разложения красителя (93,6%). Это связано с уменьшением среднего размера фрагментов серебра при увеличении температуры термообработки, что может являться причиной увеличения фотокаталитической активности наночастиц.

Установлено, что после 5 циклов фоторазложения красителя эффективность катализатора снижалась на 11%.

Механизм разложения органических загрязнителей был изучен с помощью добавления в реакционную среду «ловушек» для активных радикалов. Для улавливания гидроксильных радикалов (•OH) был использован изопропиловый спирт, для супероксидного радикала ($O_2^{-\bullet}$) использовали тетразолиевый краситель 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-тетразолиум бромид, для улавливания фотогенерированных дырок в валентной зоне использовали ЭДТА-2Na [5]. Полученные результаты представлены на рисунке 3.

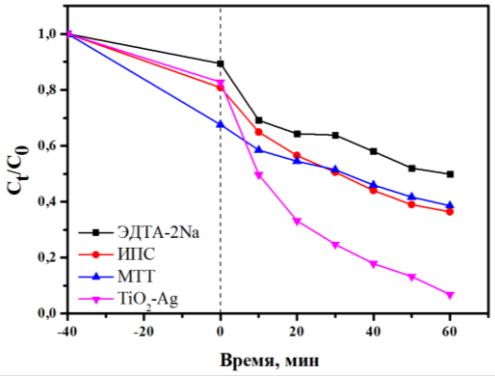


Рисунок 3 – Влияние различный «ловушек» свободных радикалов на эффективность разложения метиленового синего в присутствие наночастиц TiO_2–Ag

Предполагаемый механизм представлен на рисунке 4 и может быть описан следующими реакциями. Под действием облучения электроны из валентной зоны переходят в зону проводимости:

$$TiO_2(A)/Ag/TiO_2(P) + h\upsilon \rightarrow h^+ + e^-$$

Дырки в валентной зоне способны реагировать с адсорбированными молекулами воды, образуя гидроксильные радикалы. Электроны в зоне проводимости способны взаимодействовать с адсорбированными молекулами кислорода, образуя супероксидные радикалы. Образующиеся активные радикалы взаимодействуют с органическими молекулами, разлагая их до нетоксичных продуктов.

$$h^+ + H_2O \rightarrow HO\bullet + H^+$$
$$e^- + O_2 \rightarrow \bullet O_2^-$$
$$\bullet O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$$
$$HO\bullet + MC \rightarrow \text{промежуточные продукты} \rightarrow CO_2 + H_2O$$
$$HO_2^\bullet + MC \rightarrow \text{промежуточные продукты} \rightarrow CO_2 + H_2O$$

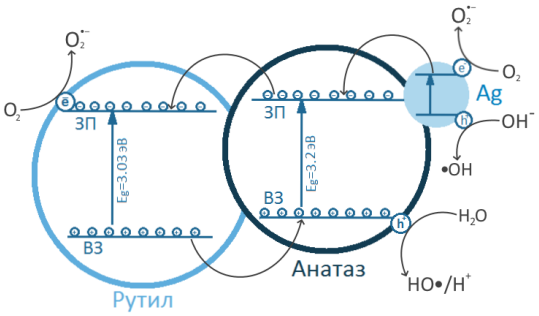
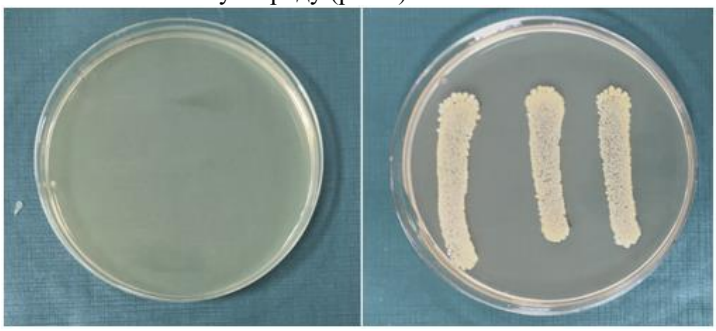


Рисунок 4 – Предполагаемый механизм фотокаталитического действия наночастиц TiO_2–Ag в реакциях разложения органических красителей

Оценку сокращения количества бактерий в присутствие наночастиц TiO_2–Ag проводили стандартным суспензионным методом в отношении бактериальной культуры MRSAATCC 43300. Для этого суспензию наночастиц в растворе, содержащем бактериальные культуры, облучали видимым светом в течение часа, после чего проводили высев на питательную среду (рис.5).

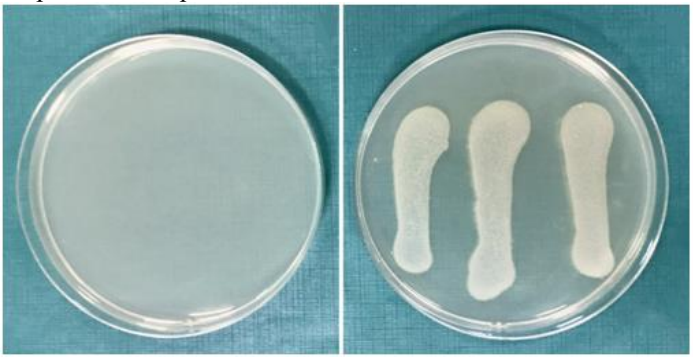


(а) (б)

Рисунок 5 – Антибактериальная активность наночастиц TiO_2–Ag: (а) – TiO_2–Ag, (б) – контроль *MRSA*ATCC 43300

Показано, что в присутствие наночастиц TiO_2-Ag наблюдается 100% подавление роста бактериальной культуры.

Также, была проверена возможность обеззараживания пробы сточной воды в присутствие наночастиц TiO_2–Ag под действием видимого света в условиях оценки фотокаталитической активности наночастиц (рис.6). Показано, что после облучения в течение часа суспензии, содержащей наночастицы TiO_2–Ag происходило полное обеззараживание пробы сточной воды.



(а) (б)

Рисунок 6 – Проба сточной воды: (а) – в присутствие наночастиц TiO_2–Ag, (б) – контроль

Заключение. В результате проделанных исследований были получены наночастицы TiO_2–Ag. Показано влияние температур прокатывания наночастиц на их фотокаталитическую активность. При прокаливании до 500° эффективность разложения красителя увеличивалась на 18%. Также, показана возможность очистки пробы речной воды от бактериальных загрязнений в присутствие наночастиц TiO_2-Ag. Таким образом, исследованные наночастицы представляют собой перспективный материал для фотохимической и антибактериальной очистки вод.

Список литературы / References:

1. Berruti I., Nahim-Granados S., Abeledo-Lamerio M.J., Oller I., Polo-Lopez M.I. Recent advances in solar photochemical processes for water and wastewater disinfection. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, vol. 10.

2. Skiba M., Vorobyova V., Pasenko O. Surface modification of titanium dioxide with silver nanoparticles for application in photocatalysis. *Applied Nanoscience*, 2021.

3. Sanzone G., Zimbone M., Cacciato G., Ruffino F., Carles R., Privitera V., Grimaldi M.G. Ag/TiO_2 nanocomposite for visible light-driven photocatalysis. *Superlattices and Microstructures*, 2018, vol. 123, pp. 394-402.

4. Novotna M., Knotek P., Hanzlicek T., Kutalek P., Perna I., Melanova K., Cernoskova E., Kopecka K. TiO_2 Modified Geopolymers for the Photocatalytic Dye Decomposition. *Crystals*, 2021, vol. 11(12), pp. 1511-1529.

5. Das A., Adak M.K., Mahata N., Biswas B. Wastewater treatment with the advent of TiO_2 endowed photocatalysts and their reaction kinetics with scavenger effect. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, vol. 338

BICOMPONENT TiO_2-Ag NANOPARTICLES WITH DOUBLE HETEROJUNCTION FOR PHOTOCHEMICAL AND ANTIBACTERIAL WASTEWATER TREATMENT

Chzhou V.R., Bakina O.V., Suliz K.V., Buyakov A.S.
Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences
pr. Akademicheskii, 2/4, Tomsk, 634055, Russia
e-mail: Valeriya_chzhou99@mail.ru

Abstract. TiO_2–Ag nanoparticles were obtained by electrical explosion of two twisted wires with following heat treatment from 100 to 500°C. The study of photochemical activity at the model reaction of dye degradation methylene blue showed that increase in photochemical activity on 18%. Synthesized nanoparticles had high antibacterial activity against MRSA ATCC 43300. Decreasing of quantity of bacteria was 100% after 60 minutes of irradiation. The ability of using nanoparticles in water disinfection process was shown

Key word*. nanoparticles, photocatalysis, TiO_2–Ag, water treatment, antibacterial activity.*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СРЕДЫ НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ АЛКИЛДИМЕТИЛБЕНЗИЛАММОНИЯ ХЛОРИДОМ

Маглакелидзе Д.Г., Блинов А.В., Гвозденко А.А., Голик А.Б., Яковенко А.А.
Северо-Кавказский федеральный университет,
ул. Пушкина 1, 355017, Ставрополь, Россия
e-mail: ogoniock2015@mail.ru

Аннотация. В данной работе представлено исследование влияния среды на электрокинетический потенциал наночастиц селена, стабилизированных алкилдиметилбензиламмония хлоридом. В качестве прекурсора использовали селенистую кислоту, в качестве стабилизатора – алкилдиметилбензиламмония хлорид (катамин АБ), а в качестве восстановителя аскорбиновую кислоту. Заряд частиц золя наноселена определяли методом акустической и электроакустической спектроскопии на приборе *DT 1202*. Средний гидродинамический радиус частиц, полученных образцов определяли методом динамического рассеивания света на приборе *PhotocorComplex*. На первом этапе исследовали влияние активной кислотности среды на стабильность наночастиц селена. Установлено, что в диапазоне *pH* от 7 до 12 происходит незначительное изменение размеров частиц золя наноселена. В свою очередь, при *pH* менее 7 наблюдается уменьшение электрокинетического потенциала, что приводит к увеличению размера частиц. На следующем этапе исследовали влияние ионной силы на стабильность наночастиц селена. В результате установлено, что наибольшее коагулирующее действие на образец оказывают отрицательные ионы. В свою очередь, положительные ионы оказывают незначительное влияние на коагуляцию частиц. Видно, что для Cl^- отмечается увеличение размера частиц от 50 до 200 нм. Для ионов SO_4^{2-} можно отметить увеличение размера положительных наночастиц селена от 50 до 920 нм. Для соли с наибольшим коагулирующим действием PO_4^{3-} при наименьшей концентрации ионов равной 0,1 моль/л отмечается появление в растворе осадка и изменение цвета, а при более высоких концентрациях – резкий рост частиц до 1530 нм.

***Ключевые слова*:** *наночастицы селена, алкилдиметиметилбензиламмония хлорид, дзета-потенциал, средний гидродинамический радиус.*

В настоящее время, одним из актуальных направлений для изучения является разработка продуктов для поддержания иммунитета живых организмов [1]. Основными препаратами для иммуномодуляции являются биологически активные добавки эссенциальных микро- и макроэлементов, витамины и другие профилактические средства [2]. Одним из основных нутриентов, необходимым для поддержания иммунитета человека является селен. Также, Se необходим для функционирования щитовидной железы и имеет важную роль в антиоксидантной и детоксикационной систем организма [3]. В свою очередь, наноразмерный селен отличается повышенными антиоксидантными свойствами и высокой проникающей способностью[4,5]. Таким образом, применение наночастиц селена в продуктах пищевой и парфюмерно-косметической промышленности будет сопровождаться дополнительным обогащением организма жизненно-необходимым элементом – селеном.

Ввиду перспективного применения данного материала, целью работы стало изучение влияния среды на электрокинетический потенциал наночастиц селена, стабилизированных алкилдиметилбензиламмония хлоридом.

Наночастицы селена получали методом химического восстановления в водной среде[6]. В качестве прекурсора использовали селенистую кислоту, в качестве стабилизатора – алкилдиметилбензиламмония хлорид (катамин АБ), а в качестве восстановителя аскорбиновую кислоту. В результате получили положительный золь наночастиц селена.

Заряд частиц золя наноселена определяли методом акустической и электроакустической спектроскопии на приборе *DT 1202*. В результате измерения установлено, что электрокинетический потенциал полученного золя составил 13,31 мВ.

Для исследования влияния ионной силы на стабильность наночастиц селена в образцы добавляли растворы следующих солей: $NaCl$, Na_2SO_4, Na_3PO_4, $FeCl_3$, $BaCl_2$с концентрациями 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 и 1М для каждой.

Для исследования влияния активной кислотности среды на стабильность наночастиц селена, полученные образцы смешивали в соотношении 1:1 с буферными растворами с фиксированными значениями активной кислотности среды: 1,81; 2,21; 3,29; 4,56; 5,72; 6,8; 7,96; 9,75; 10,38; 11,58; 11,98.

Средний гидродинамический радиус частиц, полученных образцов определяли методом динамического рассеивания света с использованием фотонно-корреляционного спектрометра *PhotocorComplex*.

На первом этапе исследовали влияние активной кислотности среды на стабильность наночастиц селена. Результаты представлены на рисунке 1.

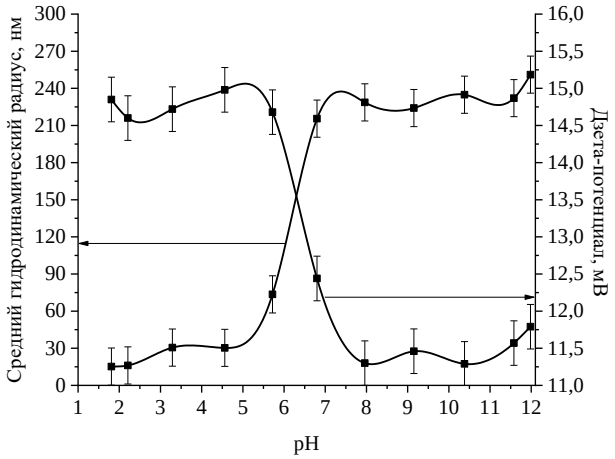


Рисунок 1 – Зависимости среднего гидродинамического радиуса и дзета-потенциала наночастиц Se от активной кислотности среды

В результате анализа полученных данных установлено, что в диапазоне *pH* от 7 до 12 происходит незначительное изменение размеров частиц золя наноселена. В свою очередь, при *pH* менее 7 наблюдается уменьшение электрокинетического потенциала, что приводит к увеличению размера частиц. Таким образом, можно установить, что положительный золь наночастиц селена, стабилизированный алкилдиметилбензиламмония хлоридом проявляет стабильность в щелочной среде.

На следующем этапе исследовали влияние ионной силы на стабильность наночастиц селена. Результаты представлены на рисунках 2 и 3.

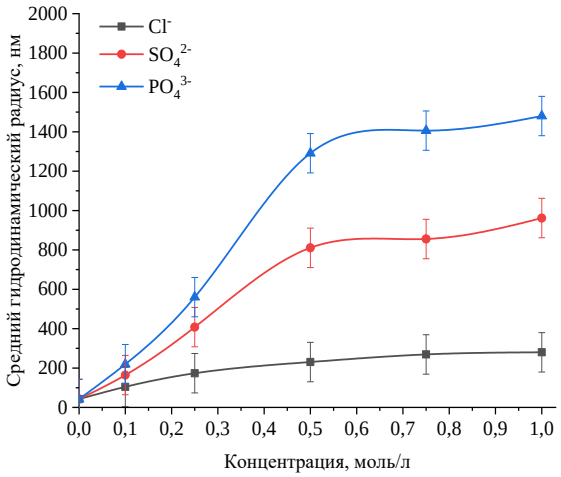


Рисунок 2 – Зависимость влияния концентрации анионов на средний гидродинамический радиус частиц наноселена

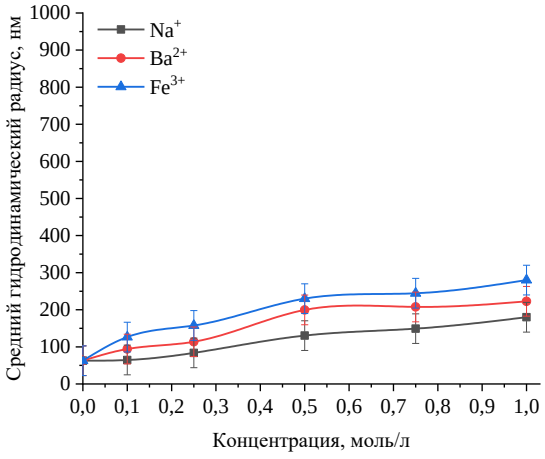


Рисунок 3 – Зависимость влияния концентрации анионов на средний гидродинамический радиус частиц наноселена

Анализ результатов показал, что наибольшее коагулирующее действие на образец оказывают отрицательные ионы. В свою очередь, положительные ионы оказывают незначительное влияние на коагуляцию частиц. Видно, что для Cl^- отмечается увеличение размера частиц от 50 до 200 нм. Для ионов SO_4^{2-} можно отметить увеличение размера положительных наночастиц селена от 50 до 920 нм, что сопровождается видимым изменением цвета раствора. Для соли с наибольшим коагулирующим действием PO_4^{3-} при наименьшей концентрации ионов равной 0,1 моль/л отмечается появление в растворе осадка и изменение цвета, а при более высоких концентрациях – резкий рост частиц до 1530 нм.

Таким образом, в ходе работы получили положительный золь наночастиц селена. Исследовали стабильность образца в условиях различных сред. В результате исследования влияния активной кислотности среды на стабильность наночастиц селена установлено, что препарат проявляет стабильность в щелочной среде. Анализ результатов исследования влияния ионной силы на стабильность наночастиц селена показал, что наибольшее коагулирующее действие на образец оказывают отрицательные ионы, которое сопровождается увеличением размера частиц и появлением в растворе осадка.

В дальнейшем планируется исследование медико-биологических свойств полученного препарата, с последующим внедрением его в парфюмерно-косметическую промышленность.

Список литературы / References:

1. Cabral G. A., Pettit D. A. D. Drugs and immunity: cannabinoids and their role in decreased resistance to infectious disease. *Journal of neuroimmunology*. 1998. vol. 83. №. 1-2. pp. 116-123.
2. Mertz W. The essential trace elements. *Science*. 1981. vol. 213. n. 4514. pp. 1332-1338.
3. Blinov A. V. et al. Synthesis of Selenium Nanoparticles Stabilized by Quaternary Ammonium Compounds. *Russian Journal of General Chemistry*. 2022. vol. 92. n. 3. pp. 424-429.
4. Skalickova S. et al. Selenium nanoparticles as a nutritional supplement. *Nutrition*. 2017. vol. 33. pp. 83-90.
5. Menon S. et al. Selenium nanoparticles: A potent chemotherapeutic agent and an elucidation of its mechanism. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2018. vol. 170. pp. 280-292.
6. Blinov A. V. et al. Study of stabilization of selenium nanoparticles by polysaccharides. *J. Hygienic Eng*. 2021. pp. 209-216.

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE ENVIRONMENT ON THE ELECTROKINETIC POTENTIAL OF SELENIUM NANOPARTICLES STABILIZED WITH ALKYLDIMETHYLBENZYLAMMONIUM CHLORIDE

Maglakelidze D.G., Blinov A.V., Gvozdenko A.A., Golik A.B., Yakovenko A.A.
North Caucasus Federal University**,**
st.Pushkina 1, 355017, Stavropol, Russia
e-mail: ogoniock2015@mail.ru

Annotation. This paper presents a study of the influence of the medium on the electrokinetic potential of selenium nanoparticles stabilized with alkyldimethylbenzylammonium chloride. selenious acid was used as a precursor, alkyldimethylbenzylammonium chloride (catamine AB) was used as a stabilizer, and ascorbic acid was used as a reducing agent. The charge of nanoselenium sol particles was determined by acoustic and electroacoustic spectroscopy on a DT 1202 instrument. The average hydrodynamic radius of the particles obtained from the samples was determined by dynamic light scattering on a Photocor Complex instrument. At the first stage, the influence of the active acidity of the medium on the stability of selenium nanoparticles was studied. It has been established that in the pH range from 7 to 12 there is an insignificant change in the particle size of the nanoselenium sol. In turn, at pH less than 7, a decrease in the electrokinetic potential is observed, which leads to an increase in the particle size. At the next stage, the effect of ionic strength on the stability of selenium nanoparticles was studied. As a result, it was found that negative ions have the greatest coagulating effect on the sample. In turn, positive ions have little effect on particle coagulation. It can be seen that for Cl^- there is an increase in the particle size from 50 to 200 nm. For SO_4^{2-} ions, an increase in the size of positive selenium nanoparticles from 50 to 920 nm can be noted. For salt with the highest coagulating effect of PO_4^{3-} at the lowest concentration of ions equal to 0.1 mol/l, a precipitate appears in the solution and a color change, and at higher concentrations, a sharp growth of particles up to 1530 nm.

Keywords: *selenium nanoparticles, alkyldimethylbenzylammonium chloride, zeta potential, average hydrodynamic radius.*

ЛАЗЕРНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК $Ge_2Sb_2Te_5$ И Sb_2Se_3

Генералова Я.С.[1], Смаев М.П.[2], Будаговский И.А.[2], Лазаренко П.И.[1], Федянина М.Е.[1]
[1]Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»,
124498,Россия, Москва, Зеленоград, пл. Шокина, 1
[2]Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т., 53
e-mail:generalova97@gmail.com

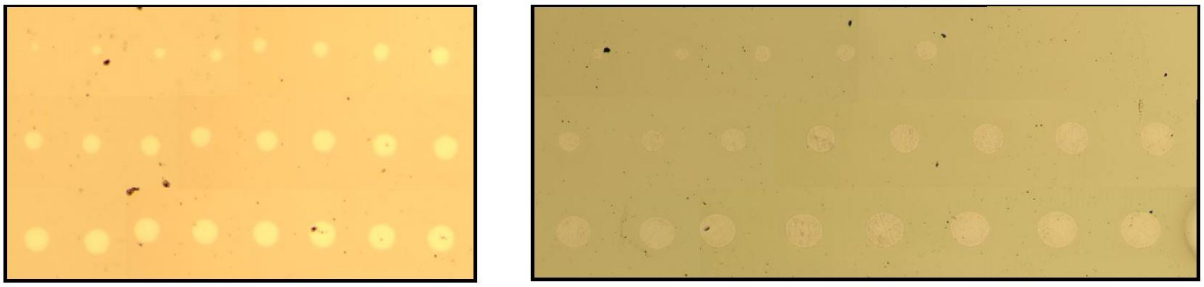
Аннотация. Фазопеременные материалы на основе халькогенидов представляют интерес для многочисленных практических приложений, таких как устройства обработки и хранения данных, интегральная фотоника и т.д. В данной работе проводились сравнительные исследования оптических свойств тонких (толщиной около 150 мкм)полупроводниковых аморфных пленок на основе тройного соединения $Ge_2Sb_2Te_5$(GST225) и пленок на основе бинарного соединения Sb_2Se_3, полученных методом магнетронного распыления на стеклянные подложки. Для обоих образцов методом Тауца была изучена оптическая ширина запрещенной зоны E_g. Проведены сравнительные исследования светоиндуцированной кристаллизации исходных аморфных пленок после облучения сфокусированным пучком непрерывного лазера. Изучены параметры закристаллизованных областей в зависимости от временных и энергетических параметров светового пучка. Установлено, что фотоиндуцированная кристаллизация исследованных пленок протекает примерно одинаково с точки зрения энергетических параметров лазерного излучения для пленок обоих состав, однако в случае соединения Sb_2Se_3 сформированная кристаллическая область характеризуется меньшей однородностью отражательной способности пленки.
Ключевые слова: *фазопеременные материалы, халькогенидные тонкие пленки, $Ge_2Sb_2Te_5$, лазерная кристаллизация, оптические свойства.*

Пленки халькогенидных полупроводников системы Ge-Sb-Te нашли широкое применение в оптических перезаписываемых дисках (DVD и Blu-Ray) и энергонезависимых устройствах электрической фазовой памяти с произвольным доступом (PCRAM). Интерес к ним обусловлен тем, что при переключении фазового состояния (из аморфного в кристаллическое и наоборот) существенным образом изменяются электрические и оптические свойства этих материалов, а само переключение может осуществляться за предельно короткие времена и является обратимым. Халькогенидные тонкие пленки полупроводниковых материалов используются для создания активных устройств фотоники в интегральном исполнении, например, тонкопленочных волноводов [1].С помощью контролируемого изменения оптических свойств пленки, например, поглощения материала, можно варьировать свойства лазерного излучения, проходящего через волновод. Наиболее часто в качестве материала для устройств и оптических элементов интегральных схем, позволяющих обеспечить значительно более высокую пропускную способность сигнала по сравнению с традиционными устройствами (использующими электрические импульсы) выбирают соединения системы Ge-Sb-Te. Однако данный материал в аморфном состоянии обладает высоким уровнем поглощения на телекоммуникационной длине волны 1550 нм, что приводит к появлению больших оптических потерь. В результате актуальной задачей является поиск функциональных материалов, с меньшим поглощением на данной длине волны, обладающих возможностью переключения оптических свойств и низким поглощением в ИК диапазоне. В данной работе проводились сравнительные исследования тонких пленок GST225и пленок бинарного соединения Sb_2Se_3, характеризующегося прозрачностью в ближнем ИК.

Формирование аморфных тонких пленок GST225 иSb_2Se_3 было реализовано методом магнетронного распыления (МВУ ТМ МАГНА-100) с помощью коммерческой поликристаллической мишени. Для определения толщины пленок использовался атомно-силовой микроскоп (АСМ) «Solver P47-Pro» (производство ЗАО «НТ-МДТ», г.Зеленоград).Толщина пленки GST225 составляла 160,8 нм, а в случаеSb_2Se_3– 146,4 нм. В качестве подложек использовались стекла corning glass 1737F толщиной 0,7 мм.

В качестве метода исследования оптических параметров использовался метод спектрофотометрии, позволяющий определять спектральные зависимости коэффициентов пропускания, которые использовались в последующих расчетах оптической ширины запрещенной зоны E_g. Спектры пропускания GST225 и Sb_2Se_3 были получены в диапазоне от 300 до 3200 нм на спектрофотометре Agilent Cary 5000. Для определения E_g некристаллических материалов применялся метод Тауца, который основан на аппроксимации спектра коэффициента поглощения α(E) вблизи края поглощения. Значение E_g находилось путем экстраполяции прямолинейного участка зависимости до пересечения с осью значений энергии падающего излучения, в соответствии с[2].

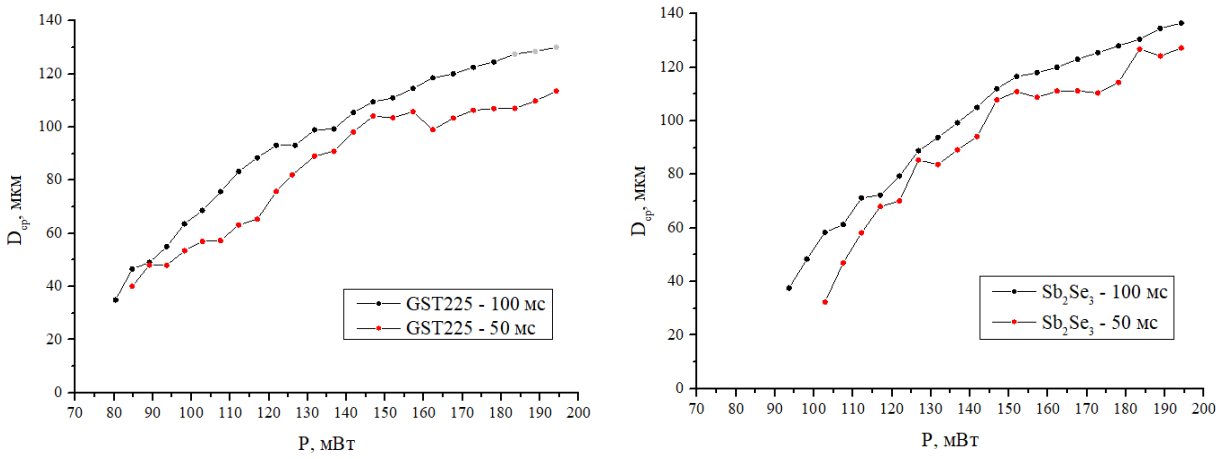
На следующем этапе проводилось определение возможности лазерного переключения слоев Sb_2Se_3 в сравнении с GST225. Модификация поверхности тонких пленок осуществлялась с помощью сфокусированного излучения непрерывного лазера Torus 532 (длина волны 532 нм, диаметр пятна в перетяжке по уровню интенсивности $1/e^2$ составлял 60 мкм). На рисунке 1 представлена поверхность аморфных пленок GST225 и Sb_2Se_3 после облучения световым пучком различной мощности(шаг ~ 5 мВт).



(а) (б)

Рисунок 1 – Оптические изображения закристаллизованных пятен на поверхности аморфных пленок GST225 (а) и Sb_2Se_3 (б), полученные вследствие лазерного облучения

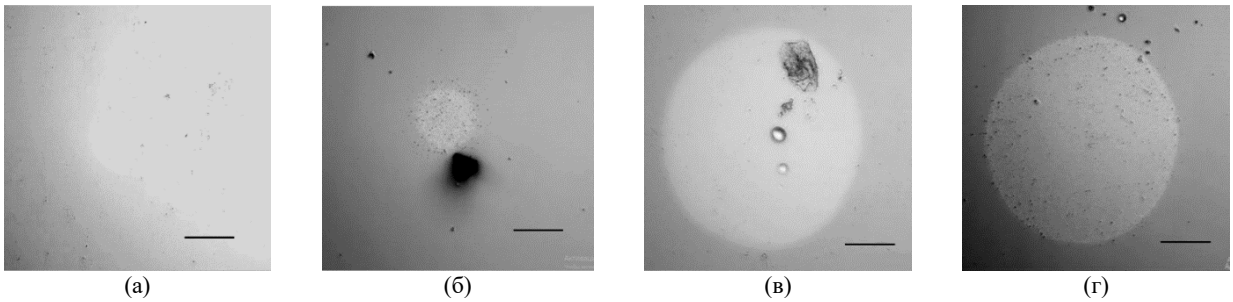
В ходе экспериментов было установлено, что пленки исследуемых составов изменяют своё фазовое состояние после лазерного воздействия: внутри облучаемой области при использовании мощности выше определенного порогового значения, происходит кристаллизация тонких пленок исследуемых материалов (рис. 1), что подтверждено результатами спектроскопии комбинационного рассеяния света. На рисунке 2 представлены графики зависимости среднего диаметра закристаллизованных областей от мощности и времени лазерного облучения исследуемых материалов.



(а) (б)

Рисунок 2– Зависимости среднего диаметра закристаллизованной области от мощности излучения для GST225 (а) и Sb_2Se_3 (б) при временах облучения 100 и 50 мс

Для тонких пленок GST225 и Sb_2Se_3 определены энергетические параметры фотоиндуцированной кристаллизации путём изменения дозы облучения за счет варьирования оптической мощности или длительности лазерного воздействия. Установлено, что при длительности облучения 100 мс, порог кристаллизации для тонких пленок материалов GST225 и Sb_2Se_3 составляет приблизительно 80 мВт. На рисунке 3 приведены оптические изображения сформированных закристаллизованных областей (*а, в*) GST225 и (*б, г*) Sb_2Se_3, демонстрирующие, что закристаллизованная область в случае GST225 представляет собой однородное пятно (рис. 3*а* и 3*в*), в то время как закристаллизованная область для Sb_2Se_3 характеризуется неоднородным распределением отражательной способности (рис. 3*б* и 3*г*).



(а) (б) (в) (г)

Рисунок 3 – Оптические изображения закристаллизованных областей после облучения в течение 100 мс аморфных пленок (а, в) GST225 и (б, г) Sb_2Se_3 при P = 80 мВт (а, б) и P = 184 мВт (в, г). Длина отрезка на фотографиях составляет 30 мкм

В заключении отметим, что переход от GST225 к Sb_2Se_3 позволяет снизить оптические потери считывающего сигнала элементов интегральной фотоники за счет уменьшения поглощения в ближнем ИК, однако, несмотря на сохранение порога лазерной кристаллизации, закристаллизованное пятно на поверхности Sb_2Se_3обладает меньшей однородностью, что может привести к снижению эффективности устройства в целом. Таким образом, тонкие пленки соединения Sb_2Se_3 являются перспективными для

интегральных оптических элементов, однако требуется проведение дополнительных детальных исследований морфологии поверхности пленок после фотоиндуцированного фазового перехода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 20-79-10322.)

Список литературы / References:

1. Delaney M.A., Zeimpekis I., Lawson D. New family of ultralow loss reversible phase-change materials for photonic integrated circuits: Sb_2S_3 and Sb_2Se_3. *Advanced Functional Materials*, 2020,vol. 30, pp. 1-10.

2. Лазаренко П.И., ВоробьевЮ.В., Федянина М.Е., Шерченков А.А. Особенности определения оптической ширины запрещенной зоны тонких пленок материалов фазовой памяти.*Перспективные материалы,* 2019, № 10, с. 14-25.

LASER CRYSTALLIZATION AND OPTICAL PROPERTIES OF $Ge_2Sb_2Te_5$ AND Sb_2Se_3THIN AMORPHOUS FILMS

Generalova Ya.S.[1], Smayev M.P.[2], Budagovsky I.A.[2], Lazarenko P.I.[1], Fedyanina M.E.[1]
[1]National Research University of Electronic Technology,
124498, Russia, Moscow, Zelenograd, Shokina sq., 1
[2]P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences,
119991, Russia, Moscow, Leninsky pr., 53
e-mail:generalova97@gmail.com

Abstract. Phase-changing materials based on chalcogenides are of interest for numerous practical applications, such as data processing and storage devices, integrated photonics, etc. In this work, we carried out comparative studies of the optical properties of thin (about 150 μm thick) semiconductor amorphous films based on the $Ge_2Sb_2Te_5$(GST225) ternary compound and films based on the Sb_2Se_3 binary compoundobtained by magnetron sputtering on glass substrates. For both samples, the optical band gap E_g was studied by the Tauc method. Comparative studies of light-induced crystallization of initially amorphous films after the irradiation with a focused cw laser beam have been carried out. The parameters of the crystallized regions arestudied as a function of the exposure time and energy parameters of the light beam. It has been found that the photoinduced crystallization of the studied films proceeds approximately the same from the point of view of the energy parameters of laser radiation for films of both compositions, however, in the case of the Sb_2Se_3 compound, the formed crystalline regionsare characterized by a lower uniformity of the film reflectivity.

Key word: *phase change materials,chalcogenide thin films, $Ge_2Sb_2Te_5$,laser crystallization, optical properties.*

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ МАТЕРИАЛОВ КВАЗИБИНАРНОГО РАЗРЕЗА Sb_2Te_3–GeTe

Федянина М.Е.[1], Лазаренко П. И.[1], Дедкова А. А.[2], Шерченков А. А.[1], Сагунова И. В.[1]
[1]Национальный исследовательский университет МИЭТ,
124498,Россия, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1
[2]ЦКП «Микросистемная техника и электронная компонентная база» МИЭТ,
124527,Россия, г. Зеленоград, Солнечная аллея, 6
e-mail:mahamaha1996@gmail.com

Аннотация. В работе проведены исследования оптических свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников квазибинарного разреза GeTe-Sb_2Te_3 методом эллипсометрии. Тонкие пленки различного состава измерялись как в аморфном, так и кристаллическом состояниях. Температуры кристаллизации были определены по измеренным температурным зависимостям удельного сопротивления. Анализ полученных результатов показал, что для аморфных тонких пленок спектральные зависимости показателя преломления и коэффициента экстинкции имеют нелинейную зависимость как от длины волны, так и от используемого материала. Наименьшие значения оптических параметров наблюдались для тонкой пленки состава GeTe. При этом значения коэффициента экстинкции на длине волны 1550 нм (рабочая длина волны волноводных структур) для составов GST225 и GeTe практически равны нулю. Кристаллизация тонких пленок привела к увеличению значений оптических параметров для всех составов. Стоит отметить, что спектральные зависимости оптических параметров для тонкой пленки GeTe оказались отличны, что может быть связано с отличием в структуре материала при кристаллизации в кубическую фазу в отличие от других составов. Аналогичные результаты наблюдались для GeTeпри измерении температурной зависимости удельного сопротивления, которые показали проявление металлического типа проводимости в кубической фазе. Наибольший контраст свойств между аморфным и кристаллическим состояниями наблюдались для тонких пленок состава GST147.

Ключевые слова: *Халькогенидные стеклообразные полупроводники, оптические свойства, кристаллизация, эллипсометрия.*

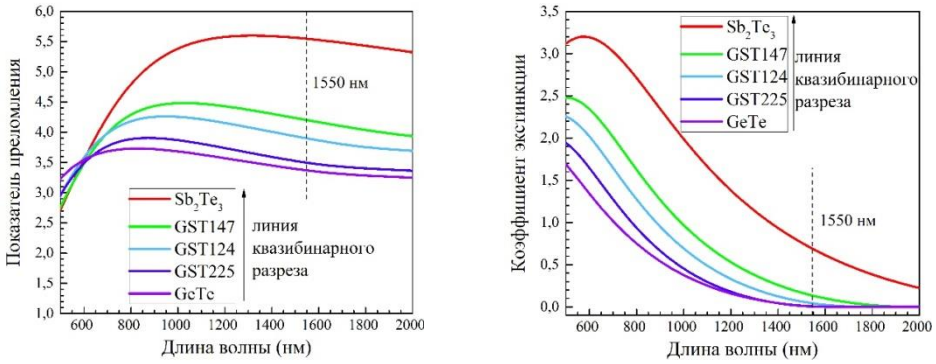
Введение. Халькогенидные тонкие пленки системы Ge-Sb-Te, под действием лазерного импульса, электрического тока или температурного воздействия изменяют фазовое состояние и, как следствие, существенно изменяются оптические и электрофизические свойства. Это явление стало основой принципа работы различного вида устройств оптической и электрической фазовой памяти. Данные материалы активно исследуются и развиваются в настоящее время, а также имеют примеры успешного коммерческого применения в DVDи Blu-Raydисках, а также памяти 3DXPoint [1]. Одним из актуальных направлений исследований с применением халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) является создание полностью оптической энергонезависимой фазовой памяти, позволяющий осуществлять управление оптическим сигналом, который изготовлен на основе тонкопленочного волновода и халькогенидного полупроводника. При этом возможность формирования состояний с частичной степенью кристалличности халькогенидных тонких пленок открывает широкие перспективы по созданию многоуровневых энергонезависимых элементов и их применения в полностью оптических нейронных вычислительных системах [2]. Для работы подобных устройств критичным является наличие существенного контраста оптических свойств, таких как показатель преломления (n) и коэффициент экстинкции (k) на длине волны 1550 нм, что связано с работой волноводных структур. Выбор правильного материала с минимальным значением поглощения в тонкой пленке ХСП оказалось важным направлением исследований для создания не только оптической энергонезависимой фазовой памяти, но и нанофотонных устройств с балансными делителями сигнала. При этом разброс литературных данных по исследованию оптических свойств халькогенидных полупроводников показывает необходимость проведения дополнительных комплексных исследований в данном направлении. В связи с этим, данная работа посвящена исследованию оптических свойств аморфных и кристаллических тонких пленок системы GeTe-Sb_2Te_3 для дальнейшего прогнозирования поведения материалов в нанофотонных устройствах.

Методическая часть. Тонкие пленки составов Sb_2Te_3, $GeSb_4Te_7$ (GST147), $GeSb_2Te_4$ (GST124), $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST225) и GeTe были получены с помощью метода магнетронного распыления поликристаллических мишеней соответствующего состава на установке МАГНА-01. Мощность, подаваемая на все мишени, составляла 25 В, давление Ar в камере в процессе напыления составляло $5{,}6\cdot10^{-1}$ Па. Напыление тонких пленок осуществлялось на подложки КДБ-12, предварительно прошедшие отмывку в растворах ПАР и КАРО. Контроль морфологии поверхности и значений толщин исходных тонких пленок различного состава осуществлялся с применением атомно-силовой микроскопии (АСМ, Solver P47-Pro) и выявил, что толщины всех исследуемых пленок находились в диапазоне от 18 до 24 нм.

Для более точного определения температур кристаллизации тонких пленок в кубическую фазу были проведены измерения температурных зависимостей удельного сопротивления тонких пленок с применением аппаратно-программного комплекса на основе термостолика Linkam HFS600E-PB4. Измерения проводились в диапазоне температур от комнатной температуры до 300 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин в потоке аргона. По полученным результатам было определено, что полная кристаллизация тонких пленок различного состава осуществляется нагревом в диапазоне от 180 до 240 °С с выдержкой в течение 15 минут в атмосфере Ar.

Измерения эллипсометрических параметров осуществлялись с помощью эллипсометра HoribaUvisel 2, моделирование значений показателя преломления и коэффициента экстинкции проводилось с использованием программного обеспечения DeltaPsi2. При этом была выбрана четырехслойная модель образца с применением математической модели Тауца-Лоренца для каждого из образцов [3].

Результаты исследований. Измерения эллипсометрических параметров исходных аморфных пленок осуществлялось в диапазоне от 500 до 2000 нм с шагом в 5 нм. Результаты измерений представлены на рис. 1.

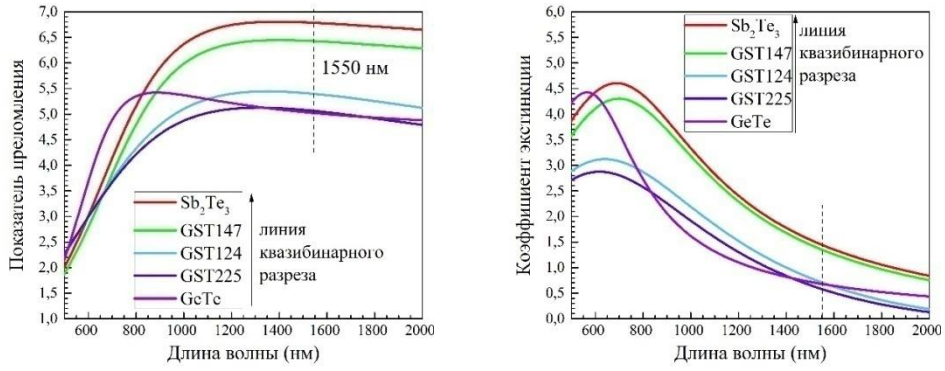


а б

Рисунок 1 – Спектральные зависимости показателя преломления (а) и коэффициента экстинкции (б) для аморфных тонких пленок различного состава

На представленном рисунке видно, что при движении по линии квазибинарного разреза от GeTe к Sb_2Te_3происходит увеличение значений показателя преломления и коэффициента экстинкции практически во всем представленном диапазоне длин волн. Стоит отметить, что кроме увеличения значений показателя преломления при движении от GeTe к Sb_2Te_3, происходит и смещение длины волны, на которой достигается максимальное значениеn. Наибольшее отличие в значениях между составами наблюдается для тонкой пленкиSb_2Te_3, при этом максимальные значения показателя преломления и коэффициента экстинкции составляют 5,6 и 3,2 на длинах волн 1320 и 570 нм соответственно. Спектральные зависимости для тонких пленокGeTeи GST225 оказались наиболее близки между собой по значениям, а коэффициент экстинкции на длине волны 1550 нм практически равен 0.

В дальнейшем образцы были отожжены до температур в диапазоне от 180 до 240°Св соответствии с результатами измерения температурных зависимостей удельного сопротивления, в атмосфере Ar, чтобы исключить дополнительного окисления поверхности тонких пленок. В результате отжига значения показателя преломления и коэффициента экстинкции увеличились во всем диапазоне длин волн. Спектральные зависимости nи kпредставлены на рис. 2.



а б

Рисунок 2 – Спектральные зависимости показателя преломления (а) и коэффициента экстинкции (б) для кристаллических тонких пленок различного состава

На рисунке видно, что процесс кристаллизации привел к приближению спектральных зависимостей показателя преломления и коэффициента экстинкции для тонкой пленки составаGST147 к спектрам Sb_2Te_3, что отличается от результатов для аморфных образцов. Существенные различия в значения n и kнаблюдаются для тонкой пленки состава GeTe.Внешний вид зависимостей имеют наиболее ярко выраженные отличия в диапазоне длин волн от 500 до 1200 нм с проявлением точек максимума в значениях оптических параметров. Отличия в кристаллическом кубическом состоянии для тонкой пленки состава GeTe также наблюдаются при измерении температурной зависимости удельного сопротивления. После кристаллизации тонкой пленки материал GeTeпроявляет ярко выраженный металлический тип проводимости в отличие от остальных составов.

На рис. 3 представлены зависимости значений показателя преломления и коэффициента экстинкции для всех составов на длине волны 1550 нм в аморфном и кристаллическом состояниях. Данный рисунок показывает наличие контраста оптических свойств между аморфной и кристаллической фазами в

зависимости от состава тонкой пленки при движении по линии квазибинарного разреза от Sb_2Te_3с наибольшими значениями к GeTe с наименьшими.

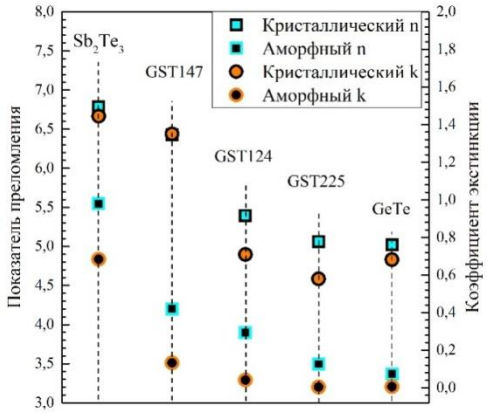


Рисунок 3 – Зависимости значений показателя преломления и коэффициента экстинкции на длине волны 1550 нм от состава для аморфных и кристаллических тонких пленок

Изменение значений показателя преломления и коэффициента экстинкции при движении по линии квазибинарного разреза от Sb_2Te_3к GeTe на длине волны 1550 нм как для аморфных, так и для кристаллических тонких пленок имеет нелинейный характер. Наибольший контраст оптических параметров на длине волны 1550 нм наблюдается для тонкой пленки состава GST147, однако при использовании данного материала в различных устройствах стоит учитывать возможность самопроизвольного фазового перехода даже при комнатной температуре.

Выводы по работе. В результате выполнения исследования в одной работе были получены экспериментальные данные по исследованию 5 различных халькогенидных полупроводников системы Sb_2Te_3–GeTe как в аморфном, так и кристаллическом состояниях в диапазоне длин волн от 500 до 2000 нм. Максимальное значение показателя преломления исходных тонких пленок увеличивается при движении от GeTeSb_2Te_3, а также смещается в область больших длин волн. Коэффициент экстинкции аморфных тонких пленок стремится к нулю на длине волны 1550 нм для составов GST225 и GeTe.

Кристаллизация тонких пленок привела к увеличению значений показателя преломления и коэффициента экстинкции для всех составов, а внешний вид для тонкой пленки GeTe отличается из-за проявления отличных свойств материала в кристаллическом состоянии. Полученные результаты могут быть использованы при моделировании работы ячеек полностью оптической фазовой памяти, балансных делителей, а также для создания метаповерхностей с заданными свойствами.

При выполнении исследований было использовано оборудование ЦКП "Микросистемная техника и электронная компонентная база" МИЭТ при поддержке Минобрнауки России.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ (проект № 18-79-10231).

Список литературы / References:

1. Redaelli An. Phase change memory. Device physics, reliability and applications. *New York: Springer*, 2018,342 p.

2. Wuttig M., Bhaskaran H., Taubner T. Phase-change materials for non-volatile photonic applications. *Nature Photonics*, 2017, vol.11, pp 465-476.

3. Fedyanina M. E., Lazarenko P. I. et al. Influence of the degree of crystallinity on the dispersion of the optical parameters of $Ge_2Sb_2Te_5$ phase-change memory thin films. *Semiconductors*, 2020, vol. 54, pp. 1775–1783.

OPTICAL PROPERTIES OF NANOSCALE CHALCOGENIDE FILMS BASED ON Sb_2Te_3-GeTe QUASI-BINARY SECTION MATERIALS

Fedyanina M.E. [1], Lazarenko P. I. [1], Dedkova A. A. [2], Sherchenkov A. A. [1], Sagunova I. V. [1]
[1]National Research University of Electronic Technology,
124498, Russia,Zelenograd, Shokina Square, 1
[2] Science-technology center "Microsystem Engineering and Electronic Component Base" National Research University of Electronic Technology,
124527, Russia,Zelenograd, Solar Alley, 6
e-mail: mahamaha1996@gmail.com

Abstract. The optical properties of chalcogenide glass semiconductors of the quasi-binary section GeTe-Sb_2Te_3 have been studied by ellipsometry. Thin films of various compositions were measured in both amorphous and crystalline states. The temperatures of crystallization were determined by the measured temperature dependences of the resistivity. The analysis of the obtained results showed that for amorphous thin films, the spectral dependences of the refractive index and the extinction coefficient have a nonlinear relation on both the wavelength and used material. The smallest values of optical parameters were observed for a thin film of the GeTe composition. At the same time, the values of the extinction coefficient at a wavelength of 1550 nm (the working wavelength of waveguide structures) for the compositions GST225 and GeTe are practically zero. The crystallization of thin films led to an increase in values of optical parameters for all compositions. It should be noted thatthe spectral dependences of the optical parameters for the GeTe thin film turned out to be, which may be due to the difference in the structure of the material during crystallization into the cubic phasein contrast to other compositions. Similar results were observed for GeTe when measuring the temperature dependence of the resistivity, which showed the manifestation of a metallic type of conductivity in the cubic phase. The greatest contrast of properties between the amorphous and crystalline states was observed for thin films of the composition GST147.

Key word: *Chalcogenide glass semiconductors, optical properties, crystallization, ellipsometry.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ В ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛИНА НА СПОСОБНОСТЬ СОРБИРОВАТЬСЯ НА ДИОКСИДЕ ТИТАНА

Дмитриев В.С.[1], Пугачев А.Д.[1], Иевлев М.Ю.[2], Ожогин И.В.[1], Козленко А.С.[1], Быкусов В.В.[1], Лукьянов Б. С.[1]

[1]Научно-исследовательский институт Физической и органической химии Южного Федерального Университета,

просп. Стачки 194/2, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

[2] Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова

428015*, Россия, Чувашская Республика, г. Чебоксары, просп. Московский, 19.*

e-mail: vitaliksk99@mail.ru

Аннотация. Данная работа посвящена исследованию влияния карбоксильной группы в производных индолина на способность сорбироваться на диоксиде титана. Для определения фотофизических свойств синтезированных красителей были проведены исследования электронного поглощения в среде растворителя в 0.1M NaOH, DMF/H_2O (1:1) из точной навески с концентрацией 10^{-4} М. Количество сорбированного красителя было вычислено по коэффициенту экстинкции из заранее приготовленных растворов 0.1M NaOH, DMF/H_2O (1:1). Сенсибилизаторы были сорбированы на диоксиде титана в растворе DMF-EtOH (1:1) с концентрацией 10^{-4} М в течение 24ч. В ходе работы были получены и исследованы следующие показатели: вольтамперные кривые, эффективность преобразования энергии (η), коэффициент заполнения (FF) для ячейки площадью а = 16 мм^2, ток короткого замыкания (J_{sc}) и напряжение разомкнутой цепи (V_{oc}). Полученные результаты свидетельствуют о том, что производные на основе индолина, содержащие карбоксильную группу в положении 5 индолинового гетероцикла, могут быть использованы в качестве фотосенсибилизаторов в чувствительных к красителю солнечных элементах DSSC.

Ключевые слова: *индол, эффективность преобразования энергии, сорбирование, краситель, фотосенсибилизаторы, DSSC.*

Основной текст. В последние десятилетия особое внимание у исследователей сосредоточено на поиске новых красителей, способных сенсибилизироваться на солнечном элементе DSSC. Это обусловлено низкой ценой и относительно высокой эффективностью преобразования энергии таких фотоэлементов [1,2].

Оптимальная эффективность устройства DSSC зависит от нескольких параметров, таких как структура сенсибилизатора, коэффициент заполнения, эффективность сбора света, инжектированость фотогенерированного электрона в полупроводниковом оксиде [3,4]. В настоящее время эффективность фотоэлектрического преобразования DSSCs, сенсибилизированных Zn-порфириновыми и Ru-комплексными красителями, достигла максимальной эффективности преобразования мощности более 13% и 11% соответственно [5,6]. В частности, используя индолиновый краситель D102 и фотоэлектрод на основе наночастиц ZnO можно достичь эффективность преобразования света в электричество равную 5,44%, благодаря более высокой плотности тока и напряжению разомкнутой цепи [7]. Однако практическое использование таких фотоэлементов ограничивается высокой токсичностью тяжелых металлов и сложностью при утилизации.

Также в таких сенсибилизированных системах монослой красителя, прикрепленный к поверхности полупроводника, может изменять характеристики поглощения, увеличивая способность улавливать свет и, следовательно, повышая эффективность преобразования. Самым ранним и наиболее широко изученным материалом для этой цели является оксид титана (TiO_2). Частицы порошка TiO_2 или тонкие пленки хорошо адсорбируют органические и неорганические сенсибилизаторы. Эффективная инжекция электронов предполагает сильное взаимодействие и тесный контакт между сенсибилизатором и полупроводником, и это обеспечивается высокой адсорбцией красителя [8-9]. Следовательно, основным свойством при выборе материала для DSSC устройства является способность красителя сорбироваться на тонком слое диоксида титана. Для достижения высокого захвата красителя часто используют соединения, содержащие сильные акцепторные группы, например карбоксильную. Это обусловлено способностью связывания частиц диоксида титана с карбоксильной группой путем образования эфироподобных связей (рис.1). [10].

Исходя из вышеизложенных наблюдений, мы исследовали в качестве фотосенсибилизатора несимметричные производные индолина содержащие карбоксильную группу в 6 положении гетероцикла, а также для сравнения, исследовали сорбционные способности производных индолина без карбоксильной группы (табл.1).

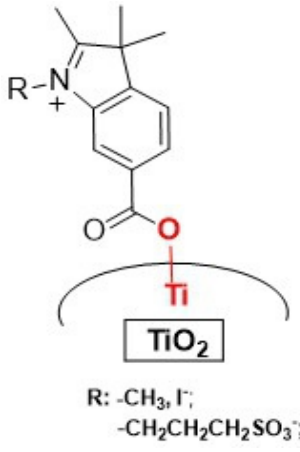
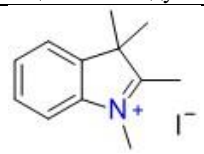
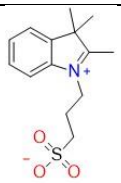


Рисунок 1 – Адсорбция индолиновых производных содержащих карбоксильную группу на частицах TiO_2 через образование эфироподобных связей.

Таблица1 – Исследуемые соединения

			
1a	1b	2a	2b

Исследование фотоэлектрических параметров проводилось с собранными DSSC устройствами. Для этого исследуемые сенсибилизаторы были растворены в EtOH:DMF (1:1) с концентрацией 10^{-4} М при комнатной температуре. Электроды с нанесенным слоем диоксида титана (TiO_2) 4x4 мм погружали в эти растворы на 24 ч. Pt электроды были приготовлены путем термического восстановления пленки, покрытой H_2PtCl_6 (7,0 мМ) в изопропаноле при 200 C^o в течение 1 ч. Адсорбированные красителем TiO_2 и Pt контрэлектроды были помещены между слоем парафина, используемым в качестве связующего вещества и прокладки. Через предварительно пробитое отверстие на Pt электроде, залили жидкий электролит и окончательно загерметизировали расплавленным парафином. Активная площадь адсорбированных красителем TiO_2 составила 16 $мм^2$. Измерение фототока-напряжения проводилось с использованием измерителя источника Keithley модели 2450 и солнечного симулятора Zolix ss150.

Наличие фотоэлектрических параметров красителей указывает на наличие у них способности сорбироваться на TiO_2. Таким образом, исходя из полученных данных (рис.2, табл.2) можно сделать вывод о том, что сорбционные способности характерны для индолиновых производных, содержащих карбоксильную группу в положение 5 гетероцикла.

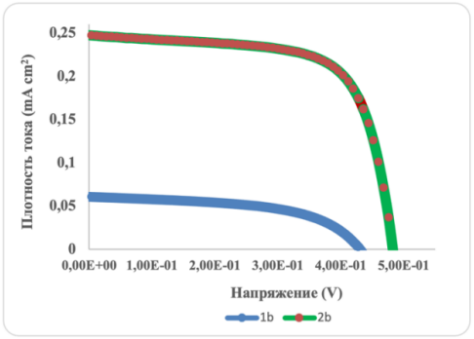


Рисунок 2 – $J_{sc.}$- V_{oc} кривые DSSC, сенсибилизированных красителями *1b* и *2b*.

Таблица 2 – Фотоэлектрические параметры DSSCS.

Соединение	J_{SC} ($mAcm^{-2}$)	V_{OC} (V)	FF (%)	η (%)	Концентрация красителя М
1a	-	-	-	-	-
1b	0,061	0,428	0,54	0,01	$3,1*10^{-8}$
2a	-	-	-	-	-
2b	0,247	0,484	0,68	0,08	$2,1*10^{-8}$

Для определения фотофизических свойств синтезированных красителей были проведены исследования электронного поглощения в среде растворителя 0.1M NaOH, DMF/H_2O (1:1) с концентрацией 10^{-4}. Эти соединения демонстрируют по одному основному пику поглощения в спектрах ультрафиолетовой области, для соединения **1b** это показатель равняется 300 нм, а для соединения **2b**303 нм. Также для соединения **2b** характерна более широкая полоса поглощения, которая объясняет более высокие показатели фотоэлектрических параметров DSSC.

По результатам данных оптических параметров был установлен коэффициент экстинкции для определения общего количества, адсорбированного на поверхности TiO_2 исследуемого красителя, десорбция красителя проводилась с использованием 0.1M NaOH в смеси DMF/H_2O (1:1) (рис.3). Вычисленные концентрации представлены в (табл.2)

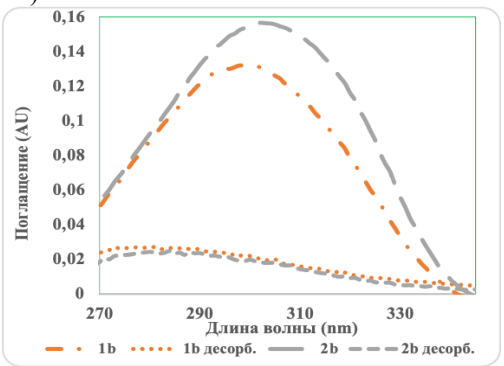


Рисунок 3 – Спектр поглощения красителей **1b** и **2b** с концентрацией 10^{-4} М и после их десорбированния из TiO_2.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что производные на основе индолина, содержащие карбоксильную группу в положении 5, могут быть использованы в качестве фотосенсибилизаторов в чувствительных к красителю солнечных элементах DSSC.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инноваций договор № 17379ГУ/2022 от 22.04.2022

Список литературы / References:

1. Prabavathy N., Shalini S., Balasundaraprabhu R., Velauthapillai D., Prasanna S., Muthukumarasamy N. Enhancement in the photostability of natural dyes for dye-sensitized solar cell (DSSC) applications: a review. *International Journal of Energy Research*, 2017, vol. *41*, № 10, pp. 1372-1396.

2. Gong J., Liang J., Sumathy K. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): fundamental concepts and novel material. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, vol. 16, №. 8, pp. 5848-5860.

3. Feldt S. M. Gibson E. A., Gabrielsson E., Sun L., Boschloo G., Hagfeldt A. Design of organic dyes and cobalt polypyridine redox mediators for high-efficiency dye-sensitized solar cells, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, vol. 132, №. 46, pp. 16714-16724.

4. Gao P., Gao P., Kim Y. J., Yum J. H., Holcombe T. W., Nazeeruddin M. K., Grätzel M. Facile synthesis of a bulky BPTPA donor group suitable for cobalt electrolyte based dye sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, vol. 1, № 18, pp. 5535-5544.

5. Mathew S., Yella A., Gao P., Humphry-Baker R., Curchod B. F., Ashari-Astani N., Tavernelli I., Rothlisberger U., Nazeeruddin K., Gratzel M. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature chemistry*, 2014, vol. 6, №. 3, pp. 242-247.

6. Yu Q., Wang Y., Yi Z., Zu N., Zhang J., Zhang M., Wang P. High-efficiency dye-sensitized solar cells: the influence of lithium ions on exciton dissociation, charge recombination, and surface states. *ACS nano*, 2010, vol. 4, №. 10, pp. 6032-6038.

7. Vlachopoulos N., Liska P., Augustynski J., Graetzel M. Very efficient visible light energy harvesting and conversion by spectral sensitization of high surface area polycrystalline titanium dioxide films. *Journal of the American Chemical Society*, 1988, vol. 110, № 4, pp. 1216-1220.

8. Patrick B., Kamat P. V. Photosensitization of large-bandgap semiconductors. Charge injection from triplet excited thionine into ZnO colloids. *Journal of Physical Chemistry*, 1992, vol. 96, pp. 1423.

9. Ambade S. B., Mane R. S., Han S. H., Lee S. H., Sung M. M., Joo, O. S., Indoline-dye immobilized ZnO nanoparticles for whopping 5.44% light conversion efficiency. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011, vol. 222, №. 2-3, pp. 366-369.

10. Falaras P. Synergetic effect of carboxylic acid functional groups and fractal surface characteristics for efficient dye sensitization of titanium oxide. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, vol. 53, №. 1-2, pp. 163-175.

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE CARBOXYL GROUP IN INDOLINE DERIVATIVES ON THE ABILITY TO SORB ON TITANIUM DIOXIDE

Dmitriev V. S.[1], Pugachev A. D.[1], Ievlev M. Yu.[2], Ozhogin I. V.[1], Kozlenko A. S.[1], Bykusov V. V.[1], Lukyanov B. S.[1]

[1] Institute of Physical and Organic Chemistry at Southern Federal University
avenue. Strikes 194/2, 344090, Rostov on Don, Russia
[2] *ChuvSU I.N. Ulyanov*
428015, Russia, Chuvash Republic, Cheboksary, 19 Moskovsky Ave.
e-mail: bluk@mail.ru

Abstract. This work is devoted to the study of the influence of the carboxyl group in indoline derivatives on the ability to sorb on titanium dioxide. To determine the photophysical properties of the synthesized dyes, electron absorption studies were performed in a solvent medium in 0.1M NaOH, DMF/H2O (1:1) from an exact sample with a concentration of 10-4 M. The amount of sorbed dye was calculated from the extinction coefficient from pre-prepared solutions of 0.1M NaOH, DMF/H2O (1:1). The prepared sensitized solar cells were obtained by sorption in DMF-EtOH (1:1) solution with a concentration of 10-4 M for 24 h. The following parameters were obtained and investigated: volt-current curves, energy conversion efficiency(η), fill factor (FF) for cell area a = 16 mm^2, short-circuit current (Jsc) and open-circuit voltage (Voc). The results indicate that indolein-based derivatives containing a carboxyl group in the 5 position of indoline heterocycle can be used as photosensitizers in dye-sensitive DSSC solar cells.
Key word*. indole, energy conversion efficiency, sorption, dye, photosensitizers, DSSC.*

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ С ВНЕДРЕННЫМИ ЧАСТИЦАМИ КАРБИДА КРЕМНИЯ КАК МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

Кислинская А.Ю., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В., Пашкин Е.А., Крюков А.Ю.
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»
125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20
e-mail: linakislinskaya@gmail.com

Аннотация. В данной работе представлена методика получения композитных углеродных аэрогелей с внедренными частицами карбида кремния (SiC) с использованием таких процессов, как распыление через пневматическую форсунку, сверхкритическая сушка и пиролиз. Результаты исследований физико-химических характеристик показали, что полученные материалы обладают высокой электрической проводимостью (8,33 См·см), достаточным значением удельной площади поверхности (50 $м^2/г$), развитой удельной мезопористой поверхностью, обеспечивающей высокую проницаемость для ионов лития, достаточно высокой пористостью (84,55%). Представлены результаты электрохимических исследований микрочастиц пористых углеродных аэрогелей с внедренными SiC частицами, графита и частиц кремнеграфита (SiC) как материалов для анода литий-ионных аккумуляторов. Были проведены сравнения таких характеристик, как токовый КПД, ёмкость и напряжение данных материалов. Результаты исследований электрохимических характеристик показали, что микрочастицы углеродного аэрогеля с внедренными SiC частицами обладают значительно большей ёмкостью (556,60 мАч/г), чем графит (511,15мАч/г), но меньшей, чем SiC частицы. Значение токового КПД для пористых углеродных аэрогелей с внедренными SiC частицами (97,52%) является наибольшим среди трёх материалов, для графита оно составляет 96,38 %, а для SiC частиц 80,55%.

Ключевые слова: *накопители энергии, литий-ионные аккумуляторы. аэрогель, карбид кремния, электрохимические испытания, анод, токовый КПД.*

Основной текст. В современном мире постоянное снижение запасов невозобновляемых источников энергии (НВИЭ) способствуют созданию новых более экологически безопасных технологий. К таким технологиям относят как возобновляемые источники энергии, так и устойчивые подходы к ее хранению. В настоящее время благодаря высокой ёмкости и высокой плотности энергии наибольшее распространение получили литий-ионные аккумуляторы. Разработка литий-ионных аккумуляторов представляет собой комплексную задачу, особенно с точки зрения применения новых материалов с заданными структурными характеристиками, обладающих большой ёмкостью и плотностью энергии, долговечностью, электропроводностью [1].

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются одним из важнейших компонентов электронных устройств, поэтому к их характеристикам помимо основных требований предъявляются и другие требования: высокий токовый КПД (более 95%) и стабильность на каждом последующем цикле зарядки-разрядки. Разработка новых материалов, в том числе композитных, призвана значительно улучшить такие характеристики литий-ионных аккумуляторов, как ёмкость, КПД и циклическая стабильность.

На сегодняшний день самым распространенным материалом для анода в литий-ионных аккумуляторах является графит. Вместе с тем, ёмкость таких аккумуляторов ограничивается максимальной ёмкостью графита, которая составляет 372 мАч/г.

Наиболее перспективным материалом для получения анодов литий-ионных аккумуляторов является кремний и его соединения, которые обладают наибольшей теоретической ёмкостью – 4140 мАч/г. Однако, соединения кремния имеют существенный недостаток: при зарядке происходит значительное изменение их объёма (~ 300-400%) за счёт внедрения ионов лития, что приводит к быстрой деградации анода и уменьшению ёмкости. Данный недостаток затрудняет практическое применение соединений кремния. Одним из способов решения этой проблемы является создание высокопористых углеродных композитов с внедренными кремнийсодержащими материалами [2]. Таковыми являются углеродные аэрогели с внедренными SiC частицами. Высокая пористость углеродных аэрогелей обуславливает высокую скорость диффузии ионов Li^+ и скорость зарядки. За счёт высокой пористости данных материалов изменение объема SiC частиц возможно без разрушения целостности материала анода. В свою очередь углеродная оболочка обеспечивает высокую электропроводность и механическую прочность материала [3].

В данной работе представлена методика получения углеродных аэрогелей с внедренными SiC частицами для использования в качестве материала анода в литий-ионных аккумуляторах. В рамках данной работы в качестве исходного материала используются частицы SiC (карбид кремния), средний диаметр которых составляет 20 мкм.

Первым этапом процесса получения композитов углеродный аэрогель/SiC в форме частиц является приготовление исходной дисперсии частиц SiC в растворе полимера (альгинат натрия). Следующим этапом является распыление полученной дисперсии с помощью распылительной форсунки при избыточном давлении воздуха 0,1 бар. Распыление осуществляется в раствор сшивающего агента ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$). При контакте капель дисперсии с раствором сшивающего агента происходит формирование микрочастиц геля на основе альгината натрия с внедренными SiC частицами.

Для получения аэрогелей с внедренными SiC частицами используется процесс сверхкритической сушки (СКС) – удаление растворителя из пор геля. В качестве сушильного агента используется диоксид углерода (CO_2).

Конечным этапом получения углеродного аэрогеля в форме микрочастиц с внедренными SiC частицами является процесс пиролиз. Данный процесс применяется как постобработка органических аэрогелей, целью которого является получение углеродных аэрогелей и композиционных материалов на их основе. Пиролиз проводится в инертной среде, которой выступает аргон. Параметры процесса пиролиза: температура – 700^0; расход инертного газа – 8 л/мин. Время процесса – 8 часов.

В ходе исследования проводились измерения пористости, удельной площади поверхности, электрической проводимости, насыпной и истинной плотности полученных углеродных аэрогелей с SiC частицами (80 масс.% частиц), исходных SiC частиц и углеродного аэрогеля без частиц (табл. 1).

Таблица 1 – Результаты исследования физико-химических характеристик полученных материалов

	Углеродный аэрогель	SiC/C	SiC
SiC, %		80	
Пористость, %	92,96	84,55	42,67
Удельная площадь поверхности, м²/г	284	50	16
Удельная электрическая проводимость, См/см	1,89	8,33	20,00
Насыпная плотность, г/см³	0,15	0,34	3,21
Истинная плотность, г/см³	2,13	2,16	2,25

Значение удельной площади поверхности для полученных пористых композитов составляет 50 $м^2/г$. Это больше удельной площади поверхности чистых SiC частиц (16 $м^2/г$), но меньше удельной площади поверхности углеродного аэрогеля (284 $м^2/г$).Высокая площадь поверхности (более 200 $м^2/г$) повышает вероятность необратимых поверхностных реакций с ионами лития, что приводит к ухудшению свойств анода [4]. Полученные материалы обладают развитой удельной мезопористой поверхностью, обеспечивающей высокую проницаемость для ионов лития, достаточно высокой пористостью (84,55%).

Значения удельной электрической проводимости полученных материалов с содержанием SiCчастиц 80 масс.% составляют 8,33 См/см. Таким образом, полученные углеродные аэрогели с внедренными SiC частицами обладают достаточным значением удельной электрической проводимости для применения в качестве материала анода в накопителях энергии.

Для сравнительных испытаний были изготовлены электроды из графита, кремнеграфита (SiC) и композита углеродный аэрогель-SiC частицы. В качестве токопроводящей добавки использовали сажу, в качестве связующего – поливинилиденфторида (ПВДФ), растворителя – N-метилпирролидон, исходя из расчета, что концентрация сухого остатка (углеродные компоненты + связующее) составляет 50-60 мас. % от общей массы получаемой суспензии, концентрация связующего составляет 6 масс. % от общей массы сухого остатка, а концентрация сажи - 2 масс.%. Активный слой наносили на медную фольгу толщиной 9 мм на намазной установке с установленным зазором 200 мкм. Фольгу с нанесенным активным слоем сушили на воздухе при t = 100 °C в течение 10 минут. Результаты измерения поверхностного сопротивления изготовленных электродов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Поверхностное сопротивление электродов, изготовленных из различных анодных материалов

Материал	**Сопротивление, Ом/кв**
Графит	1
Кремнеграфит	20
Графит + SiC-аэрогель (50:50)	2,8

Результаты электрохимических испытаний электродов из графита, кремнеграфита (SiC) и композита углеродный аэрогель/SiC представлены в таблице 3. В ней приведены максимальные значения ёмкости на каждом цикле зарядки-разрядки для трех испытуемых материалов. Также была рассчитана кулоновская эффективность (КПД токовый) для описания высвобожденной ёмкости аккумулятора, которая представляет собой отношение разности максимальной ёмкости после зарядки и минимальной ёмкости после разрядки на данном цикле к разности максимальной ёмкости после зарядки на данном цикле и минимальную ёмкости после разрядки на предыдущем цикле:

$$\text{КПД},\% = \frac{(C_{max.\text{зар}} - C_{min.\text{раз}})}{(C_{max.\text{зар}} - C_{min.\text{раз (предыдущийцикл)}})} \quad (1)$$

где$C_{max.зар}$– максимальная ёмкости после зарядки,$C_{min.раз}$ – минимальная ёмкость после разрядки,$C_{min.раз\ (предыдущийцикл)}$ – минимальная ёмкость после разрядки на предыдущем цикле.

Кулоновская эффективность литий-ионных аккумуляторов — 100%. Однако с учетом потерь в системе управления эффективность литий-ионных батарей — 90 — 95%. Если это значение меньше, можно утверждать, что ЛИА с данным материалом анода имеет недостаточную кулоновскую эффективность (КПД).

Приведены максимальные значения ёмкости на каждом цикле зарядки-разрядки для трех испытуемых материалов (табл.3).

Таблица 3 – Электрохимические характеристики электродов, изготовленных из различных анодных материалов

	Графит		**Кремнеграфит (SiC)**		**Углеродный аэрогель/SiC**		
	1 цикл	2 цикл	1 цикл	2 цикл	1 цикл	2 цикл	3 цикл
Напряжение (max заряд), В	3,18	0,55	1,93	0,47	2,86	0,47	0,50
Ёмкость (max), мАч/г, зарядка	407,34	511,15	441,25	602,44	352,44	508,64	556,60
КПД токовый, %	74,54	96,38	63,48	80,55	55,68	86,39	97,52

ЛИА с электродом из кремнеграфита (SiC) продемонстрировал наибольшую максимальную ёмкость на 2 цикле (602,44 мАч/г), однако значения КПД на 1 и 2 цикле составляет всего 63,48 % и 80,55 %, что является недостаточным для эффективной работы аккумулятора, что может быть связано с разрушением материала в ходе зарядки из-за значительного увеличения объема кремнийсодержащего материала в процессе внедрения ионов лития в материал анода (т.е. зарядки). После проведения электрохимических экспериментов, сборка электрода была вскрыта и выявлено, что SiC частицы разрушились после 2 цикла.

ЛИА с электродом из графита имеет наибольшее значение КПД на 2 цикле (96,38 %). Если КПД электрода составляет >95 %, то можно говорить об эффективной работе аккумулятора с небольшим высвобождением ёмкости. Однако, максимальная ёмкость графита является наименьшей (511,15 мАч/г) среди всех трех материалов.

Максимальная ёмкость ЛИА с электродом из композита углеродный аэрогель/SiC с добавлением графита (50:50) увеличивается с каждым циклом и достигает 556,60 мАч/г на 3 цикле. Данное значение ёмкости занимает промежуточное значение между максимальной ёмкостью электрода из графита и максимальной ёмкостью электрода из кремнеграфита (SiC). КПД увеличивается с каждым циклом и достигает 97,52% на 3 цикле. Данное значение КПД является максимальным среди всех испытуемых материалов. После проведения электрохимических экспериментов сборка электрода была вскрыта, видимых повреждений не установлено, литий был равномерно распределён в объёме материала анода.

Полученные результаты электрохимических испытаний позволяют утверждать, что графит имеет высокое значение токового КПД (96,38 %) и не разрушается в процессе зарядки – разрядки. SiC частицы обладают наибольшим значением ёмкости (602,44 мАч/г), однако имеют низкое значение токового КПД (80,55 %) и разрушаются после 2 цикла из-за объемного расширения в ходе внедрения ионов лития при зарядке, что делает чистые SiC частицы непригодными для использования в ЛИА. Полученные нами композиты углеродный аэрогель/SiC имеют наибольшее значение токового КПД (97,52%) и достаточно высокую ёмкость (556,60 мАч/г), а также не разрушаются в процессе зарядки благодаря пористой защитной углеродной оболочке. Результаты указывают на то, что покрытые пористой углеродной оболочкой SiC частицы являются перспективным материалом для использования в ЛИА.

Список литературы / References:

1. Yoshino A. Development of the lithium-ion battery and recent technological trends. *Lithium-ion batteries. – Elsevier*, 2014.

2. Li X. et al. Hollow core–shell structured porous Si–C nanocomposites for Li-ion battery anodes. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, №. 22, pp. 11014-11017.

3. Lu J. et al. High-performance anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Electrochemical Energy Reviews*, 2018, vol. 1, №. 1, pp. 35-53.8.

4. Nitta N., Yushin G. High–capacity anode materials for lithium–ion batteries: choice of elements and structures for active particles. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2014, vol. 31, №. 3, pp. 317-336.

PREPARATION OF CARBON AEROGELS WITH SILICON CARBIDE PARTICLES AS MATERIALS FOR ENERGY STORAGE

Kislinskaya A.Yu.[1], Tsygankov P.Yu.,Menshutina N.V., Pashkin E.A., Kryukov A.Yu.
[1]Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
12504 Russia, Moscow, GeroevPanfilovtsev street, 20
e-mail: linakislinskaya@gmail.com

Abstract. This work presents a technique for obtaining composite carbon aerogels with embedded silicon carbide (SiC) particles using processes such as spraying through a pneumatic nozzle, supercritical drying, and pyrolysis. The results of studies of the physicochemical characteristics showed that the obtained materials have a high electrical conductivity (8,33 S cm), a sufficient value of the specific surface area (50 m^2/g), a developed specific mesoporous surface providing high permeability for lithium ions, a sufficiently porosity (84,55%). The results of electrochemical studies of microparticles of porous carbon aerogels with embedded SiC particles, graphite and silicon graphite (SiC) particles as materials for the anode of lithium-ion batteries are presented. Comparisons were made of characteristics such as current efficiency, capacitance and voltage of these materials. The results of studies of electrochemical characteristics showed that carbon airgelmicroparticles with embedded SiC particles have a significantly higher capacity (556,60 mAh/g) than graphite (511,15 mAh/g), but less than SiC particles. The value of current efficiency for porous carbon aerogels with embedded SiC particles (97,52%) is the highest among the three materials, for graphite it is 96,38%, and for SiC particles 80,55%.
Key word*. energy storage, lithium-ion batteries, aerogel, silicon carbide, electrochemical tests,anode, current efficiency.*

ВКЛЮЧЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК МЕТАЛЛОВ В НАНОЧАСТИЦЫ МЕДИ ДЛЯ ПРОТИВОСТОЯНИЯ ДЕГРАДАЦИИ АДСОРБЦИОННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Пшеницын М.Б., Боева О.А.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
"Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева"
125047, Москва, Миусская площадь, 9
e-mail:pshenmichail@gmail.com

Аннотация. В статье представлены результаты исследований, в частности, адсорбционных, целью которых являются изучение фундаментальных свойств наночастиц и поиск новых эффективных катализаторов для реакций с участием водорода. Объектами исследований являются нанесённые на гамма-оксид алюминия моно- и биметаллические наночастицы, состоящиеиз металлов 1-Б группы: меди, золота и серебра. В данной статье представлены данные о размере наночастиц и площади активной поверхности, изменении последней с течением времени. Исследованы адсорбционные свойства монометаллических наночастиц меди, полученных из различных прекурсоров: нитрата и хлорида меди, и биметаллических, с добавлением золота и серебра, для оценки эффективности внесения в частицы иных металлов приведены аналогичные данные для золотых и серебряных наночастиц без добавок. Установлено, что добавление легирующего металла оказывает положительное влияние на стабильность адсорбционных свойств каталитической системы, а также на способность катализатора адсорбировать на своей поверхности водород. Обнаружено, что образцы наночастиц меди в зависимости от использованного при синтезе прекурсора обладают отличающимися свойствами. Выявлен синергетический эффект при взаимодействии металлов, находящихся в биметаллических наночастицах, проявляющийся в увеличении стабильности и площади активной адсорбционной поверхности.
Ключевые слова: *наночастицы, медь, серебро, золото, адсорбция водорода.*

В настоящее время мировое сообщество возлагает большие надежды на водородную энергетику. Перспективность жидкого водорода связана с его экологической безопасностью, гибкостью и эффективностью процессов преобразования энергии с его участием, высокой энергоемкостью – в 3-4 раза больше, чем у природного газа, преимуществами хранения в жидком состоянии, к ним относят возможность использования ёмкостей больших объёмов, плотность хранимого вещества (70,8 кг/м^3) и возможность длительного хранения. Одним из ключевых препятствий к широкому использованию жидкого водорода является проблема его аккумуляции и хранения, в связи с чем необходимо сделать эту стадию максимально экономически эффективной. В производственный цикл в том числе входит процесс орто-пара конверсии, который требует наличия катализатора, в связи с чем поиск экономически эффективной каталитической системы является одной из задач в процессе развития водородной энергетики [1-3].

Синтез наночастиц (НЧ)включал следующие этапы: пропитка носителя растворами солей в течение 20 часов; испарение воды в сушильном шкафу при 70 ˚Сдо полного визуального высыхания; одновременное разложение и восстановление в среде водорода при нагревании до 300 ˚С в течение 2 часов. В качестве носителя использован γ-Al_2O_3 марки «Трилистник», выпускаемый Редкинским катализаторным заводом. Удельная поверхность составляет 220 м^2/г с преобладанием пор размером 8-10 нм. Прекурсорами для синтеза моно- и биметаллических наночастиц выступили: хлорид золота, нитрат серебра, нитрат меди (применён в синтезе системы медь-серебро), хлорид меди (использован при приготовлении системы медь-золото).Концентрация пропиточного раствора подобрана таким образом, чтобы при количестве жидкости, достаточном для полного затопления оксида алюминия в ёмкости для приготовления, масса чистых металлов в прекурсоре составила 1% от суммы масс наночастиц и носителя. В синтезе биметаллических наночастиц соотношение металлов меди к серебру или золоту составляет 50% на 50%. Процесс разложения и восстановления имел два варианта исполнения: первый осуществлялся сразу внутри экспериментальной установки (insitu) по методике, описанной выше, таким образом были получены системы, состоящие из меди и/или серебра; второй отличался тем, что образец предварительно помещался в отдельный реактор, где находился в течение 2 часов в токе водорода нагретого до 350 ˚С, данной методикой получены образцы, содержащие медь и/или золото.

Таким образом, синтезированы и исследованы 4 каталитические системы, состоящие из моночастиц чистых металлов и 2, содержащих биметаллические частицы двух элементов: образец “А” содержит нанесённые на носитель наночастицы Cu, полученные из хлорида, образец “Б” – НЧ Cu из нитрата, образец “В” – НЧ Ag, образец “Г” – НЧ Au, образец “Д” – НЧ Cu-Au, образец “Е” – НЧ Cu-Ag.

Размеры и форма наночастиц определены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOLJEM-1011. Оценка размеров исследуемых НЧ проводилась после экспериментов, когда катализатор был выгружен из реактора. Обработка ПЭМ-изображений выполнена с использованием программы NanoMeasurer 1.2.5., на фотографии вручную фиксировались определяющие размеры300 частиц. Далее программа производила статистическую обработку числа частиц и их размеров. В отчет программы по всей выборке входят размер основных фракций и доля каждой фракции от общего количества частиц.

Образец “А” содержит 51% частиц с диаметром 5,3-9,9 нм. НЧ находятся на поверхности носителя в виде как отдельных сферических частиц, так и в виде вытянутых стержней, состоящих из плотного ряда

частиц, что характерно для всех изученных образцов. Образец “Б”содержит 77 % частиц размером от 5,2 до 6,8 нм. Образец “В” содержит 89 % частиц размером от 3,3 до 7,2 нм. Образец “Г” содержит широкое распределение частиц по размерам, преобладающая фракция отсутствует. Образец “Д” содержит 58 % частиц размером от 4,4 до 9,2 нм. Образец “Е” содержит 79 % частиц размером от 3,0 до 9,3 нм. Полные данные о распределении частиц в образцах по размерам представлены на рис. 1.

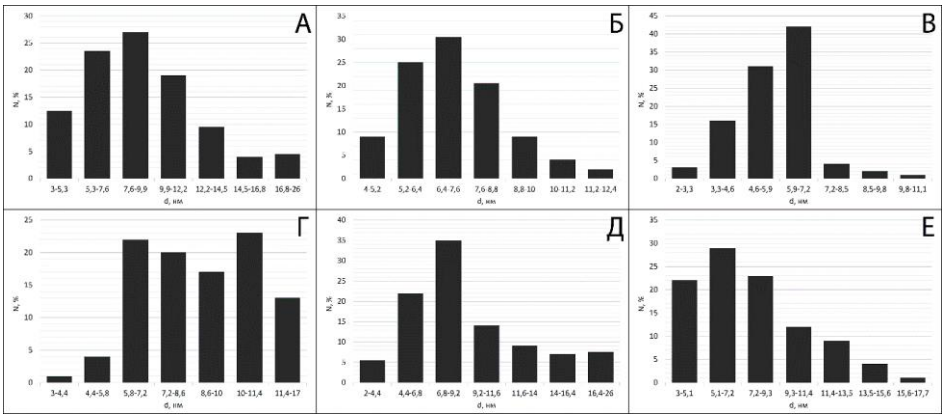


Рисунок 1 – Распределение наночастиц по размерам в образцах – А) медь (Cu) из хлорида, Б) медь (Cu) из нитрата, В) серебро (Ag), Г) золото (Au), Д) медь-золото (Cu-Au), Е) медь-серебро (Cu-Ag)

Исследовательская установка создаёт в рабочей зоне высокий вакуум. Основными её элементами являются: система очистки газов (H_2, D_2), система откачки, система измерения давления, реакционный объём. Адсорбционные исследования проводятся в следующем порядке: газ (водород) набирается до определённого давления в объём 1, ограниченный краном и затвором, после чего затвор открывается и водород расширяется в реакционный объем 2, где газ контактирует с исследуемым образцом и поглощается им, все объёмы предварительно откалиброваны. Количество адсорбированного газа определяется по разности исходного и конечного давлений:

$$n_{H2} = \frac{V_1 \cdot P_1 - (V_1 + V_2) \cdot P_2}{RT} \quad (1)$$

где P_1 и P_2 – давление газа до адсорбции и равновесное давление, соответственно.

Расчёт величины площади активной поверхности (см^2) производится по формуле:

$$S_{\text{Me}} = a \cdot n_{m_{H_2}} \cdot N_A \cdot \sigma_{Me} \quad (2)$$

где $n_{m_{H2}}$– количество хемосорбированного водорода, соответствующее уровню плато на изотерме адсорбции, представленной на рис. 2, N_A – число Авогадро, σ_{Me} – средняя площадь, занимаемая одним поверхностным атомом металла, на котором адсорбируется один атом водорода. Для расчёта σ_{Me} используется радиус соответствующих атомов.

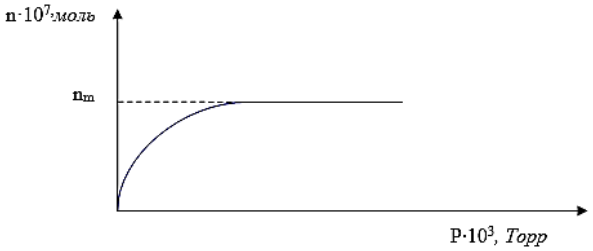


Рисунок 2 – Типичная изотерма адсорбции водорода на металлах

Адсорбционные исследования образцов проведены при -196 ˚Спри давлении от 10^{-2} до 10^{-1} торр. Выбор температуры кипения жидкого азота определён тем, что при ней наблюдается наибольшая адсорбция водорода, в связи с чем приборная погрешность манометра Мак-Леода имеет наименьшее влияние на результаты.

Результаты исследований, включающие данные о состоянии наночастиц на момент извлечения из экспериментальной установки приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Сводные результаты адсорбционных исследований

№ образца	НЧ Me	Преобладающий размер НЧ, нм	Sуд (начальная), см/г	Sуд (конечная/стабильная),см/г	Деградация активной поверхности, %
1	Cu (из хлорида)	5-10	500	250	50
2	Cu (из нитрата)	5-7	1700	900	47
3	Ag	3-7	3150	1450	54
4	Au	6-17	900	900	0
5	Cu-Au	4-9	650	650	0
6	Cu-Ag	3-9	2250	2250	0

Данные об изменении площади активной поверхности образцов с течением времени приведены на рис. 3. На изображении видно, что активная поверхность образцов“А”, “Б” и “В”с течением времени становится

меньше, данный процесс предположительно объясняется агрегацией слабозакреплённых на носителе наночастиц, предположение о химическом взаимодействии катализатора с кислородом, который потенциально находится в установке, признано несостоятельным, поскольку нагревание до 300 ˚С в среде водорода с целью восстановления окислившегося металла не повлияло на адсорбционную ёмкость каталитической системы. Следует обратить внимание на то, что в определённый момент активная поверхность катализатора с наночастицами серебра стала стабильной. В свою очередь наночастицы золота, как и образцы “Г”, “Д”, “Е”, содержащие биметаллические наночастицы сохранили свои адсорбционные свойства на протяжении всего периода исследований. У образца медь-золото данное явление можно объяснить сложением свойств металлов, находящихся в частице, однако система медь-серебро проявила синергетический эффект, поскольку для монометаллов этих элементов стабильность не характерна. Это обстоятельство делает данную систему уникальной, она сочетает в себе как высокий показатель площади активной поверхности, так и высокий уровень стабильности, позволяющий сохранять адсорбционные свойства на высоком уровне в течение длительного времени. Следует также обратить внимание, что взаимодействие металлов в биметаллических наночастицах приводит к увеличению площади активной поверхности каталитической системы.

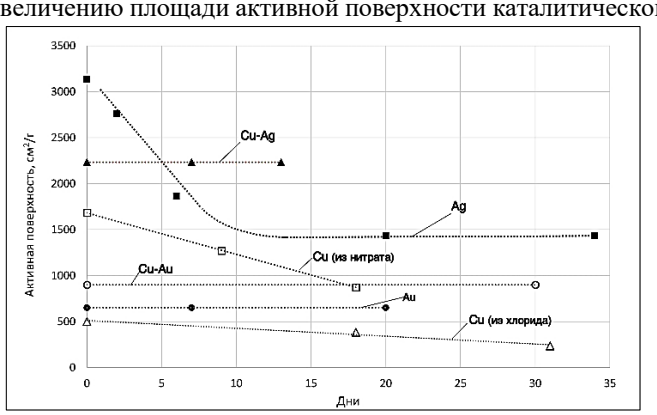


Рисунок 3 – Зависимость удельной площади активной поверхности образцов НЧ металлов от времени исследований

Из вышесказанного можно сделать вывод о перспективности комбинации металлов в наночастицах, поскольку это позволяет как добавить в рабочую систему новые свойства, необходимые для её практического использования, так и значительно улучшить уже имеющиеся, увеличив эффективность и производительность катализатора на единицу объёма.

Список литературы / References:

1. Афанасьев Н.А. Создание и эксплуатация систем получения, хранения, транспортировки и использования жидкого водорода в промышленных масштабах / Н.А. Афанасьев, И.С. Оконский [и др.]// Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2008. – № 3(59). – С. 127-132.

2. Проблемы аккумулирования и хранения водорода / В.Н. Фатеев, О.К. Алексеева, С.В. Коробцев [и др.] // KimyaProblemleri. – 2018. – Т. 16. – № 4. – С. 453-483. – DOI 10.32737/2221-8688-2018-4-453-483.

3. Яруллин Р.С. Перспективы водородных технологий в энергетике и в химической промышленности / Р.С. Яруллин, И.З. Салихов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2021. – Т. 23. – № 2. – С. 70-83. – DOI 10.30724/1998-9903-2021-23-2-70-83.

INCLUSION OF METAL DOPANTS IN COPPER NANOPARTICLES TO RESIST ADSORPTION SURFACE DEGRADATION

Pshenitsyn M.B., Boeva O.A.
Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Russian University of Chemical Technology named after D.I. Mendeleev"
125047, Moscow, Miusskaya square, 9
e-mail: pshenmichail@gmail.com

Abstract. The article presents the results of studies, in particular, adsorption studies, the purpose of which is to study the fundamental properties of nanoparticles and search for new effective catalysts for reactions involving hydrogen. The objects of research are mono- and bimetallic nanoparticles deposited on gamma-aluminum oxide, consisting of metals of the 1-B group: copper, gold and silver. This article presents data on the size of nanoparticles and the area of the active surface, the change of the latter over time. The adsorption properties of monometallic copper nanoparticles obtained from various precursors: copper nitrate and chloride, and bimetallic ones, with the addition of gold and silver, have been studied. To evaluate the efficiency of introducing other metals into particles, similar data for gold and silver nanoparticles without additives are given. It has been established that the addition of an alloying metal has a positive effect on the stability of the adsorption properties of the catalytic system, as well as on the ability of the catalyst to adsorb hydrogen on its surface. It was found that samples of copper nanoparticles, depending on the precursor used in the synthesis, have different properties. A synergistic effect has been revealed in the interaction of metals in bimetallic nanoparticles, which manifests itself in an increase in the stability and area of the active adsorption surface.
Key word*. nanoparticles, copper, silver, gold, hydrogen adsorption.*

ФОТОХРОМНЫЕ *ОРТО*-ГИДРОКСИАЗОМЕТИНЫ ИНДОЛИНОВЫХ СПИРОПИРАНОВ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И ФОТОНИКИ

Ожогин И. В.[1], ГоголеваС.Д. [2], Зайцев С. А.[1], Пугачев А. Д.[1], Козленко А. С.[1], Ростовцева И. А.[1], Макарова Н. И.[1], Метелица А. В. [1], Лукьянов Б. С.[1]
[1]НИИ физической и органической химии, Южный федеральный университет,
пр. Стачки194/2, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
[2]Гродненский государственный университет имени Янки Купалы,
ул. Ожешко, 22, 230023, Гродно, Республика Беларусь
e-mail:ilyuh@yandex.ru

Аннотация. Спиропираны представляют собой один из наиболее известных и перспективных классов органических фотохромных соединений, способных к обратимой изомеризации между различными формами и представляющих интерес в таких областях, как молекулярная электроника и фотоника, хемосенсорика, нелинейная оптика, биомедицина и т.д. В ходе выполнения данной работы по трехстадийной методике были получены новые спиропираны индолинового ряда, содержащие хелатофорный *орто*-гидроксиазометиновый фрагмент в 2Н-хроменовой части молекулы и представляющие собой бифотохромные системы, потенциально способные к переключению между четырьмя изомерными формами. Строение полученных соединений было доказано данными ИК, ^{1}Н и ^{13}С ЯМР-спектроскопии, а также элементного анализа. Фотохимические исследования выявили наличие у синтезированных спиропиранов фотохромных свойств в растворе ацетонитрила при комнатной температуре. Максимумы полос поглощения мероцианиновых форм соединений находились в области 619-627 нм, а времена жизни окрашенных изомеров лежали в диапазоне 30.7–37.4 с. Молекулярная структура и энергетические параметры некоторых изомерных форм азометинового производного 1были исследованы с помощью квантово-химического моделирования методом DFT, результаты которого подтвердили энергетическую выгодность существования молекулы в иминной форме.
Ключевые слова: *фотохромизм; спиропираны; азометины; молекулярные переключатели; молекулярная электроника; DFT.*

Спиропираны (СПП) представляют собой один из наиболее известных и перспективных классов органических фотохромных соединений, способных к обратимой изомеризации между различными формами – обычно бесцветной циклической (SP) и ярко окрашенной мероцианиновой (MC). Данное превращение может происходить как при облучении светом определенной длины волны, так и под действием других внешних стимулов, таких как температура, присутствие ионов металлов, изменение pH среды и даже механическое воздействие. Благодаря такой мультичувствительности СПП широко используются для создания умных молекулярных систем и динамических материалов в таких областях, как молекулярная электроника, хемосенсорика, нелинейная оптика и биомедицина[1-].

Орто-гидроксиазометины, в свою очередь, являются отличными лигандами, способные к координации с атомами металлов и, потенциально, – металлическими кластерами и поверхностями. Цель данной работы заключалась в разработке методов синтеза, получении и исследовании СПП индолинового ряда, содержащие хелатофорный *орто*-гидроксиазометиновый фрагмент в 2Н-хроменовой части молекулы.

Помимо координационных свойств, особый интерес к таким соединениям обусловлен тем, что их молекула содержит одновременно спиропирановый и *орто*-гидроксиазометиновый фрагменты, способные к фотохромным превращениям. Таким образом, подобные соединения представляют собой бифотохромные системы, потенциально способные к переключению между 4 формами (рис. 1) за счет изомеризации из SP в MC форму, а также индуцированного в возбужденном состоянии переноса протона с атома кислорода на атом азота азометинового фрагмента (ESIPT-механизм).

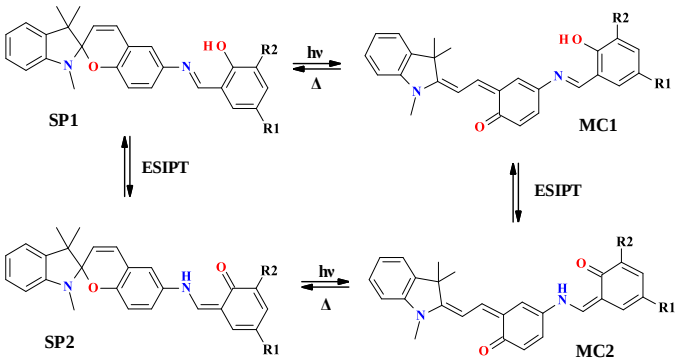
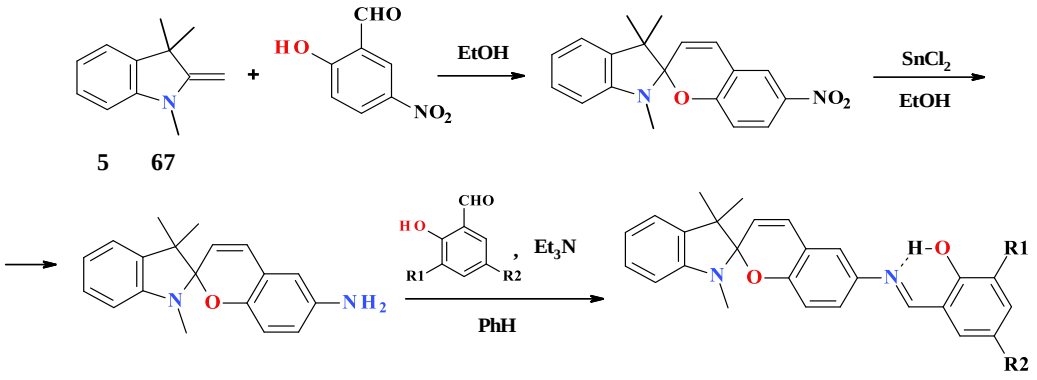


Рисунок 1 – Общая схема возможных изомеризационных превращений целевых спиропиранов

Спиропираны *1-4* были получены по трехстадийной реакции. На первой стадии по реакции циклоконденсации основания Фишера *5* и 5-нитросалицилового альдегида *6* был получен 6’-

нитрозамещенный индолиновый спиропиран *7*, который затем восстанавливался под действием хлорида олова (II) в спирте до аминопроизводного *8*. На последней стадии аминоспиропиран вводился в реакцию конденсации с различно замещенными нитросалициловыми альдегидами *9* в присутствии каталитических количеств триэтиламина, в результате чего были выделены целевые азометиновые производные *1-4*.



891-4

1: R_1 = H, R_2 = NO_2; **2**: R_1 = NO_2, R_2 = H; **3**: R_1 = NO_2, R_2 = Cl; **4**: R_1 = NO_2, R_2= Br

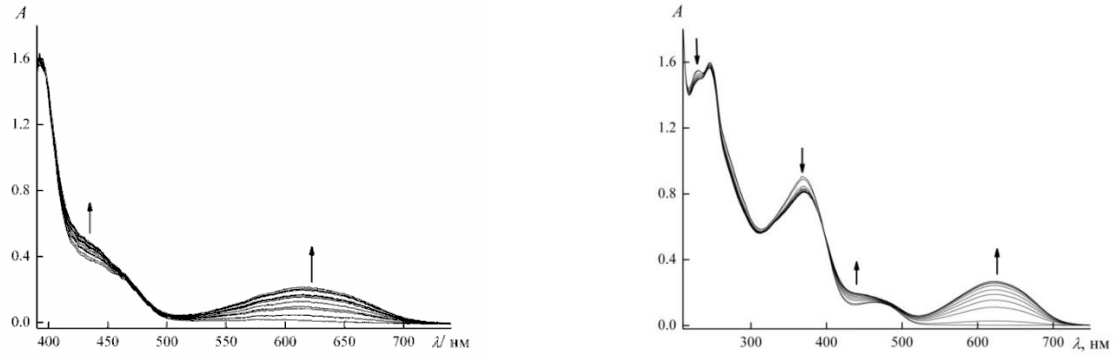
Строение полученных соединений *1-4* было доказано данными ИК, ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, а также элементного анализа.

В ИК-спектрах СПП присутствовали характерные полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей O-H (3160–3153 $см^{-1}$), C=N (1628–1609 $см^{-1}$), C=C (1575–1528 $см^{-1}$) и C-O (973–964 $см^{-1}$).

В спектрах ЯМР ^{1}H синтезированных СПП сигналы *гем*-диметильных групп в положении 3′ мы наблюдали в виде двух трёхпротонных синглетных сигналов в районе 1.17 и 1.31 м.д. Синглетные сигналы метильных протонов в положении 1′ (N-CH_3) были расположены при 2.67-2.74м.д. Наличие сигналов протонов в положениях 3 и 4, образующих AB-систему с КССВ около 10.2 Гц, свидетельствовало о циклическом строении 2H-хроменового фрагмента молекул. Значительный слабопольный сдвиг (14.62–15.83 м.д.) сигналов протонов гидроксильных групп азометиновых фрагментов свидетельствовал о наличии прочной внутримолекулярной водородной связи в шестичленном цикле.

Спектрально-абсорбционные и фотохромные свойства СПП *1-4* и *8* были исследованы при комнатной температуре в растворе ацетонитрила. Синтезированные СПП *1-4* в ацетонитрильных растворах находились в полностью закрытой спироциклической форме (SP). В ближней УФ-области электронные спектры закрытой формы характеризовались полосой поглощения с максимумом в области 367–382 нм и значением молярного коэффициента экстинкции 19500–21700 $М^{-1}·см^{-1}$. Также исследованные СПП *7-10* имели дополнительную полосу поглощения в видимом диапазоне с максимумом в области 443–487 нм и коэффициентом экстинкции 1600–9200 $М^{-1} \cdot см^{-1}$, из-за чего их растворы изначально были окрашены в желтый цвет.

При облучении растворов спиропиранов УФ-светом мы наблюдали появление новой широкой полосы с максимумом в области 619–627 нм (рис. 2) в результате фотоиндуцированного раскрытия пиранового цикла с образованием мероцианинового изомера (МС). Был зарегистрирован батохромный сдвиг на 14–22 нм этой полосы поглощения для спиропиранов *1-4* относительно полосы при 605 нм, образующейся при облучении в аналогичных условиях ацетонитрильного раствора соединения **8**.



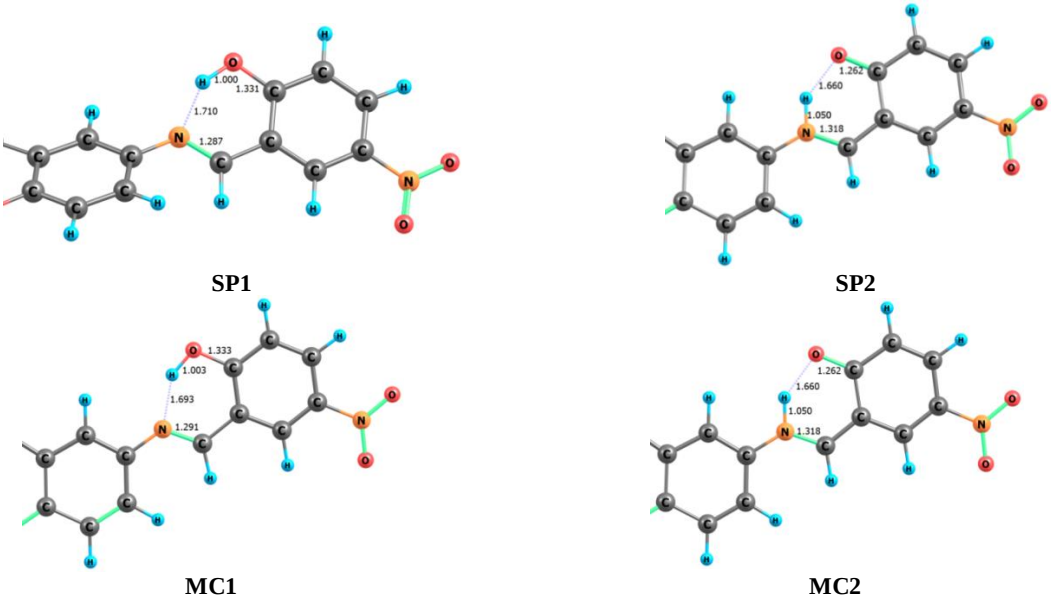
a **b**

Рисунок 2 – Изменение спектров поглощения соединений **1** (**a**) и **2** (**b**) при облучении УФ-светом в ацетонитриле ($\lambda_{обл}$ = 365 нм, интервал облучения – 5 с (**a**), 10 с (**b**), T = 293 К)

После прекращения облучения в ходе термической реакции происходило восстановление окраски растворов. Время жизни окрашенного изомера в растворе ацетонитрила менялось в диапазоне 30.7–37.4 с. Установлено, что введение гидроксиазометинового линкера в положение 6 *2H*-хроменового фрагмента

приводит к резкому увеличению времени жизни изомера МС почти в 40 раз по сравнению с аминозамещённымСПП*8*.

Механизмы внутримолекулярных превращений СПП были дополнительно изучены методами теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP в валентно-расщепленном трехэкспоненциальном базисе 6-311G++(d,p). В качестве репрезентативного модельного соединения была выбрана структура *1* и исследована в виде четырех изомерных форм (рис. 1, 3) – по два для закрытой циклической (SP1 и SP2) и открытой мероцианиновой форм (MC1 и MC2).Формы SP1 и SP2, а также MC1 и MC2 могут переходить друг в друга в результате протекания енамин-иминной таутомерии с внутримолекулярным переносом атома водорода с гидроксильной группы OH на рядом стоящий атом азота, при этом в структуре образуется кетогруппа совместно со вторичной аминогруппой (рис. 3).



SP1 **SP2**

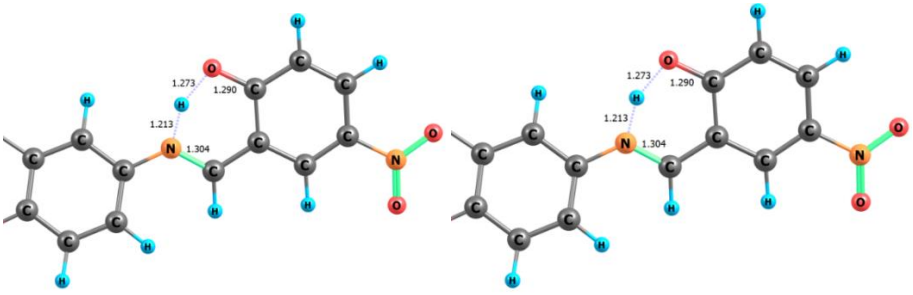
MC1 **MC2**

Рисунок 3 – Фрагменты рассчитанной структуры **1** в различных формах с указанием ключевых длин связей в Å

Согласно рассчитанным полным энергиям наиболее выгодной является открытая иминная форма молекулы MC1, при этом аналогичная ей закрытая форма SP1 с гидроксильной группой отличается всего на 0.32 ккал/моль, что является ничтожно малой величиной в рамках компьютерного моделирования и математических погрешностей. Енаминовые изомеры SP2 и MC2 отличаются от формы MC1 на 3.14 и 2.47 ккал/моль соответственно (табл.1). Полученные результаты подтверждают данные ЯМР спектроскопии, согласно которым СПП 7 существует в растворе при нормальных условиях в виде закрытой иминной формы SP1.Попытка же установить переходные состояния (TS) при переносе атома водорода с гидроксильной группы на атом азота показала (рис. 4), что этот процесс, скорее всего, проходит безбарьерно как в циклической, так и в открытой форме молекулы, о чем говорят промежуточные значения полных энергий, соответствующих TS.

Таблица 1 – Рассчитанные параметры для молекулы *1*. Указана полная энергия с учетом энергии нулевых колебаний и относительная энергия по отношению к форме **MC1**.

	SP1	**$TS_{SP1-SP2}$**	**SP2**	**MC1**	**$TS_{MC1-MC2}$**	**MC2**
$E_{полн}$+ZPE, эВ	-1469.6172	-1469.6138	-1469.6127	-1469.6178	-1469.6151	-1469.614
ΔE, ккал/моль	0.32	2.47	3.14	0.00	1.64	2.44



$TS_{SP1-SP2}$ **$TS_{MC1-MC2}$**

Рисунок 4 – Фрагменты рассчитанных структур переходных состояний**$TS_{SP1-SP2}$** и **$TS_{MC3-MC4}$** молекулы *1*

Таким образом, нами были синтезированы и исследованы новые фотохромные производные спиропиранов индолинового ряда, содержащие хелатофорный *орто*-гидроксиазометиновый фрагмент и представляющие интерес в качестве молекулярных переключателей для целей молекулярной электроники, фотоники и хемосенсорики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых ученых – кандидатов наук МК-4645.2021.1.3, а также гранта РФФИ и БРФФИ № 20-53-04023.

Список литературы / References:

1. Klajn R. Spiropyran-based dynamic materials. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, pp. 148–184.

2. Pugachev A.D., Mukhanov E.L., Ozhogin I.V., Kozlenko A.S., Metelitsa A.V., LukyanovB.S. Isomerization and changes of the properties of spiropyrans by mechanical stress: advances and outlook. *Chem. Heterocycl. Compd.*,2021, vol. 57, pp. 122–130.

3. Towns A. Spiropyran dyes. *Phys. Sci. Rev.*, 2021, 20200197.

PHOTOCHROMIC *ORTHO*-HYDROXYAZOMETHYNES OF INDOLINE SPIROPYRANES FOR MOLECULAR ELECTRONICS AND PHOTONICS

Ozhogin I.V.[1], Gogoleva S.D.[2], Zaitsev S.A.[1], Pugachev A.D.[1], Kozlenko A.S.[1], Rostovtseva I.A.[1], Makarova N.I.[1], Metelitsa A.V.[1], Lukyanov B.S.[1]

[1]Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University

194/2Stachkaave., 344090 Rostov-on-Don, Russia

[2]Yanka Kupala State University of Grodno

22Ozheshko str., 230023 Grodno, Belarus

e-mail:ilyuh@yandex.ru

Abstract. Spiropyrans represent one of the well-known and promising classes of organic photochromic compounds capable of reversible isomerization between various forms and are of interest in such fields as molecular electronics and photonics, chemosensorics, nonlinear optics, biomedicine, *etc*. In the course of this work, new indoline spiropyrans containing a chelating *ortho*-hydroxyazomethine fragment in the 2*H*-chromene part of the molecule and representing biphotochromic systems potentially capable of switching between four isomeric forms were obtained using a three-stage procedure. The structure of the obtained compounds was confirmed by the data of IR, ^{1}H and ^{13}C NMR spectroscopy, as well as by elemental analysis. Photochemical studies revealed the photochromic properties of the synthesized spiropyrans in an acetonitrile solution at room temperature. The maxima of the absorption bands of the merocyanine forms of the compounds were foundin the region of 619–627 nm, and the lifetimes of the colored isomers were in the range of 30.7–37.4 s. The molecular structure and energy parameters of some isomeric forms of azomethine derivative 1 were studied using quantum chemical DFT calculations, the results of which confirmed the energetic advantage of the existence of the molecule in the imine form.

Keywords: *photochromism; spiropyrans; azomethines; molecular switches; molecular electronics; DFT.*

БИОГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЦИАНОБАКТЕРИЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТМ И МИКРОПЛАСТИКА.

Саванина Я.В., кбн, инж.[1],
[1]Биологический факультет Московского государственного университета имениМ.В.Ломоносова,
119899, Москва, Ленинские горы, д.1, корп.12,
e-mail: v.savanin@gmail.com

Аннотация. Для очистки сточных вод, загрязненных частицами синтетических полимеров и ионами тяжелых металлов (ТМ) предлагается биогибридный материал на основе иммобилизованных клеток нитчатых цианобактерий *Anabaenavariabilis* и комплекса гетеротрофных бактерий. В качестве носителя использован нетканый укрывной материал. Цель работы заключалась в изучении влияния методов культивирования и иммобилизации клеток на эффективность очистки и сроки существования биокатализатора. Определено, что для иммобилизации оптимально использовать диализную культуру цианобактерий с комплексом полисахаридов, лучшим каркасным материалом является агар. Наиболее эффективные результаты в очистке сточных вод показали смешанно-раздельные культуры цианобактерий с гетеротрофными бактериями. При подборе гетеротрофного бактериального компонента также удобен метод диализного культивирования. Из рассмотренных вариантов бактериального компонента наиболее эффективны выделенные непосредственно из сточных вод и донных грунтов загрязненного водоема.
Ключевые слова: *микропластик, биологическая очистка, цианобактерии, диализное культивирование, полисахариды.*

Вода является одним из важнейших экономических ресурсов России. Постоянно возрастающий уровень антропогенного воздействия приводит к тому, что процессы самовосстановления и самоочищения почвы и поверхностных вод уже не справляются с поступающими в окружающую среду загрязняющими веществами. Как правило, в городской среде к основным загрязнителям по объему поступления и по потенциальной биологической и экологической опасности относятся тяжелые металлы (ТМ), углеводороды и хлорорганические соединения (растворители, пестициды). Наряду с этим отмечается и повышенное содержание эвтрофикационных загрязнений, азота (аммоний, нитриты и нитраты) и фосфатов. В последние годы отмечается рост загрязнения частицами синтетических полимеров [1, 2).]

К группе ТМ относятся металлы плотностью более 5 г/см^3 (с массой более 56 у.е.). По отношению к живым организмам, их объединяет ряд свойств: таких как пути поступления в организм, токсичность, кумулятивные свойства, период полувыведения и накопление в пищевой цепи. Превращения соединений ТМ в природных водах, как и взаимодействие с живыми организмами зависят от их концентрации и «подвижности». Легко вступают в реакции и оказывают наибольший токсический эффект ионы ТМ в высокой степени окисления. Основная часть связанных загрязняющих веществ переходит в донные осадки (где металлы содержатся в виде карбонатов, сульфидов и органических соединений. При взмучивании (паводки, дожди), подкислении среды, недостатке кислорода и при появлении растворенных комплексообразователей возможен переход металлов из осадков в воду [1, 3].

Развитие химии органического синтеза в XX в. привело к появлению синтетических полимеров – пластмасс, волокон. Помимо их несомненных полезных свойств, облегчающих жизнь, возникли и проблемы, связанные с охраной здоровья человека и защитой окружающей среды. В 1960-х гг. пластмассы составляли менее 1 % , в 2011 г.- более 12 % твёрдых бытовых отходов. В период с 1950-2018 гг. во всем мире произведено до 6.3 млрд. т. различных пластмасс, из них было переработано около 9%, сожжено - до 12 % [4, 5].

Пластиковое загрязнение представлено множеством форм, одной из которых является «микропластик». В настоящее время этот термин означает частицы синтетического происхождения, размером от нм до 5 мм. Эти частицы состоят из твердых материалов, нерастворимы в воде и «неразлагаемы», т.е. не способны минерализовываться или распадаться на составные химические элементы в течение достаточно долгого времени[4].·Микропластик, загрязняющий природные воды, можно разделить на две подгруппы: 1)частицы промышленного производства - от гранул, предназначенных для производства пластмасс до сферических или аморфных частиц синтетических полимеров, которые используются при производстве лечебных, гигиенических и косметических средств (загустители, регуляторы вязкости, пленкообразователи, скрабы, матрицы для доставки активных ингредиентов и т.п.) и 2) микроволокна, абразивные материалы лакокрасочной промышленности и фрагменты более крупных пластиковых предметов. Значительную часть их составляют упаковка и одноразовые изделия (все, что будет использовано и выброшено в течение одного года – пластиковая посуда, бутылки, контейнеры для еды), включая «биоразлагаемые» полимеры. Считается, что такие полимеры разлагаются на территории свалок или в океанской воде в течение 1-2 года. Фактически же они распадаются на мелкодисперсные частицы, обладающие повышенной миграционной способностью в природной среде. [4,5].

Частицы микропластика обнаруживаются в организмах до 90% обследованных людей, при этом характер наносимых ими повреждений не установлен; указывают обычно возможные накопление в легких,

закупорку сосудов, тромбообразование, канцерогенный эффект. Соответственно, не регламентирован и уровень загрязнения (ПДК). Показано, что в водной среде частицы микропластика легко колонизируются бактериями и захватывают различные виды загрязнителей. Эти частицы накапливаются главным образом в поверхностном слое воды, частично обнаруживаются и в донном осадке. При захвате планктонными рачками-фильтраторами необратимо связываются, не позволяя осуществлять дальнейшую фильтрацию пищи [4,5].

Меры борьбы с пластиковым загрязнением, известные на настоящий момент – ограничение производства одноразовых пластиковых предметов, максимальная замена их биодеградируемыми полимерами, раздельный сбор и переработка мусора (что позволяет вторично использовать пластиковые материалы).Ежегодное поступление микропластика только в Балтийское море оценивается в 130 т., установки по очищению сточных вод проходят до 10-30% частиц. [5].

Технология процессов биологической очистки основана на тех же принципах что и естественные процессы самоочистки водоемов. В ходе исследования очистных сооружений газо-химического комплекса установлено что на все этапах очистки (механической физико-химической биохимической) присутствуют не только бактерии входящие в состав сточных вод и активного ила но и альго-бактериальные сообщества в виде обрастаний на поверхности очистных сооружений и пленок на поверхности воды. Важную роль в формировании этих сообществ играют внеклеточные полисахариды и полисахариды клеточных оболочек. Общее число сопутствующих бактерий доходить до половины от объема сообщества, состав меняется в зависости от условий включая загрязнители.[3].

Цианобактерии и микроводоросли могут концентрировать металлы: 1) связывая или осаждая их на внешних структурах клетки; 2) накапливая необходимые для метаболизма (или не существенные) металлы внутриклеточно. Клетки микроорганизмов в процессе жизнедеятельности выделяют в окружающую среду внеклеточные органические вещества, включая биополимеры (7-50% от всего фиксированного углерода). Основным по количеству компонентом внеклеточных биополимеров являются углеводы: свыше 90% от общего количества органических веществ, выделяемых из клеток цианобактерий. В присутствии ТМ количество выделяемых экзометаболитов, главным образом отрицательно заряженных полисахаридов, возрастает. Как и полисахариды клеточной оболочки, диффузионный слой экзополисахаридов выполняет барьерную функцию между организмом и окружающей средой, лимитируя процессы биосорбции ТМ [6, 7]. Детоксикация среды от ТМ возрастает при: увеличении количества клетокциано-бактериального комплекса; повышенной концентрации внеклеточных углеводов; повышенном синтезе тиоловых соединений (связывают металлы внутриклеточно и участвуют в их выведении из клеток).

В значительной степени эти условия выполняются при использовании диффузионной культуры Диффузионная (диализная) культура представляет собой одну из разновидностей культуры иммобилизованных клеток. Иммобилизованная культура (в пористых материалах, на синтетическом волокне) характеризуется сниженной скоростью роста и фотосинтеза при сохранении высокой скорости метаболизма [8]. При данном типе культивирования суспензионная культура отделена от внешнего объема среды полупроницаемой мембраной, с порами , пропускающими вещества с массой не более 15kDa. Клетки микроорганизмов концентрируются в мешке из диализной мембраны, погруженном в 5–10 кратный объем «внешней среды». Благодаря этому обеспечивается непрерывное поступление питательных веществ и отток метаболитов, ингибирующих клеточное деление. При равных общих объемах среды культивирования (300 мл в периодической и 250 мл «внешней»+50 мл в мешке в диализной) в диализной культуре клетки инокулята в ограниченном объеме диализного мешка, не испытывают негативного воздействия низкомолекулярных аутоингибиторов и продуктов автолиза клеток, Благодаря выделению низкомолекулярных метаболитов во «внешнюю» среду диализной культуры наблюдается стабилизация величины E_h(окислительно-восстановительного потенциала) и pH среды культивирования и увеличение продолжительности стационарной фазы. Интенсивность роста и накопление биомассы цианобактерий при диализном культивировании почти в 5 раз выше по сравнению с периодическим, при этом длительность lag-фазы и время перехода культуры от экспоненциальной фазы роста к стационарной приблизительно одинаковы. Полупроницаемая мембрана обеспечивает разделение внеклеточных метаболитов: в диализном мешке накапливаются преимущественно высокомолекулярные соединения, а низкомолекулярные диффундируют во внешний объем. Внутри малого объема концентрируется плотная суспензия физиологически «молодых» клеток. Свободному прохождению молекул токсикантов диализная мембрана не препятствует [7]. Метод диализного культивирования применим и для создания аналога природных и промышленных сообществ, способствующих максимальной детоксикации сточных вод от ТМ. При смешанно-раздельном культивировании цианобактерии концентрируются в диализном мешке, а гетеротрофные бактерии - во внешнем объеме. В этих условиях ингибирующий эффект, связанный с межклеточными контактами разных культур отсутствует. В природных ассоциациях суммарный гетеротрофный компонент составляет 0,1–1%, при диализном культивировании доля бактерий увеличивается до 10-20% . Такие ассоциации характеризуются повышенной устойчивостью к воздействию внешних факторов благодаря взаимодействию компонентов: автотрофный (цианобактерии) выделяет органические субстраты, которые поддерживают рост бактерий и способствуют накоплению ионов и взвесей металлов в ближайшем окружении клеток; бактерии в свою очередь обеспечивают окисление, восстановление и осаждение связанных ионов ТМ [7].

Иммобилизованные культуры цианобактерийс учетом повышенного содержания экзополисахаридов могут применяться и для очистки сточных вод от микропластика. В серии экспериментов использовали; культуру нитчатой гетероцистообразующей цианобактерии *Anabaenavariabilis* ATCC 29413 полученную из музея кафедры биоинженерии биологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, а также комплексы бактерий-гетеротрофов, выделенные из донного осадка и поверхностного слоя водоема с промышленным загрязнением Опыты проводили в люминостате при температуре 20° С и освещенности 1500 лк при использовании люминесцентных ламп, а также при естественном освещении

Для моделирования загрязнений металлом и микропластиком в водную вносились, соответственно, 10мг/л $MnCl_2$и лечебный медицинский гель в концентрации 0,1- 1 г/л.

Для подготовки к исследованиям культуры клеток цианобактерий доращивали в диализных мешках до стационарной фазы, после чего переносили в исследуемые пробы воды. Культуры находились в «двойном сосуде»: мешок из полупроницаемой мембраны фирмы Serva. [7].

Эффективность очистки оценивалась путем микроскопирования (содержание частиц до и после инкубации).

Одним из вариантов очистки является связывание взвешенных в водной среде мелких частиц полимерами с образованием рыхлых хлопьевидных скоплений – флокул. Биофлокулянты – полимеры биологического происхождения, к их числу относятся крахмал, полиальгинаты, лигносульфоновые и гуминовые кислоты, хитозан, а также биомасса клеток микроорганизмов или продукты их метаболизма. [9]. Для оценки возможности биофлокуляции к раствору добавляли растворы (< 1%) гумата и крахмала, взбалтывали. Полученный осадок (хлопья) также рассматривали в микроскоп. Для сравнения использовалась среда вне диализного мешка (содержащая низкомолекулярные полисахариды).

При оценке возможности связывания частиц биопленкой использовали фрагменты диализного мешка с культурой цианобактерий (> 2 недель: при этом часть микроорганизмов плотно обрастает внутреннюю поверхность), также взбалтывали с раствором геля, инкубировали 1 сут, после чего оценивали (микроскопически) количество частиц в геля в воде (до и после) и рассматривали поверхность «биопленки» со связанными частицами.

При использовании диализной культуры фракция частиц до 15 kDa связывалась полисахаридами внутри диализного мешка, более крупные частицы наблюдались на поверхности мешка, некоторая часть, связанная полисахаридами вне мешка, образовывала хлопья. В эксперименте с диализной смешанно-раздельной культурой) наблюдалось связывание бактерий на поверхности крупных частиц микропластика.

Для иммобилизации в гранулах геля также использовалась диализная культура. С учетом характеристик культуры, стадию центрифугирования для повышения концентрации клеток можно опустить, кроме того в культуре содержится повышенное количество высокомолекулярных полисахаридов. С учетом минимизации химических и термических воздействий для сохранности биологического компонента, в качестве материала для каркаса был использован 4% раствор агара (варианты: альгинат бария, агароза, хитозан, к-каррагинан). Полученный гель после застывания протирался через ячейки 1 мм. Гранулы помещались либо непосредственно в колбу, либо на нетканый материал «Спанбонд» 17 г/м^2 (далее – как в других экспериментах.

Эффективность очистки –> 80%, лучшие результаты были получены при использовании гранул с цианобактериями на нетканом материале - > 95% (отдельные частицы вне фильтра). Поступающие с загрязненной водой бактерии концентрировались на частицах микропластика в слое гранул с цианобактериями. Та же комбинация материалов показала высокую активность при смешанных загрязнениях, с модельным раствором ТМ (10мг/л $MnCl_2$). Вероятно, ее можно использовать и при работе с реальными, не модельными стоками. Диализная мембрана состоит из целлюлозы, и в природных водоемах повреждается, а то и разрушается полностью бактериями-целлюлозолитиками в среднем за 2 недели. При работе с диализными культурами важно, чтобы микроорганизмы не попадали в водную среду, становясь дополнительными источниками загрязнения. Кроме того, желательно, чтобы культуры были самовозобновимыми (как активный ил: считается «вечным», но фактически, с учетом изменения состава загрязнителей и , соответственно групп микроорганизмов в его составе, необходима замена раз в 5-6 лет) .

Активный ил - это искусственно (антропогенно) созданная экосистема, состоящая из множества клеток микроорганизмов, объединенных биополимерным гелем в хорошо защищенное и организованное структурно-функциональное целое – хлопья. Высокая адсорбционная способность активного ила обусловлена его развитой поверхностью – до 100 м^2/г сухой массы. Флокулообразующие бактерии относятся к родам: Actinomyces, Bacillus, Brevibacterium, Cellulomonas, Micrococcus, Mycobacterium и др. Наиболее многочисленны бактерии р. Pseudomonas – до 80% от численности бактерий активного ила. В геле содержатся главным образом полисахариды (молекулярный вес 20000-1000000 и выше), состоящие из одного или нескольких типов моносахаров. Основная роль в их образовании принадлежит капсульной палочковидной бактерии Zoogloearamigera, близкой по свойствам к псевдомонадам. На каждые 100 т растворенных в стоках органических веществ в процессах биологической очистки сточных вод образуется 50 т избыточного активного ила, который необходимо удалять из системы очистки [9]. Должна существовать и возможность утилизации «цианобактериального ила».

Осадок, содержащий флокулы и/или избыточную биомассу, может использоваться для производства грунтов и удобрений. В данном случае речь идет не о сельском хозяйстве, а о городском озеленении или

рекультивации свалок и карьеров: данных о том, что частицы микропластика оказывают отрицательное влияние на высшие растения нет [5].

Список литературы / References:

1. Янин Е.П. Ремедиация территорий, загрязненных химическими элементами: общие подходы, правовые аспекты, основные способы (зарубежный опыт). Проблемы окружающей среды и природные ресурсы: обзорная информация/ ВИНИТИ РАН. 2014. № 3. С.3-105. http://volimo.ru/books/item/f00/s00/z0000018/st064.shtml. 17.04.2019.

2. «Микропластик– невидимая проблема» (http://www.ccb.se/wpcontent/uploads/2016/03/Mikroplastikccb-ru.pdf) от BalticCoalition

3.Сопрунова О.Б. Циано-бактериальные консорциумы в очистке сточных вод // Электронный журнал «Исследовано в России». 2005 а. АЛЬГОЛОГИЯ: algology.ru› Обзоры› Биотехнология и практическое использование водорослей URL: http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/011.pdf (дата обращения: 21.02.2017).

4.Брошюра «Микропластик – невидимая проблема» (http://www.ccb.se/wp-content/uploads/2016/03/Mikroplastikccb-ru.pdf) от BalticCoalition

5. Knoblauch. Jessica, A. Environmental Health News. 2 July 2009 (29 January 2013)"Biodegradable Plastics are Adding to Landfill Methane Emissions" // ecogeek.org, 10 June 2011 (29 January 2013)

6.Мервин Маммен Мэтью, Канчан Хатана, Вайдехи чаны, Раунак Дханкер, Рам Кумар, Ханс-Уве Дамс, Цзян-Ши Хван. Биологические подходы, интегрирующие водоросли и бактерии для разложения загрязнителей сточных вод —обзор Фронт. Микробиол., 03 февраля 2022. Раздел . Микробиологические технологии https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.801051

7. .Лебедева А.Ф., Саванина Я.В., Барский Е.Л. Диализное культивирование цианобактерий. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 16. Биология. 2008. № 2. С. 16-25.

8. .Васильева С.Г.,. Лобакова Е.С., Лукьянов А.А. Применение иммобилизованных водорослей в биотехнологии // Вестник Московского университета. Серия 16: Биология. М.: Изд-во Моск. ун-та. 2016. № 3. С. 65-72.

9..Тимакова Д.Н., Ксенофонтов Б.С. Использование активного ила в качестве биофлокулянта // Universum: Химия и биология : электрон.научн. журн. 2016. № 10(28). URL: http://7universum.com/ru/nature/archive/item/3683 (дата обращения: 17.04.2019

10. Е. М. Мочаловаа, Ю. Г. Максимова. Иммобилизация клеток нитрилгидролизующих бактерий rhodococcuserythropolis 4-1 и alcaligenesfaecalis 2 с использованием термотропных и ионотропных гелей. EnvironRes. 2022 Апрель 1;205:112454. doi: 10.1016/j.envres.2021.112454. Epub 2021 29 ноября.

BIOHYBRID MATERIALS BASED ON CYANOBACTERIA FOR WASTEWATER PURIFICATION FROM HM IONS AND MICROPLASTICS

Ya.V. Savanina, PhD[1],
[1]School of Biology, M.V.Lomonosov Moscow State University,
119899, Moscow, Leninskie Gori, *1, Bld 12,*
e-mail: v.savanin@gmail.com

Abstract. A biohybrid material based on immobilized cells of the filamentous cyanobacteria Anabaena variabilis and a complex of heterotrophic bacteria is proposed for the treatment of wastewater contaminated with particles of synthetic polymers and heavy metal (HM) ions. A non-woven covering material was used as a carrier. The purpose of this work was to study the effect of cell culture and immobilization methods on the efficiency of purification and the lifetime of the biocatalyst. It was determined that for immobilization it is optimal to use a dialysis culture of cyanobacteria with a complex of polysaccharides, agar is the best framework material. The most effective results in wastewater treatment were shown by mixed-separate cultures of cyanobacteria with heterotrophic bacteria. When selecting a heterotrophic bacterial component, the method of dialysis cultivation is also convenient. Of the considered variants of the bacterial component, the most effective are those isolated directly from wastewater and bottom soils of a polluted reservoir.

Key word: *microplastics, biological treatment, cyanobacteria, dialysis cultivation, polysaccharides*.

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ ДЛЯ СОРБЦИИ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Хлуднева А. С.[1], Карпов С. И.. [1]
[1] Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, 394018, Воронеж, Россия
e-mail:a-kh-01@yandex.ru

Аннотация. Упорядоченные мезопористые кремнеземы благодаря высокоразвитой поверхности и упорядоченной структуре представляют интерес для сорбционного выделения и разделения различных веществ. Настоящая работа направлена на изучение влияния условий синтеза наноструктурированных кремнеземов на их сорбционную способность по отношению к полифенольным веществам - флавоноидам. Предложены условия золь-гель гидротермального синтеза упорядоченных кремнеземов при варьировании ряда факторов: природы шаблона, кислотности среды, добавок этанола и потенциального сорбата – кверцетина. Рассмотрена структура материалов, их сорбционная емкость в зависимости от варьируемых условий. Для характеристики свойств синтезированных материалов в работе использовались методы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, ИК-спектроскопии. Отмечено, что сорбционные свойства материалов, синтезированных с неионогенным темплатом в кислой среде определяются, прежде всего, природой сорбционных центров. Сорбционные свойства сорбентов, полученных с катионным шаблоном, варьируются также при изменении удельной площади поверхности.
Ключевые слова: *упорядоченные мезопористые кремнезёмы, аналоги МСМ-41, флавоноиды, золь-гель синтез, сорбция.*

Введение. Поиск новых материалов для сорбционного выделения и разделения веществ различной природы является актуальной задачей [1]. Одним классов сорбентов, представляющих интерес, являются упорядоченные мезопористые кремнеземы [2]. Такие материалы получают золь-гель методом с гидротермальной обработкой [3]. Зная закономерности влияния условий синтеза кремнеземов на их характеристики, можно получать материалы с заданными свойствами.

Подходы к синтезу кремнеземов различаются, прежде всего, используемыми темплатами. В зависимости от природы шаблона и кислотности среды формирование упорядоченной силикатной матрицы происходит за счет электростатических взаимодействий или водородных связей, возникающих между силикат-ионами и агрегатами поверхностно-активного вещества [2]. Это может влиять на природу сорбционных центров, их гидратацию и доступность для целевых молекул.

В литературе рассматривается влияние различных факторов на структуру мезопористых кремнеземов [3]. Однако практически не изучено влияние условий синтеза на сорбционные свойства кремнеземов, в том числе, по отношению к полифенольным веществам. В связи с этим цель работы состоит в изучении влияния условий синтеза наноструктурированных кремнеземов на их сорбционные свойства.

Экспериментальная часть. Получение мезопористых материалов проводили методом золь-гель синтеза с гидротермальной обработкой. В качестве шаблонов использовали триблоксополимерполиэтиленоксид-полипропиленоксид-полиэтиленоксида $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$Pluronic P123 (Sigma, Германия) и бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ, Panreac), для формирования матрицы кремнезема - коллоидный щелочной раствор SiO_2 с торговой маркой Ludox HS-40 и тетраэтоксисилан (ТЭОС).

Синтез проводили из реакционных смесей с мольным соотношением 1,0 SiO_2:0,33 Na_2O:0,017 Pluronic P123: 1,4 HCl: 95,0 H_2O (образец PL17) и 1,0 SiO_2:0,016 P123:0,91 HCl:190 H_2O (Серия PT). Реакционную смесь выдерживали в течение 24 часов при температуре 17 (PL17), 21 (PT21), 25 (PL25), 35 (PT35), 45°C (PT45). Сорбенты серии KMCполучали из реакционных смесей, характеризующихся мольным соотношением 1.00 SiO_2:0.263 ЦТАБ: 0.123 Na_2O: 30.0 H_2O: xEtOH: yQuer. Величины x, y приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Мольные соотношения этанола и кверцетина при синтезе кремнеземов

Образец	KMC	KMCE0.3	KMCE1	KMCE2	KMCQE0.3	KMCQE1	KMCQE2
x	0	0,3	1,0	2,0	0,3	1,0	2,0
y	0				$2{,}0\cdot10^{-4}$		

Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота получали при 77 K в интервале относительных давлений p/p_0 10^{-4}–0.99 на анализаторе Autosorb—1 (Quantachrom, USA). Величины удельной площади поверхности, диаметра и объема пор рассчитывали методами Баррета-Джойнера-Халендапо адсорбционной ветви изотермы.

Структуру и гидратацию синтезированных кремнезёмов изучали на Фурье-ИК-спектрометре Bruker Equinox 55 с приставкой диффузного отражения (DRIFT) в диапазоне волновых чисел 400–4000 $см^{-1}$ с шагом 4 $см^{-1}$. Перед проведением анализа образцы диспергировали с бромидом калия (Merck, Germany) в соотношении 1:4.

Изучение равновесия сорбции кверцетина, нарингина и (+)-катехина проводили в статических условиях при температуре 25±2 °C. Навески предварительно высушенного при 120 °C в течение 2 ч кремнезёма массой 0,1000 г заливали 10,00 мл раствора сорбата концентрацией 0,14ммоль/$дм^3$. После установления

равновесия отбирали пробы объёмом 3 мл, концентрации сорбата в контактирующем растворе определяли на спектрофотометре Shimadzu UV-1800.Градуировочные зависимости для определения кверцетина, +(-)катехина и нарингина строили при длинах волн 367, 280 и 282 нм, соответственно.

Результаты и их обсуждение. Влияние температуры формирования золя и природы прекурсора на структуру и поверхностные характеристики сорбентов, полученных в присутствии триблоксополимера Pluronic P123, подробно обсуждается в работе [4]. В настоящей работе стоит отметить, что материалы, синтезированные с неионогенным темплатом в кислой среде, не обладают высокой сорбционной емкостью к полифенольным веществам (таблица 2). Кроме того, количество сорбированного вещества такими сорбентами не изменяется при увеличении удельной площади поверхности сорбента.

Таблица 2 – Сорбционная емкость и удельная площадь поверхности кремнеземов, синтезированных в присутствии Pluronic P123

Образец	S, $м^2/г$	Q(Quer), мкмоль/г
PL17	200	0,95
PT21	390	0,97
PT35	610	0,91
PT45	530	0,92

В связи с этим был проведен синтез материалов с ионным шаблоном (бромидом цетилтриметиламмония) в щелочной среде при варьировании состава водно-этанольного растворителя и добавок кверцетина. Поскольку структура материала оказывает существенное влияние на распределение сорбционных центров по поверхности, а также диффузионный вклад в сорбционный процесс, представляет интерес получение материалов с разной степенью упорядоченности и типом структуры. Переход от водного к водно-этанольному растворителю связан с зависимостью морфологии мицелл шаблона от свойств среды [5]. Добавки кверцетина могут способствовать увеличению селективности сорбентов к полифенольным веществам за счет формирования молекулярных отпечатков.

Таблица 3 – Сорбционная емкость и удельная площадь поверхности кремнеземов, синтезированных в присутствии бромида цетилтриметиламмония

	Q, мкмоль/г			$S_{уд}$, $м^2/г$
	Кверцетин	Катехин	Нарингин	
KMC	7,9	6,6	6,4	1685
KMCE0.3	8,4	6,2	6,2	1756
KMCE1	10,5	6,2	8,6	1944
KMCE2	9,4	7,3	6,0	1807
KMCQE0.3	11,2	8,9	9,0	1521
KMCQE1	9,6	7,8	8,7	1505
KMCQE2	8,6	6,6	6,5	1903

Пористость и структура кремнеземов изучены методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Рассчитанные величины удельной площади поверхности приведены в таблице 3. Можно отметить немонотонную зависимость величины $S_{уд}$ от содержания этанола в реакционной смеси.

Как видно из таблиц 2-3, величины равновесной сорбционной емкости кремнеземов, полученных в присутствии темплатов разной природы, различаются почти на порядок. Более высокие величины удельной площади поверхности сорбентов KMC обуславливают рост сорбции полифенольных веществ. Для всех рассматриваемых кремнеземов количество сорбированного кверцетина выше по сравнению с катехином и нарингином (табл. 3). Это может быть связано с различиями в полярности и размерах молекул флавоноидов. Наибольший интерес представляет образец KMCE0.3, поскольку для него максимально количество сорбированного вещества всех исследуемых флавоноидов. Можно говорить о повышении селективности сорбента, полученного в присутствии потенциального сорбата, к целевым молекулам. Однако необходимо более детальное изучение закономерностей влияния добавок на свойства сорбентов для последующего разделения веществ с близкими свойствами.

Заключение. Отмечено, что варьирование природы шаблона (ионогенных и неионогенных ПАВ) при синтезе кремнеземов способствует превалированию различных факторов, влияющих на сорбционную способность. Синтез упорядоченных материалов с использованием неионогенного ПАВ не приводит к изменению сорбционной емкости при варьировании температуры формирования золя и источника оксида кремния. В этом случае отсутствуют изменения сорбционной емкости при изменении удельной площади поверхности кремнезема. Показано, что синтез кремнеземов с использованием ионогенного темплата позволяет увеличить сорбционную способность наноструктурированных кремнеземов. Показано, что более высокая степень упорядочения структуры с максимальной удельной площадью поверхности и объемом пор

достигается при гидротермальном золь-гель синтезе аналогов МСМ-41 в присутствии полифенолов и этанола на стадии формирования золя. Отмечено, что добавка кверцетина в реакционную среду позволяет снизить влияние состава водно-этанольного растворителя на гидратацию сорбентов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020-2022 годы, проект № FZGU-2021-2265.

Список литературы / References:

1. Liu J., Wang J., Guo Y., Yang X. [et al.] Effective solid-phase extraction of chlorophenols with covalent organic framework material as adsorbent // *J. Chromatogr. A.*, 2022, vol. 1673, pp. 463077-463087.
2. Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Froba M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angew. Chemie.*, 2006, vol. 45, No. 20, pp. 3216–3251.
3. Meynen V., Cool P., Vansant E.F. Verified syntheses of mesoporous materials. *MicroporousMesoporous Mater.*, 2009, vol. 125, No. 3, pp. 170–223.
4. Хлуднева А.С, Карпов С.И., Весснер Ф., Селеменев В.Ф. Структура и сорбционные свойства мезопористых кремнеземов, синтезированных при варьировании температуры и кремниевой основы. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2021, т. 21, № 5, с. 669–680.
5. Costa F.O., Misael C. G. A., Silva A. M., Sousa B. V. Textural analysis of SBA-15 molecular sieve using ethanol as co-solvent. *Adsorption*, 2015, vol. 21, No. 8, pp. 671–676.

SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED SILICA FOR SORPTION OF POLYPHENOLIC SUBSTANCES

Khludneva A. S.[1], Karpov S. I.[1]
[1]Voronezh State University
Universitetskayasq., 1, Voronezh, 394018, Russia
e-mail:a-kh-01@yandex.ru

Abstract. Ordered mesoporous silica due to its highly developed surface and ordered structure are of interest for the sorption isolation and separation of various substances. The present work is aimed at studying the influence of synthesis conditions of nanostructured silica on their sorption capacity towards polyphenol substances.The conditions of sol-gel hydrothermal synthesis of ordered silica have been proposed by varying a number of factors: the nature of the template, the acidity of the medium, the addition of ethanol and the potential sorbate - quercetin. The structure of the materials and their sorption capacity depending on the conditions considered.To characterize the properties of the synthesized materials in the article were used methods of low-temperature adsorption/desorption of nitrogen, IR spectroscopy. It is noted that the sorption properties of the materials synthesized with non-ionic template in acid medium are determined primarily by the nature of the sorption centers. The sorption properties of the sorbents obtained with the cationic template also vary with the change in the specific surface area.
Key word*. orderedmesoporous silica, MCM-41 analogs, flavonoids, sol-gel synthesis, sorption.*

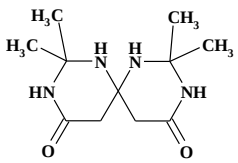
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III) НА ОСНОВЕ 4,4,10,10-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,7,9-ТЕТРААЗОСПИРО[5.5]УНДЕКАН-2,8-ДИОНА И ЕГО БИС(САЛИЦИЛОИЛ)ГИДРАЗОНА

Сарнит Е.А., Нетреба Е.Е., Коновалов Б.М., Мельникова Е.Д.
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»
Институт биохимических технологий, экологии и фармации
295007, Россия, Республика Крым, г. Симферополь, пр. Вернадского, 4
e-mail: easarnit@mail.ru

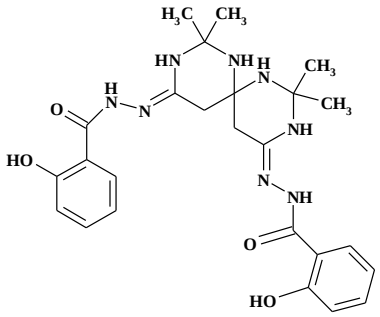
Аннотация. В работе описана методика синтеза и результаты исследования свойств координационных соединений европия(III) на основе 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона и его бис(салицилоил)гидразона. Соединения идентифицированы по данным элементного анализа, термогравиметрии и инфракрасной спектроскопии. На основе 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро-[5.5]ундекан-2,8-диона (L^1) синтезирован димер состава $[Eu(L^1)(H_2O)(NO_3)_3]_2$, в котором дикетон выполняет мостиковую бидентатную функцию, координация осуществляется через атомы кислорода; твёрдый образец комплекса даёт характерное свечение красно-оранжевого цвета с квантовым выходом люминесценции 2,9%. На основе бис(салицилоил)гидразона (H_4L^2) указанного дикетона синтезирован полимерный комплекс состава $[Eu_2(H_2L^2)_3]_n$, в элементарном звене которого катионы европия(III) связаны мостиками из трех двукратно депротонированных форм диацилгидразона: координация осуществляется через феноксидный атом кислорода и атомы азота фрагмента бис(салицилоил)гидразона и остатка дикетона; комплекс также даёт характерное свечение красно-оранжевого цвета, квантовый выход люминесценции твёрдого образца составляет 9,6%.
Ключевые слова: *гидразид салициловой кислоты, диацилгидразон, бис(салицилоил)гидразон, 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион, комплексы европия(III), люминесценция, квантовый выход люминесценции.*

Редкоземельные элементы могут выступать в качестве структурно-чувствительных «меток», так как свечение их катионов обусловлено электронными переходами в пределах $4f^n$–подуровня: энергия взаимодействия электронов данного подуровня с кристаллическим полем лигандов значительно больше, чем ширина линий, обусловленных переходами между $4f^n$-состояниями, что приводит к существенным изменениям спектральных характеристик координационных соединений редкоземельных элементов при изменении ближайшего окружения центральных атомов [1–3]. Полидентатные лиганды, в том числе и диацилгидразоны, позволяют получать как моноядерные, так и полиядерные координационные соединения, причем среди них наиболее часто встречаются соединения с уникальными физико-химическими свойствами: так, биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами на основе дигидразидов дикарбоновых кислот и 1,1,1-трифторпентандиона-2,4, в зависимости от расстояния между парамагнитными центрами, катализируют одну из важнейших экологических реакций – реакцию окисления оксида углерода(II) [4]. Для синтеза подобных комплексов необходимы лиганды с высокой дентатностью, этому условию удовлетворяют диацилгидразоны на основе дикетонов и их аналогов [4]; в качестве подобного дикетона в работе был использован представитель бициклических бисмочевин спиробициклоундеканового ряда – 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион («спирокарбон», рис. 1-а); синтез, строение и свойства данного соединения описаны ранее [5].

Бис(салицилоил)гидразон, используемый в качестве лиганда, получен из гидразида салициловой кислоты и моногидрата 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона (рис. 1-а) в стехиометрическом соотношении (1 : 2) кипячением в среде водного этанола в присутствии ледяной уксусной кислоты как катализатора; выход продукта реакции – 80%. Бис(салицилоил)гидразон 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона (рис. 1-б), представляет собой белое мелкокристаллическое вещество, малорастворимое в этаноле; идентифицирован по данным элементного анализа (табл. 1).



а) 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион (L^1).



б) N′,N′′-[4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазаспиро[5.5]ундекан-2,8-диилиден]бис(2-гидроксибензгидразид) (H_4L^2).

Рисунок 1 – Структурные формулы молекул органических лигандов.

Таблица 1 – Состав и данные элементного анализа синтезированных соединений

Соединение	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
	C	H	N		C	H	N
H_4L^2	58,84	6,11	21,83	$C_{25}H_{32}N_8O_4$	59,06	6,30	22,05
$[Eu(L^1)(H_2O)(NO_3)_3]_2$ (комплекс 1) [6]	22,11	3,67	16,41	$C_{22}H_{40}Eu_2N_{14}O_{22}$	22,16	3,72	16,44
$[Eu_2(H_2L^2)_3]_n$ (комплекс 2)	59,29	5,93	22,13	$C_{75}H_{90}Eu_2N_{24}O_{12}$	58,77	6,11	21,56

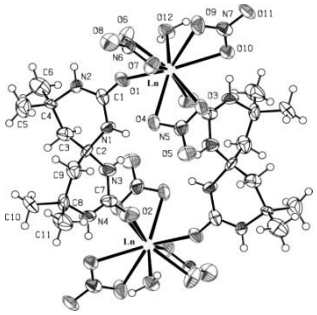
Элементный анализ синтезированных соединений выполнен на элементном CHN-анализаторе «Euro EA Elemental Analisyer», инфракрасные спектры поглощения зарегистрированы на ИК-Фурье спектрометре «Perkin Elmer»; термогравиметрические исследования комплексов проведены на дифференциальном термическом анализаторе «STA 6000» (приборная база кафедры общей химии Института биохимических технологий, экологии и фармации (ИБТЭФ) КФУ им. В.И. Вернадского, г. Симферополь).

Комплекс 1 получен при взаимодействии спиртовой суспензии дикетона со спиртовым раствором гексагидрата нитрата европия(III) в соотношении 1 : 1. Комплекс представляет собой мелкокристаллическое вещество светло-желтого цвета нерастворимое в воде, этаноле и хлороформе. Комплекс 2 также получен при взаимодействии спиртовой суспензии диацилгидразона со спиртовым раствором гексагидрата нитрата европия(III) в соотношении 3 : 2 (5%-ный избыток соли). Комплекс представляет собой мелкокристаллическое вещество светло-желтого цвета нерастворимое в воде, этаноле и хлороформе. Синтезированные соединения идентифицированы по данным элементного анализа (табл. 1) и термогравиметрического анализа (табл. 2).

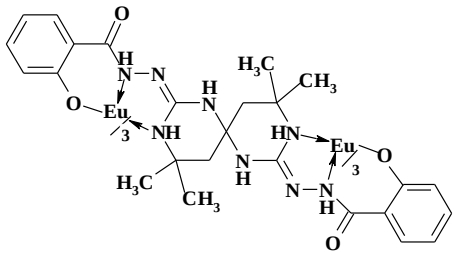
Таблица 2 – Данные термогравиметрического и дифференциального термического анализа

Соединение (№)	Интервал температур по кривой ДТА, ºС	Экстремум по кривой ДТА, ºС	Δ m,% найдено
$[Eu_2(H_2L^2)_3]_n$ (комплекс 2)	20–110	–	–
	110–200	–	60
	200–280	270 (–)	–
	280–350	310(+)	–
	350–615	400 (+)	87

В комплексе 1 координация осуществляется через два атома кислорода дикетона, три бидентатных нитрат-аниона и атом кислорода молекулы воды (рис. 2*а*) [6]. Строение комплекса 2 следующее: диацилгидразон является двухосновным гексадентатным лигандом и выполняет мостиковую *бис*-хелатирующую функцию между двумя катионами европия(3+), которые связаны мостиками из трех двукратно депротонированных форм диацилгидразона; в координационном узле координация осуществляется через феноксидный атом кислорода, атом азота фрагмента *бис*(салицилоил)гидразона и атом азота иминогруппы остатка дикетона (рис. 2*б*; табл. 3).



а) строение $[Eu(L^1)(H_2O)(NO_3)_3]_2$ (комплекс 1) по данным рентгеноструктурных исследований [6].



б) строение координационного узла $[Eu_2(H_2L^2)_3]_n$ (комплекс 2).

Рисунок 2 – Строение синтезированных комплексов европия (III).

На координацию атомов азота бис(салицилоил)гидразона указывает смещение полос поглощения «амид-I» в спектре свободного и координированного лиганда (1675 и 1670 $см^{-1}$ соответственно) и «амид-II» (1628 и 1637 $см^{-1}$ соответственно), дополнительное связывание осуществляется через атом кислорода депротонированной ОН-группы феноксидного фрагмента остатка гидразида салициловой кислоты (1330 и 1302 $см^{-1}$ соответственно). Координационный полиэдр катиона европия(III) достраивается за счёт координации соседних молекул бис(салицилоил)гидразона, что, вероятно, и обуславливает полимерное строение координационного соединения.

Соединения европия (III) обладают узкополосной люминесценцией в видимой и УФ-области [7], при возбуждении люминесценции при 395 для твёрдых образцов синтезированных комплексов зарегистрированы спектры люминесценции (рис. 3) («Fluromax-4» HORIBA Scientific, приборная база кафедры общей химии ИБТЭФ КФУ им. В.И. Вернадского, г. Симферополь).

Таблица 3 – Отнесение основных полос поглощения ($\bar{\nu}_{max}$, $см^{-1}$) в инфракрасных спектрах свободного и координированного бис(салицилоил)гидразона 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона (H_4L^2)

№ (п/п)	Тип колебания	H_4L^2	$[Eu_2(H_2L^2)_3]_n$ (комплекс 2)
1.	ν(OH)	3340 (ш.)	3265 (ш.)
2.	ν(NH)	3307 (ш.)	
3.	$\nu(C_{ар.}–H)$	2967; 2922; 2950; 2860	2972; 2927; 2879
4.	«Амид–I»	1675	1670
5.	«Амид–II»	1628	1637
8.	$\nu(C_{ар.}–C_{ар.})$	1500; 1495; 1370	1495; 1485; 1365
9.	ν(C–N)	1450	1454
10.	σ(C–OH)	1358	–
11.	ν(C=N)	1220	1205
12.	$\nu(C–O)_{фен.}$	1330	1302
13.	$\sigma(C_{ар.}–H)$	1179; 1030; 1008	1163; 1111; 1036
14.	ν(N–N)	1071	1088
15.	$\gamma(C_{ар.}–H)$	953; 862; 832; 760; 720	945; 869; 826; 763; 723

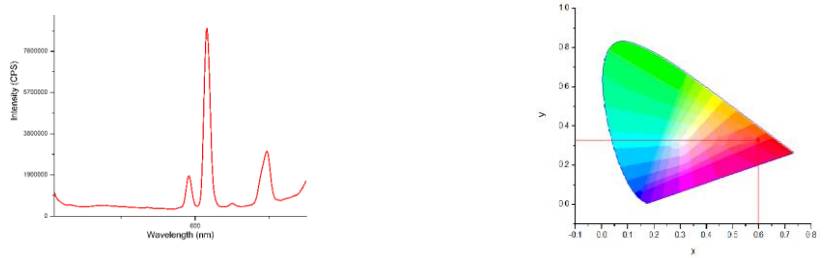
На следующем рис. 3 (*а*) представлен спектр люминесценции твёрдого образца $[Eu(L^1)(H_2O)(NO_3)_3]_2$ (комплекс 1). Наиболее интенсивные полосы люминесценции наблюдаются при 590, 612, 688 и 705 (ш.) нм, эти полосы в спектре отвечают переходам с низшего уровня J = 0 первого возбужденного терма $^5D_0$на *J*-уровни основного терма ^7F_J (J = 1; 2; 3; 4) иона Eu^{3+}. На рис. 3 (*б*) приведена цветовая диаграмма, отражающая положение максимума люминесценции твёрдого образца данного комплекса; точка максимума соответствует следующим координатам цветности: x = 0,69; y = 0,31, что указывает на красно-оранжевую область спектра.



а) спектр люминесценции. б) цветовая диаграмма люминесценции.

Рисунок 3 – Люминесцентный анализ твёрдого образца $[Eu(L^1)(H_2O)(NO_3)_3]_2$ (комплекс 1).

На следующем рис. 4 (*а*) представлен спектр люминесценции твёрдого образца $[Eu_2(H_2L^2)_3]_n$ (комплекс 2): наиболее интенсивные полосы люминесценции также реализуются при 590, 612, 690 и 700 нм. На рис. 4(*б*) приведена цветовая диаграмма, отражающая положение максимума люминесценции твёрдого образца данного комплекса. На цветовой диаграмме точка максимума соответствует следующим координатам цветности: x = 0,60; y = 0,34, что также указывает на красно-оранжевую область спектра.



а) спектр люминесценции. б) цветовая диаграмма люминесценции.

Рисунок 4 – Люминесцентный анализ твёрдого образца $[Eu_2(H_2L^3)_3]_n$ (комплекс 2).

В результате проведенных исследований синтезирован бис(салицилоил)гидразон 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазо-спиро[5.5]ундекан-2,8-диона; показано, что данное соединение является удобным объектом для синтеза полиядерных комплексов, на его основе синтезирован и исследован полимерный комплекс, элементарное звено которого содержит два катиона европия(III). В спектрах люминесценции твёрдых образцов комплексов европия(III) наблюдаются характеристические максимумы при 590, 612 (максимальная интенсивность), 690 и 700 нм; синтезированные комплексы дают свечение в красно-оранжевой области спектра: квантовый выход люминесценции для комплекса на основе 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетра-азоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона составляет 2,9%, тогда как твёрдый образец комплекса европия(III) на основе бис(салицилоил)гидразона 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро-[5.5]-ундекан-2,8-диона даёт квантовый выход люминесценции выше – 9,6%.

Список литературы / References:

1. Головина А.П. Собственная люминесценция неорганических ионов и её аналитическое использование. Определение малых концентраций элементов. / А.П. Головина, В.К. Рунов, С.К. Савдокасова [и др.]. – М.: Наука, 1986, с. 205–225.

2. Latva M. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. / M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mukkala [et al.]. *J. Luminesc.*, 1997. vol. 75, № 2, pp. 149–169.

3. Топилова З.М. Связь между составом, устойчивостью и спектральными свойствами комплексов 4f-элементов и их использование в люминесцентном анализе. / З.М. Топилова, С.Б. Мешкова, Д.В. Большой [и др.]. *Журнал неорганической химии*, 2011, Т. 42, № 1, с. 99–105.

4. Олексенко Л.П. Каталитическая активность биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразонами трифторацетилацетона в реакции окисления CO. / Л.П. Олексенко, В.Я. Зуб, В.Ф. Шульгин [и др.]. *Украинский химический журнал*, 2005, Т. 71, № 8, с. 92–96.

5. Нетреба Е.Е., Папаянина Е.С. Исследование новых молекулярно-кристаллических структур 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро-[5.5]-ундекан-2,8-диона и его солей: гидрохлорида, гидронитрата и тетаиодотеллурата. *Журнал структурной химии*, 2014, Т. 55, № 4, с. 756–764.

6. Нетреба Е.Е. Синтез и молекулярная и кристаллическая структура биядерных комплексов нитратов Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом. *Координационная химия*, 2013, Т. 39, № 10, с. 613–627.

7. Алакаева Л.А. Ульбашева Р.Д. Люминесцентные методы исследования комплексных соединений. – Нальчик: Изд-во Каб-Балк. ун-та, 2003. – 58 с.

LUMINESCENCE OF EUROPIUM(III) COORDINATION COMPOUNDS BASED ON 4,4,10,10-TETRAMETHYL-1,3,7,9-TETRAAZOSPIRO[5.5]UNDECANE-2,8-DIONE AND ITS BIS(SALICYLOIL)HYDRAZONE

Sarnit E.A., Netreba E.E., Konovalov B.M., Melnikova E.D.
FederalState Autonomous Educational Institution of Higher Education
"CrimeanFederalUniversity named after V.I. Vernadsky"
Institute of Biochemical Technologies, Ecology and Pharmacy
4 Vernadsky Ave., 295007 Simferopol, Republic of Crimea, Russia,
e-mail: easarnit@mail.ru

Abstract. This work describes a procedure and the results of studying the properties of europium(III) coordination compounds based on 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazospiro[5.5]undecane-2,8-dione and its bis(salicyloyl)hydrazone. The compounds were identified by elemental analysis, thermogravimetry, and infrared spectroscopy. Based on 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazospiro[5.5]undecane-2,8-dione (L^1), a dimer of composition $[Eu(L^1)(H_2O)(NO_3)_3]_2$ was synthesized, in in which the diketone performs a bridging bidentate function, coordination is carried out through oxygen atoms; a solid sample of the complex gives a characteristic red-orange glow with a luminescence quantum yield of 2.9%. On the basis of bis(salicyloyl)hydrazone (H_4L^2) of this diketone, a polymeric complex of the composition $[Eu_2(H_2L^2)_3]_n$ was synthesized, in the elementary unit of which the europium(III) cations are linked by bridges from three doubly deprotonated forms of diacylhydrazone: coordination is carried out through the phenoxide oxygen atom and the nitrogen atoms of the bis(salicyloyl)hydrazone fragment and the diketone residue; the complex also gives a characteristic red-orange glow, the quantum yield of the luminescence of a solid sample is 9.6%.

Key word*: salicylic acid hydrazide, diacylhydrazone, bis(salicyloyl)hydrazone, 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazospiro[5.5]undecane-2,8-dione, europium(III) complexes, luminescence, quantumyield of luminescence.*

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПММА, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ $CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$

Ворнакова Е.А.[1], Бакина О.В.[1], Мосунов А.А.[2]
[1] Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
просп. Академический, 2/4, 634055, Томск, Россия
[2]Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Севастопольский государственный университет»
ул. Университетская, 33, 299053, Севастополь, Россия
e-mail: katya.vornakova@mail.ru

Аннотация. В настоящей работе впервые были получены нанокомпозитные покрытия на основе полиметилиметакрилата с добавлением наночастиц $CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$ в количестве 0,5–10 масс. %. Наночастицы $CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$ были получены электрическим взрывом железной и медной проволочек в атмосфере смеси газов – аргона и кислорода. Атомное соотношение металлов Cu/Fe в скрутке составило 50/50. Частицы имели близкую к сферической форму и бимодальное распределение частиц по размерам с максимумами в области 30–50 нм и 100–200 нм. Микроскопическое исследование покрытий показало, что наночастицы в основном агломерированы, размер и количество агломератов возрастает с увеличением массовой доли частиц. На основании проведенных исследований выбрано оптимальное количество частиц в покрытие. Добавление частиц в количестве масс .5 % приводит к снижению смачиваемости покрытия дистиллированной водой (краевой угол смачивания составил 86,33 ± 5,75) и значительному увеличению его антибактериальной активности. Сокращение количества бактерий MRSA и *E.coli* на поверхности покрытия, содержащего 5 % масс. наночастиц, после 3 часов экспозиции составляло 99,999% и 100%, соответственно.

Ключевые слова: *ПММА, наночастицы $CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$, нанокомпозитное покрытие, антибактериальная активность, MRSA, Escherichiacoli*

Введение. Сегодня композиты на основе полиметилметакрилата (ПММА) находят широкое применение в биомедицине, благодаря своим свойствам, таким как низкая токсичность, биосовместимость, высокая механическая прочность и низкая стоимость [1,2]. Однако ПММА не обладает антибактериальной активностью, его поверхность, являясь шероховатой и пористой, способствует прикреплению бактерий и росту биопленки [3]. Для придания антибактериальной активности нанокомпозитным покрытиям на основе ПММА в их состав включают наночастицы оксидов или ферритов металлов. Ферриты, являясь полупроводниками, при облучении видимым светом обладают способностью генерировать активные формы кислорода (АФК), которые способны повреждать клеточную мембрану, приводя к гибели бактериальной клетки [4]. Особое внимание исследователей привлекает феррит меди ($CuFe_2O_4$), поскольку он обладает низкой токсичностью, термической стойкостью. Многообещающим подходом к увеличению антибактериальной активности, является соединение полупроводников, приводящее к образованию гетероперехода [5]. В настоящем исследовании для получения многокомпонентных частиц $CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$ использовался электрический взрыв двух проволочек (железа и меди). Феррит меди и оксиды меди равномерно распределены в объеме частиц, что может способствовать образованию гетеропереходов и значительному повышению активности наночастиц. Полученные наночастицы вводили в раствор ПММА в ацетоне для придания покрытию антибактериальных свойств.

Экспериментальная часть. В настоящем исследовании наночастицы (НЧ) $CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$ были получены путем совместного электрического взрыва скрученных железной и медной проволочек в смешанной атмосфере кислорода и аргона (содержание кислорода 20 об. %). Нанокомпозитные покрытия ПММА@$CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$ с различной массовой долей НЧ (0,5 масс. %; 2 масс. %; 5 масс. %; 10 масс. %) были получены механическим смешиванием НЧ $CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$ с раствором ПММА в ацетоне (20 масс. %).

Морфологию и размер НЧ исследовали с помощью сканирующей (LEOEVO 50, Германия) и просвечивающей электронной микроскопии (JEMJEOL 2100, Япония). Фазовый состав НЧ определяли на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu Corporation, Япония).Нанокомпозитные покрытия ПММА@$CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$ исследовали с помощью оптического микроскопа AXIOVERT-200MAT (Zeiss, Германия), ИК-спектры получали на спектрометре Nikolet 5700 (Thermo Electron, США), краевой угол смачивания нанокомпозитных покрытий дистиллированной водой измеряли помощью оптического гониометра (KRUSSDSA 100, Германия). Антибактериальную активность нанокомпозитных покрытий оценивали с помощью ISO 22196:2011 "Measurement of antibacterial activity on plastics and other non-porous surfaces" в отношении бактериальных штаммов MRSA ATCC 43300 и *E.coli* ATCC 25922.

Результаты. На рисунке 1 приведены электронно-микроскопические изображения наночастиц $CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$ при различном увеличении. Частицы в основном агломерированы, на СЭМ-изображениях присутствуют крупные агломераты с размером более 1 мкм (рис. 1*а*). Картирование электронно-микроскопических изображений НЧ (рис. 1*б*) показало, что Cu, Fe и O распределены

равномерно, НЧ имеют в основном близкую к сферической форму. Удельная поверхность НЧ, рассчитанная по БЭТ, составила 12,9±1,2 м^2/г.

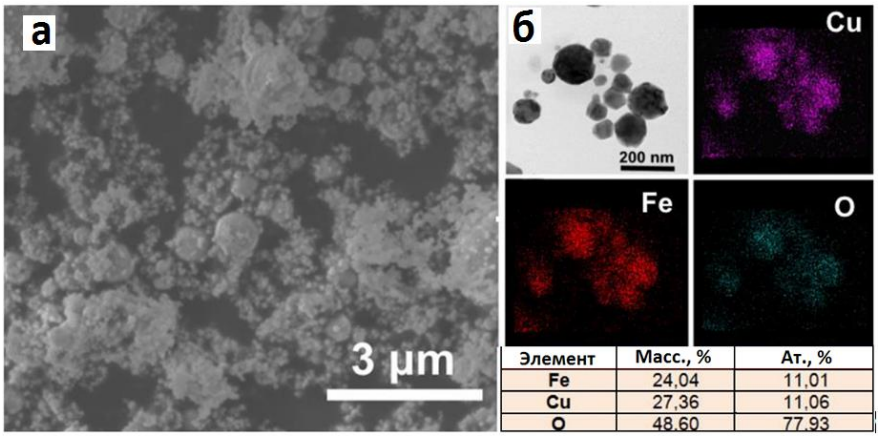


Рисунок 1 – (а) СЭМ-изображение наночастиц, (б) ПЭМ-изображение наночастиц и ЭДС-картирование

По данным ренгенофазового анализа (рис. 2), в образе присутствуют фазы шпинельного феррита $CuFe_2O_4$, Cu_2O и CuO. Фазовый состав НЧ соответствует фазовой диаграмме системы Fe-Cu-O.

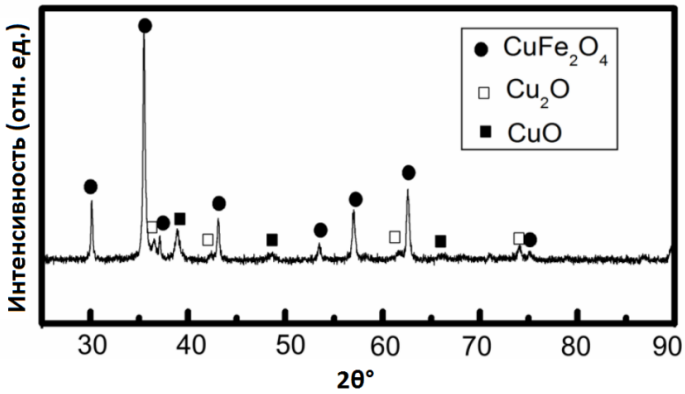


Рисунок 2 – Рентгенограмма наночастиц $CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$

Полученные НЧ были введены в раствор ПММА при постоянном перемешивании. Для обеспечения равномерности распределения НЧ, суспензию подвергали ультразвуковой обработке. На рисунке 3 приведены изображения покрытий ПММА@$CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$ с различной массовой долей НЧ. Видно, что количество и размер агломератов значительно увеличивается с ростом содержания НЧ в покрытии.

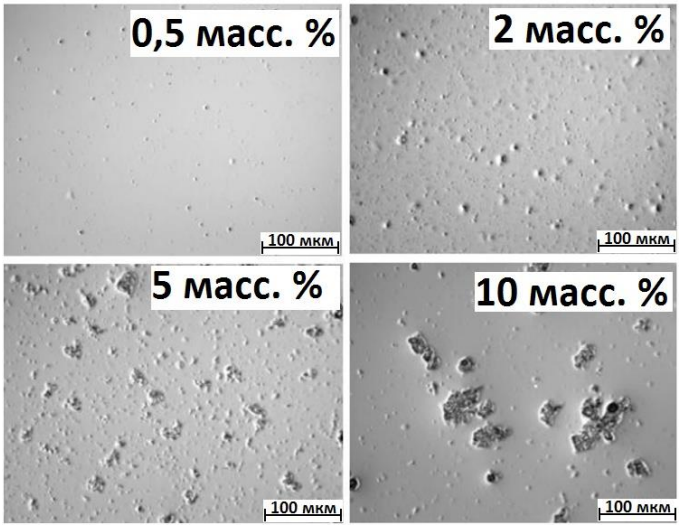


Рисунок 3 – Микроскопические изображения нанокомпозитных покрытий с различной массовой долей НЧ $CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$

Смачиваемость ПММА@$CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$ оценивали путем измерения краевого угла смачивания (СА) дистиллированной водой. Для ПММА СА составил 69,66° ± 1,1°. При увеличении массовой доли НЧ в ПММА@$CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$ до 5 масс. % наблюдалось увеличение СА до 86,33 ± 5,75°. Дальнейшее увеличение массовой доли НЧ до 10 масс.% приводило к снижению СА до 66,5° ± 2,8°, что может быть

вызвано уменьшением общей площади поверхности наночастиц из-за их агломерации. Как показано в работе [6] гидрофобность является доминирующим фактором, влияющим на адгезию бактерий к поверхностям. Бактерии с гидрофильными свойствами, такие как *E. coli* и MRSA, предпочитают прикрепляться к гидрофильным поверхностям. В связи с этим, ожидается, что адгезия бактерий к образцу ПММА@$CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$, содержащему 5 масс. % НЧ будет наименьшей.

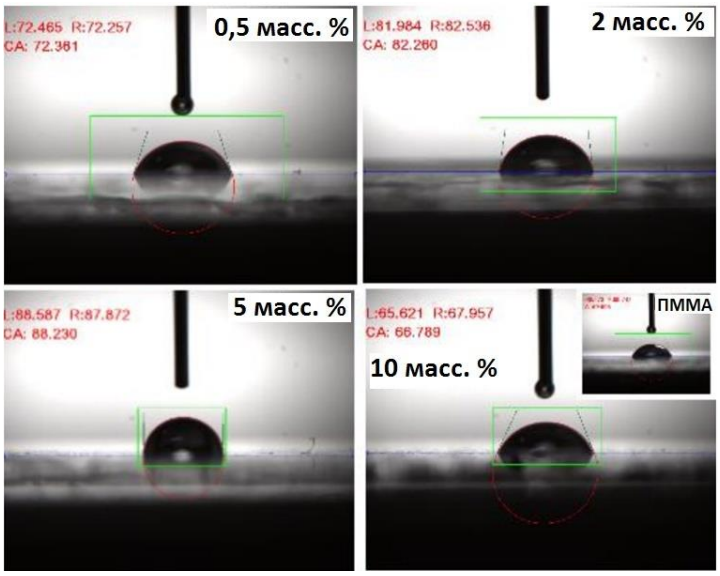


Рисунок 4 – Краевой угол смачивания нанокомпозитных покрытий ПММА@ $CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$ водой

В таблице 1 приведены результаты антибактериальной активности покрытий ПММА@ $CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$ в отношении бактериальных штаммов MRSA ATCC 43300 и *E.coli* ATCC 25922, которую оценивали по сокращению количества бактерий после контакта с поверхностью. Было установлено, что по сравнению с ПММА образцы, содержащие 5 мас.% НЧ, значительно снижали количество бактерий. После 3 часов экспозиции бактериальных культур на поверхности нанокомпозитных покрытий наблюдалось сокращение количества бактерий *E.coli* на 100 %, и MRSA на 99,999 %. Антибактериальная активность покрытий ПММА@$CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$ в отношении бактериальной культуры MRSA была несколько ниже, чем *E.coli.* Это может быть связано со строением клеточной стенки бактерий. *E. coli* имеет тонкую внешнюю мембрану, состоящую из молекул пептидогликана, липополисахаридов, липопротеинов и фосфолипидов, в то время как клеточная стенка MRSA имеет одну толстую мембрану из пептидогликана. Вследствие этого *E.coli* является более чувствительной к воздействию антибактериальных агентов.

Таблица 1 – Антибактериальная активность покрытий ПММА@ $CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$

Образец	Колониеобразующие единицы, КОЕ/мл			R*, %		
	1 час	3 часа	6 часов	1 час	3 часа	6 часов
E.coli						
ПММА без НЧ	$6{,}63\times10^4\pm0{,}45\times10^4$	$4{,}10\times10^4\pm0{,}06\times10^4$	$1{,}47\times10^4\pm0{,}12\times10^4$	33,7	59,0	85,3
0,5масс.%	$2{,}67\times10^4\pm0{,}12\times10^4$	$1{,}90\times10^4\pm0{,}10\times10^4$	$1{,}30\times10^4\pm0{,}12\times10^3$	73,3	81,0	98,7
2,0 масс.%	$1{,}03\times10^4\pm0{,}12\times10^4$	$0{,}23\times10^4\pm0{,}06\times10^4$	$0{,}10\times10^3\pm0{,}00\times10^3$	89,7	97,7	99,9
5,0 масс.%	$0{,}70\times10^3\pm0{,}12\times10^3$	0±0	0±0	99,3	100	100
10,0 масс.%	$5{,}17\times10^2\pm0{,}12\times10^2$	0±0	0±0	99,5	100	100
MRSA						
ПММА без НЧ	$8{,}33\times10^4\pm0{,}40\times10^4$	$6{,}83\times10^4\pm0{,}11\times10^4$	$2{,}50\times10^4\pm0{,}09\times10^4$	16,7	31,7	75,0
0,5 масс.%	$9{,}20\times10^3\pm0{,}50\times10^3$	$2{,}40\times10^3\pm0{,}40\times10^3$	$0{,}33\times10^3\pm0{,}05\times10^3$	90,8	97,6	99,7
2,0 масс.%	$2{,}33\times10^3\pm0{,}31\times10^3$	$5{,}70\times10^2\pm0{,}05\times10^2$	$0{,}87\times10^2\pm0{,}08\times10^2$	97,7	99,4	99,9
5,0 масс.%	$1{,}10\times10^3\pm0{,}04\times10^3$	39,67±1,52	0±0	98,9	99,9	100
10,0 масс.%	$5{,}17\times10^2\pm0{,}12\times10^2$	0±0	0±0	99,5	100	100

* R, % – это сокращение количества микроорганизмов.

Заключение. Впервые были разработаны новые нанокомпозитные покрытия ПММА@$CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$ с высокой антибактериальной активностью. НЧ $CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$ были получены совместным электрическим взрывом железной и медной проволочек в кислородсодержащей атмосфере. Установлено, что увеличение массовой доли НЧ до 5 масс. % приводит к снижению смачиваемости покрытия и повышению его антибактериальной активности. После 3-х часовой экспозиции культур MRSA и *E.coli* на поверхности покрытия наблюдалось сокращение количества бактерий на 99,999 % и 100 %, соответственно. Таким образом, введение НЧ в ПММА препятствует прикреплению и росту микроорганизмов.

Список литературы / References:

1. Sosiati H. etal. The properties of kenaf/carbon/PMMA hybrid composites by adding chitosan nano and microparticles. *Materials Today: Proceedings*, 2022.

2. Soni G., Gouttam N., Soni P. Optical properties of PMMA/ZnO/SiO_2 composite thin film. *Materials Today: Proceedings*, 2020, vol. 30,pp. 35–38.

3. da Silva Barboza A. et al. Physicomechanical, optical, and antifungal properties of polymethyl methacrylate modified with metal methacrylate monomers.*The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2021, vol. 125, №. 4, pp. 706. e1 – 706. e6.

4. Sreeramakrishnan S., Sathasivam R., Muthammal P. C. Photocatalytic and antibacterial activity of PVA mediated Zinc–Zirconium ferrite composites. *Ceramics International*, 2022, vol. 48, №. 12, pp. 16611-16618.

5. Janani B. et al. A simple approach for the synthesis of bi-functional pn type ZnO@ CuFe2O4 heterojunction nanocomposite for photocatalytic and antimicrobial application. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2021, vol. 130, pp. 114664.

6. Nakanishi E.Y.; Palacios J.H.; Godbout S.; Fournel S. Interaction between biofilm formation, surface material and cleanability considering different materials used in pig facilities. *An Overview. Sustainability*, 2021, vol. 13, № 11, pp. 5836.

PMMA-BASED ANTIBACTERIAL NANOCOMPOSITE COATINGS CONTAINING NANOPARTICLES $CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$

Vornakova E.A.[1], Bakina O.V.[1], Mosunov A.A.[2]
[1]Institute of Strength Physics and Materials Science (ISPMS) SB RAS
Akademicheskiy str., 2/4, Tomsk, 634021, Russia
[2]Sevastopol State University
Universitetskaya str., 33, Sevastopol, 299053, Russia
e-mai: katya.vornakova@mail.ru

Abstract. In the present work, nanocomposite coatings based on polymethylimetacrylate with the addition of $CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$ nanoparticles in an amount of 0.5-10 wt% were obtained for the first time. Nanoparticles were $CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$ obtained by an electric explosion of iron and copper wires in the atmosphere of a mixture of gases - argon and oxygen. The atomic ratio of the Cu/Fe metals in the twist was 50/50. The particles had a close to spherical shape and a bimodal particle size distribution with maxima at 30–50 nm and 100–200 nm. Microscopic study of the coatings showed that the nanoparticles were mostly agglomerated, and the size and number of agglomerates increased with the mass fraction of the particles. Based on the studies carried out, the optimal amount of particles in the coating was selected. The addition of particles in an amount of 5% by weight leads to a decrease in the wettability of the coating with distilled water (the contact angle of wetting was 86.33 ± 5.75) and a significant increase in its antibacterial activity. Reduction of MRSA and *E. coli* bacteria on the coating surface containing 5 wt%. nanoparticles, after 3 hours of exposure, were 99,999% and 100%, respectively.

Keywords. *poly(methyl methacrylate), $CuFe_2O_4/Cu_2O/CuO$ nanoparticle, nanocomposite coating, antibacterial activity, MRSA, Escherichia coli*

УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА И ЖЕЛАТИНА

Дабижа О.Н. [1,2], Михайлова Т.А. [1], Шилова О.А.[2]
[1]Забайкальский государственный университет,
ул. Александро-Заводская 30, 672039, Чита, Россия
[2]Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
наб. Макарова, 2,199034, Санкт-Петербург, Россия
e-mail:dabiga75@mail.ru

Аннотация. Полимерные нанокомпозиты на основе пищевого желатина и полиакриламида получены путем механообработки смесей исходных полимеров в разных массовых соотношениях (1:1; 1:2; 2:1) в вибрационном истирателе при небольших энергозатратах (время обработки составляло 1; 3 и 5 минут). Полученные нанокомпозиты полиакриламид-желатин представляют интерес в связи с потенциальной возможностью их использования в фармацевтической области в качестве полимерных пролонгаторов. Методом спектра мутности установлено, что среднемассовый радиус надмолекулярных образований этих полимерных композитов в 1; 2 и 3 г/дл водных растворах находятся в нанодиапазоне. Агрегативная устойчивость имеет важное значение для практического применения исследуемых полимерных пролонгаторов в растворенном виде. Изучена устойчивость водных растворов полимерных нанокомпозитов на протяжении 14 дней при 25 ºС с помощью метода спектрофотометрии. Рассчитаны относительные изменения оптической плотности в УФ- и видимой областях, при 315 и 440 нм соответственно. Найдено, что с увеличением содержания желатина в полимерных смесях и их времени механообработки повышается вероятность гелеобразования при концентрациях3 г/дл. Это обусловлено возникновением пространственной структуры, в которой важную роль играют функциональные группы желатина. Выявлены наиболее устойчивые полимерные нанокомпозиты, при хранении которых изменение относительной оптической плотности не превышает 7 %.
Ключевые слова: *желатин, полиакриламид, оптическая плотность, нанокомпозиты, агрегативная устойчивость.*

Полимерные гели относятся к нанокомпозитам и могут использоваться как носители инновационных систем доставки лекарств. Известно, что макромолекулярные образования и полимерные системы в силу особенностей своего строения всегда являются естественными наноструктурными системами [1]. Модификация желатина полиакриламидом и сшивающими агентами (хромовые и алюмокалиевые квасцы, формальдегид) позволяет улучшить физико-механические свойства полимерных композиционных слоев, применяемых для получения радиоматериалов [2]. Гидрогели полиакриламид-желатин, сшитые N, N_0-метиленбисакриламидом, увеличивают способность к набуханию в щелочных средах, благодаря наличию гидрофобных групп (а именно, COO-) в структуре желатина [3]. Для сшивания желатина и минерализации гидрогелей с полиакриламидом применяли гидрофосфат натрия и хлористый кальций [4]. Ранее авторами получены композиты полиакриламида с желатином с применением механохимической технологии [5]для обеспечения условий сшивания путем рекомбинации свободнорадикальных частиц, образующихся при механодеструкции полимерных цепей.

Цель работы: определить агрегативную устойчивость полимерных нанокомпозитов полиакриламид-желатин, то есть их способность сохранять первоначальное значение среднемассового радиуса надмолекулярных образований в растворах, а следовательно, и величину оптической плотности.

Порошки желатина (П-11, ГОСТ 11293-89, Россия) и полиакриламида(130617, Китай) смешивали в массовых соотношениях 1:1; 1:2; 2:1 (*a; b; c* соответственно) и обрабатывали механически в вибрационном истирателев течение 1; 3 и 5 мин. Полученным образцам в работе присвоена маркировка *a1, a3, a5; b1,b3, b5, c1, c3, c5*. Полимерные порошки растворяли в воде при 85 ºС[5] и после остывания исследовали растворы. Устойчивость полимерных растворов с концентрациями С = 1; 2 и 3 г/дл изучали при 25 ºС и длинах волны 315 и 440 нм с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2 в кювете толщиной 10 мм. Относительные изменения оптической плотности (ΔD) полимерных растворов разных концентраций рассчитывали по формуле:

$$\Delta D = \frac{D_t - D_0}{D_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где D_0 – оптическая плотность образцов в начальный момент времени t = 0;

D_t – оптическая плотность образцов после выдерживания их при 25 ºС в течение 14 суток.

Наиболее устойчивыми принимали растворы нанокомпозитов, для которых значение ΔDсоставляло не более± 10 %. Характеристики растворов механообработанных смесей полимеров сравнивали с аналогичными данными для растворов, приготовленных из смесей полиакриламида и желатина, необработанных в виброистирателе (далее обозначено как *a, b, c*).

На рис. 1 показано, что экспериментальные точки в двойном логарифмическом построении lgD – lgλ довольно хорошо ложатся на прямую (коэффициент достоверности аппроксимации составляет от R^2 = 0,9547 до 0,9974).

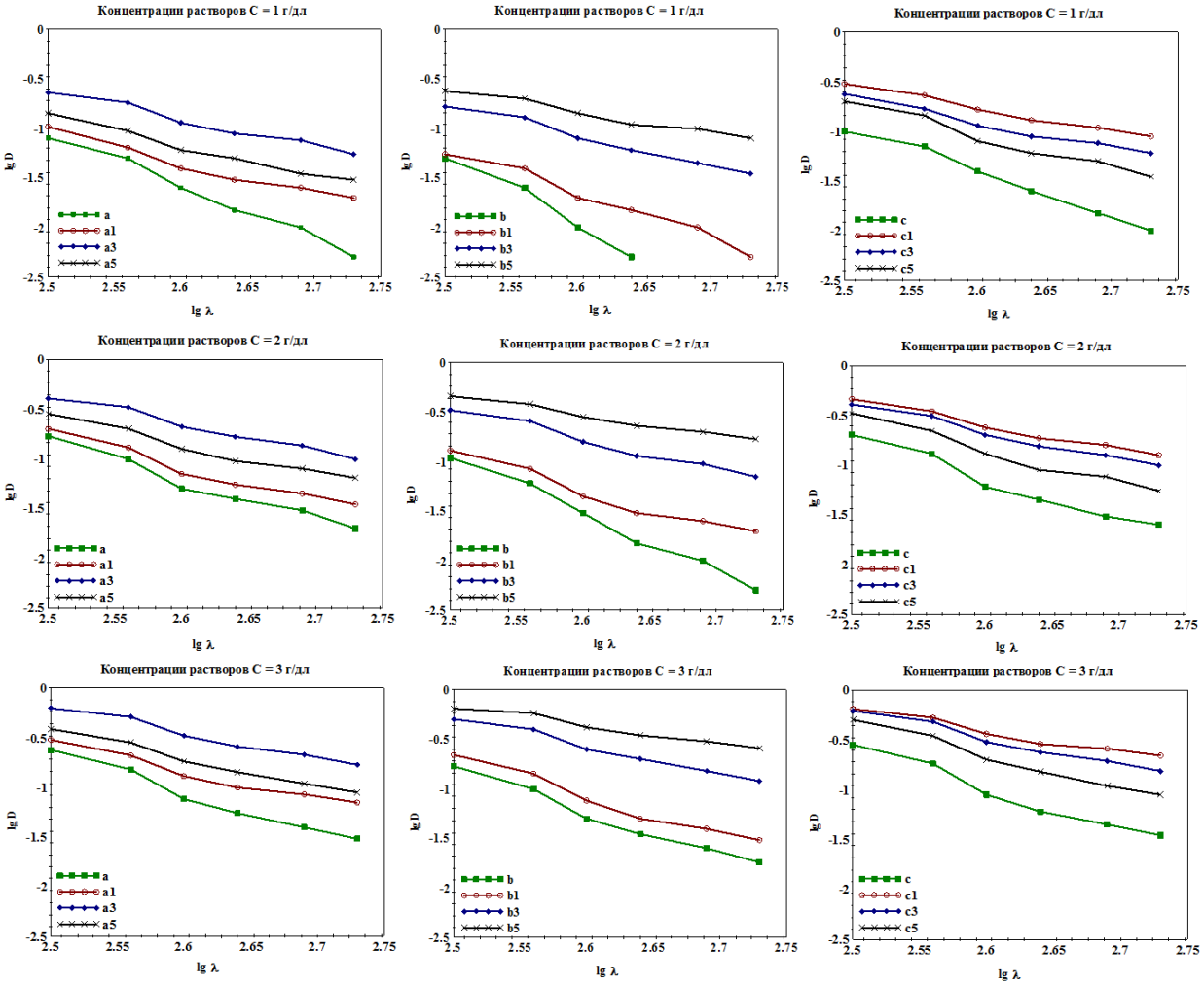


Рисунок 1 – Зависимости lgD от lgλ водных растворов композитов полиакриламид-желатин

Это позволяет определить размеры надмолекулярных образований методом спектра мутности с точностью 5-10 % [6]. Итоги вычислений среднемассового радиуса надмолекулярных образований в водных растворах (табл. 1) указывают на наличие наноразмерной и микроразмерной (раствор *b5* концентрации 1 г/дл) структуры.

Таблица 1 – Тангенс угла наклона прямой с обратным знаком (n), функция распределенияα и среднемассовый радиус надмолекулярных образований полиакриламид-желатиновых нанокомпозитов в водных растворах

Марк ировка	С, г/дл	n	α	$\overline{r_\omega}$, нм	Марк ировка	С, г/дл	n	α	$\overline{r_\omega}$, нм	Марк ировка	С, г/дл	n	α	$\overline{r_\omega}$, нм
a	1	4,46	-	-	b	1	6,14	-	-	c	1	3,69	-	-
	2	4,26	-	-		2	5,26	-	-		2	4,19	-	-
	3	4,15	-	-		3	4,47	-	-		3	4,14	-	-
a1	1	3,59	-	-	b1	1	3,54	-	-	c1	1	2,28	3,4	164
	2	3,65	-	-		2	3,87	-	-		2	2,43	3,0	145
	3	3,03	1,2	**58**		3	3,98	-	-		3	2,13	6,0	289
a3	1	2,49	2,6	125	b3	1	2,67	1,6	**77**	c3	1	2,76	1,4	**67**
	2	2,38	3,0	145		2	2,66	1,6	**77**		2	2,63	1,6	**77**
	3	2,31	3,2	154		3	2,48	1,8	**87**		3	2,50	2,6	125
a5	1	3,11	1,2	**58**	b5	1	1,96	30	1446	c5	1	3,20	1,0	**48**
	2	2,94	1,2	**58**		2	1,84	-	-		2	3,49	-	-
	3	2,86	1,2	**58**		3	1,55	-	-		3	3,33	-	-

Примечание. В таблице [6] для параметра m=1,01 приведены значения n в диапазоне от 1,967 до 3,284, поэтому рассчитаны значения α и, далее, $\overline{r_\omega}$ только для этих значений.

Результаты измерений в ультрафиолетовой области при λ = 315 нм, указывающие на наибольшую устойчивость полимерных растворов, выделены полужирным шрифтом в табл.2.

Таблица 2 – Оптическая плотность и изменение относительной оптической плотности растворов при 315нм за 14 суток

Марки ровка	С, г/дл	D_0	ΔD, %	Марки ровка	С, г/дл	D_0	ΔD, %	Маркир овка	С, г/дл	D_0	ΔD, %
a	1	0,08	375	b	1	0,05	340	c	1	0,10	250
	2	0,19	55		2	0,15	35		2	0,26	48
	3	0,19	153		3	0,15	153		3	0,30	100
a1	1	0,10	150	b1	1	0,06	250	c1	1	0,30	**-5**
	2	0,28	28		2	0,14	44		2	0,27	41
	3	0,25	68		3	0,33	**6**		3	0,35	37
a3	1	0,20	55	b3	1	0,17	65	c3	1	0,24	54
	2	0,52	**4**		2	0,56	-12		2	0,45	**10**
	3	0,75	**7**		3	0,70	**-3**		3	0,54	30
a5	1	0,14	114	b5	1	0,24	**0**	c5	1	0,20	60
	2	0,32	27		2	0,50	**-4**		2	0,39	-26
	3	0,39	18		3	0,60	-38		3	0,48	29

Следует отметить, что растворах образцов с маркировкой *a1, a5, c1, c3, c5* концентрации 3 г/дл при хранении потеряли текучесть вследствие процесса гелеобразования. Анализ данных табл. 2 показал, что величина оптической плотности и устойчивость растворов, приготовленных из механообработанных смесей на основе полиакриламида и желатина (*a1, a3, a5; b1,.., c3*) выше по сравнению с этими величинами для необработанных смесей (*a, b, c*). Наибольшую устойчивость в ультрафиолетовой области демонстрируют растворы *b5, c1* концентрации 1 г/дл; *a3, b5, c3* концентрации 2 г/дл; *b1, b3, a3* концентрации 3г/дл.

В табл. 3 приведены результаты измерений в видимой области при λ = 440нм, указывающие на наибольшую устойчивость полимерных растворов, выделены полужирным шрифтом в табл.3.

Таблица 3 – Оптическая плотность и изменение относительной оптической плотности растворов при 440 нм за 14 суток

Маркиров ка	С, г/дл	D_0	ΔD, %	Марки ровка	С, г/дл	D_0	ΔD, %	Маркир овка	С, г/дл	D_0	ΔD, %
a	1	0,19	-16	b	1	0,125	-60	c	1	0,16	**3**
	2	0,05	240		2	0,025	220		2	0,06	267
	3	0,055	209		3	0,025	540		3	0,05	360
a1	1	0,15	-53	b1	1	0,12	-42	c1	1	0,13	-38
	2	0,075	100		2	0,03	233		2	0,03	567
	3	0,10	50		3	0,08	**-6**		3	0,09	100
a3	1	0,15	-37	b3	1	0,15	-47	c3	1	0,22	-66
	2	0,27	-15		2	0,31	-19		2	0,19	21
	3	0,40	**5**		3	0,40	-35		3	0,21	52
a5	1	0,20	-50	b5	1	0,11	-32	c5	1	0,16	-38
	2	0,11	109		2	0,26	-35		2	0,115	52
	3	0,11	**9**		3	0,33	-61		3	0,15	80

Согласно данным в табл. 3 выявлено, что в видимой области наибольшую агреативную устойчивость проявляют следующие растворы:сконцентрации1 г/дл, а также *a3, b1* и *a5* концентрации 3 г/дл.

Таким образом, по совокупности измерений оптической плотности при длинах волны 315 и 440 нм установлено, что водные растворы нанокомпозитов полиакриламид-желатин *b1* (с соотношением исходных полимеров 1: 2 и временем механообработки 1 минута), а также *a3*(с соотношением исходных полимеров 1: 1 и временем механообработки 3 минуты) концентрации 3 г/дл являются агрегативно устойчивыми при 25 ºС в течение 14 дней.

Список литературы / References:

1. Иванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах. *Высокомолекулярные соединения*, серия Б, 2006, т. 48, № 8, с. 1531-1544.

2. Ли Н.И., Сидоров Ю.Д., Маямсина В.О. Совершенствование физико-механических свойств желатиновых слоев, содержащих полиакриламид. *Вестник технологического университета*, 2015, т. 18, № 6, с. 97-100.

3. Martı´nez-Ruvalcaba A., Becerra-Bracamontes F., Sa´nchez-Dı´az J. C., Gonza´lez-A´lvarez A. Polyacrylamide-gelatin polymeric networks: effectof pH and gelatin concentration on the swelling kinetics and mechanical properties// *Polym. Bull*., 2009, № 62, pp. 539–548.

4. Serafim A., Cecoltan S., Vasile E., Stancu I.-C. Polyacrylamide-Gelatin Hydrogels and Mineralized Hybrids. Influence of Gelatin Type // *U.P.B. Sci. Bull*., series B, 2015, vol. 77, iss. 4, pp. 189-200.

5. Дабижа О.Н., Михайлова Т.А., Шилова О.А. Влияние механической обработки перспективных для медицины полиакриламид-желатиновых смесей на их надмолекулярную структуру в водных растворах.*Матер. Второй междунар. симп.* «*Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства*», *посвященный 100-летию со дня рожд. академика М.Г. Воронкова,* Санкт-Петербург, 2021,с. 67-69.

6. Кленин В.И. Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. *Саратов*: Изд. Сарат. ун-та.,1977, 177 с.

STABILITY OF NANOCOMPOSITES BASED ON POLYACRYLAMIDE AND GELATIN

Dabizha O.N.[1,2], Mikhailova T.A.[1],Shilova O.A[2]
[1]Transbaikal State University
Alexandro-Zavodskaya str., 30, 672039, Chita, Russia
[2] I.V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry,
Makarov Emb., 2, 199034, Saint Petersburg, Russia
e-mail:dabiga75@mail.ru

Abstract. Polymer nanocomposites based on food gelatin and polyacrylamide were obtained by mechanical processing of mixtures of initial polymers in different mass ratios (1:1; 1:2; 2:1) in a vibratoryattritor with low energy consumption (the processing time was 1, 3 and 5 minutes). The obtained polyacrylamide-gelatin nanocomposites are of interest due to the potential possibility of their use in the pharmaceutical field as polymer prolongators. Using the turbidity spectrum method, it was found that the average mass radius of the supramolecular formations of these polymer composites in 1, 2 and 3 g/dl aqueous solutions are in the nano-range. Aggregative stability is important for the practical application of the studied polymer prolongators in dissolved form. The stability of aqueous solutions of polymer nanocomposites for 14 days at 25 ºC was studied using the spectrophotometry method. The relative changes in the optical density in the UV and visible regions at 315 and 440 nm, respectively, are calculated. It was found that with an increase in the gelatin content in polymer mixtures and their machining time, the tendency to gelation increases at a concentration of 3 g/dl. This is due to the emergence of a spatial structure in which the functional groups of gelatin play an important role. The most stable polymer nanocomposites have been identified, during storage of which the change in relative optical density does not exceed 7 %.

Key word*: gelatin, polyacrylamide, optical density, nanocomposites, aggregative stability.*

ГИБРИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ С УПОРЯДОЧЕННОЙ АЛЮМООКСИДНОЙ МАТРИЦЕЙ

Яковлева Н. М. , Оськин К. И. , Степанова К. В. , Кокатев А. Н. , Чубиева Е. С.
Петрозаводский государственный университет,
пр. Ленина, 33, Петрозаводск, Россия, 185035
e-mail:nmyakov@petrsu.ru

Аннотация. Доклад посвящен изучению нанокомпозитных покрытий (НКП) на Al (А99) с упорядоченной пористой анодно-оксидной матрицей, модифицированной частицами Ag и/или MnO_2. Методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) выполнено исследование структуры и электрофизических свойств на разных стадиях получения НКП. Показано, что примененные методики модификации нанопористых матриц Al_2O_3 с неоднородным рельефом поверхности позволяют создать композитные покрытия, содержащие MnO_2 (Al / Al_2O_3 / MnO_2), Ag (Al / Al_2O_3 / Ag), а также одновременно MnO_2 и Ag (Al / Al_2O_3 / MnO_2 / Ag). Интерпретация результатов ЭИС и элементного анализа для гибридных НКП, полученных последовательной модификацией алюмооксидной матрицы MnO_2 (стадия 1) и Ag (стадия 2), позволяет предположить, что на первой стадии происходит осаждение наночастиц MnO_2 в поры и на поверхность матрицы, а на второй стадии – осаждение частиц Ag на поверхность. Разработанные гибридные НКП на основе пористых оксидов алюминия перспективны для создания инновационных антимикробных покрытий с каталитическими свойствами.
Ключевые слова: *пористый анодный оксид алюминия, атомная силовая микроскопия, импедансная спектроскопия, наночастицы, нанокомпозитные покрытия.*

Введение. Синтез нанокомпозитных покрытий (НКП) с заданными свойствами является важным направлением современного материаловедения. Актуально формирование НКП на основе самоорганизованных матриц, в частности, пористых анодных оксидов алюминия (АОА) и нанотрубчатых анодных оксидов титана (АОТ), модифицированных осажденными в поры/трубки наночастицами металлов (Fe, Cu, Ni, Au, Ag и др.) или оксидов (SiO_2, TiO_2 и др.). Такой способ позволяет контролировать размеры наночастиц в матрице, препятствует их последующей агрегации и защищает от внешних воздействий, обеспечивая устойчивость создаваемых НКП.В зависимости от осаждаемых в поры/трубки частиц возможно изготовление НКП разной функциональности (магнитных, антимикробных, каталитических и др.). Отсюда следует, что исследования, направленные на совершенствование известных и поиск новых методов модификации упорядоченных металлооксидных матриц наночастицами весьма актуальны. Имеются сведения о синтезе на основе пористых АОА как серебросодержащих нанокомпозитных покрытий с антимикробными свойствами [1,2] так и каталитически активных НКП, модифицированных наночастицами MnO_2 [3,4]. **Целью** данной работы является создание гибридных нанокомпозитных покрытий, получаемых последовательной модификацией алюмооксидной матрицы наночастицами MnO_2 и Ag, а также комплексное изучение их структуры и свойств с помощью методов АСМ и ЭИС.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования являлись образцы Al(А99). Образцы химически очищались в 3% растворе NaOH при температуре T = (40 – 50)ºС с последующей промывкой в дистиллированной воде, затем анодировались при комнатной температуре в растворе 15% H_2SO_4 при постоянной плотности тока j_a=20мА/см^2 в течение 40 мин. Кинетические зависимости роста оксида, $U_a(t)$, регистрировались электронным самописцем ЭРБИЙ-7115, сопряжённым с компьютером.

Синтез наночастиц MnO_2 осуществлялся термическим разложением перманганата калия $KMnO_4$ [4]. Для этого анодированные образцы переносились в тёплый 5% раствор $KMnO_4$, пропитывались в течение 5 минут с последующей сушкой в печи при температуре 220°С, а затем тщательно промывались в дистиллированной воде. Процедура выполнялась дважды. Согласно [4] применение такой методики модификации обеспечивает образование на поверхности и внутри пор АОА наночастиц γ-MnO_2 размером от 10 до 100 нм. Нанесение Ag выполнялось фотохимическим способом. Для этого анодированные образцы пропитывались в растворе 0.1М $AgNO_3$ в течение 30 мин; выдерживались в 0.2%NaCl (30 мин), сушились на воздухе при комнатной температуре. Данный цикл может повторяться несколько раз. Выдержка в растворе 0.2% NaCl под действием ультрафиолетового излучения была использована для ускорения процесса восстановления серебра [5].

Морфология поверхности АОА-матриц, а так же нанокомпозитных покрытий на их основе изучалась методом АСМ (СЗМ Солвер некст). Исследования проводили в полуконтактном режиме на воздухе. Размер области сканирования изменялся в диапазоне от 1 до 100 мкм^2. Измерения электрофизических параметров образцов выполнялись методом ЭИС с помощью измерителя иммитанса Е7-20 (диапазон частот от 25 Гц до 100 кГц) в измерительном электролите (водный раствор 5 г/л $C_4H_6O_6$ + 15 г/л H_3BO_3). Регистрировались частотные зависимости ёмкости (C), сопротивления (R), модуля импеданса ($|Z|$) и фазового угла (φ). Элементный состав покрытий определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии электронов (ЭДС). Методика исследований подробно описана ранее в работах [6-8].

Результаты и их обсуждение. В ходе изучения кинетики роста показано, что зависимости $U_a(t)$, зарегистрированные в процессе анодирования серии образцов Al(A99) в электролите 15% H_2SO_4, при j_a=20 мА/см^2 в течение 40 минут при комнатной температуре типичны для роста регулярно пористого оксида алюминия [3]. Для всей серии анодированных образцов кривые $U_a(t)$ хорошо соответствуют друг другу, характеризуясь средней величиной стационарного напряжения $<U_a^{стац}>$ = (12 ± 3) В. Оценка размерных параметров пористого АОП по величине стационарного напряжения роста позволяет говорить, что в результате анодирования образцов в использованных условиях на поверхности формируется АОА с порами диаметром порядка 10–15 нм. Оценка толщины пористого оксида по степени поглощения рентгеновских лучей дает величину порядка δ ~ (12-15) мкм.

На следующем этапе было проведено исследование морфологии поверхности образцов на всех стадиях получения нанокомпозитных покрытий: до и после анодирования, а также после модификации АОА-матриц MnO_2 и/или серебром Ag. АСМ-изображения образцов до и после анодирования (рис. 1а) свидетельствуют о достаточно неоднородном рельефе поверхности. Причем, на анодированных образцах присутствуют как "гладкие" участки с линейным размером от 0.1 до 0.5 мкм с регулярно пористым рельефом (d_p~ 10-20 нм), так и неравномерно расположенные углубления (~100-200 нм). Развитый рельеф, выявленный для образцов как до так и после анодирования, обычно характерен для травленой конденсаторной фольги [4].

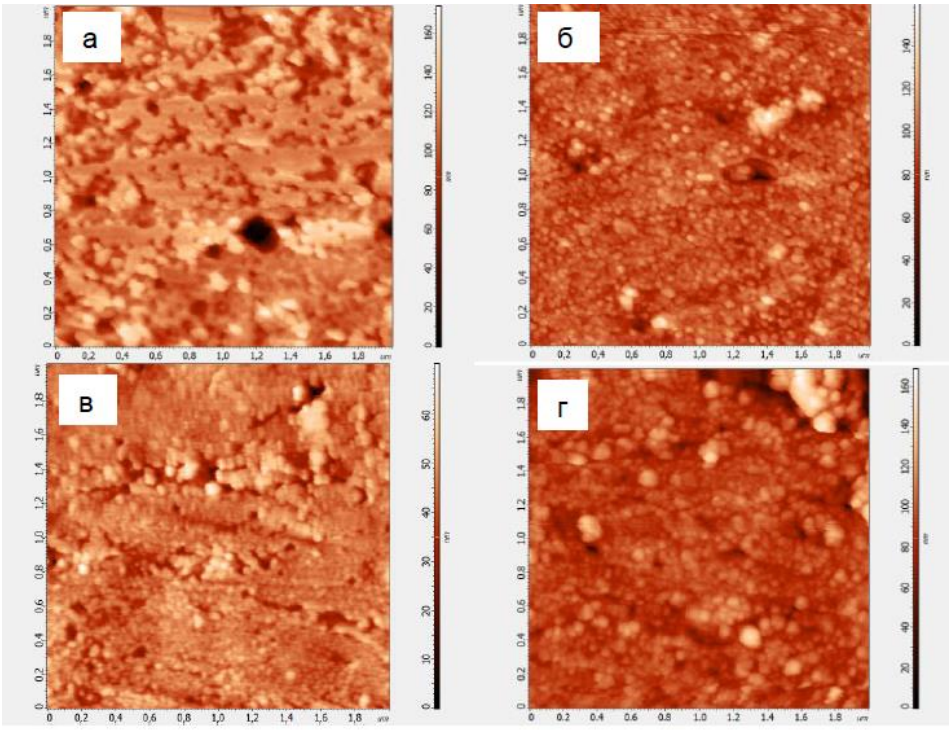


Рисунок 1 – АСМ - изображения поверхности образцов Al(A99): (а) – после анодирования (Al/ Al_2O_3); (б) – после анодирования и модификации диоксидом марганца (Al/ Al_2O_3 /MnO_2); (в) – после анодирования и модификации серебром (Al/ Al_2O_3 / Ag); (г) - после анодирования и последовательной модификации MnO_2 и Ag (Al/Al_2O_3/MnO_2/Ag).

На рис. 1 приведены АСМ-изображения анодированных образцов после модификации MnO_2 (рис. 1*б*), Ag (рис. 1*в*) и двухстадийной модификации MnO_2 (стадия 1)+ Ag (стадия 2) – рис. 1*г*. Видно, что после модификации MnO_2 на поверхности анодированного образца появляются округлые образования размером в диапазоне от 20 до 60 нм. Рельеф исследованных участков становится более однородным по сравнению с анодированным образцом. Изменения рельефа поверхности после модификации анодированного образца Ag (рис. 1*в*) аналогичен: большая степень однородности поверхности, появление округлых образований с линейными размерами от 20 до 50 нм. Для гибридных НКП, подвергнутых последовательной модификации диоксидом марганца и серебром, также характерен более однородный рельеф поверхности, на которой наблюдаются плотно расположенные друг к другу округлые образования. Причем большинство образований имеют линейные размеры в диапазоне от 20 до 50 нм, однако присутствуют и более крупные локальные объекты размером порядка 150 нм. Можно предположить в соответствии с ранее полученными данными [4], что неоднородный рельеф поверхности анодированных образцов способствует эффективному осаждению модифицирующих частиц, практически полностью заполняющих поверхность образцов.

Для изучения элементного состава покрытий был применен метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Результаты ЭДС анализа показали (табл.1), что в анодированных образцах наряду с Al и O с массовыми долями в соотношении, соответствующем Al_2O_3, обнаружено присутствие серы, обусловленное ее внедрением в анионосодержащий слой АОА в процессе формирования.

Таблица 1 – Элементный состав по данным ЭДСА анодированных образцов Al(A99) до и после модификации MnO_2 и/или Ag

Образец	Концентрации элементов (масс.%)						
	O	Al	S	Cl	K	Mn	Ag
Al/AOA	52.3	43.0	4.7	-	-	-	-
Al/AOA/MnO_2	40.0	16.7	2.1	-	5.8	34.9	-
Al/AOA/Ag	39.9	33.1	6.7	2.1	-	-	24.2
Al/AOA/MnO_2/ Ag	36.0	22.3	2.1	7.5	1.6	22.7	27.4

Из данных табл.1 видно, что для композитных покрытий Al / Al_2O_3/ MnO_2 также выявлено наличие Mn и K, что характерно для выбранного способа модификации. В композициях Al / Al_2O_3 / Ag обнаружено присутствие Ag и следы Cl. Гибридные композиции Al / Al_2O_3 / MnO_2 / Ag содержат Mn, следы K, Ag. Причем, содержание Ag как в композициях Al / Al_2O_3 / Ag так и в Al / Al_2O_3 / MnO_2 / Ag практически одно и то же. Таким образом, с помощью комплекса методов установлено, что использованные методики модификации алюмооксидных матриц с неоднородным рельефом поверхности позволяют создать композитные покрытия, на поверхности которых присутствуют MnO_2 (Al / Al_2O_3 /MnO_2) или Ag (Al / Al_2O_3 /Ag), а также одновременно MnO_2 и Ag (Al / Al_2O_3 / MnO_2 / Ag).

На рис.2 представлены частотные зависимости емкости C_s(lgf), зарегистрированные при последовательной схеме измерения.

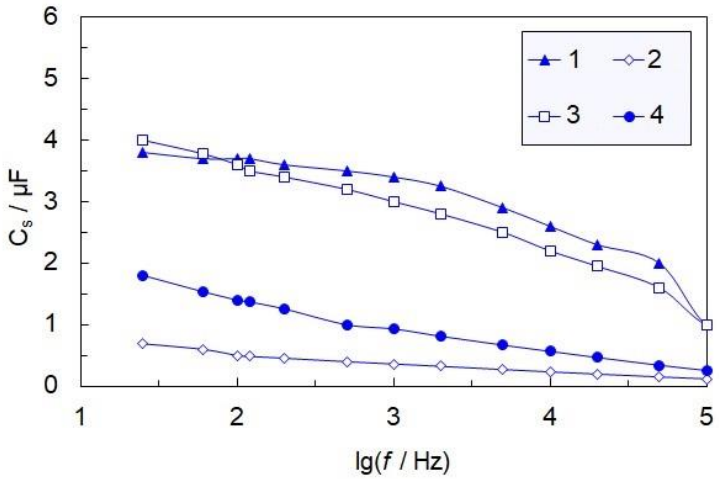


Рисунок 2 – Частотные зависимости емкости C_s(lgf) для образцов на разных стадиях получения: 1 – после анодирования (Al/Al_2O_3); 2 – после анодирования и модификации диоксидом марганца (Al/Al_2O_3/MnO_2); 3 – после анодирования и модификации серебром Al/Al_2O_3/Ag; 4 - после анодирования и последовательной модификации MnO_2 и Ag (Al/Al_2O_3/MnO_2/Ag).

Из вида C_s(lgf) следует, что у образцов анодированного Al (A99), модифицированного MnO_2 методом термического разложения $KMnO_4$, происходит заметное уменьшение значений емкости, что может свидетельствовать о заполнении дна и пор наночастицами MnO_2. Тогда как после модификации алюмооксидных матриц Ag не наблюдается заметного изменения частотных зависимостей емкости. Можно предположить, что выбранный фотохимический метод осаждения серебра в пористую алюмооксидную матрицу не обеспечивает осаждение серебра в поры АОА с d_p~ 10-20 нм, а только на поверхность, что подтверждается результатами анализа элементного состава поверхностного слоя (табл.1). Результаты ЭИС и элементного анализа для гибридных НКП, полученных последовательной модификацией алюмооксидной матрицы MnO_2 (стадия 1) и Ag (стадия 2), позволяют предположить, что на первой стадии происходит осаждение наночастиц MnO_2 в поры и на поверхность матрицы, а на второй стадии – осаждение частиц Ag на поверхность. Можно сделать вывод, что использованные методики модификации алюмооксидных матриц с неоднородным рельефом поверхности позволяют создать композитные покрытия, на поверхности которых присутствуют MnO_2 (Al / Al_2O_3 / MnO_2), Ag (Al / Al_2O_3 / Ag), а также одновременно MnO_2 и Ag (Al / Al_2O_3 / MnO_2 / Ag).

Таким образом, получены гибридные нанокомпозитные покрытия с пористой алюмооксидной матрицей, модифицированной наночастицами Ag и/или MnO_2. Установлено, что применение разработанных условий модификации самоорганизованных АОА-матриц толщиной δ ~ (12-15) мкм с диаметром регулярных пор d_p~ (10-20) нм позволяет осуществить заполнение пор и осаждение на поверхности каталитически активных наночастиц MnO_2 с включением в поверхностный слой частиц Ag, проявляющих антимикробные свойства. Разработанные гибридные НКП на основе пористых оксидов алюминия перспективны для создания инновационных антимикробных поверхностей с каталитическими свойствами.

Исследования проведены в рамках реализации Программы поддержки НИОКР студентов и аспирантов ПетрГУ, финансируемой Правительством Республики Карелия (соглашение КГРК-21/Н2-05 от 30.03.2022 г.).

Список литературы / References:

1. Girginov Ch., Kozhukharov S., Kiradzhiyska D., Mancheva R. Characterization of porous anodic alumina with AC-incorporated silver // *Electrochimica Acta*. 2018. V. 292. P. 614–627.

2. Calovi M., Furlan B., Coroneo V., Massidda O., Rossi S. Facile Route to Effective Antimicrobial Aluminum Oxide Layer Realized by Co-Deposition with Silver Nitrate // *Coatings*. 2022. V. 12. P. 28.

3. Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Чупахина Е. А., Степанова К. В., Яковлев А. Н., Васильев С. Г., Шульга А. М. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Часть 1. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Al и его сплавах // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015. Т. 17. № 2. С. 137–152.

4. Кокатев А. Н. , Лукиянчук И. В. , Яковлева Н. М. , Руднев В. С. , Чупахина Е. А. , Яковлев А. Н. , Степанова К. В. Каталитически активные композитные материалы с пористой алюмооксидной матрицей, модифицированной наночастицами γ-MnO_2//*Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. Т. 52. № 5. С. 517-524.

5. Золотухина Е.В., Спиридонов Б.А., Федянин В.И., Гриднева Е.В. Обеззараживание воды нанокомпозитами на основе пористого оксида алюминия и соединений серебра // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т. 10. Вып. 1. С. 78–85.

6. Оськин К. И., Яковлева Н. М., Чупахина Е. А., Степанова К. В., КокатевА. Н. Изучение окрашенных анодированных покрытий на алюминиевом сплаве методом электрохимической импедансной спектроскопии // *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение*. 2021, Т. 11. № 2, С. 197 – 204.

7. Кокатев А.Н., Степанова К.В., Яковлева Н.М., Толстик В.Е., Шелухина А.И., Шульга А.М. Самоорганизация биоактивного наноструктурированного оксидного слоя на поверхности спеченного порошка губчатого титана при электрохимическом анодировании // *Журнал технической физики*. 2018. Т. 88. Вып. 9. С. 1377 – 1383.

8. Яковлева Н.М., Шульга А.М., Степанова К.В., Кокатев А.Н., Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Курявый В.Г. *Микроконусные анодно-оксидные пленки на спеченных порошках ниобия* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2020. Т. 22(1). С. 124–134.

HYBRID NANOCOMPOSITE COATINGS WITH ORDERED ALUMINUM OXIDE MATRIX

Yakovleva N. M. , Oskin K. I. , Stepanova K. V. , Kokatev A. N. , Chubieva E. S.
PetrozavodskState University
Lenin ave.,33, Petrozavodsk, Russia, 185035
e-mail:nmyakov@petrsu.ru

Abstract. The report is devoted to the investigation of nanocomposite coatings (NCC) with an ordered porous anodic oxide matrix formed on Al (A99) and modified with Ag and/or MnO_2 particles. Atomic force microscopy (AFM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to study the structure and electro physical properties at different stages of NCC fabrication. It is shown that the applied modifying techniques of nanoporous Al_2O_3 matrices with a non-uniform surface relief make it possible to create composite coatings containing MnO_2 (Al / Al_2O_3 / MnO_2), Ag (Al / Al_2O_3 / Ag), as well as simultaneously MnO_2 and Ag (Al / Al_2O_3 / MnO_2 / Ag). Interpretation of the results of EIS and elemental analysis for hybrid NCC obtained by consistent modification of the alumina matrix with MnO_2 (stage 1) and Ag (stage 2) suggests that, at the first stage, MnO_2 nanoparticles are deposited into the pores and onto the surface of the matrix, and at the second stage, deposition of Ag particles on the surface. The developed hybrid NCCs based on porous alumina are promising for creating innovative antimicrobial coatings with catalytic properties.

Keywords*: porous anodic alumina, atomic force microscopy, impedance spectroscopy, nanoparticles, nanocomposite coatings.*

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ И СЫПУЧЕЙ КОМПОЗИЦИЙ

Целищев Ю.Г., Шамсутдинов А.Ш.
ПФИЦ УрО РАН
614013, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королёва, 3
e-mail:tselishch@yandex.ru

Аннотация. Установлены закономерности влияния технологических параметров на количественные и качественные изменения реологических свойств дисперсной полимерной композиции с наноразмерными частицами диоксида кремния. По результатам исследований течения смесей порошков определено, что введение небольших количеств дисперсного диоксида кремния с наноразмерными частицами (1.4 % об. аэросил или 2.1 % об. белой сажи) в микродисперсный порошок (30 мкм) приводит к улучшению его текучести. Исследовано влияние амплитуды и частоты деформационных колебаний на вязкоупругие свойства полимерной композиции с высокодисперсным мезопористым оксидом кремния. Определено, что рост упругой составляющей реологических свойств композиции происходит с увеличением частоты и уменьшением амплитуды колебаний.
***Ключевые слова*:** *дисперсная композиция, наночастицы, диоксид кремния, текучесть порошков, реологические свойства*

Дисперсные системы, состоящие из твёрдых микро- и наночастиц, распределённых в жидкой, газообразной или воздушной средах, находят широкое применение в производстве различных дисперсных материалов во многих отраслях промышленности, используются при модификации или переработке существующих материалов и перспективны при разработке материалов нового поколения. Получение, применение и хранение дисперсных материалов сопровождается их течением и изменением физико-механических, реологических и функциональных свойств. Увеличение дисперсности частиц с переходом от микро- к наноразмерным может сопровождаться качественным изменением их свойств [1], например, появлением или ростом значительных, относительно небольшого объёма частиц, магнитных свойств у наноразмерных частиц оксида железа, никеля, кобальта [2, 3], к проявлению повышенной структурообразующей способности высокодисперсного наполнителя в объёме полимерной композиции и, как следствие, к существенным изменениям её реологических свойств [4, 5]. Изменение дисперсности частиц порошкообразных сыпучих материалов также приводит к значительным изменениям их свойств - показателей течения, агломерируемости, слёживаемости, или стабильности при хранении.

Проведение исследований, теоретические описания и расчетное моделирование дисперсных композиций с наноразмерными частицами для определения закономерностей поведения таких материалов затруднено сложностью их изучения вследствие необходимости учёта множества взаимодействий частиц, как правило разных размеров, как между собой, так и с дисперсионной и окружающей средами, с учётом области их применения. Дисперсный наноразмерный диоксид кремния, например, находит широкое применение в различных качествах – как наполнитель в производстве резин; смазочных материалов, клеев и красок, как компонент в составе фармацевтических препаратов и гигиенических средств, как добавка для уменьшения слёживаемости, комкования или агломерирования микродисперсных сыпучих порошков.

Целью нашей работы являлось определение влияния наноразмерных частиц диоксида кремния на закономерности течения полимерной и сыпучей композиций.

В качестве жидких полимеров использовались полидиенуретанэпоксид, пластифицированный диоктилсебационатом, и олигодивинилизопрен. В качестве дисперсного диоксида кремния применялся аэросил марок А-175, А-380, белая сажа марки БС-120 и синтезированные нами методом темплатного гидротермального синтеза образцы мезопористого диоксид кремния марок МСМ-800 и МСМ-1200. Рассматриваемые образцы диоксида кремния характеризуются химической инертностью к используемым жидким полимерам. Геометрические характеристики частиц и морфология их поверхности определялись на электронном (EvexMini-SEMHR-3000, Hitachi S3400N) и атомно-силовом (SmenaSolver) микроскопах. Определено, что частицы диоксида кремния обладают округлой формой с размерами 5-40 нм. В качестве микрочастиц применялся фосфат аммония (ФА), применяемый в производстве удобрений, антипиренов, электронных компонентов и фармацевтических препаратов. Для исследований течения сыпучих композиций использовались микрочастицы ФА со средним размером 30 мкм.

Текстурные характеристики образцов диоксида кремния и ФА - площадь поверхности, размер и объём мезо- и микропор, распределение микропор по размерам определялись на анализаторе поверхности и пористости порошков ASAP 2020MP методами низкотемпературной адсорбции азота – методами БЭТ, BJH, t-plot и Дубинина-Астахова. Полученные текстурные характеристики порошков приведены в табл. 1.

Видно (табл. 1), что среди образцов диоксида кремния наиболее значительными текстурными характеристиками мезо- и микропор обладают синтезированные образцы МСМ-800 и МСМ-1200.

У белой сажи БС-120 наименее развитые характеристики. Образец ФА обладает микроразмерными частицами и характеризуется незначительными показателями пористости и площади поверхности.

Исследования влияния наноразмерного диоксида кремния в качестве дисперсного наполнителя на реологические свойства полимерных композиций проведено с использованием ротационного вискозиметра

RheotestRNN 4.1 методами реометрии. Полученная зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига при изменении температуры дисперсионной среды приведена на рис. 1 (кривая течения *1*).

Таблица 1 – Текстурные характеристики диоксида кремния и фосфата аммония

Дисперсный наполнитель	Мезопоры			Микропоры		
	$S_{БЭТ}$, м²/г	$V_{сум}$, см³/г	$D_{ср}$, нм	$V_м$, см³/г	$D_м$, нм	$S_{экв}$, м²/г
А-175	178	0,57	10,1	0,06	1,5	135
А-380	342	0,63	7,4	0,10	1,7	282
БС-120	108	0,64	23,7	0,03	1,7	70
МСМ-800	890	0,54	2,4	0,18	1,5	432
МСМ-1200	1180	0,65	2,2	0,26	1,6	809
ФА	0,1	0,006	14,6	-*	-*	-*
* - незначительная величина						

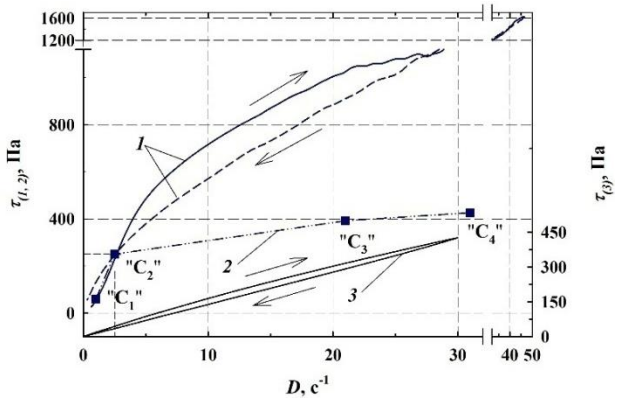


Рисунок 1– Зависимость напряжения сдвига композиций с А-175 (*1*) и с микрочастицами (*3*) от скорости сдвига. Положение точек «C_1» - «C_4» (*2*) соответствуют температуре, °С: *1* – 20; *2* – 30; *3* – 40; *4* – 50

Содержание аэросила А-175 в полимерной матрице на основе полидиенуретанэпоксида составляло 4,5% об. Для сравнения с наноразмерными частицами диоксида кремния на рис. 1 приведена зависимость для композиции с микроразмерыми частицами полиметилметакрилата сферической формы. Изменение скорости сдвига (*D*) во времени (отношение *D*/*t)* было равномерным при её увеличении и уменьшении и составляло 0,03 $с^{-1}$/с. Температура изменялась в диапазоне [20-50] °С.

Видно, что кривые течения композиции с микрочастицами при увеличении и уменьшении скорости сдвига образуют гистерезисную кривую с замкнутой областью (*3*). При исследовании влияния содержания микрочастиц в композиции и температуры среды получено, что их изменение приводит к изменению площади этих гистерезисных кривых и их положения или наклона относительно осей.

Заметно, что кривая течения *1* композиции с наноразмерными частицами дисперсного наполнителя А-175 характеризуется качественным отличием от кривой течения 2 композиции с микроразмерными частицами. Кривые течения *1* при увеличении и при уменьшении скорости сдвига пересекаются с образованием на гистерезисной кривой двух областей, расположенных ниже и выше точки «*C*». Появление отмеченных областей связано с процессами разрушения и образования микро- и наноструктур, или с преобладанием одного из этих процессов.

При изменении температуры дисперсионной среды изменяется положение точки «*C*», что сопровождается изменением площадей специфичных областей и их положения и, соответственно, изменением соотношения образование/разрушение микро- и наноструктур. В частности, при увеличении температуры от 20 до 50 ºС точка «*C*» смещается от 2 до 31 $с^{-1}$ по оси изменения скорости сдвига, что видно по линии *2,* отражающей тенденцию изменения положения точки пересечения кривых течения от «C_1» к «C_4». Похожие результаты получены при использовании аэросила марки А-380. Как следует из полученных результатов, дисперсность твердофазных компонентов полимерной композиции оказывает значительное влияние на её реологические свойства. Влияние дисперсности частиц наполнителя на реологию композиций отмечалось и в работах [4, 6].

Исследовано влияние колебательных деформационных воздействий на реологические свойства, деформацию, упругую и вязкую составляющие полимерной композиции с наноразмерным напонителем в зависимости от амплитуды и частоты приложенных гармонических колебаний. Композиции на основе олигодивинилизопрена с диоксидом кремния марок МСМ-800 и МСМ-1200 исследовались на вискозиметре RheotestRNN 4.1. Полученная зависимость деформации γ композиции с 3 % об. наполнителя МСМ-800 от частоты колебаний при изменении амплитуды колебаний при температуре среды 20°С приведена на рис. 2.

Видно (рис. 2), что большая величина пластической деформации полимерной дисперсной композиции достигается при меньшей частоте и большей амплитуде колебаний. Заметно, что изменение амплитуды колебаний от 25 до 50 Па приводит к большим изменениям деформации наполненной композиции, чем дальнейшее увеличение амплитуды от 50 до 75, и от 75 до 100 Па.

Вязкоупругие свойства композиций при приложении колебательных воздействий определены по характеризующему их углу сдвига фаз δ между напряжением сдвига и деформацией. В чисто упругих

материалах δ=0°. Для вязкоупругих материалов угол сдвига фаз δ находится в диапазоне 0-90°. Получено, что в композиции с 3 % об. наноразмерного наполнителя МСМ-800 значительный рост на 30% и более упругой составляющей её реологических свойств происходит с увеличением частоты от 0,01 до 10 Гц и с уменьшением амплитуды от 25 до 100 Па приложенных гармонических колебаний.

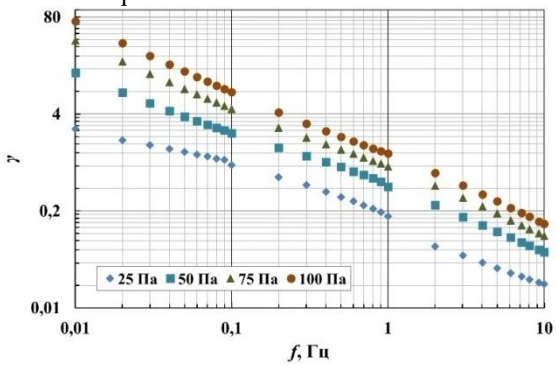


Рисунок 2 – Зависимость деформации γ от частоты колебаний f (Гц) при изменении амплитуды колебаний τ 25-100 Па

Исследованы закономерности течения дисперсной сыпучей композиции, состоящей из смеси микро- и наноразмерных частиц. В качестве микро- и наноразмерных частиц использованы ФА, аэросил марки А-380 и белая сажа марки БС-120 со средними размерами частиц 30 мкм, 10 и 23 нм соответственно. Частицы диоксида кремния характеризуются средней гидрофильностью, что следует из определённых на гониометре Drop Shape Analyzer DSA100 углов смачивания аэросила и белой сажи водой, равных 55° и 50° соответственно. В диоксид кремния, с целью уменьшения его гидрофильности и количества поглощаемой им влаги, и, соответственно, её влияния на течение порошка вводилась гидрофобизирующая добавка на основе кремнийорганических соединений. По измерениям смачиваемости белой сажи $БС_{мод}$, модифицированной введением добавки, получено, что её введение, даже в небольших количествах от 2 до 4 % масс., позволило улучшить гидрофобность БС-120 со значительным ростом угла смачивания – его увеличением с исходных 50° до 95-105°.

Добавление наночастиц диоксида кремния (А-380 и $БС_{мод}$) в микродисперсный порошок изменило показатели его текучести, как в динамическом режиме (рис. 3), так и при сдвиговых воздействиях (рис. 4).

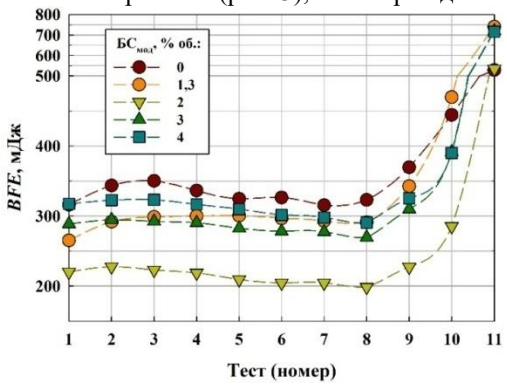


Рисунок 3 – Зависимость энергии течения микродисперсного порошка от скорости его течения (номер теста - скорость мм/с): (1-8) – 100; 9 – 70; 10 – 40; 11 – 10 при изменении содержания наноразмерных частиц $БС_{мод}$ от 0 до 4 %. об.

Показатели текучести порошков определены на порошковом реометре Freeman FT4, позволяющим исследовать различные режимы его течения [7]

Из кривых течения зависимости энергии течения смеси микро- и наноразмерного порошков от скорости движения измерительного элемента реометра или скорости течения порошков (рис. 3) видно, что максимальное уменьшение энергии течения, соответствующее улучшению текучести порошков, достигается при содержании сажи $БС_{мод}$ в количестве 2 % об. Дальнейшее увеличение содержания $БС_{мод}$ до 4 % об. приводит к росту энергии течения и, соответственно, к ухудшению текучести смеси порошков. Видно, что эта тенденция наблюдается при различных скоростях движения измерительного элемента реометра – от 100 до 10 мм/с, и, соответственно, при различных скоростях течения порошка.

Также определена зависимость показателя когезии «*C*», характеризующего сцепление частиц, от количества наноразмерных частиц аэросила А-380 и белой сажи $БС_{мод}$ в смеси с микроразмерными частицами ФА при приложении к дисперсной композиции сдвиговых воздействий (рис. 4).

Получено (рис. 4), что существует определенное, для каждой из исследованных смесей порошков, содержание в нём наноразмерных частиц, приводящее к минимальной когезии частиц, и, соответственно, к меньшим усилиям при смещении слоев порошка. Это содержание составило 1,4 и 2,1 % об. аэросила А-380 и модифицированной белой сажи $БС_{мод}$ соответственно. При этом минимум когезии С, равной 0,56 кПа, достигается при использовании $БС_{мод}$ с более крупными частицами размером 23 нм, чем при использовании аэросила А-380 с более мелкими частицами размером 10 нм и большей когезией С=0,83 кПа. Видно, что увеличение или уменьшение количества наноразмерных частиц аэросила и белой сажи, относительно минимальных определённых, приводит к увеличению когезии частиц при сдвиговых воздействиях.

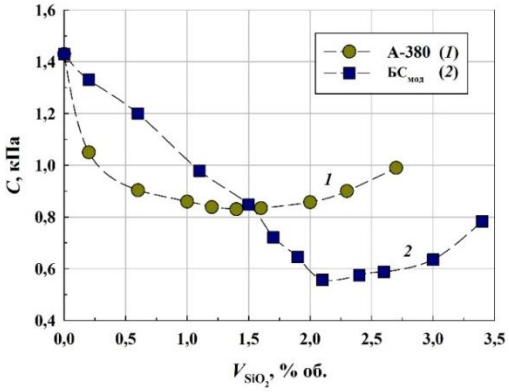


Рисунок 4 – Зависимость когезии частиц порошка от содержания в нём наноразмерных частиц А-380 (*1*) и $БС_{мод}$ (*2*)

Одно из объяснений улучшения показателей текучести смеси порошков заключается в следующем. В процессе распределения в объёме порошка наноразмерные частицы диоксида кремния «обволакивают» более крупные микрочастицы неправильной формы, что получено по результатам микроскопии. После этого скольжение микрочастиц при течении или сдвиге начинает происходить по плоскостям или слоям, образованным мелкими частицами, что способствует перемещению таких микрочастиц меньшими по величине сдвиговыми силами.

Таким образом, по результатам исследований определены закономерности влияния наноразмерного диоксида кремния, как дисперсного компонента полимерной композиции, на её реологические и вязкоупругие свойства при изменении режимов течения – сдвиговых и колебательных с изменением амплитуды и частоты.

Установлено, что течение полимерной композиции с наноразмерными частицами, в отличие от микроразмерных, сопровождается нетипичной формой гистерезисных кривых течения, образующих области с преимущественно неразрушенной или разрушенной структурой частиц. Получено, что площадь этих областей и форма кривой течения зависят от температуры дисперсионной среды.

Определено, что введение небольших, до 2,1 % об., количеств диоксида кремния с наноразмерными частицами в микродисперсный сыпучий порошок приводит к улучшению показателей его динамического и сдвигового течения – уменьшению энергии течения и когезии частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №20-03-00861-а.

Список литературы / References:

1.Зимон А.Д., Павлов А.Н. Коллоидная химия наночастиц. М.: Научный мир, 2012. 218 с.

2. Srajer G., Lewis L.H., Bader S.P., Epstein A.J., Fadley C.S. etal. Advances in nanomagnetism via X-ray techniques. JMMM, 2006, vol. 307, pp. 1-31.

3.Tang Z., Sheng P. Nano Science and Technology: Novel Structures and Phenomena, New York, Taylor and Francis, 2003, 272 pp.

4.Малкин А.Ю. Современное состояние реологии полимеров: достижения и проблемы. Высокомолекулярныесоединения, СерияА, 2009, т. 51, с. 106–136.

5. Koos E., Willenbacher N. Capillary Forces in Suspension Rheology. Science, 2011, 331, pp. 897-900.

6.Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. Неньютоновское течение структурированных систем. V. Возможность универсального реологического уравнения. Жидкие кристаллы и их практическое использование, 2013, № 3 (45), с. 35–44.

7. Salam A.M., Ezzat C.A., Derek G., Raman Abdul A. A. Measuring powder flowability with a modified Warren Spring cohesion tester. Particuology, 2011, vol. 9, pp. 148-154.

INFLUENCE OF NANOSCALE SILICON DIOXIDE ON THE FLOW PATTERNS OF POLYMER AND FREE-FLOWING COMPOSITIONS

Tselischev Y.G., Shamsutdinov A.S.
Perm Federal Research Center of UB RAS,
Akad. Koroleva Str., 3, Perm, 614013, Russia
email: tselishch@yandex.ru

Abstract. The regularities of the influence of technological parameters on quantitative and qualitative changes in the rheological properties of a dispersed polymeric composition with nanoscale particles of silicon dioxide are established.The investigation in the flow of blended powders permitted the following conclusion: small amounts of dispersive SiO_2 with nano-sized particles (1.4 % vol. aerosol or 2.1 % vol. of white carbon) added to a micro-dispersive powder (30 μm) result in its flowability improved.Viscous-elastic properties of an polymeric composition containing highly dispersive mesoporous silica were explored as affected by amplitude and frequency of strain vibrations. The growth of the elastic constituent in rheological properties of the composition was ascertained to occur with increasing frequency and decreasing amplitude of vibrations.

Key word: *dispersed composition, nanoparticles, silicon dioxide, powder fluidity, rheological properties*

СИСТЕМЫ ДЛЯ АККУМУЛЯЦИИ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА

Муштаков А.Г.,Серомлянова К. А., Анистратов Н.А., Смирнова С.С., Маркова Е.Б.
Российский университет дружбы народов (РУДН)
117198, ул. Миклухо-Маклая, д.6.,Москва,Россия
e-mail:tevtonec1@gmail.com

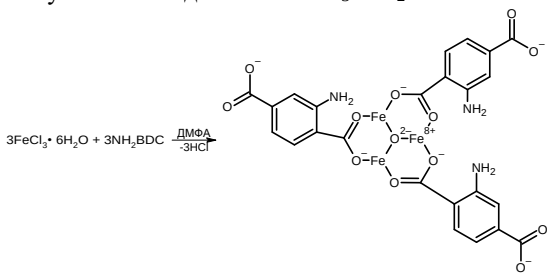
Аннотация. В этой работе были получены никельсодержащие металлоорганические каркасные соединения сольвотермальным методом, которые были испытаны в качестве потенциальных адсорбентов для хранения водорода. Доказана потенциальная эффективность наноструктурированного органического каркаса для хранения водорода. Полученные вещества анализировали методами рентгено-фазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, адсорбционной спектроскопии. Исследование пористой структуры на ASAP-2020 показывает полный анализ микро- и мезопор, их распределения по размерам и определение площади поверхности. Кроме того, образцы МОК дополнительно исследовали методом оптической микроскопии. Сольвотермальный метод приводит к получению кристаллической структуры Стоит отметить, что никельсодержащие МОК имели пористую поверхность. В работе приводятся микрофотографии, свидетельствующие кристалличности полученных МОК, причем сольвотермальный метод привел к получению однофазного Ni-BTC с моноклинной сингонии. В программе FullProf были рассчитаны параметры элементарной ячейки полученных образцов. Полученные данные хорошо согласуются с теорией. Ni-BTC демонстрировал относительно низкую кислотную способность. Адсорбцию водорода изучали методом термопрограмированной десорбцией При этом адсорбционное сродство к водороду показатели превосходство над имеющимися современные микропористые сорбенты в 3-3,5 раза, что позволит применить данный класс сорбентов для хранения водорода.

Ключевые слова: *металлоорганические каркасные соединения, наноструктурированные системы, адсорбция, аккумулирование водорода.*

Металл-органические каркасные структуры или МОК – это подкласс координационных соединений, состоящих из ионов металлов, координированных и связанных органическими лигандами. Однако это не координационные соединения. По терминалогии ИЮПАК МОК являются координационной сетью с органическими лигандами, содержащей поры [1].

Список сфер применения таких соединений довольно широк: фотокатализ; органический синтез [2, 3, 4]; адсорбция и хранение газов таких как метан [5], водород [6, 7], углекислый газ [8, 9, 10] и других; средства доставки лекарств [11], в том числе и при лечении рака [12] и так далее. Кроме того, их продолжают исследовать до сих пор, что доказывает значимость МОК и в настоящее время.

В данной работе исследуется NH_2-MIL-88B(Fe) на каталитические свойства в реакции крекинга пропана. Необходимый МОК был получен путём взаимодействия $FeCl_3 \times 6H_2O$ с 2-аминотерефталевой кислотой.



Элементарная ячейка Ni-BTC имеет моноклинную сингонию с пространственной группой C2. Изображение на рисунке1 демонстрирует строение Ni-BTC.

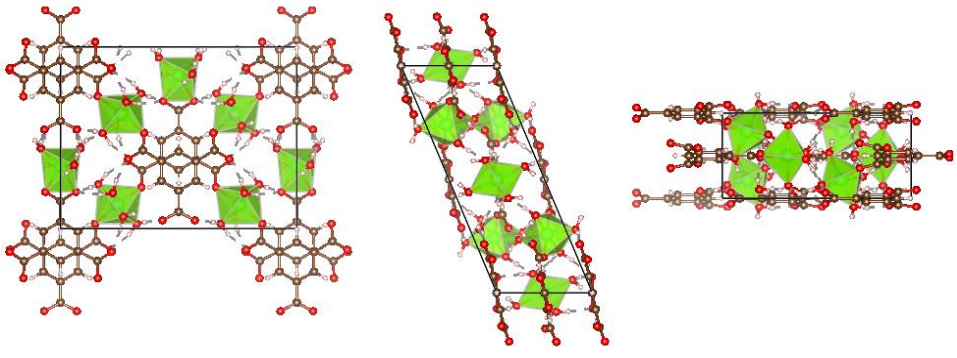


Рисунок 1 – Структура элементарной ячейки Ni-BTC в разных проекциях вдоль осей C, B и A соответственно

Элементарная ячейка не содержит окон, поэтому, следует предположить, что Ni-BTC – непористое вещество. Поскольку сингония моноклинная, стороны ячейки разные. Параметры элементарной ячейки следующие: a = 17.48 Å, b = 12.96 Å, c = 6.56 Å, α = 90°, β = 112,04°, γ = 90°, V = 1377.77 Å^3. В программе FullProf были рассчитаны параметры элементарной ячейки полученных образцов. Полученные данные хорошо согласуются с теорией. Это очередной раз показывает, что синтезированныеAMN-1 имеют структуру Ni-BTC. В таблице 1 приведены результаты расчета параметров элементарной ячейки AMN-1 и сравнение с теоретическими данными.

Таблица 1 – Теоретические и практические данные параметров элементарной ячейки структуры Ni-BTC, AMN-1соответственно.

Образец	a, Å	b, Å	c, Å	α	β	V, Å^3
AMN-1	17,30	12,87	6,53	90	111,41	1353,67
Ni-BTC (теор.)	17,48	12,96	6,56	90	112,04	1377,77

Микрофотографии образца AMN-1 представлены на рисунке 2.

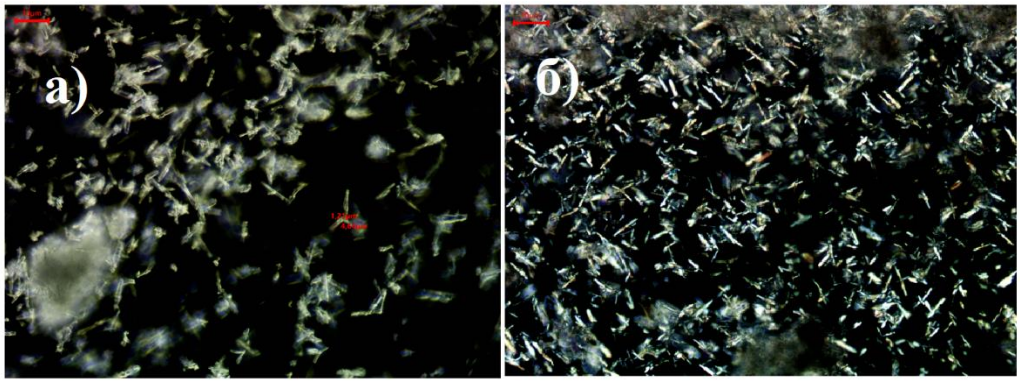


Рисунок 2 – Микрофотографии AMN-1: а) в проходящем свете, б) в поляризованном свете

На данном рисунке четко видно форму кристаллов, а также появилась возможность измерить их длину и ширину. Кристаллы игольчатые, в форме палочек, длина которых примерно 4,64 мкм, а ширина примерно 1,21 мкм. Характер поведения поляризованного света показывает, что кристаллы низкой симметрии. Судя по всему, эти кристаллы моноклинной сингонии низшей категории симметрии, что согласуется с РФА.

Адсорбцию водорода изучали методом термопрограмированной десорбцией, для анализа использовали хроматограф Кристалл 2000М, снабженный пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности. Количественные соотношения и были определялись с использованием стандартной программы Хроматек Аналитик 1.21 (рис. 3).

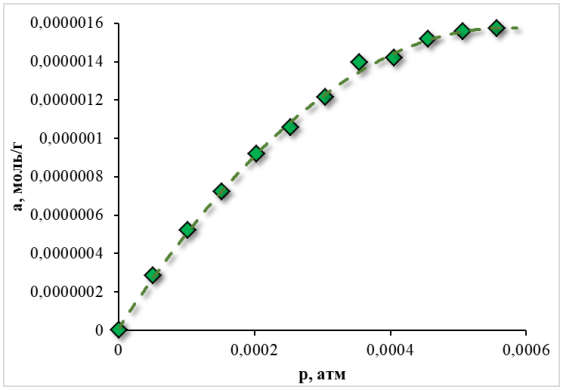


Рисунок 3 – Изотермы адсорбции водорода

Из изотерм адсорбции видно, что максимум насыщения составляет 1,6мкмоль/г. При этом степень насыщение не изменяется после процесса трехкратного рециклинга.

Данные показатели превосходить имеющиеся современные микропористые сорбенты в 1,5 раза, что позволит применить данный класс сорбентов для хранения водорода.

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН

Список литературы / References:

1. Металл-органические каркасные структуры как адсорбенты для аккумулирования природного газа. А. Ю. Цивадзе, О. Е. Аксютин, А. Г. Ишков [и др.]. Успехи химии. – 2019. – Т. 88.– № 9. – С. 925-978. – DOI: 10.1070/RCR4873

2. Development of a highly porous Fe-based MOF using symmetrically incompatible building blocks: Selective oxidation of benzyl alcohols. HoseinGhasempour, FarnooshZareKarizi, Ali Morsali, Xiao-Wei Yan. Applied Materials Today, т.24, 101157, 2021. DOI: 10.1016/j.apmt.2021.101157

3.Areadilyavaible urea based MOF that act as a highly active heterogeneous catalyst for Friedel-Crafts reaction of indoles and nitrostryenes. Chengfeng Zhu, Qingqing Mao, De Li, Changda Li, Yiyang Zhou, Xiang Wu, Yunfei Luo, Yougui Li. Catalysis Communications, т. 104, с. 123-127, 2018. DOI: 10.1016/j.catcom.2017.10.010

4. One-step solvent-free aerobic oxidation of aliphatic alcohols to esters using a tandem Sc-Ru⊂MOF catalyst. Tingkai Feng, Songwei Zhang, Conger Li, Tao Li. Green Chemistry, т. 24, 4, с. 1474-1480, 2022. DOI: 10.1039/dlgc04289k

5. Adsorption of methane and nitrogen on Basolite MOFs: Equilibrium and kinetic studies. David Ursueguía, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. Microporous and Mesoporous Materials, т. 298, 110048, 2020. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110048

6. Hydrogen storage in MIL-88 series. Nguyen Thi Xuan Huynh, ViorelChihaia, and Do Ngoc Son1. Journal of Materials Science, 54, с. 3994-4010, 2019. DOI: 10.1007/s10853-018-3140-4

7. Understanding Volumetric and Gravimetric Hydrogen Adsorption Trade-off in Metal−Organic Frameworks. Diego A. Gómez-Gualdrón, Timothy C. Wang, Paula García-Holley, Ruth M. Sawelewa, Edwin Argueta, Randall Q. Snurr, Joseph T. Hupp, TanerYildirim, and Omar K. Farha. ACS Applied Materials & Interfaces, 9, с. 33419-33428, 2019. DOI: 10.1021/acsami.7b01190

8. Copper benzene-1,3,5-tricarboxylate (Cu-BTC) metal-organic framework (MOF) and porous carbon composites as efficient carbon dioxide adsorbents. Yuanyuan Liu, PramilaGhimire, MietekJaroniec. Journal of Colloid and Interface Science, т. 535, с. 122-132, 2019. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.09.086

9. Adsorption breakthrough and cycling stability of carbon dioxide separation from CO2/N2/H2O mixture under ambient conditions using 13X and Mg-MOF-74. Naef A. A. Qasem, Rached Ben-Mansour. Applied Energy, т. 230, с. 1093-1107, 2018. DOI: 10.1016/j.apenenergy.2018.09.069

10.Cyano-bifunctional MOFs as superior catalysts for carbon dioxide fixation under co-catalyst and solvent free conditions. MahdieSaghian, Saeed Dehghanpour, MassoomehSharbatdaran. Applied Catalysis A: General, т. 612, с. 117982, 2021. DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117982

11. Metal-Organic Framework Nanocarriers for Drug Delivery in Biomedical Applications. Yujia Sun, Liwei Zheng, Yu Yang, Xu Qian, Ting Fu, Xiaowei Li, Zunyi Yang, He Yan, Cheng Cui, Weihong Tan. Nano-Micro Letters, 12, номерстатьи: 103, 2020. DOI: 10.1007/s40820-020-00423-3

12. Application of MOF materials as drug delivery systems for cancer therapy and dermal treatment. ShadpourMallakpour, ElharmNikkhoo, ChaudheryMustansar Hussain. Coordination Chemistry Reviews, т. 451, 214262. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.214262

SYSTEMS FOR HYDROGEN ACCUMULATION BASED ON NANOSTRUCTURED ORGANIC FRAMEWORK

Mushtakov A.G., Seromlyanova K.A., Anistratov N.A., Smirnova S.S., Markova E.B.
Peoples' Friendship University of Russian (RUDN University)
Miklukho-Maklaya str. 6, Moscow, 117198 Russian Federation
e-mail:tevtonec1@gmail.com

Abstract. In this work, nickel-containing organometallic framework compounds were obtained by the solvothermal method, which were tested as potential adsorbents for hydrogen storage. The potential efficiency of a nanostructured organic framework for hydrogen storage has been proven. The resulting substances were analyzed by X-ray phase analysis, low-temperature nitrogen adsorption, and adsorption spectroscopy. The analysis of the pore structure at ASAP-2020 shows a complete analysis of micro- and mesopores, their size distribution and determination of the surface area. In addition, the MOF samples were additionally examined by optical microscopy. The solvothermal method leads to a crystal structure. It should be noted that nickel-containing MOFs had a porous surface. Microphotographs are presented in the work, indicating the crystallinity of the obtained MOFs, and the solvothermal method led to the preparation of single-phase Ni-BTC with a monoclinic system. In the FullProf program, the unit cell parameters of the obtained samples were calculated. The data obtained are in good agreement with the theory. Ni-BTC showed a relatively low acidity. Hydrogen adsorption was studied by the method of thermally programmed desorption. At the same time, the adsorption affinity for hydrogen is 3-3.5 times superior to the available modern microporous sorbents, which will allow the use of this class of sorbents for hydrogen storage.

Keyword*. organometallic framework compounds, nanostructured systems, adsorption, hydrogen storage*

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА ДЛЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ПНГ

Серомлянова К. А., Симутина А.С., Курочкин А.В., Удалая В.С., Маркова Е.Б.
Российский университет дружбы народов (РУДН)
117198, ул. Миклухо-Маклая, д.6., Москва,Россия
e-mail:seromlyanova@bk.ru

Аннотация. Работа посвящена изучению наноструктурированных каталитических систем на основе соединений молибдена. Исследован каталитический процесс крекинга пропана при использовании высокоактивных и селективных катализаторов на основе молибдена с нанесением на алюмооксидную подложку (MoO_3/γ-Al_2O_3, $FeMoO_4/\gamma$-Al_2O_3, $NiMoO_4/\gamma$-Al_2O_3, MoS_2, MoS_2/γ-Al_2O_3, $NiMoS_2/\gamma$-Al_2O_3, $FeMoS_2/\gamma$-Al_2O_3, $KMoS_2/\gamma$-Al_2O_3, $CoMoS_2/\gamma$-Al_2O_3, $KCoMoS_2/\gamma$-Al_2O_3). Протестированы все каталитические системы для определения параметров пористой структуры из изотерм адсорбции паров азота при температуре 77 К, измеренных на автоматической высоковакуумной установке ASAP 2020-MP Micromeritics, США в интервале относительных давлений паров от 0.001 до 0.98. Поскольку на поверхности сложнооксидных катализаторов присутствуют центры различных типов, то их различие (неоднородность) были определены на основании изучения кинетики адсорбции тест-молекулы пиридина. Высокая каталитическая активность как для оксидных, так и сульфидных систем на основе молибдена - конверсия достигает максимума при 1000 К, при этом показано, что для сульфидных систем наблюдается возрастание каталитической активности при повторных каталитических опытах из-за образования карбидных соединений. Допирование калием приводит к возрастанию как активности, так и селективности в образовании олефинов, порядка 95% при максимальной конверсии, что указывает на влияние генезисаструктуры молибденсодержащих каталитических систем на механизм крекинга пропана.
***Ключевые слова*:** *дегидрирование пропана, наноструктурированные катализаторы, легкие олефины, соединения молибдена.*

В настоящее время интерес исследователей обращен к переходным элементам, таким как молибден. Это обусловлено выдающимися свойствами этих металлов, такими как значительная теплопроводность, при этом высокая резистентность к повышенным температурам, достаточно высокая температура плавления, а также устойчивость к пониженному давлению. Также почетное место в современной химии занимают оксиды переходных металлов, которые обладают рядом не менее удивительных свойств[1, 2].Если говорить о нестехиометрических оксидах молибдена, то важно отметить, что атомы молибдена могут быть замещены атомами переходных металлов, эта особенность позволяет использовать эти многокомпонентные системы в разных направлениях, а конкретно в катализе становится возможным варьировать свойства катализаторов в широких пределах. Одно из самых важных приложений оксида молибдена и его производных является катализ. Катализаторы на основе MoO_3 имеют высокую стабильность, а также высокую селективность в различных химических процессах, таких как крекинг легких олефинов. В последние годы были изучены два различных процесса дегидрирования пропана, а именно это окислительное дегидрирование (ODH) пропана и неокислительное дегидрирование пропана (PDH). ODH является интересной технологией с высокой конверсией и экономией энергии благодаря окисления водорода окислителями, такими как кислород, диоксид углерода и оксид азота [3, 4, 5]. Однако, препятствие этой технологии - низкая селективность по отношению к пропилену, вызванная переокислением, до сих пор не удалось преодолеть [5]. PDH был коммерциализирован с использованием катализаторов на основе Pt и Cr соответственно [6, 7]. Тем не менее, высокая стоимость платины, токсичность хрома и быстрая дезактивация обоих катализаторов создают экономические и экологические проблемы [8, 9].

В данной работе провелись исследования катализаторов на основе молибдена с на несением на алюмооксидную подложку (MoO_3/γ-Al_2O_3, $FeMoO_4/\gamma$-Al_2O_3, $NiMoO_4/\gamma$-Al_2O_3, MoS_2, MoS_2/γ-Al_2O_3, $NiMoS_2/\gamma$-Al_2O_3, $FeMoS_2/\gamma$-Al_2O_3, $KMoS_2/\gamma$-Al_2O_3, $CoMoS_2/\gamma$-Al_2O_3, $KCoMoS_2/\gamma$-Al_2O_3). Определение текстурных параметров поверхности в данной работе проводится на автоматизированном анализаторе поверхности ASAP-2020MP.

Все образцы, за исключением систем модифицированных калием, имеют схожесть с изотермой V типа и имеют два характерных участка. Сначала мы видим S-образную форму изотермы, что свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции. Такая форма характерна для дисперсных макропористых и непористых материалов. Затем появляется участок, свидетельствующий о протекании капиллярной реакции. По данному участку можно сделать вывод, что поверхность адсорбента имеет мезопоры. Петля гистерезиса имеет тип H1, который характерен для корпускулярной пористой структуры, образованной сферическими частицами близкого размера с однородной упаковкой. Форма пор – цилиндрическая.

В случае допирования ионами K^+ образцов $MoS_2|\gamma$-Al_2O_3 и $CoMoS_2|\gamma$-Al_2O наблюдается сужение петли гистерезиса и ее замыкание в области относительных давлений при значении P/P_0 стремящегося к 0,9. Данный факт свидетельствует о том, что нанесение ионов K^+ приводит к резкому сокращению доли мезопор. Изменение формы петли гистерезиса с H1 типа на H3 типа указывает на то, что сферическая структура поры изменяется на щелевидную с частичным закрытием.

$$\frac{a(\infty)C\cdot p/p(s)}{\left(1-\frac{p}{p(s)}\right)[1+(C-1)p/p(s)} = a$$ – общий вид уравнения БЕТ

$$\frac{1}{a(\frac{p(s)}{p}-1)} = \frac{1}{a(\infty)*C} + \frac{C-1}{a(\infty)C}\,p/p(s)$$ – линейная форма уравнения БЭТ

Величина значения $\frac{1}{a(\infty)*C}$ видна из графика, а $\frac{C-1}{a(\infty)C}$ равняется тангенсу угла наклона прямой $tg(\alpha)$. Удельная площадь поверхности рассчитывается по формуле

$$S(уд) = \frac{a(\infty)}{22400} * w * N(a) * 10^{-20}$$

Рассчитанные методом BET удельные поверхности представлены на рисунке 1. Из данной гистограммы видно, что нанесение на оксидную подложку оксидных, сульфидных и сложнооксидных систем приводит к уменьшению удельной поверхности.

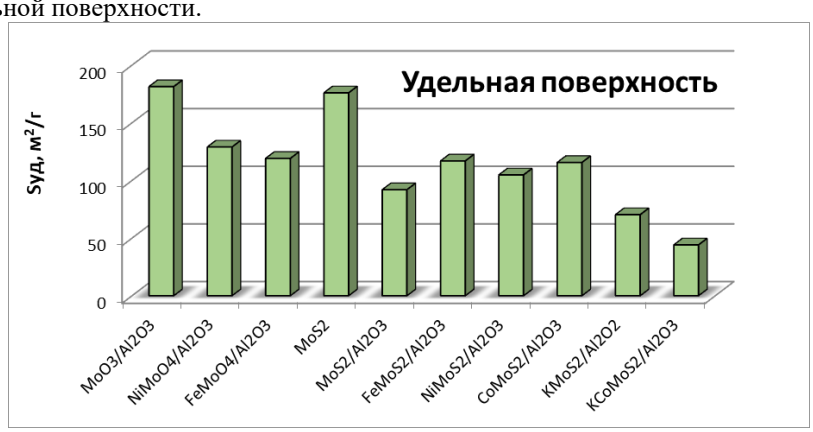


Рисунок 1 – Гистограмма значения удельной поверхности молибен-содержащих катализаторов

При колоборации MoS_2 и γ-Al_2O_3 наблюдается синергетический эффект по уменьшению удельной поверхности. Данный факт дает основания полагать, что данный материал представляет собой не механическую смесь, а композиционную структуру единого каркасного материала (рисунок 2).

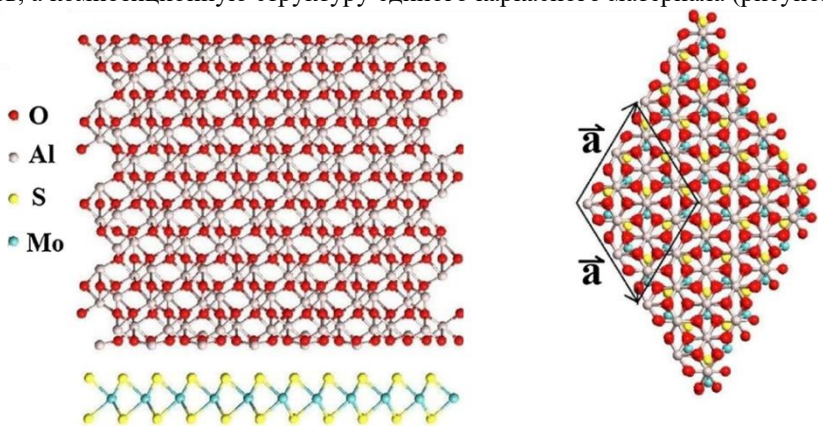


Рисунок 2 – Структура каркасного материала состава MoS_2/γ-Al_2O_3

При этом модифицирование инертной матрицы как оксидами переходных металлов, так и допирование ионами переходным металлов сульфида молибдена (IV) незначительно уменьшает удельную поверхность до 100-120 м^2/г. Модификация ионами K^+ резко уменьшает удельную поверхность до 45-70 м^2/г, делая ее практически непористой.

Наличие мезопор благоприятно влияет протеканию крекинга пропана, обеспечивая лучшему проникновению молекул реактанта к каталитическим центрам. Наличие каталитических центров при протекании конверсии пропана обусловлено электронно-акцепторными центрами, которые определялись адсорбцией пиридина из жидкой фазы.

Для определениясилыкислотныхцентровкинетическиезависимостиколичестваадсорбированногопиридина от Δtделилисьнаотносительно линейные участки, для которых определялся тангенс угла наклона. О скорости адсорбции (на быстром и медленном этапах), а также значению равновесной адсорбции для всех исследуемых образцов, можно судить на основании данных представленных на рисунке 50.Скорости адсорбции W рассчитывались показанному ранее уравнению в линейном форме имеет вид: N = a + bt. Начальный участок на представленных графиках характеризует быструю адсорбцию с сильными кислотными центрами. Скорость быстрой адсорбции W1 = b (t<20) была определена по тангенсу угла наклона прямой N=f(t). Скорость медленной адсорбции пиридина Py на кислотных центрах второго типа, менее активных, W2 = b, определялась по тангенсу угла наклона прямой N=f(t) для t ≥20 минут(рис. 3).

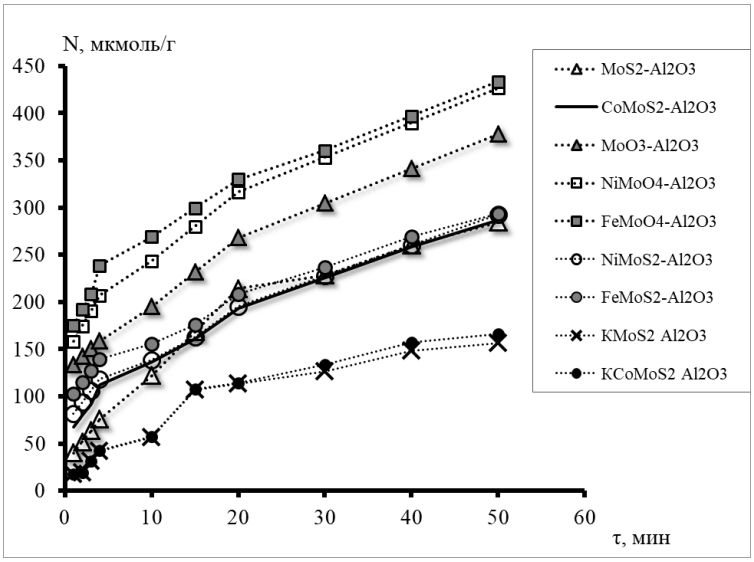


Рисунок 3 – Кинетика сорбции пиридина на молибден-содержащих образцах.

Из гистограммы видно, что наибольшими электронно-акцепторными центрами обладают оксидные каталитические системы нанесенные на γ-Al_2O_3. Изменение кислорода на серу приводит к потери количества электронно-акцепторных центров.

Начальный участок характеризует быструю адсорбцию с сильными кислотными центрами W1. По тангенсу угла наклона прямой, определяли скорость W2 на центрах второго типа (медленная адсорбция). Из рисунков видно, что наиболее сильные каталитические центры преобладают у MoS_2/γ-Al_2O_3 и MoO_3/γ-Al_2O_3. Изменение в каталитических системах центров адсорбции связанных с наличием ионов d-металлов прогнозируемо не приводят к уменьшению электронно-акцепторных центров несмотря на уменьшение удельной поверхности.

При термическом крекинге пропана образование продуктов начиналось выше 700 °С, и при 750 °С конверсия составляла всего 2%, которая при дальнейшем повышении температуры до 800 °С увеличивается до 20%, а основными продуктами являлись метан и этан.

В присутствии катализаторов на основе молибдена наблюдается увеличение конверсии пропана, которая достигает 100% уже при температуре 700°С(рис. 4). Проанализировав график зависимости, представленный на рисунке 56, были определены температуры, при которых наблюдается максимум конверсии пропана для каждого катализатора. Так, для $FeMoO_4$/γ-Al_2O_3 и конверсия пропана составляет 100% соответственно при температуре 700°С. При той же температуре для образца $NiMoO_4$/γ-Al_2O_3 конверсия составила 86%, для MoO_3/γ-Al_2O_3 и $KCoMoS_2$/γ-Al_2O_3 значения равны соответственно 73%. Образцы $NiMoS_2$/γ-Al_2O_3, $CoMoS_2$/γ-Al_2O_3, $KMoS_2$/γ-Al_2O_3 и $FeMoS_2$/γ-Al_2O_3 при температуре 700°С показали значения конверсии от 41% до 50% соответственно. Для MoS_2/γ-Al_2O_3 и MoS_2 наблюдались сравнительно низкие показатели конверсии пропана - 32% и 23% соответственно.

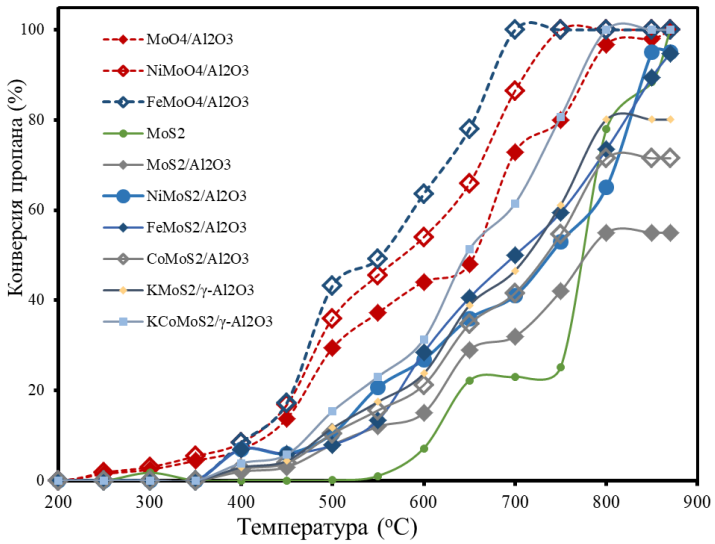


Рисунок 4 – Зависимость конверсии пропана от температуры для молибден содержащих катализаторов.

При крекинге пропана происходит не только образование CHx радикалов, но и образование свободного углерода, который, в свою очередь может реагировать с образующимся водородом с образованием метана и

других углеводородов. С повышением температуры начинает превалировать взаимодействие атомов свободного углерода между собой и, как следствие, зауглероживание.

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН

Список литературы / References:

1. Cherednichenko A.G., Markova E.B., Sheshko T.F., Morozova E.A. Thermal-catalytic destruction of polyolephin polymers in presence of $LnVO_3$ and $LnVO_4$ Catalysis Today, V.379, P. 80–86, 2021.

2. Revina A.A., Markova E.B., Suvorova O.V., Tereshina, T.A., Cherednichenko A.G. Effect of Doping of Plant Raw-Based Activated Carbons with Iron Nanoparticles on Their Catalytic Activity in the Reaction of Propane Dehydrogenation, Petroleum Chemistry. V. 60. № 5. P. 585–591. 2020.

3. L. Cao, P. Dai, L. Zhu, L. Yan, R. Chen, D. Liu, X. Gu, L. Li, Q. Xue, X. Zhao , Graphitic carbon nitride catalyzes selective oxidative dehydrogenation of propane, Appl. Catal. B: Environ., 262 118277, 2020.

4. Y. Liu, L. Luo, Y. Gao, W. Huang, CeO_2 morphology-dependent NbO_x-CeO_2 interaction, structure and catalytic performance of $NbOx/CeO_2$ catalysts in oxidative dehydrogenation of propane, Appl. Catal. B: Environ., 197 214-221., 2016.

5. M.A. Atanga, F. Rezaei, A. Jawad, M. Fitch, A.A. Rownaghi, Oxidative dehydrogenation of propane to propylene with carbon dioxide, Appl. Catal. B: Environ., 220 429-445, 2018.

6. C. Xiong, S. Chen, P. Yang, S. Zha, Z.-J. Zhao, J. Gong, Structure-Performance Relationships for Propane Dehydrogenation over Aluminum Supported Vanadium Oxide, ACS Catal., 9 5816-5827, 2019.

7. K. Searles, G. Siddiqi, O.V. Safonova, C. Coperet, Silica-supported isolated gallium sites as highly active, selective and stable propane dehydrogenation catalysts, Chem. Sci., 8 2661-2666, 2017.

8. Y. Dai, J. Gu, S. Tian, Y. Wu, J. Chen, F. Li, Y. Du, L. Peng, W. Ding, Y. Yang, γ-Al2O3 sheet-stabilized isolate Co2+ for catalytic propane dehydrogenation,, J. Catal., 381 482-492., 2020.

9. K. Searles, K.W. Chan, J.A. Mendes Burak, D. Zemlyanov, O. Safonova, C. Copéret , Highly Productive Propane Dehydrogenation Catalyst Using Silica-Supported Ga–Pt Nanoparticles Generated from Single-Sites, J. Am. Chem. Soc., 140 11674-11679, 2018.

NANOSTRUCTURED CATALYTIC SYSTEMS BASED ON MOLYBDENUM COMPOUNDS FOR APG PROCESSING

Seromlyanova K. A., Simutina A. S., Kurochkin A. V., Udalaya V. S., Markova E. B.
Peoples' Friendship University of Russian (RUDN University)
Miklukho-Maklaya str. 6, Moscow, 117198 Russian Federation
e-mail:seromlyanova@bk.ru

Abstract. The work is devoted to the study of nanostructured catalytic systems based on molybdenum compounds. The catalytic process of propane cracking was studied using highly active and selective molybdenum-based catalysts deposited on an alumina substrate (MoO_3/γ-Al_2O_3, $FeMoO_4/\gamma$-Al_2O_3, $NiMoO_4/\gamma$-Al_2O_3, MoS_2, MoS_2/γ-Al_2O_3, $NiMoS_2/\gamma$- Al_2O_3, $FeMoS_2/\gamma$-Al_2O_3, $KMoS_2/\gamma$-Al_2O_3, $CoMoS_2/\gamma$-Al_2O_3, $KCoMoS_2/\gamma$-Al_2O_3). All catalytic systems were tested to determine the parameters of the porous structure from nitrogen vapor adsorption isotherms at a temperature of 77 K, measured on an ASAP 2020-MR Micromeritics automatic high-vacuum setup, USA, in the range of relative vapor pressures from 0.001 to 0.98. Since centers of various types are present on the surface of complex oxide catalysts, their difference (heterogeneity) was determined based on a study of the adsorption kinetics of the pyridine test molecule. High catalytic activity for both oxide and sulfide systems based on molybdenum - the conversion reaches a maximum at 1000 K, while it is shown that for sulfide systems an increase in catalytic activity is observed during repeated catalytic experiments due to the formation of carbide compounds. Doping with potassium leads to an increase in both activity and selectivity in the formation of olefins, about 95% at maximum conversion, which indicates the influence of the genesis of the structure of molybdenum-containing catalytic systems on the mechanism of propane cracking.

Key word*. propane dehydrogenation, nanostructured catalysts, light olefins, molybdenum compounds.*

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЖЕЛЕЗО-ЗАМЕЩЕННОГО И ЖЕЛЕЗО-КРЕМНИЙ-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

Макарова С.В.[1], Исаев Д.Д.[1,2], Булина Н.В.[1]
[1]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе18, 630090, г. Новосибирск, Россия
[2]Новосибирский государственный университет,
ул. Пирогова 1, 630090, г. Новосибирск, Россия
e-mail:makarova@solid.nsc.ru

Аннотация. Гидроксиапатит - это материал, химически сходный с минеральным составом костей и зубных тканей человека. Введение заместителей в структуру гидроксиапатита приводит к изменению биологических и физико-химических свойств. Методом быстрого механохимического синтеза было получено две серии образцов с разными типами замещения и разными концентрациями ионов заместителей: с одинарным замещением ионов кальция на ионы железа и с одновременным двойным замещением ионов кальция на ионы железа и фосфатной группы на силикатную. Синтезированные образцы были исследованы с помощью порошковой рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии. Показано, что данный способ синтеза позволяет получить однофазный продукт после 30 мин механического воздействия на реакционную смесь в планетарной шаровой мельнице. Предел замещения в обоих типах модифицирования структуры составляет 1.5 моль на моль апатита. Параметры кристаллической решетки и размер кристаллитов замещенных апатитов зависит от степени замещения.
Ключевые слова: *гидроксиапатит, механохимический синтез, катион-анионное-замещение, железо, кремний.*

Введение. Гидроксиапатит – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА) – ведущий материал в различных ортопедических и ортодонтических областях медицины, обладающий биологической активностью и биосовместимостью с костной тканью[1−2]. Благодаря химическому и структурному сходству с минеральной компонентой костей и зубов, этот неорганический фосфат широко применяется в медицине в индивидуальном виде, в виде композитов и покрытий [3−5].Несмотря на вышеупомянутые свойства, синтетический ГА находит ограниченное применение в качестве заменителя костной ткани человека из-за низких остеокондуктивных и механических характеристик [6].

В настоящее время ведутся интенсивные исследования по синтезу ГА с различными ионными замещениями для улучшения вышеуказанных показателей. Элементарная ячейка стехиометрического гидроксиапатита содержит 10 катионов кальция, расположенных в двух неэквивалентных положениях: четыре в положении CaI, каждый из которых окружен девятью атомами кислорода, и шесть в положении CaII, каждый из которых окружен семью атомами кислорода [1, 7]. Такое расположение атомов ячейке делает структуру апатита относительно гибкой и стабильной, что помогает проводить как катионные, так и анионные замещения. Катионы кальция можно заместить на Mg^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Fe^{2+}, фосфатные анионы– на SiO_4^{4-}или CO_3^{2-}, а гидроксильную группу – на F^- или CO_3^{2-}[8−11].

Введение ионов заместителей в структуру ГА оказывает влияние на его свойства [12]. Можно повысить биологическую активность материала, усилить взаимодействие с костной тканью, придать антибактериальные свойства, повысить растворимость материала или его прочностные характеристики [12].

Среди катионов заместителей, ионы железа вызывают большой интерес, поскольку они являются биологически важными компонентами для большинства клеточных функций и ферментативных процессов организма. Кроме того, замещение катионов кальция на катионы железа придает ГА магнитные свойства, что дает дополнительные возможности применения данной керамики в качестве нагревающего медиатора в гипертермической терапии при лечении рака и доставки лекарств в определенные участки организма, на которые можно будет воздействовать внешним магнитным полем[13−14].

Одним из наиболее важных анионов заместителей является силикатная группа, кремний оказывает влияние на формирование костной ткани и ее кальцификацию[12]. Кроме того, сообщается, что кремний стимулирует клеточную активность, такую как пролиферация и дифференцировка остеобластов и минерализация ГА[15].

Данная работа посвящена исследованию возможностей механохимического синтеза ГА с одинарным замещением на катионы железа и двойным замещением на катионы железа и силикатную группу.

Экспериментальная часть. Синтез образцов незамещенного ГА (реакция 1), железо-замещенного ГА (Fe-ГА, реакция 2) и железо-кремний-замещенного ГА (FeSi-ГА, реакция 3) проводился механохимическим способом в планетарной мельнице АГО-2 в стальных барабанах со стальными шарами. Скорость вращения барабанов вокруг своей оси составляла 1800 об/мин. В качестве исходных реагентов были взяты свежеобожженный оксид кальция CaO «ч.д.а.», гидроортофосфат кальция $CaHPO_4$ «ч.», ортофосфат железа $FePO_4{\cdot}2H_2O$«ч.д.а.» и диоксид кремния $SiO_2{\cdot}0.7H_2O$«ч.д.а.». Синтез образцов проводился в течение 30 мин механического воздействия на смесь реагентов, взятых в стехиометрическом соотношении в соответствии с реакциям 1−3.Предполагалось проверить возможность замещения катиона кальция на катион железа IIIи фосфатной группы на силикатную. Для уменьшения вклада катионов железа, вносимых в реакционную смесь путем натира с мелющих тел, была проведена предварительная футеровка реакционной зоны смесью

исходных реагентов. При использовании футеровки концентрация железа в ГА, полученном по реакции 1, составила 0.03 вес.%.

$$6CaHPO_4 + 4CaO \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2H_2O \quad (1)$$

$$6CaHPO_4 + (4-x)CaO + xFePO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow Ca_{10-x}Fe_x(PO_4)_6(OH)_{2-x}O_x + nH_2O \quad (2)$$

$$(6-2x)CaHPO_4 + (4+x)CaO + xFePO_4 \cdot 2H_2O + xSiO_2 \cdot 0.7H_2O \rightarrow\rightarrow Ca_{10-x}Fe_x(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_2 + nH_2O, \quad (3)$$

гдех = 0.5, 1.0, 1.5 и 2.0.

Дифрактограммы синтезированных соединений регистрировались на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в геометрии Брегга-Брентано с медным излучением. Рентгенофазовый анализ соединений проводился с использованием порошковой базы данных ICDD PDF-4 (2011 г.). Методом Ритвельда в программе Topas 4.2 (Bruker, Германия) было проведено уточнение параметров элементарной ячейки ГА (*a* и *c*), ее объема (V) и области когерентного рассеяния (ОКР).

Инфракрасные спектры с Фурье преобразованием (ИК) были получены с помощью прибора INFRALUMFT801 (Simex, Россия). Для съемки ИК-спектров были подготовлены таблетированные образцы из смеси синтезированных веществ с KBr.

Результаты и обсуждение.

1. Рентгенофазовый анализ. На рис. 1 представлены дифрактограммы механохимически синтезированных порошков Fe-ГА (а) и FeSi-ГА (б) с разной концентрацией иона заместителя. На дифрактограммах присутствуют рефлексы только фазы ГА, соответствующие карточке PDF 40-11-9308. С ростом концентрации вводимого заместителя наблюдается уменьшение интенсивности рефлексов, а также их уширение, следовательно введение заместителя осложняет процесс формирования структуры замещенного ГА, причем двойное замещение еще больше затрудняет данный процесс. В случае введения только катионов железа рефлексы ГА присутствуют вплоть до максимальной степени замещения x = 2.0 (рис. 1*а*), однако при этой величине замещения часть материала аморфизована. При двойном замещении с аналогичной величиной степени замещения формируется полностью аморфный продукт (рис. 1*б*).

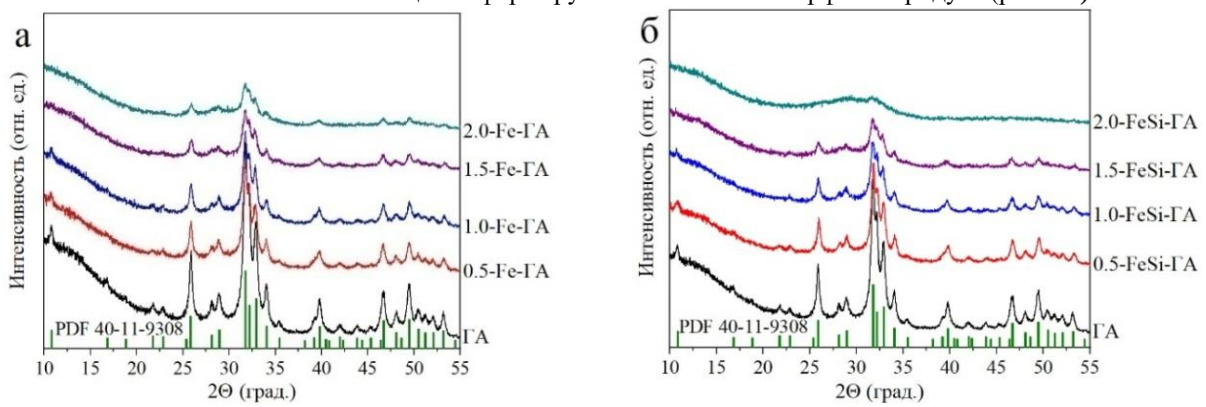


Рисунок 1 – Порошковые дифратограммы образцов серий Fe-ГА (а) и FeSi-ГА (б), полученных механохимическим методом

Результаты уточнения параметров элементарной ячейки синтезированных соединений представлены в табл. 1. Установлено, что введение катиона железа в диапазоне концентраций x = 0 – 1.5 приводит к увеличению параметра *a* и уменьшению параметра *c*,при этом объем ячейки уменьшается, что согласуется с изменением размера ионного радиуса замещаемого катиона: Ca^{2+} = 1.06 Å, Fe^{3+} = 0.67 Å [16]. Значения параметров кристаллической решетки для образца с x = 2.0 выпадает из общей динамики, что указывает на другой принцип замещения в этом образце,в связи с чем можно считать концентрацию x = 1.5 пределом замещения катиона кальция на железо. Величина ОКР с ростом концентрации железа уменьшается, указывая на осложнение процесса формирования кристаллитов (табл. 1).

При двойном замещении параметры решетки ведут себя аналогично случаю одинарного замещения, однако параметр *a* увеличивается более значительно. Исходя из литературных данных [17], данное явление обусловлено влиянием силикатной группы SiO_4^{4-}, которая имеет бóльший ионный радиус по сравнению с фосфатной группой и оказывает влияние в основном на параметр *a*: 9.4209Å (ГА) и 9.4323 Å (1.0-Si-ГА) [18]. При двойном замещении величина ОКР становится еще меньше – наличие двух типов ионов заместителей еще больше осложняет процесс формирования решетки ГА. Кроме этого, осложняющим фактором может являться вода, вносимая в систему с реагентом-носителем иона заместителя. Ортофосфат железа и оксид кремния, использованные при синтезе, являются гидратами, соответственно при двойном замещении воды вносится больше. При этом в реакциях синтеза с одинаковым содержанием воды, например, образцов2.0-Fe-ГА (участвовало 4 моль H_2O) и 1.5-FeSi-ГА (участвовало 4.05 моль H_2O),дифрактограммы имеют схожий вид, сравнимые интенсивности рефлексов и величину ОКР (рис. 1, табл. 1).

Стоит отметить, что у образцов с предельной концентрацией замещения ОКР в 2 раза меньше, чем у незамещенного ГА (табл. 1). Столь сильное уменьшение уменьшение размера кристаллитов должно повысить растворимость апатита и способствовать более быстрой резорбции материала после его имплантации.

Таблица 1 – Значения уточненных параметров ячейки механохимически синтезированных образцов

Образец	*a*, Å	*c*, Å	V, Å^3	ОКР, нм
ГА	9.4382(6)	6.8922(5)	531.70(8)	18.0(1)
0.5-Fe-ГА	9.439(1)	6.879(1)	530.8(2)	16.4(2)
1.0-Fe-ГА	9.437(2)	6.872(1)	530.0(3)	15.9(2)
1.5-Fe-ГА	9.443(4)	6.865(3)	530.1(5)	12.8(2)
2.0-Fe-ГА	9.449(5)	6.874(3)	531.5(6)	11.9(3)
0.5-FeSi-ГА	9.441(1)	6.876(2)	530.8(1)	16.6(1)
1.0-FeSi-ГА	9.445(2)	6.869(3)	530.7(3)	13.0(2)
1.5-FeSi-ГА	9.457(3)	6.868(3)	530.0(4)	9.4(2)

2. Инфракрасная спектроскопия. На рис. 2 представлены ИК-спектры механохимически синтезированных порошков Fe-ГА (*а*) и FeSi-ГА (*б*). В спектре незамещенного ГА наблюдаются основные полосы поглощения, характерные для ГА: асимметричные валентные колебания связи P–O в PO_4^{3-} группе на длинах волн 1047 и 1088 см$^{-1}$;симметричноевалентное колебание P–O на 960 см$^{-1}$;деформационные колебания связи O–P–O на 570 и 600 см$^{-1}$; валентное и либрационное колебания OH-группы на630 и 3573 см$^{-1}$, соответственно. Кроме того, на 874, 1420 и 1480 см$^{-1}$имеются слабые полосы поглощения карбонатной группы, сорбированной из воздуха в процессе синтеза. Широкие полосы поглощения, наблюдаемые на 1640 и 3423 см$^{-1}$, принадлежат молекулам воды.

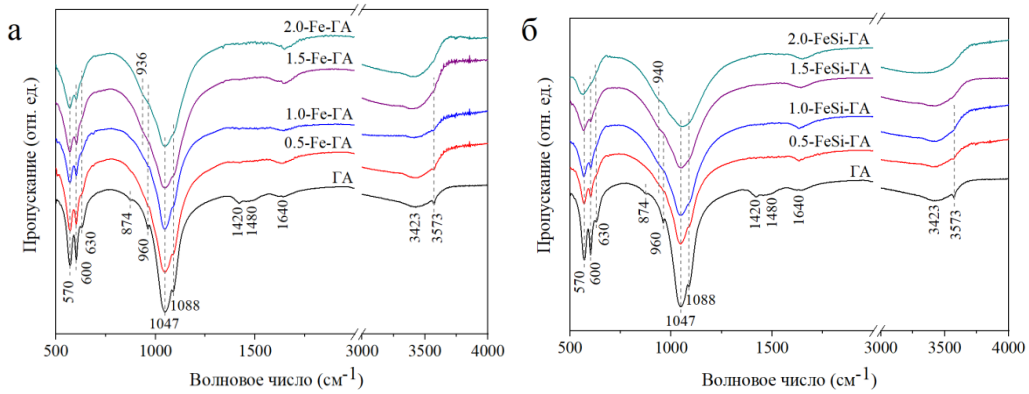


Рисунок 2 – ИК-спектры образцов серий Fe-ГА (а) и FeSi-ГА (б), полученных механохимическим методом синтеза

В замещенных образцах с ростом концентрации заместителя наблюдается уширение полос поглощения фосфатной группы, что говорит о нарушении симметрии ближайшего окружения фосфатного тетраэдра (рис. 2). Причем в случае двойного замещения наблюдается более существенное уширение. При максимальной концентрации заместителя наиболее отчетливо видно появление полосы при 936 см$^{-1}$ в случае одинарного замещения и при 940 см$^{-1}$ для двойного замещения. Литературные данные [17] указывают, что в данном диапазоне проявляется полоса группы SiO_4^{4-}, однако в случае одинарного замещения силикатный анион не вводился. Наиболее вероятно, что полоса на 936 см$^{-1}$ принадлежит колебаниям в фосфатном тетраэдре, которая смещается при двойном замещении в область больших частот очевидно в следствие наложения полосы силикатного аниона. Полосы поглощения гидроксильной группы постепенно исчезают в обоих случаях замещения, что говорит об уменьшении концентрации OH-групп в структуре замещенных ГА. Данная информация не согласуется с предполагаемой реакцией синтеза для образцов FeSi-ГА (реакция 3), где предполагалась постоянная концентрация гидроксильных групп. Возможно в данном случае при механохимическом синтезе происходит смена заряда катиона железа с 3^+ на 2^+, этом случае избыточный положительный заряд силикатного аниона будет компенсироваться вакансиями гидроксильных групп: $Ca_{10-x}Fe_x(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_{2-x}$. Данное предположение требует дальнейших исследований. Полос поглощения карбонатной группы в замещенных образцах не наблюдается.

Выводы. В данной работе методом механохимического синтеза был получен ГА с двумя типами замещения: одинарное катионное замещение кальция на железо и двойное катион-анионное замещение кальция на железо и фосфатной группы на силикатную. Используя данные рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии, показано, что механохимическим методом синтеза возможно получить железо-замещенный ГА со степенью замещения до x = 1.5. С увеличением вводимого заместителя наблюдается увеличение параметра элементарной ячейки *a*, уменьшение параметра *c*, объема ячейки и размера кристаллитов. Для серии образцов железо-кремний-замещенного ГА предел замещения при механохимическом синтезе составляет такжех = 1.5, однако формирующийся продукт хуже окристаллизован.При концентрации x = 2 в случае двойного замещения наблюдается образование полностью аморфного продукта. Введение в решетку железо-замещенного ГА силикатного аниона приводит к более сильному увеличению параметра *a* и более значительному уменьшению размера кристаллитов. Уменьшение величины размера кристаллитов является косвенным признаком увеличения растворимости, что должно положительно влиять на процесс регенерации костной ткани в месте имплантации данного материала.

Полученные соединения имеют перспективу использования в медицине в качестве наполнителей дефектов костных тканей, в том числе при лечении рака кости, однако для этого требуется проведение исследований их биологических свойств, что и планируется в ближайшем будущем.

Благодарности.

Исследования железо-замещенного ГА были выполнены в рамках работ по гранту Российского научного фонда (№ 21-12-00251).Исследования железо-силикат-замещенного ГА были выполнены в рамках работ по государственному заданию ИХТТМСОРАН (проект № 121032500064-8).

Список литературы / References:

1. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphates: occurrence, properties, biomineralization, pathological calcification and biomimetic applications. *Biomatter*, 2011. vol. 1,pp. 121–164.

2.Padovani G.C., Feitosa V.P., Sauro S., Tay F.R., Durán G., Paula A.J., Duran N. Advances in dental materials through nanotechnology: facts, perspectives and toxicological aspects.*Trends Biotechnol.*, 2015.vol. 33, pp. 621–636.

3. Kim H.W., Knowles J.C., Kim H.E. Hydroxyapatite/poly (ε-caprolactone) composite coatings on hydroxyapatite porous bone scaffold for drug delivery. *Biomaterials*,2004. vol. 25, pp. 1279–1287.

4. Agrawal K., Singh G., Puri D., Prakash S. Synthesis and characterization of hydroxyapatite powder by sol-gel method for biomedical application. *J. Miner. Mater. Charact. Eng*., 2011. vol. 10, pp. 727–734.

5.Wang Z., Xu Z., Zhao W., Sahai N. A potential mechanism for amino acid-controlled crystal growth of hydroxyapatite. *J. Mater. Chem. B*, 2015. vol. 3, pp. 9157–9167.

6. Kokubo T., Kim H.M., Kawashita M. Novel bioactive materials with different mechanical properties. *Biomaterials*., 2003. vol. 24, pp. 2161–2175.

7. Kay M.I., Young R.A., Posner A.S. Crystal structure of hydroxyapatite. *Nature*, 1964. vol. 204,pp. 1050–1052.

8.Donadel K., Felisberto M.D.V, Laranjeira M.C.M. Preparation and characterization of hydroxyapatite-coated iron oxide particles by spray-drying technique. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 2009. vol. 81, pp. 179–186.

9. Bigi A., Boanini E., Capuccini C., Gazzano M. Strontium-substituted hydroxyapatite nanocrystals. *Inorg. Chim. Acta*, 2007. vol. 360, pp. 1009–1016.

10. Webster T.J., Ergun C., Doremus R.H., Bizios R. Hydroxylapatite with substituted magnesium, zinc, cadmium, and yttrium. II. Mechanisms of osteoblast adhesion. *J. Biomed. Mater. Res*., 2002. vol. 59, pp. 312–317.

11.Ito A., Layrolle P., Kawamura H., Miyakawa S., Aomori R., Tsutsumi S. Resorbability reduction by the incorporation of zinc into tricalcium phosphate. *Key Eng. Mater*., 2001. vol. 192, pp. 192–202.

12. ŠupovaM. Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review. *Ceram. Int*., 2015. vol.41, pp.9203–9231.

13. Hou C.H., Hou S.M., Hsueh Y.S., Lin J., Wu H.C., Lin F.H. The in vivo performance of biomagnetic hydroxyapatite nanoparticles in cancer hyperthermia therapy. *Biomater*., 2009. vol. 30, pp. 3956–3960.

14. Karunamoorthi R., Kumar G.S., Prasad A.I., Vatsa R.K., Thamizhavel A., Girija E.K. Fabrication of a novel biocompatible magnetic biomaterial with hyperthermia potential. *J. Am. Ceram. Soc*., 2014. vol. 97, pp. 1115–1122.

15.Pietak A.M., Reid J.W., Stott M.J., Sayer M. Silicon substitution in the calcium phosphate bioceramics. *Biomater*., 2007. vol. 28, pp. 4023–4032.

16. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 4, переработанное и дополненное. *Изд.: Химия*, Москва, 1971. с. 456.

17.Bulina N.V., ChaikinaM.V., Andreev A.S., Lapina O.B., Ishchenko A.V., ProsanovI.Yu., Gerasimov K.B., Solovyov L.A. Mechanochemical Synthesis of SiO_4^{4-} - Substituted Hydroxyapatite, Part II – Reaction Mechanism, Structure, and Substitution Limit. *Europ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 2014, pp. 4810–4825.

18. ArcosD., Rodríguez-CarvajalJ., Vallet-RegíM.Silicon incorporation in hydroxylapatite obtained by controlled crystallization. *Chem. Mater*. 2004. vol. 16,pp. 2300–2308.

THE MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF IRON-SUBSTITUTED AND IRON-SILICON-COSUBSTITUTED HYDROXYLAPATITE

Makarova S.V.[1], Isaev D.D.[1,2], Bulina N.V.[1]

[1]Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS

630090, Kutateladze str., 18, Novosibirsk, Russia

[2]Novosibirsk State University

630090, Pirogova str., 1, Novosibirsk, Russia

e-mail:makarova@solid.nsc.ru

Abstract. Hydroxyapatite is a material chemically similar to the mineral composition of human bones and dental tissues. The introduction of substituents into the structure of hydroxyapatite leads to a change in biological and physico-chemical properties. Two series of samples with different types of substitution and different concentrations of substituent ions were obtained by rapid mechanochemical synthesis: with single substitution of calcium ions for iron ions and with simultaneous double substitution of calcium ions for iron ions and phosphate group for silicate. The synthesized samples were examined using powder X-ray diffraction and infrared spectroscopy. It is shown that this synthesis method makes it possible to obtain a single-phase product after 30 min of mechanical processing on the reaction mixture in a planetary ball mill. The substitution limit in both types of structure modification is 1.5 mol per mol of apatite. The parameters of the crystal lattice and the size of the crystallites of the substituted apatites depend on the degree of substitution.

Key word*. hydroxyapatite, mechanochemical synthesis, cation-anionic cosubstitution, iron, silicon.*

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕН–СУЛЬФИД КАДМИЯ

Иванова О.П. [1], Кривандин А.В. [1], Пирязев А.А. [2], Завьялов С.А. [3]
[1]Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
119334, Россия, Москва, ул. Косыгина, 4
[2]Институт проблем химической физики РАН
142432, Московская обл., Черноголовка, пр-кт Академика Семенова, 1
[3]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1
e-mail:olga@deom.chph.ras.ru

Аннотация. Проведены исследования электрофизических и структурных свойств пленок нанокомпозитов поли-*n*-ксилилен—сульфид кадмия (ППК–CdS) толщиной ~ 0.2 мкм в зависимости от содержания наполнителя CdS (C~5, 8, 10, 10.5, 11, 13.5 и 100 об.%). Пленки синтезированы на кварцевых подложках методом низкотемпературной газофазной полимеризации на поверхности (ГПП-метод). Обнаружен рост фотопроводимости при C ≥ 10.5 об.% с максимальным значением при C_0~11 об.%. Выявлен немотонный характер сдвига спектров оптического поглощения в длинноволновую область с максимальным значением при C_0~11 об.%.. Методом ИК-спектроскопии при C < 10.5 об.% показано возможное присутствие в пленках C-O, COO^- - групп и образование сложных оксидных фаз Cd-S-O, помимо ППК и CdS. При C ≥ 10.5 об.% наблюдалось значительное ослабление интенсивностей ППК и дополнительных ИК-полос. Методом рентгеновской дифракции обнаружены изменения структуры CdS в зависимости от содержания наполнителя. При C<10.5 об.% наночастицы CdS имеют рентгеноаморфную структуру с размером ≈1–3 нм, а при C ≥ 10.5 об.% – кристаллическую структуру вюрцита со средним размером области когерентного рассеяния (ОКР)≈25-30 нм. Для ППК характерна рентгеноаморфная структура при C≤10.5 об.%. Изменения структуры CdS, обусловленные изменениями размеров наночастиц, коррелируют с изменениями электрофизических свойств нанокомпозитов ППК-CdS.

Ключевые слова: *полимерные нанокомпозиты, поли-n-ксилилен, сульфид кадмия, рентгеновская дифракция, ИК-спектры*

Создание новых материалов, обладающих уникальными спектральными и электрическими свойствами и удовлетворяющих современным требованиям в энергетике, электронике, радиотехнике, медицине и других отраслях является одной из важнейших задач современного материаловедения. В исследованиях по созданию новых функциональных материалов с заданными свойствами значительный интерес проявляется к пленочным нанокомпозитам, в которых полимерная матрица содержит неорганические включения в виде металлических или полупроводниковых наночастиц. Возможность сочетания в одном материале полимерной матрицы и неорганического наполнителя формирует его структурные особенности, которые определяют функциональные характеристики нанокомпозита. Полимерные нанокомпозиты – это материалы с механическими свойствами полимеров и особыми электронными свойствами, которые обусловлены присутствием наночастиц. Способность нанокомпозитов изменять электронные и оптические свойства в зависимости от размера наночастиц делает их перспективными для практического использования. Для разработок новых функциональных материалов с заданными свойствами необходимо проведение фундаментальных исследований физико-химических свойств наноматериалов, установление их связи со структурой и технологией синтеза, изучение механизма полимеризации в пленках разной толщины [1]. Значительный интерес представляют пленочные нанокомпозиты, в которых используется поли-*n*-ксилилен (ППК), а в качестве наполнителя – полупроводниковые наночастицы сульфида кадмия (CdS). ППК обладает низкими значениями проводимости и диэлектрической проницаемости. Он применяется в радиотехнике и микроэлектронике, как защитное покрытие для печатных плат и интегральных микросхем. Использование в качестве наполнителя сульфида кадмия объясняется его высокой фоточувствительностью в видимом диапазоне. Сульфид кадмия в обычном состоянии является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны ~2.42 эВ при комнатной температуре. Переход сульфида кадмия в наносостояние приводит к изменениям его свойств (оптических, электрических и др.), что вызвано не только размерными эффектами, но и структурными изменениями [2]. Добавление полупроводниковых наночастиц CdS в матрицу ППК оказывает влияние на кинетику полимеризации и приводит к изменениям структуры как полимерной матрицы, так и наночастиц, и как следствие к изменениям свойств нанокомпозитов. Настоящая работа продолжает серию публикаций [3-4], в которых проведены исследования темновой и фотопроводимости пленок нанокомпозитов ППК–CdS толщиной ~0.2 мкм от содержания наполнителя (*C*) и температуры (*T*) в области 10-300 К. В проведенных исследованиях было показано, что появление фотопроводимости наблюдалось при C ~ 10.5 об.%.CdS, а максимальное значение фотопроводимости – при C_0 ~ 11 об.% CdS. Также было получено, что в диапазоне температур 15-150 К фотопроводимость исследуемых пленок характеризуется металлическим типом зависимости от температуры при C_0 ~ 11 об.%

CdS и С = 100 об.% CdS. Для понимания наблюдаемых изменений проводимости методом рентгеновской дифракции были проведены исследования структуры пленок ППК-CdS толщиной ~0.2 мкм при содержании наполнителя CdS ~5, 8, 10, 10.5, 11, 13.5 и 100 об.% и их спектральных свойств (оптические и ИК-спектры поглощения).

Пленки нанокомпозитов ППК-CdS толщиной ~0.2 мкм с разным содержанием наполнителя получены методом полимеризации на поверхности из газовой фазы (ГПП-метод) при осаждения в вакууме паров мономера *n*-ксилилена и CdS на полированные кварцевые подложки, охлаждаемые до температуры жидкого азота. При последующем нагревании соконденсата до комнатной температуры происходили полимеризация мономера и агрегация CdS. В результате формировались пленки ППК, содержащие в качестве наполнителя CdS. Навеска и время испарения CdS были постоянными для всех пленок. Концентрацию CdS в пленках варьировали от 5 до 13.5 об.% за счет изменения соотношения интенсивностей потоков CdS и потока мономера.

Исследования структуры пленок методом рентгеновской дифракции выполняли на рентгеновском дифрактометре. Одномерные дифрактограммы пленок были получены на дифрактометре с линейным координатным детектором (рентгеновская трубка с медным анодом, Ni-фильтр, оптическая фокусировка рентгеновского пучка, $S=(2\sin\theta)/\lambda \leq 6$ нм$^{-1}$, где θ – половина дифракционного угла, λ – длина волны рентгеновского излучения). Интенсивность рентгеновского рассеяния измеряли на отражение при падении рентгеновского пучка на образцы под углом ~5° и установке детектора с наклоном в сторону образца ~20°. Расстояние образец–детектор было ~75 мм, ширина окна детектора – 4 мм, сечение падающего на образец рентгеновского пучка ~0.1x4 мм^2. (с учетом угла падения рентгеновского пучка на образец дифрагирующая площадь образца ~1x4 мм^2). Для определения средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) кристаллических составляющих в пленках проводили измерение профилей дифракционных линий в геометрии Брэгга-Брентано на дифрактометре HZG4 (Freiberger Prazisionsmechanik, Германия) с графитовым монохроматором дифрагировавшего пучка (излучение CuKα). Средние размеры ОКР рассчитывали по формуле Селякова–Шеррера:

$$L_{hkl} = \lambda / (\beta_{hkl} \cdot \cos\theta_{hkl}),$$

где L_{hkl} – средний размер ОКР в направлении, перпендикулярном кристаллографическим плоскостям (*hkl*), λ – длина волны рентгеновского излучения, β_{hkl} и θ_{hkl}– интегральная ширина (отношение интегральной интенсивности к интенсивности в максимуме, выраженное в радианах в шкале 2θ), исправленная на инструментальное уширение, и половина угла рассеяния для дифракционной линии (*hkl*) соответственно.

Спектры оптического поглощения записывали на спектрофотометре TU-1901 фирмы "Beijing Purkinje General Instrument Corporation Ltd" (Китай) в диапазоне 200÷900 нм. Химический состав пленок исследовали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры в области сканирования 4000–600 см$^{-1}$с разрешением 2 см$^{-1}$записывали при комнатной температуре методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на ИК Фурье-спектрометре “Thermo Scientific Nicolet IS10” (США) с приставкой “Thermo Fischer Smart ITR” и кристаллом ZnSe (500-кратное накопление). Обработку полученных данных проводили с использованием пакета программ Omnic.

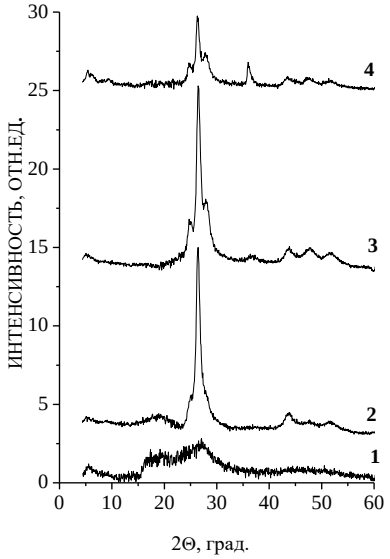


Рисунок 1 – Дифрактограммы пленок нанокомпозитов ППК–CdS толщиной ~ 0.2 мкм с разным содержанием наполнителя CdS: 1 – 8, 2 – 10.5, 3 – 11, 3 – 13.5 об.%. Экспериментальная интенсивность дифрактограммы 1 увеличена в 2.5 раза.

Рентгенографические исследования пленок ППК–CdSтолщиной ~ 0.2мкм показали, что для пленок, содержащих <10.5 % CdS, дифракционных пиков, характерных для кристаллических фаз ППК или CdS,

зарегистрировано не было. На рис.1 приведена дифрактограмма пленки с содержанием 8% CdS (кривая 1), на которой выявляются широкие пики с максимумами при 2θ ≈ 17°–20°, 2θ ≈ 27□ и 2θ ≈ 45° – 48°, свидетельствующие о рентгеноаморфной структуре фаз ППК и CdS, вторая из которых представлена наночастицами CdS размером ~ 1 – 3 нм. На дифрактограммах пленок ППК–CdS, содержащих ≥10.5% CdS, наблюдались дифракционные пики кристаллической фазы вюрцита, а дифракционные пики ППК практически отсутствовали. Наибольшую относительную интенсивность на этих дифрактограммах имеет дифракционный пик (002) CdS, что может быть обусловлено преимущественной ориентацией кристаллографических плоскостей (001) параллельно плоскости подложки. При расчете среднего размера ОКР по ширине дифракционного пика (002) для пленок ППК–CdS, содержащих 11 и 13.5 % CdS, были получены значения ~30 и ~25 нм, соответственно. Различия в дифрактограммах пленок ППК-CdS, содержащих >10.5% CdS, проявляются в соотношении интенсивностей дифракционных максимумов, что может быть вызвано разной степенью ориентации ОКР CdS и/или различиями в их форме.

На рис. 2 приведены спектры оптического поглощения пленок нанокомпозитов ППК–CdS толщиной ~ 0.2 мкм в области 200-850 нм в зависимости от содержания наполнителя. Коротковолновый предел спектрального диапазона определялся тем, что в области 200-300 нм полимерная матрица обладает интенсивным поглощением, а длинноволновый - областью собственного поглощения CdS (300 - 700 нм).Для образцов с содержанием наполнителя ≥ 10 об.% CdS наблюдаются две полосы: малоинтенсивная в спектральной области λ> 520 нм и интенсивная в области λ< 520 нм. Из рис. 2 следует, что с возрастанием содержания наполнителя CdS происходит немонотонный сдвиг спектров оптического поглощения в длинноволновую область с максимумом при C_0 ~ 11 об.%.

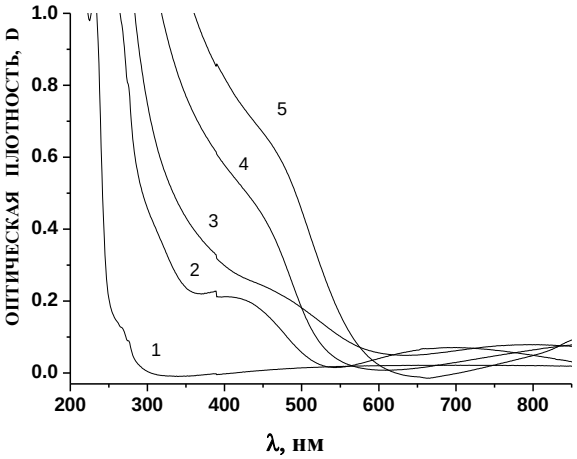


Рисунок 2 – Спектры оптического поглощения пленок нанокомпозитов ППК –CdS толщиной ~ 0.2 мкм с разным содержанием наполнителя: 1 - 5, 2 - 8, 3 - 10, 4 - 13.5, 5 - 11 об.% CdS

Можно предположить, что наблюдаемые изменения в спектрах поглощения обусловлены спецификой криогенного синтеза.. При содержании наполнителя C≤ C_0 ~ 11 об.% преобладает процесс агрегации малых кластеров CdS и их размеры возрастают с ростом содержания наполнителя, что отражается в спектрах поглощения в виде длинноволнового сдвига. Также малые кластеры CdS могут участвовать и в процессе полимеризации мономеров в качестве центров полимеризации и обрыва роста полимерных цепей. Возможно, что при C >C_0 этот процесс - участие малых кластеров в процессе полимеризаци - становится преобладающим по сравнению с вкладом в увеличение размера наночастиц, что приводит к уменьшению размера наночастиц

На рис. 3 в области 650 - 4000 см$^{-1}$ представлены некоторые наиболее характерные ИК-спектры исследованных пленок ППК–CdS и пленки ППК. Для ИК-спектра пленки ППК, не содержащей добавок CdS, характерен ряд полос поглощения, соответствующих внеплоскостным и плоскостным деформационным колебаниям связей C−H в ароматическом кольце (826.8, 1018.5, 1090, 1137.5, 1205 см$^{-1}$, соответственно), деформационным колебаниям связей C−H в группе CH_2 (1139.2, 1439, 1453.7 см$^{-1}$), валентным колебаниям связей C−C в ароматическом кольце (1415.5, 1512.9, 1568.7, 1604 см$^{-1}$), валентным колебаниям связей C−H в группе CH_2 (2854.3, 2919 см$^{-1}$) и валентным колебаниям связей C−H в ароматическом кольце (3005.5, 3046.6 см$^{-1}$). Наиболее заметными отличиями между ИК-спектрами пленок, содержащими сульфид кадмия, и ИК-спектром пленки ППК является наличие широких полос в областях 900-1200 см$^{-1}$ и 1330 - 1490 см$^{-1}$ с неразрешенными пиками плоскостных деформационных колебаний связей C−H в ароматическом кольце, деформационных колебаний связей C−H в группе CH_2 и валентных колебаний связей C−C в ароматическом кольце матрицы ППК, а также появление дополнительной широкой полосы в области 1550-1750 см$^{-1}$ с хорошо наблюдаемыми максимумами при ~ 1575, 1606 и 1685 см$^{-1}$. Появление этих полос связано с изменениями, происходящими одновременно в матрице ППК и сульфиде кадмия при контакте пленок с воздухом после синтеза. Известно, что пленки ППК на свету подвергаются фотоокислению и в них могут

появляться кислородосодержащие группы C-O, C-O-H и COO^- с максимумами в области 1100-1400 $см^{-1}$. С другой стороны, эта область 1100-1400 $см^{-1}$ одновременно является областью колебаний S-O и S=O связей серы с кислородом, входящих в состав различных ионов (например, в сульфат-ион SO_4^{2-}, метабисульфит-ион $S_2O_5^{2-}$ и др.). В исследуемых пленках ППК-CdS сложная форма ИК-спектров и наложение полос с близкими значениями частот затрудняют однозначную интерпретацию. Можно предположить, что полосы 900-1200 $см^{-1}$ и 1330 - 1490 $см^{-1}$ являются суперпозицией соответствующих полос ППК и полос, обусловленных, с одной стороны, появлением связей типа C-O или COO^- из-за окисления полимерных цепей ППК, а с другой - связей S-O и S=O в результате образования сложных оксидных фаз Cd-S-O. В пленках нанокомпозитов ППК-CdS не обнаружено полосы валентных колебаний OH-группы (3100-3700 $см^{-1}$), что указывает на отсутствие в них сложных соединений, содержащих OH-группы (C-O-H и Cd-S-O-H). Образование какой-либо сульфооксидной фазы зависит от свойств наполнителя, термодинамических и кинетических условий окисления, отклонения от стехиометрии исходного материала.

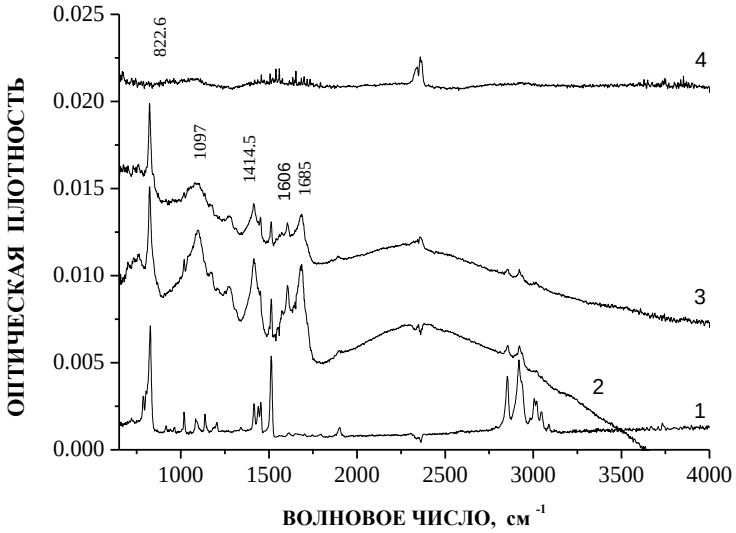


Рисунок 3 – ИК-спектры пленок нанокомпозитов ППК-CdS толщиной ~ 0.2 мкм с разным содержанием наполнителя: 1 – 0 об.%, 2 – 8 об.%, 3 – 10 об.%, 4 – 10.5 об.% CdS

С учетом сделанных предположений и проведенного анализ широкую полосу 900 - 1250 $см^{-1}$ с максимумом ~ 1098 $см^{-1}$, хорошо наблюдаемую в ИК-спектрах нанокомпозитов при C<10.5 об. можно рассматривать, как суперпозицию характеристических полос плоскостных деформационных колебаний C-H - связей ароматического кольца (1018.5, 1091, 1137.5, 1205 $см^{-1}$) матрицы ППК и полос ИК-спектра CdS, представленного в работе [5], с максимальными значениями при ~ 970, 1047, 1106, 1170 $см^{-1}$). Полосы со значениями 970, 1047 и 1106 $см^{-1}$ могут быть отнесены к сульфат-ионам SO_4^{2-}, что позволяет предположить возможность образования сульфата кадмия $CdSO_4$ либо других сложных соединений, содержащих S-O и S=O - группы, наряду с сульфидом кадмия CdS. Также возможно присутствие адсорбированного углерода и C-O групп. Широкую полосу 1330 - 1490 $см^{-1}$ (с максимумами ~1414.5, 1419.2, 1450.8 $см^{-1}$) можно рассматривать, как наложение ИК-полос деформационных колебаний CH -связей в CH_2-группе (1439 и 1453.1 $см^{-1}$) и валентных колебаний C-C - связей ароматического кольца (1415.5 $см^{-1}$) матрицы ППК со слабыми полосами валентных симметричных колебаний групп COO^- и полосами возможных сложных соединений Cd-S-O. Дополнительная полоса 1550-1750 $см^{-1}$, которая появляется в пленках ППК-CdS, имеет хорошо разрешенные максимумы при ~ 1575, 1606 и 1685 $см^{-1}$. Полосы с максимумами ~ 1575, 1606 $см^{-1}$, согласно [6], указывают на модификацию структуры замещенного бензольного кольца матрицы ППК из-за потери им симметрии при добавлении CdS в ППК. Поглощение в области ~ 1685 $см^{-1}$ обусловлено валентными колебаниями C=O-связи карбонильной группы в ароматических кислотах. В ИК-спектрах исследуемых пленок по сравнению с ИК-спектром пленки ППК для некоторых характеристических полос также наблюдался сдвиг по частоте и сильное ослабление интенсивностей всех характеристических полос при содержании наполнителя CdS≥10.5 об.%. Так, в пленках, содержащих CdS, происходит низкочастотный сдвиг на ~4 $см^{-1}$ сильной полосы внеплоскостных деформационных колебаний связей C–H ароматического кольца до ~822.8 $см^{-1}$ и высокочастотный сдвиг на ~3 $см^{-1}$ полосы валентных связей C–H в группе CH_2 до ~2922 $см^{-1}$.

Сравнение полученных рентгенографических данных с результатами электрофизических исследований пленок нанокомпозитов ППК-CdS толщиной ~ 0.2 мкм показывает, что существует корреляция этих свойств со структурой наночастиц CdS: максимальные значения электропровоности, максимальные сдвиги спектров оптического поглощения в длинноволновую область, значительное ослабление интенсивностей характеристических ИК-полос ППК и переход рентгеноаморфной структуры CdS в кристаллическую

структуру вюрцита, обусловленное изменениями размеров наночастиц, - все эти изменения наблюдаются при содержании наполнителя $C \sim C_0 \sim 11$ об.%.

Список литературы / References:

1. Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н. ГПП синтез поли-*n*-ксилилен-металл (полупроводник) нанокомпозиционных материалов для химических сенсоров, *Российские нанотехнологии*, 2006, Т. ,. № 1–2, С. 58–70.

2. Кожевникова Н.С., Ворох А.С., Урицкая А.А. Наночастицы сульфида кадмия, полученные методом химического осаждения из растворов, *Успехи химии*, 2015, Т. 84, № 3, С. 225-250.

3. Мисуркин И.А., Титов С.В., Журавлева Т.С., Клименко, Завьялов С.А., Григорьев Е.И., Чвалун С.Н. Электропроводность нанокомпозитов поли-п-ксилилен-CdS. *Журнал Физической Химии*, 2009, 83, № 3, С. 534-540.

4. Журавлева Т.С., Иванова О.П., Криничная Е.П., Мисуркин И.А., Титов С.В., Завьялов С.А., Гритгорьев Е.И. Фотопроводимость пленок нанокомпозитов поли-п-ксилилен +CdS в широком интервале температур. *Химическая Физика*, 2011, 30, № 8, С.75-82.

5. Иванова О.П., Криничная Е.П., Морозов П.В., Завьялов С.А., Журавлева Т.С. Влияние наполнителя на ИК-спектры полимерных нанокомпозитов поли-*n*-ксилилен - сульфиды,*Российские нанотехнологии*, 2019, Т. 14, № 1-2, С. 10-17.

6. Streltsov D.R., Mailyan K.A., Gusev A.V et al. Structure and optical properties of thin poly(p-xylylene)–silver nanocomposite films prepared by low-temperature vapor deposition polymerization, *Polymer*. 2015, V. 71, P. 60-69.

ELECTROPHYSICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF POLY(*p*-XYLYLENE)–CADMIUM SULPHIDE NANOCOMPOSITES

Ivanova O.P.[1], Krivandin A.V.[1], Piryazev A.A.[2], Zav'yalov S.A.[3]
[1]Emanuel Institute of Biochemical Physics, RAS
4 Kosygina street., 119334, Moscow,Russia
[2]Institute of Problems of Chemical Physics, RAS
1 Semenov avenue.,142432 Chernogolovka, Moscow region, Russia
[3]National Research Center «Kurchatov Institute» .
1 square Akademika Kurchatova, 123182, Moscow, Russia
e-mail:olga@deom.chph.ras.ru

Abstract. The effect of CdS-filler content (*C* ~5, 8, 10, 10.5, 11. 13.5 and 1000vol %) on the electrophysical and structural properties of nanocomposite films based on poly(*p*-xylylene) and cadmium sulphide (PPX–CdS) with thickness ~ 0.2 mkm has been studied. The PPX–CdS films were prepared by low-temperature vapor deposition polimerization (VDP-method) on quartz substrates. An increase in photoconductivity was observed at C>10.5 vol.% with maximum at C_0 ~ 11 vol.%. The nonmonotonic shift of the optical absorption spectrato the long-wavelength region with a maximum at C_0 ~ 11 vol.%. was detected. In addition to PPX and CdS the possible presence of C-O, COO^- -groups and the formation of complex oxide phases of Cd-S-O at C < 10.5 vol/% was revealed by IR-spectroscopy. The main decrease in intensity of PPX and additional IR-bands was observed at C≥10 vol.%. The effect of filler content on the structural changes of CdS was studied by X-Ray difraction. It was shown that CdS nanoparticles in PPX-CdS films have an X-ray amorphous structure with size ~ 1-3 nm at C < 10.5 vol.% and a wurtzite-type crystal structure with an average size of coherent scattering regions of ~25-30 nm at C ≥ 10 vol.%. The PPX matrix in nanocomposite films has an X-ray amorphous structure C ≤ 10.5 vol.% . Structural variety of CdS depending on size of nanoparticles correlates with changes in the electrophysical properties of PPX-CdS films with thicknes ~ 0.2 mkm.

Key words*. polymer nanocomposites, poly(p-xylylene), cadmium sulphide, X-ray diffraction, IR-spectra.*

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ФТАЛОЦИАНИНА АЛЮМИНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ГРАФЕНА

Клименко И. В.[1], Астахова Т.Ю.[1], Тимохина Е.Н.[1], Трусова Е.А.[2], Лобанов А.В.[1,3,4]
[1] ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
ул. Косыгина 4, 119334, Москва,Россия
[2]ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук
Ленинский проспект 49, 119334, Россия
[3]ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
ул. Косыгина 4, 119991, Москва,Россия
[4]ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет», Институт биологии и химии
ул. Малая Пироговская 1/1, 119991, Москва, Россия
e-mail: inna@deom.chph.ras.ru

Аннотация. Синтезированы новые гибридные структуры на основе фталоцианина алюминия (AlClФц) и бескислородного графена, полученного сонохимическим методом в N,N-диметилформамиде (ДМФА). Фотохимические свойства данных гибридных систем были исследованы с помощью метода оптического поглощения. Доказано, что присутствие графена в системе предотвращает агрегацию AlClФц и способствует стабилизации его в виде мономеров. Для понимания механизма мономеризации AlClФц с помощью квантово-химических расчетов методом функционала электронной плотности (DFT) были определены геометрия и электронная структура молекулы AlClФц в мономерном и димеризованном (H- и J-агрегаты) состояниях. Приведены различные типы ориентации при димеризации молекул AlClФц: «спина к спине», «голова к голове», «голова к спине», а также смешанно-ориентированные типы. Доказано, что как в ДМФА, так и в ДМФА-вода средах предпочтительной ориентацией является «спина к спине» при сохранении в димере мономерной геометрии составляющих молекул. Показано, что в водно-органическом растворителе молекула AlClФц легко гидратируется с образованием координационной связи между атомом Al молекулы AlClФц и атомом O молекулы воды. Представленные системы требуют дальнейшего исследования, однако полученные результаты могут быть полезны при создании новых материалов для различных областей науки и техники, в том числе фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии и диагностики.
Ключевые слова: *фталоцианин алюминия, бескислородный графен, гибридные системы, агрегация, квантово-химические расчеты, оптическое поглощение.*

Фталоцианины, хлорины, порфирины и их аналоги относятся к классу тетрапиррольных макрогетероциклических соединений, в настоящее время вызывающих большой интерес у исследователей, работающих в области биохимии, медицинской химии и химической технологии. Фталоцианины (Фц) представляют собой универсальный класс молекул, используемых во многих областях знаний, например, в разработке электронных устройств, пленок Ленгмюра-Блоджетта, датчиков газа, оптических фильтров, фото- и электрокатализаторов химических реакций. В последние годы в связи с растущей антибактериальной резистентностью патогенов возникает интерес к разработке других, отличных от традиционных, препаратов и механизмов их уничтожения, в том числе с помощью фотодинамической терапии (ФДТ), где в качестве фотосенсибилизаторов (Фс) используются природные или искусственно синтезированные вещества, в том числе Фц, способные к фотосенсибилизации биологических тканей. Механизм действия ФДТ основан на способности Фс избирательно накапливаться в целевых тканях-мишенях и генерировать синглетный кислород или кислородсодержащие свободные радикалы при локальном воздействии излучения определенной длины волны, соответствующей максимальному поглощению Фс. Данные активные формы кислорода являются цитотоксичными и играют определяющую роль в гибели патогенов, а также злокачественных клеток**.**

При использовании Фц и их металлокомплексов в биомедицинских приложениях требуется их солюбилизация в водных средах. В связи с этим принципиально важным является отсутствие агрегации Фц в физиологических растворах, приводящей к падению квантового выхода генерации синглетного кислорода, а также присутствие Фц в мономолекулярной форме. Это связано с тем, что когда молекула Фц находится в мономерной форме, процесс самотушения возбужденных триплетных состояний отсутствует, и это приводит к эффективному переносу триплетной энергии на молекулу кислорода и запуску механизма фотодинамического действия. К сожалению, широкое применение Фц в фармакологической практике ограничивается их малой растворимостью в большинстве органических и водно-органических растворителей, а также склонностью к ассоциации с образованием агрегатов различного типа. Одним из путей решения данной проблемы является создание различных супрамолекулярных систем или супрамолекулярных ансамблей **с** эффективными межмолекулярными взаимодействиями. Так, например, способом, позволяющим контролировать агрегацию, является комплексообразование с участием двумерных (2D) материалов, например бескислородного графена или материалов на его основе, в составе гибридных систем совместно с Фц [1]. В зависимости от состава таких гибридных систем Фц могут находиться в мономолекулярной форме или образовывать молекулярные агрегаты различных типов.

Следует заметить, что получение именно бескислородного графена, обладающего уникальными электрическими, механическими, оптическими и термическими свойствами, является фундаментальной задачей. Известны различные способы получения многослойного и однослойного графена. Среди них, например, так называемый “скотч-метод” (механическое отслоение графеновых слоев с помощью скотча от кристаллического графита), эпитаксиальный способ выращивания графена, преобразование графита в оксид графита с последующим расслоением его в водном растворе на отдельные графеновые листы под действием ультразвука и т.д. В данной работе мы получили и исследовали с помощью спектральных методов гибридные системы на основе фталоцианина алюминия AlClФц и суспензии бескислородного графена, полученного сонохимическим методом в среде *N,N*- диметилформамид (ДМФА) – вода ($C_{ДМФА}$=4.7 % об.). Исходный графит (НПО “УНИХИМТЕК”) представлял собой порошок с размером частиц 600–800 мкм и имел следующий состав: углерод – 99.99 вес.%, сера – < 10 ppm, ионы Cl– – 10 ppm. Навеску графита массой 0.5 г смешивали с 40 мл ДМФА и обрабатывали в ультразвуковой ванне с режимом нагрева SW1H мощностью 200 Вт в течение 30 мин при 60°C. Полученную взвесь после одночасовой седиментации декантировали, после чего использовали в синтезах. Содержание графена в полученной взвеси составляло ~1.3 вес.%. Графенсодержащие комплексы получали при титровании 2 мл раствора AlClФц в ДМФА суспензией графена в смеси ДМФА-вода (0÷2 мл) [2]. Наличие агрегатов AlClФЦ в растворах, а также установление роли графена в процессе агрегирования AlClФц определяли, используя спектрофотометр UV-1900 (BeijingPurkinjeGeneralInstr. Co. Ltd.).

На рис.1 представлена структурная формула металлокомплекса AlClФц– фотосенсибилизатора II поколения, обладающего в мономерной форме высокой фотоактивностью и фотостабильностью, большим коэффициентом поглощения в области 650-680 нм («терапевтическое окно») и высоким квантовым выходом синглетного кислорода. Базовый раствор металлокомплекса AlClФц (“Acros Organics”, США) с концентрацией $1.18 \cdot 10^{-3}$ моль/л готовили путем растворения сухой навески AlClPc (масса 0.0152 г) в 20 мл ДМФА..Чистоту кристаллического AlClФц подтверждали методом MALDI масс-спектрометрии на приборе Thermo DSQ II (США). Полученную концентрацию уточняли по электронным спектрам поглощения. Раствор хранили в темноте при +4°C и при необходимости разбавляли перед проведением эксперимента (на 8 мл ДМФА брали 0.02 мл базового раствора AlClФц).

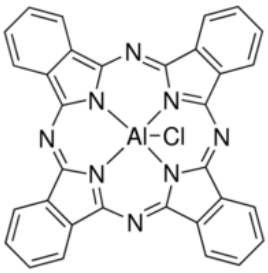


Рисунок 1 – Структурная формула фталоцианина алюминия

Для проведения спектрофотометрических исследований систем с разной концентрацией графена в стандартную кварцевую кювету К10 с длиной оптического пути 1 см помещали 2 мл раствора AlClФц в ДМФА, полученного после разбавления базового раствора металлокомплекса фталоцианина. Затем, последовательно, методом титрования, добавляли в кювету от 0.1 до 1 мл суспензии графена в ДМФА с интервалом в 0.1 мл. Полученные данные (рис. 2), свидетельствуют о незначительном уменьшении количества мономеров Фц в растворе при титровании суспензией графена, в отличие от системы без графена (вставка к рис. 2).

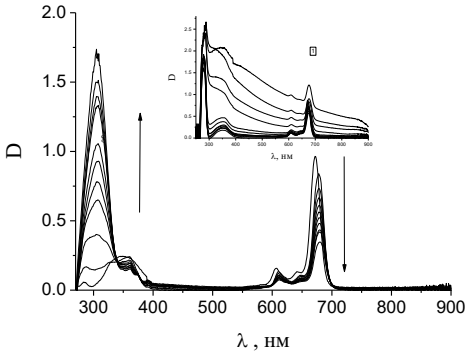


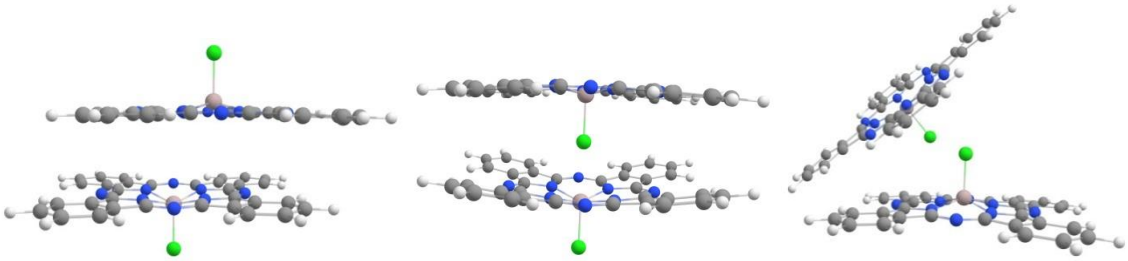
Рисунок 2 – Спектры оптического поглощения системы AlClФц-графен. На вставке - спектры растворов AlClФц-ДМФА-вода. Стрелками показано увеличение концентрации бескислородного графена в системе.

Для всех систем с графеном характерно отсутствие максимумов поглощения в области 705-780 нм, являющихся критерием образования J-агрегатов. Уменьшение интенсивности и сдвиг в длинноволновую область линий ~640–650 нм, отвечающих за наличие H-агрегатов в системе, является признаком увеличения расстояния между молекулами в H-агрегатах и, следовательно, частичном разделении агрегатов в присутствии графена, изначально образуемых Фц за счет дисперсионных взаимодействий между

ароматическими системами. Изменения в области В-полосы при титровании суспензией графена связаны с образованием комплекса Фц – графен, в том числе появление изобестических точек в области 323-330 нм в спектрах оптического поглощения гибридных систем является критерием образования продуктов прямого присоединения молекул Фц к графену.

При разработке способов контроля над агрегационным состоянием AlClФц необходимо понимание механизмов межхромоформного взаимодействия, приводящего к самотушению возбужденных состояний в агрегатах. В связи с этим, квантово-механическим методом функционала электронной плотности (DFT) были определены геометрия и электронная структура AlClФц в мономерном и димеризованном (H- и J-агрегаты) состояниях в средах ДМФА и ДМФА-вода. Квантово-химические расчеты были выполнены с помощью программного пакета ORCA 4.2.1 [3]. Все исследованные структуры были оптимизированы методом DFT на основе функционала PBE [4] с использованием базисного набора def2-SVP [5] в газовой фазе (ε = 1) с эмпирической поправкой Гримме D3BJ [6]. Для расчета спектров UV-VIS был использован уровень теории PBE0 с использованием базисного набора def2-TZVP.Учет растворителя производился в приближении континуальной модели для поляризуемой сплошной среды CPCM.

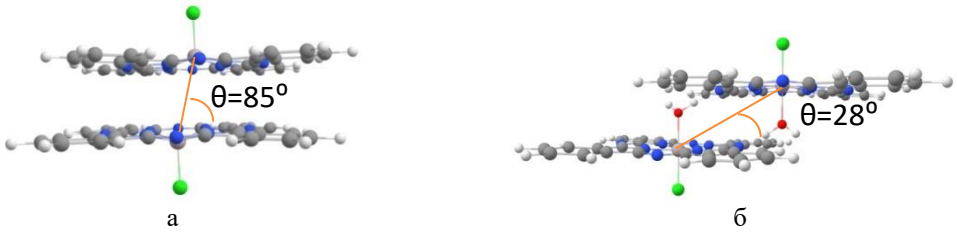
Теоретические расчеты показали, что при димеризации (агрегации) мономерных молекул AlClФц благодаря наличию хлора возможны три разных ориентации составляющих молекул AlClФц (рис. 3): «спина к спине», «спина к голове», «голова к голове», а также смешанно-ориентированные типы. Оказалось, что как в ДМФА, так и в системе ДМФА-вода энергетически выгодной является ориентация «спина к спине». При этом молекулы AlClФц сохраняют мономерную геометрию.



а б в

Рисунок 3 – Возможные ориентации молекул AlClФц в димере: «спина к спине» (а), «спина к голове» (б), «голова к голове» (в).

Однако существует принципиальное различие между димерами в ДМФА и ДМФА-вода средах, что связано с особой ролью молекул воды, которые могут выступать в роли связующих «мостиков» между двумя молекулами AlClФц. На рисунке 4 показаны структуры димеров в ДМФА (*а*) и ДМФА-вода (*б*) средах, полученные в результате квантово-химических расчетов.



а б

Рисунок 4 – Димер AlClФц в средах ДМФА (а) и ДМФА-вода (б)

В среде ДМФА (рис. 4*а*) молекулы сдвинуты относительно друг друга так, что атом алюминия одной молекулы располагается над одним из атомов азота другой молекулы, в результате чего образуется «скользящая» кофациальная агрегационная форма с перекрыванием π-орбиталей ароматических макроциклов и обеспечивается стабильность димера благодаря межмолекулярной координации атома азота одной молекулы AlClФц и положительно заряженного алюминия другой молекулы AlClФц. Угол сдвига молекул составляет 5°, что позволяет отнести димеры в ДМФА к H-агрегатам [7]. Расстояние между молекулами составляет ~3.70 Å. В водно-органическом растворителе молекула AlClФц легко гидратируется с образованием координационной связи между атомом Al молекулы AlClФц и атомом O молекулы воды. Длина связи составляет 2.23 Å, а энергия гидратации -16.84 ккал/моль. Гидратирование способствует образованию димеров, в которых две молекулы воды играют роль «мостиков» между двумя молекулами AlClФц (рисунок 4б). В таком димере каждая молекула воды имеет две связи: одну координационную связь между своим атомом O и атомом Al одной из молекул AlClФц и одну водородную связь между своим атомом H и атомом N другой молекулы AlClФц. Расстояние между молекулами составляет ~3.15 Å. Угол сдвига молекул составляет 62°, что позволяет отнести димеры в среде ДМФА-вода к J-агрегатам [7].

Теоретические расчеты спектров поглощения AlClФц для мономера и обоих димеров (H- и J-агрегаты) в геометрии основного состояния для сред ДМФА и ДМФА-вода в различных соотношениях хорошо совпадают с полученными экспериментальными данными. Мономер и димеры имеют свои индивидуальные спектры поглощения вне зависимости от соотношения воды и ДМФА в растворе. Изменение вида

экспериментального спектра при добавлении воды в растворитель связано с изменением соотношения мономер/димеры в водно-органической среде (вставка к рис. 2). Добавление графена в систему предотвращает агрегацию Фц и стабилизирует его в фотохимически активной мономерной форме.

Полученные системы требуют дальнейшего изучения, однако полученные в результате проведенных исследований данные позволяют создать предпосылки для научного прогнозирования и контроля на молекулярном уровне межхромоформных взаимодействий фталоцианинов в органических и водно-органических средах. Стабилизация Фц в фотохимически активной мономерной форме придает комплексу Фц - графен свойства, необходимые при использовании его в качестве платформы для векторной доставки лекарств и ранней диагностики

Исследование выполнено в рамках Государственного задания ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 01201253304), Госзадания 075-00715-22-00 (ИМЕТ РАН)и в рамках Программы фундаментальных научных исследований РФ (Госзадание FFZE-2022-0009, ФИЦ ХФ РАН). Расчеты выполнены с использованием вычислительных ресурсов МСЦ РАН.

Список литературы / References:

1. Klimenko I.V., Lobanov A.V., Trusova E.A., et al. New hybrid oxygen-free graphene and phthalocyanine aluminum structures: preparation and physicochemical properties. *Russ. J.of Phys. Chem. B*. 2019.vol. 13 (6), pp. 964-968.DOI:10.1134/S1990793119060204

2. Klimenko I.V., Trusova E.A., Shchegolikhin A.N., Lobanov A.V., Jurina L.V. Surface modification of graphene sheets with aluminum phthalocyanine complex. *Fullerenes, Nanotubes and carbon nanostructures*, 2022, vol. 30, no. 1, pp. 133-139. DOI: 10.1080/1536383X.2021.1976754

3. Nees F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C., The ORCA quantum chemistry program package. *Journal of Chemical Physics*, 2020, vol. 152, pp. 224108-1 - 224108-18, DOI: 10.1063/5.0004608

4. Perdew J. P, Burke K., Ernzerhof M., Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, 1996, vol.77, pp.3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865

5. Weigend F, Ahlrichs R, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, vol. 7, pp. 3297–3305. DOI:10.1039/B508541A

6. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H., A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *Journal of Chemical Physics*, 2010, vol. 132, pp. 154104-1 – 154104-18. DOI: 10.1063/1.3382344

7. Kasha M., Energy transfer mechanisms and the molecular exciton model for molecular aggregates, *Journal of Radiation Research*, 1963, vol. 20, pp. 55-71. DOI:10.2307/3571331

MOLECULAR STABILIZATION OF ALUMINUM PHTHALOCYANINE CHLORIDE IN THE PRESENCE OF GRAPHENE

Klimenko I.V.[1], Astakhova T.Yu. [1], Timokhina E.N. [1], Trusova E.A[2], Lobanov A.V[1,3,4].

[1]Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences
Kosygin str., 4, Moscow, 119334, Russia
[2]Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of Russian Academy of Sciences,
Leninskiy prospect, 49, Moscow, 119991, Russia
[3]Semenov Federal Research Center for Chemical Physics Russian Academy of Sciences
Kosygin str., 4, Moscow, 119334, Russia
[4]Moscow Pedagogical State University, Institute of Biology and Chemistry
Malaya Pirogovskaya str.1/1, Moscow,119991, Russia
e-mail: inna@deom.chph.ras.ru

Abstract. New hybrid structures based on aluminum phthalocyanine chloride (AlClPc) and oxygen-free graphene obtained by sonochemical method in N, N-dimethylformamide (DMF) have been synthesized. The photo-chemical properties of these hybrid systems were investigated using the optical absorption method. The presence of graphene in the system has been proved to prevent the aggregation of AlClPc and to help stabilize it as monomers. To understand the mechanism of AlClPc monomerization, the geometry and electron structure of the AlClPc molecule in monomeric and dimerized (H and J aggregates) states were determined with the help of quantum chemical calculations using the electron density functional (DFT) method. Various types of AlClPc molecules orientation are given when dimerization takes place: "back-to-back," "head-to-head," "head-to-back," as well as mixed-oriented types. It has been shown that in both DMF and DMF-water media, the preferred orientation is “back-to-back” while maintaining the monomeric geometry of the constituent molecules in the dimer. In an aqueous-organic solvent, the AlClPc molecule is easily hydrated to form a coordination bond between the Al atom of the AlClPc molecule and the O atom of the water molecule. The presented systems require further research. However, the results obtained can be useful in creating new materials for various fields of science and technology, including photosensitizers for photodynamic therapy and diagnostics.

Key word*. aluminum phthalocyanine chloride, oxygen-free graphene, hybrid systems, aggregation, quantum chemical calculations, optical absorption.*

НАНОБИОТЕХНОЛОГИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО НАНОКРЕМНЕЗЕМА ПРИ НЕКОРНЕВОЙ ОБРАБОТКЕ КАПУСТЫ

Зеленков В.Н.[1,2], Иванова М.И.[1], Потапов В.В.[3]
[1]Всероссийский научно-исследовательский институт овощеводства- филиал «Федеральный научный центр овощеводства»,
140186, Россия, Московская область, Раменский район, д.Верея, стр.500,
[2]ФГБНУ Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений,
117216, Россия,Москва, ул.Грина, 7
[3]ФГБНУ «Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН»,
683002, Россия, г. Петропавловск-Камчатский, Северо-Восточное шоссе, 30
e-mail: zelenkov-raen@mail.ru

Аннотация. В работе представлены экспериментальные данные по нанобиотехнологии применения гидротермального нанокремнезема при выращивании капусты брокколи (позднеспелый гибрид Лаки F_1). Дана оценка влияния наночастиц гидротермального кремнезема на фотосинтетический потенциал растений капусты и увеличение ее продуктивности при некорневой обработке вегетирующих растений.
Ключевые слова: *гидротермальный нанокремнезем, капуста брокколи, урожайность, фотосинтетический потенциал.*

Научный поиск путей повышения урожайности капустных зеленных культур является актуальной задачей в овощеводстве и лекарственном растениеводстве. Несомненный интерес в этом направлении нанобиотехнологии являются вопросы воздействия наночастиц природного происхождения на параметры автотрофного питания растений и на их показатели продуктивности и урожайности. В данной работе дана оценка влияния гидротермального нанокремнезема при использовании нанобиотехнологии некорневой обработки растений капусты брокколи на фотосинтез и урожайность этой распространенной зеленной сельскохозяйственной культуры.

Материалы и методы. Исследования выполнены на экспериментальном участке ФГБНУ ВНИИ овощеводства в 2016-2017гг. В работе использовали позднеспелый гибрид Лаки F_1 селекции BejoZaden (Нидерланды). Посев семян проводили 25 марта, а высадку рассады в открытый грунт – 17 мая. Схема посадки 70х30 см, площадь учетной делянки 3 м^2. Повторность опыта трехкратная. Некорневую обработку вегетирующих растений проводили 4-мя концентрациями золей нанокремнезема с использованием ручного опрыскивателя марки FIT через 2 недели после высадки рассады в открытый грунт. Контрольные растения обрабатывали дистиллированной водой.

Для испытаний использовали нанокремнезем, полученный ультрафильтрационным концентрированием и очисткой от примесей гидротермальной воды из промышленной скважины Мутновской геотермальной электростанции на лабораторно-производственных площадях ООО НПФ «Наносилика» (г. Петропавловск-Камчатский). Технологии получения наноразмерного кремнезема гидротермального происхождения приведены в работах [1, 2]. Исходный золь нанокремнезема имел концентрацию 1,2 %. Используемый в испытаниях золь нанокремнезема характеризовался полидисперсностью составляющих его наночастиц с преобладанием частиц размерами 10-20 нм.

Далее исходный золь разводили водой до рабочих концентраций 0,01%, 0,005%, 0,001% и 0,0005% непосредственно перед обработкой вегетирующих растений.

Формирование продукции брокколи начинается сразу после образования 16 -22 нормально сформировавшихся листьев в зависимости от гибридов и условий выращивания. Общая площадь листьев одного растения капусты брокколи на момент уборки продукции обычно колеблется от 3000,0 до 4131,9 см². Площадь ассимиляционного аппарата определяли как сумму площадей всех листьев растения. Площадь листьев растений брокколи определяли нанесением их контуров на миллиметровую бумагу, а затем по методике, разработанной кафедрой овощеводства Крымского СХИ [3], основанной на методах измерения ассимиляционной поверхности растений [4].

Индекс листовой поверхности (ИЛП) – отношение площади листовой поверхности к площади соответствующего участка поверхности.

Важную роль в накоплении органического вещества играет не только максимальная величина листовой пластинки, но и длительность ее работы. Показателем мощности фотосинтетического аппарата, с учетом фактора времени, является фотосинтетический потенциал. Суммируя показатели площади листьев на гектаре посева за каждый день вегетационного периода, определяли число единиц возможной фотосинтетической работы посева в целом за весь вегетационный период [5]. Это суммирование проводили графическим способом и выражали в м²×дней/га.

Закладку опытов и проведение наблюдений осуществляли по методике опытного дела в овощеводстве и бахчеводстве (1992) [6]. Основные результаты обработаны по Б.А. Доспехову [7] на персональном компьютере с помощью пакета прикладных программ Microsoft Exsel.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований капусты брокколи приведены в таблицах 1 и 2.

Однократная внекорневая мелкокапельная вегетирующих растений брокколи золями гидротермального нанокремнезема позволила целенаправленно воздействовать как на биометрические характеристики растений, позволяя интенсифицировать фотосинтез вегетативной массы растений, так и влиять на продуктивность/урожайность капустной сельскохозяйственной культуры.

При увеличении концентрации наночастиц в рабочем растворе до 0,01% наблюдали сокращение сроков начала формирования головки капусты и ее технической зрелости до 3 суток, а площадь ассимиляционного аппарата и индекс листовой поверхности посадок увеличивался до 6,3 % по отношению к контролю. Фотосинтетический потенциал посадок брокколи увеличивался от 1,8 % до 10,9 % в зависимости от концентрации наночастиц кремнезема (табл. 1).

Таблица 1 – Фотосинтетический потенциал и урожайность брокколи Лаки F_1 в зависимости от некорневой обработки растений нанокремнеземом

Нанокремнезем, %	Площадь ассимиляционного аппарата, $см^2$	Индекс листовой поверхности посадок, $м^2$/га	Фотосинтетический потенциал посадок, млн. $м^2$ х дней/ га	Изменение фотосинтетического потенциала капусты под действием нанокремнезема, %
Контроль	3679,2	10512,3	1,10	-
0,0005	3702,4	10578,3	1,12	+1,8
0,001	3773,6	10781,7	1,15	+4,5
0,005	3810,2	10886,2	1,19	+8,2
0,01	3912,5	11178,6	1,22	+10,9

По биометрическим показателям, а именно, диаметру головки и массе головки наблюдается увеличение показателей до 37,3 % и 14,5 %, соответственно. Продуктивность и, соответственно, урожайность головок брокколи возрастает до 14,5 % (табл. 2). Влияние золей нанокремнезема, как на биометрические показатели растений, так и на их урожайность являются дозозависимыми, где максимальный эффект по повышению продуктивности и урожайности капусты наблюдается в области концентраций наночастиц кремнезема $1{,}0x10^{-2}$ % (табл. 2). В проведенных деляночных испытаниях наибольшую эффективность показали концентрации нанокремнезема $1{,}0x10^{-2}$ % - $5{,}01x10^{-3}$ %, что соответствует уровню молярной концентрации $5x10^{-6}$ - 10^{-7} М по SiO_2.

Таблица 2 – Влияние на качество головки капусты, продуктивность и урожайность брокколи Лаки F_1 в зависимости от некорневой обработки растений нанокремнеземом

Нанокремнезем, %	Диаметр головки, см	Изменение диаметра головки, %	Масса головки, г	Изменение массы головки, %	Урожайность, т/га	Изменение урожайности капусты, %
Контроль	11,0	-	752,3	-	21,5	-
0,0005	11,9	+8,2	784,0	+4,2	22,4	+4,2
0,001	12,8	+16,4	812,0	+7,9	23,2	+7,9
0,005	13,3	+20,9	836,5	+11,2	23,9	+11,2
0,01	15,1	+37,3	861,1	+14,5	24,6	+14,4

Как видно из табл.1 и 2, изменение площади ассимиляционного аппарата растений капусты и, как следствие, индекса листовой поверхности ведет к изменению фотосинтетического потенциала капусты под действием гидротермального нанокремнезема, достигая максимального эффекта в 10,9 % при концентрации наночастиц $1{,}0x10^{-2}$ %, что на 3,5 % меньше эффектов повышения продуктивности и урожайности капусты в 14,5 %. Эти различия можно объяснить 2-мя гипотетическими причинами с дополнительной стимуляцией растений капусты, а именно: активацией биосинтетических процессов за счет повышения активности ферментных систем или /и дополнительно люминесцентного излучения поверхностью наночастиц гидротермалдьного кремнезема, поглощенного клетками растений, и индуцированного фотонами ультрафиолетовой области солнечного излучения [8].

Заключение. При разработке нанобиотехнологий применительно к капустным культурам выявлено, что применение гидротермального нанокремнезема позволяет повысить фотсинтетический потенциал растений до 10,9 %. Показано, что фотосинтетическая активность капустных на примере брокколи имеет концентрационную зависимость при проявлении выявленного максимального эффекта в области концентраций наночастиц $1{,}0x10^{-2}$ % . В эксперименте с наноразмерным кремнеземом гидротермального происхождения установлена возможность увеличения биометрических показателей капусты брокколи, что как следствие дало повышение продуктивности головок капусты и урожайности растений.

Выявлено несоответствие в показателях повышения продуктивности/урожайности капустной культуры при некорневом использовании наночастиц гидротермального кремнезема с показателем повышения фотосинтетического потенциала растений. Высказано предположение со ссылкой на работы авторов о дополнительных механизмах стимуляции как биосинтетических процессов в клетках растений при поглощении ими наночастиц кремнезема, так и возможностью реализации люминесценции на поверхности

наночастиц в клетках растений, индуцированной фотонами области ультрафиолетового спектра солнечного излучения.

Показана зависимость ростстимулирующего эффекта для брокколи от используемой дозы (концентрации) гидротермального нанокремнезема при некорневой обработке вегетирующих растений.

Список литературы / References:

1. Потапов В.В., Зеленков В.Н., Горбач В.А., Кашпура В.Н., Мин Г.М. Извлечение коллоидного кремнезема из гидротермальных растворов мембранными методами – М.: РАЕН, 2006 - 228с.

2. Потапов В.В., Зеленков В.Н., Кашпура В.Н., Горбач В.А., Мурадов С.Н. Получение материалов на основе нанодисперсного кремнезема гидротермальных растворов. – М.: РАЕН, 2010. – 296 с.

3.Камчатный В.И., Синковец Г.А. Определение площади листьев овощных культур с цельнокрайней и рассеченной пластинками // Вестник сельского хозяйства. - Киев: Урожай, 1979. С. 35-36.

4. Шевченко В.В. Изучение площади листьев плодовых деревьев // Вестник сельского хозяйства. - Киев: Урожай, 1969. - №10. - С.14-16.

5.Ничипорович А.А. Современные проблемы фотосинтеза. - М.: Изд-во Московского Университета, 1973. – 213 с.

6.Методика опытного дела в овощеводстве и бахчеводстве / Под ред. В.Ф. Белика. - М.: Агропромиздат, 1992. - 312 с.

7.Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. - М.: Агропромиздат, 1985. - 351 с.

8.Зеленков В.Н., Потапов В.В. Гидротермальный нанокремнезем в сельскохозяйственном растениеводстве и биотехнологии. Наноиндустрия. Том 13, № 1 (94).2020, стр. 22-33. DOI: 10.22184/1993-8578.2020.13.1.22.33

NANOBIOTECHNOLOGY OF THE USE OF HYDROTHERMAL NANOSILICA IN THE FOLIAR TREATMENT

Zelenkov V.N.[1,2], Ivanova M.I.[1], Potapov V.V.[3]

[1]All-Russian Research Institute of Vegetable Growing - Branch "Federal Scientific Center of Vegetable Growing", *p.500,Vereya village, Ramensky District, Moscow Region, 140186, Russia*

[2]All-Russian Scientific Research of Medicinal and Aromatic Plants,
7, Grina str. Moscow, 117216, Russia

[3]FGBNU "Scientific Research Geotechnological Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences",
30,North-Eastern Highway, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683002, Russia

Abstract: The paper presents experimental data on nanobiotechnology of the use of hydrothermal nanosilnica in the cultivation of broccoli cabbage (late-ripening hybrid Lucky F1). The effect of hydrothermal silica nanoparticles on the photosynthetic potential of cabbage plants and an increase in its productivity is evaluated

Key word: *hydrothermal nanosilica, broccoli, yield, photosynthetic potential*

ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА СИЛИКАТА НАТРИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Каймонов М.Р.[1], Сафронова Т.В.[1], Тихомирова И.Н.[2], Шаталова Т.Б.[1]
[1] Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, 1
[2] Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева,
125480, Россия, г. Москва, Героев Панфиловцев, 20
e-mail: M.R.Kaimonov@yandex.ru

Аннотация. Современное медицинское материаловедение требует новых подходов в создании биоматериалов с повышенной биоактивностью. Добиться повышения биоактивности кальцефосфатной керамики можно за счет присутствия в ее составе фаз натрий кальциевых фосфатов и/или остеоиндуктивных фаз, содержащих кремнезем. Применение водного раствора силиката натрия в качестве связующего при создании биосовместимых керамических материалов на основе порошков синтетических фосфатов кальция позволяет соответствовать как основным требованиям, так и современным тенденциям, однако его использование в медицинском материаловедении рассмотрено весьма ограничено. Керамика, полученная в настоящей работе на основе водного раствора силиката натрия и фосфатов кальция (гидроксиапатита, трикальцийфосфата), состоит из биосовместимых фаз и демонстрирует перспективность использования водного раствора силиката натрия в медицинском материаловедении. С увеличением температуры наблюдается как увеличение размера зерен в керамике, так и прочности на сжатие керамических образцов, которая достигает 31.6 МПа для составов на основе гидроксиапатита и 43.5 МПа для составов на основе трикальцийфосфата и водного раствора силиката натрия при 1100.
Ключевые слова: *гидроксиапатит, трикальцийфосфат, водный раствор силиката натрия, композиты, биокерамика.*

Современные тенденции отечественного медицинского материаловедения набирают обороты импортозамещения, обуславливая поиски альтернативных подходов к получению эффективных в применении, качественных и доступных биоматериалов.

Керамические биоактивные материалы на основе синтетических фосфатов кальция известны давно, благодаря гидроксиапатиту $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГАП) и трикальцийфосфату$Ca_3(PO_4)_2$ (ТКФ)[1]. Большое количество литературы, посвященное всестороннему изучению ГАП и ТКФ, позволяет судить, что синтетический гидроксиапатит – это биоактивный материал, обладающий превосходной остеокондуктивностью, который поддерживает адгезию, дифференцировку и пролиферацию остеобластов[2], однако не является биорезорбируемым и не обладает высокой реакционной способностью. В тоже время, скорость разложения ТКФ в сравнении с ГАП выше в 10-20 раз [3],что позволяет отнести ТКФ к материалам третьего поколения, т.е. биодеградируемым [4]. Продукты разложения ТКФ обеспечивают насыщение ионами Ca^{2+}и PO_4^{3-}для остеобластов, вызывая относительно быструю регенерациюкости (в среднем 6 недель) [5].Тем не менее, опыт исследователей [6,7] указывает на необходимость расширения фазовой структуры материалов для костных имплантатов на основе фосфатов кальция для успешной реализации регенеративного метода лечения костных дефектов.

Для повышения биоактивности кальцефосфатной керамики ее состав может быть дополнен фазами натрий кальциевых фосфатов, такими как β-ренанит $NaCaPO_4$ [8], $Na_3Ca_6(PO_4)_5$ [9] и/или более остеоиндуктивной фазой, содержащей в своем составе кремнеземом[6,10].

Применение водного раствора силиката натрия $Na_2O{\bullet}nSiO_2$ в качестве связующего при создании биосовместимых керамических материалов на основе порошков синтетических фосфатов кальция (ФК) позволяет соответствовать как основным требованиям, так и современным тенденциям. Данные материалы дешевы, не огнеопасны и доступны для использования в больших объемах. Основная отрасль применения водных растворов силиката натрия – строительная[11], тем не менее, их потенциал сильно недооценен, т.к. они могут быть использованы в медицинском материаловедении. В работе [12] отмечается, что на поверхности натрий силикатного стекла в испытанияхSBF наблюдается формирование апатитового слоя, а в [13]метасиликат натрия использовался как источник силикатных групп для получения материалов на основе кремнийзамещенного гидроксиапатита (Si-HA).

Таким образом, целью данной работы являлось получение композиционной керамики медицинского назначения на основе синтетических фосфатов кальция (ГАП и ТКФ) и водного раствора силиката натрия.

Материалы и методы. В работе были подготовлены высококонцентрированные суспензии с мольным соотношением $(Na_2O{\cdot}2{,}87SiO_2)_{aq}/Ca_3(PO_4)_2$ = 1:3 (CH_{aq}/ТКФ) и $(Na_2O{\cdot}2{,}87SiO_2)_{aq}/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ = 3:1 (CH_{aq}/ГАП), и получены прекерамические полуфабрикаты на их основе в форме балочек размером 30×10×10 мм литьем в силиконовые формы. Далее был произведен обжиг прекерамических образцов в диапазоне температур 500 – 1100^{0}C со скоростью нагрева 5^{0}C в минуту и выдержкой 2 часа, охлаждение производилось с печью.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов после термообработки проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Для проведения качественного определения фаз использовали базу данных порошковой дифракции ICDDPDF2 [14].

Микроструктуру керамики после термообработки исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия; автоэмиссионный источник).

Прочность керамических образцов определяли на универсальной испытательной машине ПГМ-100МГ4 (ООО «СКБ Стройприбор», г. Челябинск, РФ).

Результаты и обсуждения. Рентгенофазовый анализ керамики состава CH_{aq}/ГАП после термообработки при 500 и 700^{0}C показал наличие фазы непрореагировавшего гидроксиапатита ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, PDF [9-432]), а такжефазыβ-ренанита (β-$NaCaPO_4$, PDF [29-1193]) и натрий кальциевого силикофосфата ($Na_2Ca_4(PO_4)_2SiO_4$, PDF [32-1053]). Данные и последующие фазы формируются при протекании химических реакций между расплавом и кальцийфосфатным наполнителем. Расплав образуется в результате плавления гидратированного силиката натрия, когда происходит почти полное удаление оставшейся воды из последнего и начинаются процессы полимеризации в чистом силикате натрия с образованием прочного кремнекислородного каркаса посредством ковалентно-ионных связей, при этом катионы-модификаторы (Na^+) образуют кулоновские связи с каркасом. После термообработки при 900 и 1100^{0}C фазовый состав керамики был представлен девитритом ($Na_2Ca_3Si_6O_{16}$, PDF [23-671]), β-ренанитом (β-$NaCaPO_4$, PDF [29-1193]), β-волластонитом (β-$CaSiO_3$, PDF [27-88]) и диоксидом кремния (SiO_2, PDF [29-85]).

Фазовый состав керамики состава CH_{aq}/ТКФ представлен непрореагировавшим β-TCP (β-$Ca_3(PO_4)_2$, PDF [9-169]) и β-ренанитом (β-$NaCaPO_4$, PDF [29-1193]) после термической обработки при 500^{0}C. Дальнейшее увеличение температуры до 700^{0}C приводит к формированию фазы диоксида кремния (SiO_2, PDF [29-85]),а до 900^{0}C – натрий кальциевого фосфата($Na_3Ca_6(PO_4)_5$, PDF [11-236]). После термической обработки при 1100^{0}C фазовый состав керамики был представлен непрореагировавшимβ-TCP (β-$Ca_3(PO_4)_2$, PDF [9-169]), натрий кальциевым фосфатом($Na_3Ca_6(PO_4)_5$, PDF [11-236]), диоксидом кремния (SiO_2, PDF [29-85]) и β-волластонитом(β-$CaSiO_3$, PDF [27-88]). Фазовый состав керамических образцов при различной температуре обжига представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Формирование фазового состава керамических образцов при различных температурах обжига

Состав	**Температура обжига**			
	500^{0}C	**700**^{0}C	**900**^{0}C	**1100**^{0}C
CH_{aq}/ГАП	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ $Na_2Ca_4(PO_4)_2SiO_4$ β-$NaCaPO_4$	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ $Na_2Ca_4(PO_4)_2SiO_4$ β-$NaCaPO_4$	β-$NaCaPO_4$ $Na_2Ca_3Si_6O_{16}$ β-$CaSiO_3$ SiO_2	β-$NaCaPO_4$ $Na_2Ca_3Si_6O_{16}$ β-$CaSiO_3$ SiO_2
CH_{aq}/ТКФ	β-$Ca_3(PO_4)_2$ β-$NaCaPO_4$	β-$Ca_3(PO_4)_2$ β-$NaCaPO_4$ SiO_2	β-$Ca_3(PO_4)_2$ β-$NaCaPO_4$ $Na_3Ca_6(PO_4)_5$ SiO_2	β-$Ca_3(PO_4)_2$ $Na_3Ca_6(PO_4)_5$ β-$CaSiO_3$ SiO_2

Поскольку представленная в настоящей работе керамика состоит из биосовместимых фаз, изученных в литературе, то можно ожидать, что полученная керамики на основе фосфата кальция и водного раствора силиката натрия будет показывать положительную тенденцию по биосовместимости и остеокондуктивности в испытаниях invitro и invivo.

После обжига керамики состава CH_{aq}/ГАП при 700^{0}C средний размер частиц составляет 150 – 250 нм. Размер зерен увеличивается до 250 – 650 нм при достижении температуры обжига 1100°C, наблюдается спекание, формируются агломераты размером 1.5 – 5 мкм. После обжига керамики состава CH_{aq}/ТКФ при500°C наблюдаются спеченные агломераты нерегулярной формы размером 0.5 – 4.5 мкм, состоящие из частиц 200 – 400 нм. При последующих термообработках размер зерен в керамике постепенно увеличивается и к 1100ºC средний размер агломератов составляет 2.5 – 6.5 мкм. Укрупнение зерен обусловлено тем, что происходит взаимодействие между расплавом и частицами наполнителя, а т.к. мелкие зерна спекающегося материала более растворимы в расплаве, чем крупные, то процесс взаимодействия расплава с частицами твердой фазы приводит к их перераспределению по размерам, выражающемуся в укрупнении средних размеров зерен твердой фазы.

Прочность на сжатие керамики, полученной из прекерамических образцов на основе водного раствора силиката натрия и фосфатов кальция представлена на рисунке 1.

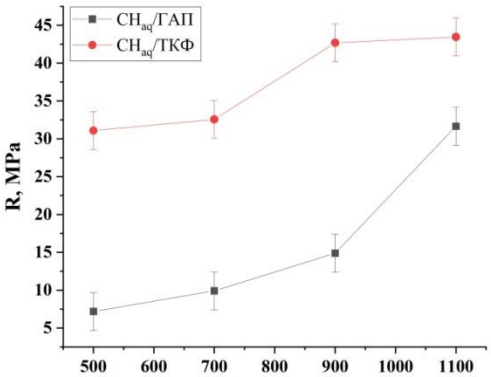


Рисунок 1 – Прочность на сжатие керамических образцов полученных при различной температуре

С увеличение температуры наблюдается рост прочности на сжатие для состава CH_{aq}/ГАП от 7.2 МПа при 500^0С до 31.6 МПа при 1100^0С, который может быть связан с формированием фазового состава при повышении температуры. Так, при 500^0С начинается химическое взаимодействие гидратированного силиката натрия и гидроксиапатита с образованием новых фаз. При 1100^0С предположительно заканчивается процесс фазообразования, чем и объясняется увеличение прочности на сжатие. Для состава CH_{aq}/ТКФ также наблюдается увеличение прочности на сжатие от 31.1 МПа при 500^0С до 43.5 МПа при 1100^0С. Увеличение прочности с увеличением температуры вероятно связано с фазовым составом образцов. Так, при 500^0С и 700^0С происходит формирование фазы β-$NaCaPO_4$, и прочность композиций состава β-$NaCaPO_4$/β-$Ca_3(PO_4)_2$ не превышает 32.5 МПа (фаза диоксида кремния минорна). При формировании фазы $Na_3Ca_6(PO_4)_5$ прочность образцов увеличивается до43.5 МПа. При 1100^0С предположительно заканчивается процесс фазообразования (основные фазы: β-$Ca_3(PO_4)_2$ и $Na_3Ca_6(PO_4)_5$), чем и объясняется увеличение прочности на сжатие.

Выводы. Керамика, полученная в настоящей работе на основе водного раствора силиката натрия и фосфатов кальция (ГАП, ТКФ), состоит из биосовместимых фаз и демонстрирует перспективность использования водного раствора силиката натрия в медицинском материаловедении.

С увеличением температуры происходит увеличение средних размеров зерен за счет перераспределения частиц по размерам в результате взаимодействия расплава с частицами твердой фазы, и к 1100ºС формируются агломераты, состоящие в свою очередь из более мелких частиц, размерами 1.5 – 5 мкм и 2.5 – 6.5 мкм для составов CH_{aq}/ГАП и CH_{aq}/ТКФ соответственно.

Увеличение температуры с 500ºС до 1100ºС приводит к увеличение прочности на сжатие керамических образцов с 7.2 МПа до 31.6 МПа и с 31.1 МПа до 43.5 МПа для составов CH_{aq}/ГАП и CH_{aq}/ТКФ соответственно, что связано с процессами фазообразования, которые заканчиваются при 1100ºС.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00550

Список литературы / References:

1. Campana V.; Milano G.; Pagano E.; Barba M.; Cicione C.; Salonna G.; Lattanzi W.; Logroscino G. Bone Substitutes in Orthopaedic Surgery: From Basic Science to Clinical Practice. *J Mater Sci Mater Med*2014, *25*, 2445–2461, doi:10.1007/S10856-014-5240-2/FIGURES/8.

2. Hoppe A.; Güldal N.S. Boccaccini A.R. A Review of the Biological Response to Ionic Dissolution Products from Bioactive Glasses and Glass-Ceramics. *Biomaterials* 2011, *32*, 2757–2774, doi:10.1016/J.BIOMATERIALS.2011.01.004.

3. Shuai C.; Li P.; Liu J.; Peng S. Optimization of TCP/HAP Ratio for Better Properties of Calcium Phosphate Scaffold via Selective Laser Sintering. *Mater Charact*2013, *77*, 23–31, doi:10.1016/J.MATCHAR.2012.12.009.

4. Ievlev V.M.; Putlyaev V.I.; Safronova T. V.; Evdokimov P. V. Additive Technologies for Making Highly Permeable Inorganic Materials with Tailored Morphological Architectonics for Medicine. *Inorganic Materials*2015, *51*, 1297–1315, doi:10.1134/S0020168515130038.

5. Tarafder S., Bose S. Polycaprolactone-Coated 3D Printed Tricalcium Phosphate Scaffolds for Bone Tissue Engineering: In Vitro Alendronate Release Behavior and Local Delivery Effect on in Vivo Osteogenesis. *ACS Appl Mater Interfaces*2014, *6*, 9955–9965, doi:10.1021/AM501048N/SUPPL_FILE/AM501048N_SI_001.PDF.

6. Bellucci D.; Sola A.; Cannillo V. Hydroxyapatite and Tricalcium Phosphate Composites with Bioactive Glass as Second Phase: State of the Art and Current Applications. *J Biomed Mater Res A*2016, *104*, 1030–1056, doi:10.1002/JBM.A.35619.

7. Reza Rezaie H.; BeigiRizi, H.; Rezaei Khamseh, M.M.; Öchsner, A. *A Review on Dental Materials*; Advanced Structured Materials; Springer International Publishing: Cham, 2020; Vol. 123; ISBN 978-3-030-48930-4.

8. Safronova, T. V. Inorganic Materials for Regenerative Medicine. *Inorganic Materials*2021, *57*, 443–474, doi:10.1134/S002016852105006X.

9. Demirkiran H.; Mohandas A.; Dohi M.; Fuentes A.; Nguyen K.; Aswath P. Bioactivity and Mineralization of Hydroxyapatite with Bioglass as Sintering Aid and Bioceramics with $Na_3Ca_6(PO_4)_5$ and $Ca_5(PO_4)_2SiO_4$ in a Silicate Matrix. *Materials Science and Engineering: C*2010, *30*, 263–272, doi:10.1016/J.MSEC.2009.10.011.

10. Bergmann C.; Lindner M.; Zhang W.; Koczur K.; Kirsten A.; Telle R.; Fischer H. 3D Printing of Bone Substitute Implants Using Calcium Phosphate and Bioactive Glasses. *J Eur Ceram Soc*2010, *30*, 2563–2567, doi:10.1016/J.JEURCERAMSOC.2010.04.037.

11. Каратеев А.М., Пономаренко О.И., Берлизева Т.В., Калкаманова О.С., Юрченко В.В. Опыти Перспективы Использования Смесей на Основе Жидкого Стекла с Эфирными Отвердителями. *Металл и литье Украины*2 018, 40–46.

12. Takadama H., Kim H.M. et al. Mechanism of Biomineralization of Apatite on a Sodium Silicate Glass: TEM−EDX Study In Vitro. *Chemistry of Materials*2001, *13*, 1108–1113, doi:10.1021/CM0008718.

13. Golovanova O. A.; Zaits A. V. Biomimetic Coating of a Titanium Substrate with Silicon-Substituted Hydroxyapatite. *Inorganic Materials*2018, *54*, 1124–1130, doi:10.1134/S0020168518110067.

14. ICDD (2010). PDF-4+ 2010 (Database), Ed. by Dr. Soorya Kabekkodu (International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA, 2010).

PROSPECTS OF APPLYING AN AQUEOUS SOLUTION OF SODIUM SILICATE FOR OBTAINING COMPOSITE CERAMICS FOR MEDICAL PURPOSES

Kaimonov M.R.[1], Safronova T.V.[1], Tikhomirova I.N.[2], Shatalova T.B.[1]
[1]Lomonosov Moscow State University,
Leninskie Gory 1, 119991 Moscow, Russian Federation
[2]Mendeleev University of Chemical Technology,
GeroyevPanfilovtsev 20, 125480, Moscow, Russian Federation
e-mail:M.R.Kaimonov@yandex.ru

Abstract. Modern medical materials science requires new approaches to obtaining biomaterials with increased bioactivity. It is possible to achieve a rise in the bioactivity of calcium phosphate ceramics due to the presence in its composition of sodium-calcium phosphate phases and (or) osteoinductive phases containing silica. An application of a sodium silicate aqueous solution as a binder in the manufacturing of biocompatible ceramic materials based on synthetic calcium phosphates powders makes it possible to consist of both the basic requirements and modern trends, but its use in medical materials science is studied with very limited. The ceramics obtained in this work based on a sodium silicate aqueous solution and calcium phosphates (hydroxyapatite, tricalcium phosphate) consist of biocompatible phases and demonstrate the prospects of applying an aqueous solution of sodium silicate in medical materials science. With a rise in temperature, both the increase in grains size in ceramics and the compressive strength of ceramic samples are observed, which reaches 31.6 MPa for compositions based on hydroxyapatite and 43.5 MPa for composites based on tricalcium phosphate and an aqueous solution of sodium silicate at 1100^0C.

Key word*. hydroxyapatite, tricalcium phosphate, sodium silicate aqueous solution, composites, bioceramics.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АРАМИДНЫХ КОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АГЛОМЕРАТАМИ НАНОПОРОШКА КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Олейник А.Ю.[1] Гавриш В.М.[2] Олейник А.Ю.[2] Дербасова Н.М.[2]
[1] Институт природно-технических систем,
ул. Ленина 28, 299053, Севастополь, Россия
[2] Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская 33, 299053, Севастополь, Россия

Аннотация В статье представлены результаты исследований влияния ультразвукового диспергирования на распределение наночастиц карбида вольфрама в матрице композиционного материала и, как следствие, на механические характеристики полученных материалов. Полученные образцы были испытаны на межслойный сдвиг и ударную вязкость. В результате механических испытаний. Материалы без ультразвуковой обработки показали увеличение параметра прочности при межслойном сдвиге на 6%. Образцы после ультразвукового диспергирования показали снижение параметра прочности на 10 и на 25% при концентрациях добавки 0,5% масс. и 2% масс. Результаты теста на динамическую вязкость: образцы без ультразвуковой обработки показали увеличение примерно на 6% от исходных значений, образцы после ультразвуковой обработки показали увеличение на 21 и 50% от исходных при концентрациях 0,5 и 2% масс. соответственно. В результате ультразвуковой обработки наблюдается более равномерное распределение частиц в объеме матрицы и меньшее количество агломератов, что способствует увеличению площади поверхности раздела фаз частица-матрица.
Ключевые слова: гибридные композиционные материалы, нанопорошки, карбид вольфрама, арамидные ткани.

Введение. По данным Marketsand Markets Research, рынок производства и потребления арамидных тканей в период с 2017 по 2021 год вырос с 96 млрд до 129 млрд долл. [1], что свидетельствует о высоком потенциале использования композитов на основе арамидных тканей. Российские производители занимают около 0,36 % мирового рынка [1], что свидетельствует о явном отставании России в производстве товаров данного вида, что указывает на необходимость внедрения и разработки инновационных решений в данной области. Одним из таких решений может быть внедрение в состав композиционного материала нанодисперсных порошков - получение гибридного материала.

На сегодняшний день для модификации композиционных материалов используется ряд нанодобавок [2-9]: от фуллеренов до нанокерамики, однако большинство разработок остаются на экспериментальной стадии из-за высокой себестоимости и сложности введения добавки в матрицу. Одной из наиболее распространенных проблем при введении нанодобавок в матрицу является агломерация частиц модификатора. Это явление наблюдается даже при нахождении нанодобавки в воздухе и усиливается при переходе в жидкую фазу. Для решения этой проблемы предложена технология ультразвукового диспергирования материала в жидкой матрице перед ее затвердеванием.

Технология [10, 11] позволяет синтезировать порошки металлов и их соединений, таких как WC, WC+TiC, WO_3 и др. в промышленных объемах и при низкой стоимости конечного продукта. Размер порошков варьируется от 70 до 200 нм, а чистота достигает 99%.

Методы и материалы. Для изготовления образцов композиционного материала на основе арамидной ткани в качестве исходных материалов использовали:

Арамидная ткань 160 г/м2. (саржа 2/2); Эпоксидная смола - ЭПЛАТ-5; Отвердитель ТЭТА (триэтилентетрамин) ТУ 6-02-1099-83.

Образы формовались контактным методом в пластины размером 200х200 мм из 16 слоев арамидной ткани, конечная толщина пластин составляла 6 мм.

Для испытаний на ударную вязкость вырезали образцы 64х12,7х6 мм, с глубиной пропила 2,7 мм и радиусом надреза 0,25 мм, для испытаний на напряжение при межслойном сдвиге 36х10х6 мм. ГОСТ 23804-79 и ГОСТ Р 57715-2017.

В качестве модификатора арамидных композитов использовался порошок карбида вольфрама ТУ 20.59.59-001-40839126-2020. Порошок имеет размер частиц от 70 до 200 нм. Форма частиц в основном неправильная, пластинчатая. Результаты спектрального анализа представлены на рисунке 1.

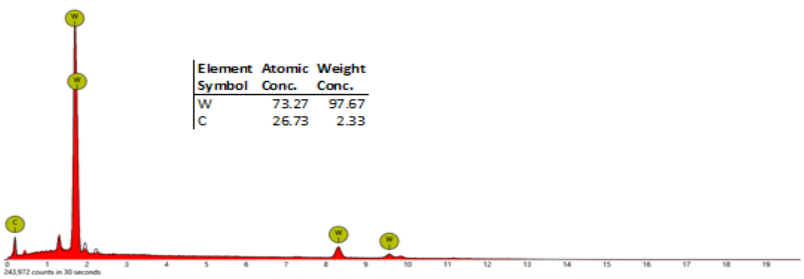


Рисунок 1 – Элементный состав и спектральный анализ нанодисперсного порошка карбида вольфрама

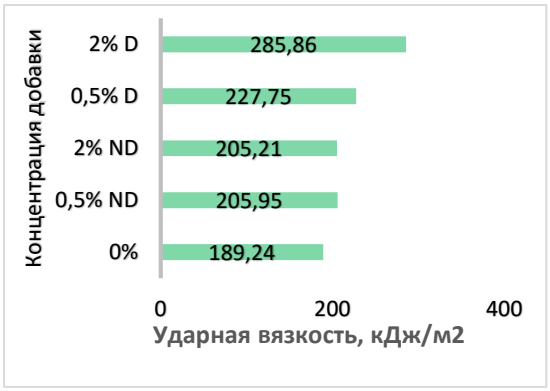
Для каждого вида исследования была приготовлена серия образцов различной концентрации, по 4 образца для каждой концентрации и по 4 контрольных образца (без добавления модификатора) и образцов с добавлением порошка WC в концентрациях 0,5% и 2% масс.

При приготовлении недисперсных образцов порошок карбида вводили в матрицу и перемешивали механически в течение 2 минут, обозначение образцов - НД. При приготовлении недисперсных образцов смолу обрабатывали ультразвуковой дисперсией при частоте 44 Гц, 30 с, обозначение образцов - Д. Дисперсию проводили с использованием ультразвукового диспергатора УЗД 22/44 № 10/07-2012. Отверждение смолы происходило 24 часа, при температуре 23°С, затем образцы помещали в сушильный шкаф и нагревали в течение 5 часов при температуре 80°С.

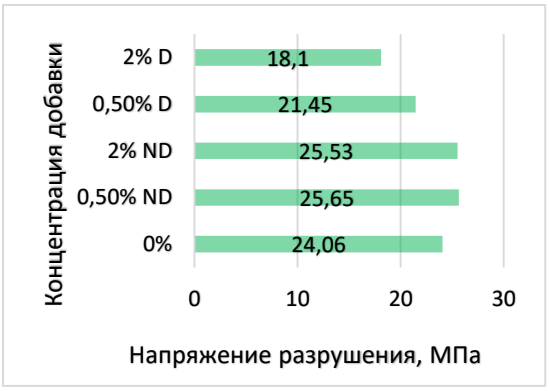
Испытания на межслойный сдвиг проводились на универсальной испытательной машине ТРМ-500. Образец нагружался в трех точках. Радиус вершины и краев опор составлял 7,5 мм. Расстояние между опорами составляло 30 мм.

Испытания на ударную вязкость проводились на маятниковом копре МТ203 "Metrotex". Для испытаний был установлен маятник с номинальным значением потенциальной энергии 22 Дж. Направление удара - параллельно слоям ткани, согласно методу Е, ГОСТ Р 57715-2017.

Результаты и описание.



a – Изменение значений ударной вязкости



b – Изменение значений разрушающего напряжения при межслойном сдвиге

Рисунок 2– Результаты испытаний образцов

Заключение. Возвращаясь к результатам тестов на динамическую вязкость и межслойный сдвиг, мы видим разницу. В испытаниях на межслойный сдвиг образцы после диспергирования показали себя характерно для гибридных материалов, наблюдается снижение параметра, в то время как материалы без ультразвуковой обработки показали увеличение параметра на 6%.

В испытаниях на динамическую вязкость образцы с более равномерно распределенными частицами добавки показали значительно более высокие значения прироста, чем образцы с агломератами, что связано с диссипацией энергии на границе раздела фаз частица-матрица. Разница составила порядка 44% для образцов с концентрацией 2% масс. и 15% для образцов с концентрацией 0,5% масс.

Таким образом, можно сделать вывод, что диспергирование нанодобавок в матрицах гибридных композиционных материалов позволяет добиться более равномерного распределения частиц, и, как следствие, более существенного изменения параметров модифицированного материала

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсного центра СевГУ "Перспективные технологии и материалы"

Список литературы / References:

1. M.S. Doriomedov Aramid fiber market: types, properties, application. (in Russian[M.S. Doriomedov, Aramid fiber market: types, properties, application, Proceedings of VIAM №11 (93) 2020] DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-48-59.
2. Kolosov A.E. ,Sivetskii V. I,Kolosova E.P.,Vanin V.V.,Gondlyakh A.V.,SidorovD E and IvitskiyI I2019 Creation of structural polymer composite naterials for functional application using physicochemical modification J. Advances in Polymer Technology, 201910.1155/2019/3501456
3. Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis and C. Galiotis, Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties, Prog. Polym. Sci., 2010, 35, 357–401
4. Guevara-Morales and A. C. Taylor, Mechanical and dielectric properties of epoxy–clay nanocomposites, Mater. Sci., 2014, 49, 1574–1584.
5. J. Ma, M.-S. Mo, X.-S. Du, P. Rosso, K. Friedrich and H.-C. Kuan, Effect of inorganic nanoparticles on mechanical property, fracture toughness and toughening mechanism of two epoxy systems, Polymer, 2008, 49, 3510–3523.
6. Zaman, H.-C. Kuan, Q. Meng, A. Michelmore, N. Kawashima, T. Pitt, L. Zhang, S. Gouda, L. Luong and J. Ma, A Facile Approach to Chemically Modifi ed Graphene and its Polymer Nanocomposites, Adv. Funct. Mater., 2012, 22(13), 2735–2743.

7. O. Cheng-Fang and S. Ming-Chin, Epoxy composites reinforced by different size silica nanoparticles, Appl. Polym. Sci., 2010, 115(5), 2648–2653.
8. H. Zou, S. Wu and J. Shen, Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties and Applications, Chem. Rev., 2008, 108, 3893–3957.
9. B. Qi, Q. X. Zhang, M. Bannister and Y. M. Mai, Investigation of the mechanical properties of DGEBA-based epoxy resin with nanoclay additives, Compos. Struct., 2006, 75(1–4), 514–519.
10. Gavrish, V., Chayka, T., Baranov, G.On the issue of the techniques to produce mass and low-price tungsten oxide nanopowder, Procedia Manufacturing, 2019, 37, 306-310.
11. Gavrish V, Gavrish M, Baranov G, Chayka T and Derbasova N 2014 Pat UA91420U.
12. Gavrish V., Cherkashina N., Chayka T.Investigations of the influence of tungsten carbide and tungsten oxide nanopowders on the radiation protection properties of cement matrix-based composite materials (2020) Journal of Physics: Conference Series, 1652 (1), 012008
13. V.Kudinov, N. Korneeva, Hybrid polymer composites. (inRussian) [В.В.Кудинов, Н.В.Корнеева, Гибридные полимерные композиционные материалы, Физика и химия обработки материалов 2008, №2, с.32-37].

STUDIES OF THE EFFECT OF ULTRASONIC DISPERSION ON THE CHANGE IN THE MECHANICAL CHARACTERISTICS OF ARAMID COMPOSITES MODIFIED WITH TUNGSTEN CARBIDE NANOPOWDER AGGLOMERATES

Oleynik A.Y.[1] Gavrish V.M.[2] Oleynik A.Y.[2] Derbasova N.M.[2]
[1] Institute of natural and technical systems,
28 Lenina str, 299053, Sevastopol, Russia
[2] Sevastopol State University,
33 Universitetskaya str, 299053, Sevastopol, Russia

Abstract The paper presents the results of studies on the effect of ultrasonic dispersion on the distribution of tungsten carbide nanoparticles in the composite material matrix and, as a consequence, on its mechanical characteristics of the obtained materials. The obtained samples were tested for interlayer shear and impact toughness. As a result of the mechanical tests. Materials without ultrasonic treatment showed a 6% increase in the interlayer shear strength parameter. Samples after ultrasonic dispersion showed a decrease in the strength parameter by 10 and by 25% at additive concentrations of 0.5% wt. and 2% wt. Dynamic viscosity test results: samples without ultrasonic treatment showed an increase of about 6% of the original values, samples after ultrasonic treatment showed an increase of 21 and 50% of the original at concentrations of 0.5 and 2% wt. respectively.As a result of ultrasound treatment, a more uniform distribution of particles in the matrix volume and a smaller number of agglomerates are observed, which contributes to an increase in the area of the particle-matrix phase interface.

Key words: *hybrid composite materials, nanopowders, tungsten carbide, aramid fabrics*.

Секция 2
АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ / ADDITIVE TECHNOLOGIES

ПОЛУЧЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ DED

Баздникина Е.А.[1], Сучков А.Н.[1], Севрюков О.Н.[1], ДжумаевП.С.[1], Михальчик В.В,[1] Горбунов Д.С.[1], Петровский В.Н.[1], Ишкиняев Э.Д.[1]
[1]Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
Каширское ш. 31, 115409, Москва, Россия

Аннотация. Продемонстрирована возможность получения объёмных аморфно-кристаллических изделий по технологии прямого лазерного выращивания из металлического порошка осколочного типа сплава $Zr_{35}Ti_{30}Be_{27,5}Cu_{7,5}$ (ат.%), полученного размолом термообработаных быстрозакалённых аморфных лент с выделением фракции 40-100 мкм. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) исходной аморфной ленты определены основные температурные характеристики сплава: температуры кристаллизации T_x=468 °С и стеклования T_g=299 °С. Для изготовления объемных аморфно-кристаллических образцов методом DEDбыли рассмотрены 7 режимов. Во всех случаях расстояние сопла от подложки, диаметр пятна излучения, скорость обработки и подачи порошка не изменялись. На основании результатов рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии проведена оценка степени аморфности полученных объёмных образцов. Получены кривые ДСК, имеющие вид аналогичный результатам ДСК исходной аморфной ленты. Установлено, что наибольшее количество аморфной фазы имеет образец, полученных при режиме со следующими параметрами: интервал наплавления дорожек – 1,5 мм, с шаг дорожки – 0,5 мм, подъем наплавляемых слоев – 0,25 мм, время задержки – 3 сек, мощность меняется от 160 Вт для первого слоя до 150 Вт для третьего слоя и далее остается постоянной, подача материала – постоянна.

Ключевые слова: *аморфность, металлические порошки, объемные аморфно-кристаллические сплавы, 3D-печать, directmetaldeposition (DED), циркониевые сплавы.*

Введение. Основной проблемой использования аморфных металлических сплавов для создания конструкционных и функциональных материалов традиционными методами, в частности литья, является ограничение форм и размеров получаемых изделий. Технологии АП являются потенциальным решением этой проблемы. Взаимодействие между источником тепла (лазером) и сырьем (порошком) происходит очень быстро и ограничивается небольшим объемом материала [1]. Скорость локального охлаждения может достигать R_c = (10^3–10^8) К/с, что значительно выше, чем критическая скорость охлаждения сплава $Zr_{35}Ti_{30}Be_{27,5}Cu_{7,5}$. Эта особенность позволяет материалу сохранять аморфную структуру после затвердевания.

Однако формирующаяся в процессе АП структура существенно зависит от параметров процесса. Локальные перегревы аморфной подложки могут приводить к формированию кристаллической фазы, а неравномерное распределение потока подаваемого материала – к искажению формы образца и формированию пористости. Для устранения таких эффектов необходимо отработать различные режимы печати образцов, варьируя параметры процесса, в первую очередь – подачу энергии и вещества.

Прямое лазерное выращивание (DED) обладает рядом преимуществ над другими методами АП. Например, он имеет большую скорость выращивания, дает большую плотность получаемого изделия, отсутствие пористости, возможность создавать детали любых форм и размеров, а также совершенствовать, менять функциональность и ремонтировать изделие уже после его выпуска.

Таки образом, технология DED перспективна для производства объёмных материалов с аморфной и аморфно-кристаллической структурой, поэтому в данной работе была проведена отработка режимов печати именно для этого метода АП.

Материалы и методика. Для изготовления слитков сплава состава Zr35Ti30Be27,5Cu7,5 были использованы чистые металлы: цирконий металлический иодидный в виде прутков (ТУ 95–46–76), титан металлический йодидный в виде прутков (ТУ 48–4–282–86) и медь марки М1, и предварительно выплавленная лигатура Zr–10 мас.% Be. Выплавку слитков осуществляли в вакуумной электродуговой печи МИФИ–9 с вольфрамовым не расходуемым электродом с динамической прокачкой аргона и присутствием циркониевого геттера.

Изготовление аморфных лент осуществляли на установке «Кристалл–702», переоборудованной для сверхбыстрого затвердевания расплава со скоростью (10^4–10^6) К/с на вращающемся медном диске-холодильнике в среде чистого гелия.

Для перевода лент в кристаллическое состояние термическую обработку полученных аморфных лент проводили в высокотемпературной вакуумной печи XERION модель XRETORT–T600–D350H150–V1E–4 с разрежением не хуже 10^{-5}мм.рт.ст. при 435 °С в течение 90 минут. Размол закристаллизованных лент осуществляли в среде чистого спирта с помощью высокоскоростной шаровой мельницы MTI SFM–1. При

следующих параметрах: диаметр мелящих тел – 10-12 мм, время размола – 20 мин, скорость вращения диск – 300 об/мин.

Определение температурных характеристик (T_g и T_x) осуществлялось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке NETZSCH STA 409 CD. Исследование микроструктуры и распределения элементов в поперечном сечении частиц, а также морфологию их поверхности осуществляли с использованием растрового электронного микроскопа CarlZeiss EVO 50.

Наплавку осуществляли на установке HUFFMAN HC–205 по технологии прямого лазерного выращивания. Схема 3D-печати по технологии DED представлена на рис. 1.

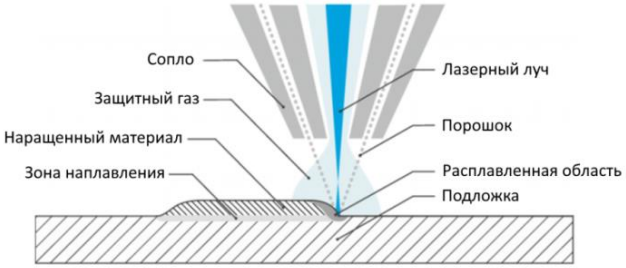


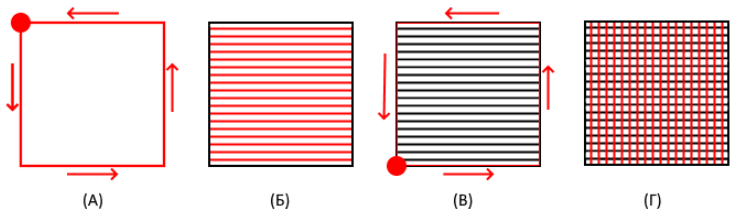
Рисунок 1 – Схема технологии прямого лазерного выращивания [2]

Порошок через подающее сопло впрыскивается внутрь фокальной зоны объектива, фокусирующего энергетический пучок света. За счёт лазера формируется зона расплава и идёт процесс формирования детали [22]. Поэтапная схема наплавки представлена на рисунке 2.

Первый слой формируется путем наплавления граничного слоя (квадрат 10х10 мм) и заполнения области внутри него. Далее лазерная голова с насадкой для подачи порошка поднимается на толщину наплавленного слоя. Наплавка следующего слоя начинается с другой вершины для минимизации анизотропии и снижения внутренних напряжений.

Порошок через подающее сопло впрыскивается внутрь фокальной зоны объектива, фокусирующего энергетический пучок света. За счёт лазера формируется зона расплава и идёт процесс формирования детали [3]. Поэтапная схема наплавки представлена на рис. 2.

Первый слой формируется путем наплавления граничного слоя (квадрат 10х10 мм) и заполнения области внутри него. Далее лазерная голова с насадкой для подачи порошка поднимается на толщину наплавленного слоя. Наплавка следующего слоя начинается с другой вершины для минимизации анизотропии и снижения внутренних напряжений.



(А) – наплавление квадратного граничного слоя, (Б) – заполнение внутренней области квадрата, (В) – наплавка границы нового слоя, (Г) – заполнение внутренней области нового слоя.

Рисунок 2 – Этапы наплавки по технологии прямого лазерного выращивания

Для наплавки второго слоя также формируется граничный квадрат, а заполнение внутренней области второго слоя производится перекрестно к первому. Процесс повторяется со следующей вершины и длится до полной наплавки заданной модели.

Для данной технологии были подобраны 7 режимов DED, параметры которых представлены в табл. 1. При всех режимах обработки сопло находится на расстоянии 4 мм от подложки, при этом диаметр пятна излучения составляет ~ 400 мкм. Скорость обработки 1000 мм/мин. Подача порошка примерно 1–2 г/мин.

Таблица 1 – Режимы DED сплава состава $Zr_{35}Ti_{30}Be_{27,5}Cu_{7,5}$ (ат.%)

№	Шаг (L), мм	Подъем слоя, мм	Мощность наплавления	Комментарии	
1	0,5	0,15	160 Вт для первого слоя, затем на 1 Вт меньше с каждым новым слоем	–	
2		0,2			
3		0,2		Наплавление границы не проводилось	
4	0,5/1,5	0,2	160 Вт для первого слоя, 158 Вт для второго, затем уменьшается до 150 Вт и дальше не меняется	Дорожки направлялись с интервалом L = 1,5 мм, как показано на рис. 3.	Задержка между наплавлением дорожек – τ=2 с.
5		0,25			Уменьшился расход порошка.
6		0,25			Задержка между наплавлением слоев –τ=3 с.
7		0,2			

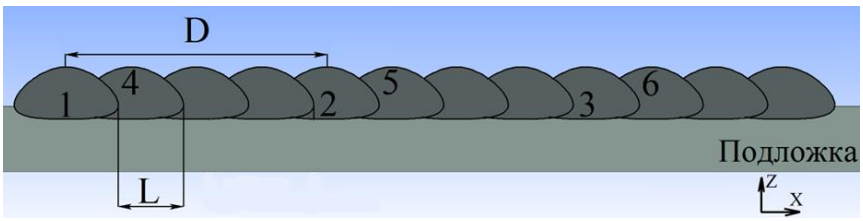


Рисунок 3 – Схема наплавки дорожек штриховки для режимов 4–7 (числами показана очередность наплавления дорожек)

Результаты и обсуждение. Исследование СФС образцов, полученных по технологии DED, проводили 2-мя методами: РЭМ и РФА. Для всех образцов были получены дифрактограммы и РЭМ-снимки с различным увеличением (в 20–5000 раз).

На рис. 4 представлена микроструктура образца, изготовленного методом DED по режиму 1.

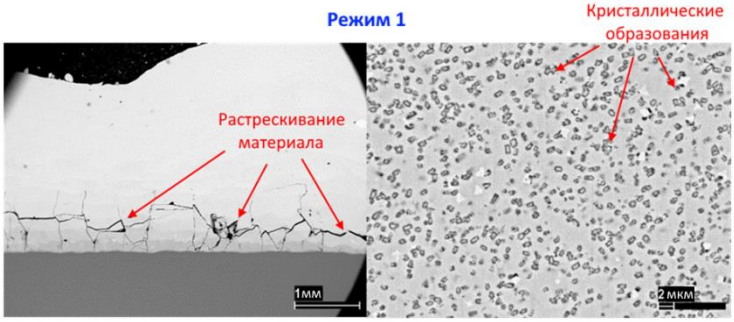


Рисунок 4 – Микроструктура образца, полученного по технологии DEDпо режиму 1из таблицы 1

На РЭМ-снимках видно большое количество (~ 50 %) кристаллических образований размерами около1 мкм, что говорит о значительной кристаллизации материала. Кроме того, заметно растрескивание материала вблизи границы соединения образца с подложкой. Для остальных образцов такого не наблюдается.

На рис. 5 представлены микроструктуры образцов, полученных по режимам 2, 3, 5 и 7. Кристаллическая фаза занимает до 50 % материала. При этом размер кристаллических образований –составляет величину,порядка3 мкм.

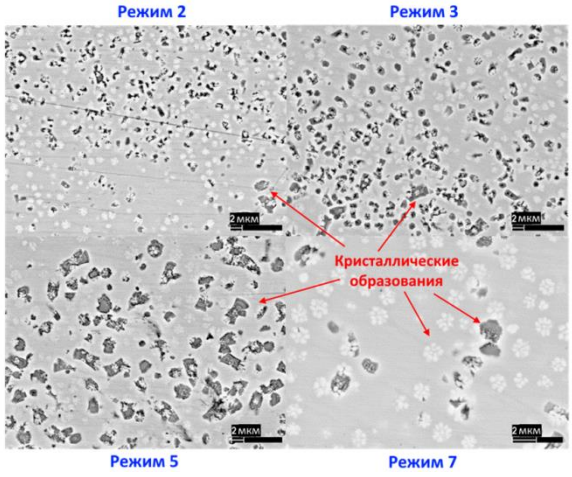


Рисунок 5 – Микроструктура образцов, полученных по технологии DEDпо режимам 2, 3, 5 и 7

На рис. 6 представлена микроструктура образца, изготовленного методом DED по режиму 4. Заметно большое количество кристаллических образований в виде зарождающихся дендритов размерами до 1 мкм. Кристаллическая фаза занимает ~ 30 %. На рис. 7 представлена микроструктура образца, изготовленного методом DED по режиму 6. Кристаллической фазы при малых увеличениях не наблюдается. Кристаллические образования размерами не более 1 мкм обнаружены при увеличении в 5000 раз.

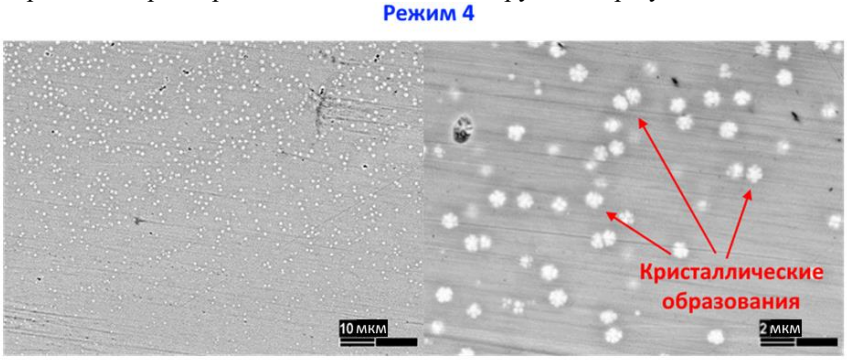


Рисунок 6 – Микроструктура образца, полученного по технологии DEDпо режиму 4

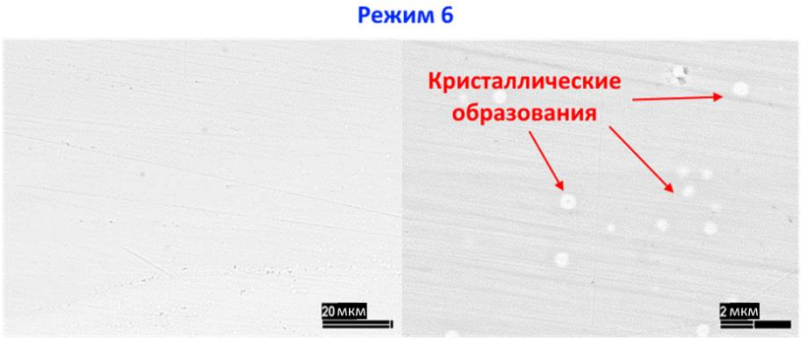


Рисунок 7 – Микроструктура образца, полученного по технологии DEDпо режиму 6

Проведенный рентгенофазовый анализ образцов показал, что на всех дифрактограммах видно широкое гало, характерное для аморфных сплавов. С помощью ПО DIFFRAC.EVA приближенно была определена степень аморфности напечатанных образцов. В табл. 2 приведены результаты этих исследований.

Таблица 2 – Результаты фазового анализа напечатанных образцов

Режим	1	2	3	4	5	6	7
Степень аморфности по DIFFRAC.EVA, %	62	49	59	73	76	78	74
Степень аморфности по снимкам РЭМ, %	50	50	50	75	60	90	70

Значения, полученные с помощью DIFFRAC.EVA расходятся со значениями, определенными из снимков, полученных методом РЭМ. Однако качественная оценка аморфности различных образцов такими методами дает тот же результат – наибольшую степень аморфности имеет образец, изготовленный по режиму 6.

На рис. 8 представлены кривые ДСК для образцов, полученных по технологии DED.

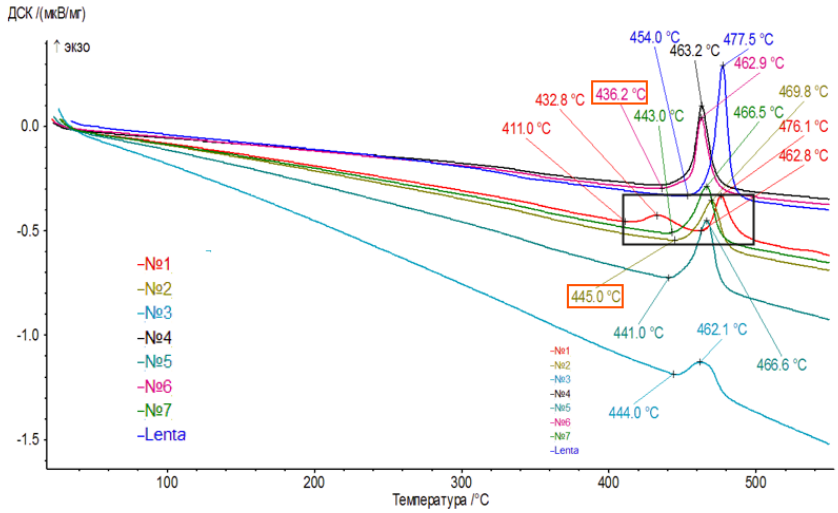


Рисунок 8 – ДСК кривые для напечатанных образцов и аморфной ленты сплава $Zr_{35}Ti_{30}Be_{27,5}Cu_{7,5}$

Для образцов, изготовленных по режимам 2–7, технологические параметры которых представлены в таблице 1, кривые имеют вид, аналогичный линии ДСК для аморфной ленты сплава $Zr_{35}Ti_{30}Be_{27,5}Cu_{7,5}$. При этом они обладают примерно одинаковыми температурами кристаллизации $T_x^{2-7} = (440 \pm 13)$°C, что меньше, чем соответствующее аморфной ленте значение T_x. У образца, полученного по режиму 1, наблюдается 2 экзотермических пика, что говорит о расслоении АМС и последовательной кристаллизации двух фаз. Причем кристаллизация первой фазы начинается при гораздо более низких температурах ($T_x^1 = 411$ °C).

Отличие температур связано с тем, что при 3D-печати происходит частичная кристаллизация сплава, что приводит к изменению состава аморфной фазы. Влияние режимов DED на формирование кристаллических образований требует дополнительного изучения.

Для приближения термических характеристик к оптимальным необходима дальнейшая отработка режимов 3D-печати для получения изделий с максимальным содержанием аморфной фазы. В результате отработки режимов DED в данной работе получен композит с аморфной матрицей и равномерно распределёнными частицами кристаллической фазы.

Выводы. С целью получения аморфно-кристаллического сплава с максимальным количеством аморфной фазы были рассмотрены 7 режимов печати по технологии прямого лазерного выращивания. Для всех режимов обработки сопло находилось на расстоянии 4 мм от подложки, при этом диаметр пятна излучения составлял ~ 400 мкм, скорость обработки 1000 мм/мин, подача порошка примерно 1–2 г/мин. Варьировались следующие параметры: шаг наплавки, мощность лазера, подъём слоя и задержка между наплавлением.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что для режимов 1–3 таблицы 1 – количество аморфной фазы составляет около 50%, для режимов 4–5, 7 – около 70%. Наибольшую долю аморфной фазы имеет образец, полученный по режиму 4, что также подтверждается исследованиями его микроструктуры методом растровой электронной микроскопии.

Таким образом, на основании результатов металлографического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа определен оптимальный режим получения объемного аморфно-кристаллического композита состава $Zr_{35}Ti_{30}Be_{27,5}Cu_{7,5}$ методом прямого лазерного выращивания: мощность P = 150–160 Вт, шаг по горизонтали x = 1,5 мм, шаг по вертикали y = 0,25 мм, задержка между наплавлением слоев τ = 3 с.

Список литературы / References:

1. Lu Y., Zhang H., Li H. Crystallization prediction on laser three-dimensional printing of Zr-based bulk metallic glass // J. Non-Cryst. Solids. – 2017. –Vol. 461. – P. 12–17.

2. Su S., Lu Y. Laser directed energy deposition of Zr-based bulk metallic glass composite with tensile strength// Mater. Lett. – 2019. –Vol. 247. – P. 79–81.

3.Аддитивные технологии в машиностроении /Зленко М. А., М.В. Нагайцев, В. М. Довбыш. – М.: ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ». – 2015. – 220 с.

OBTAINING BULK AMORPHOUS-CRYSTALLINE PRODUCTS BY THE DED METHOD

Bazdnkina E.A.[1], Suchkov A.N.[1], Sevryukov O.N.[1], Dzhumaev P.S.[1], Mikhalchik V.V.[1], Gorbunov D.S.[1], Petrovsky V.N.[1], Ishkinyaev E.D.[1]

[1] National Research Nuclear University "MEPhI"

Kashirskoe sh. 31, 115409, Moscow, Russia

Abstract. This article demonstrate the possibility of obtaining bulk amorphous-crystalline samples using the technology of direct energy depositionof the alloy$Zr_{35}Ti_{30}Be_{27,5}Cu_{7,5}$(at.%) obtained by grinding heat-treated rapidly quenched tapes. The main temperature characteristics of the alloy were determined using differential scanning spectroscopy (DSC) of the amorphous tapes: crystallization temperatures Tx = 468 ° C and glass transition Td = 299 ° C, as well as thermal stability ΔT = 169 ° C. The powder supply is approximately 1-2 g/min. On the basis of X-ray phase analysis and scanning electron microscopy, the degree of amorphousness of bulk samples was assessed and DSC curves were obtained, having a form similar to the DSC line of an amorphous tape. Based on the research, it was determined: the sample printed according to the mode has the greatest degree of amorphousness: surfacing of tracks with an interval of 1.5 mm with a track step of 0.5 mm, lifting of the deposited layers by 0.25 mm with a delay of 3 secs, surfacing of each subsequent layer begins with surfacing its border, power supply varies from 160 W for the first layer to 150 W for the third layer and further remains constant, the material supply is constant.

Key words: *amorphousness, metal powders, bulk amorphous-crystalline alloys, 3D printing, direct metal deposition (DED), zirconium alloys.*

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В СКУЛЬПТУРНО-ПЛАСТИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ

Максименко А.Е. [1], Коденко И.Ю.[2], Максименко Н.А.[1]
[1]Институт: «Академия Строительства и архитектуры» (структурное подразделение)
ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского»,
ул. Киевская 181, 295053, Симферополь, Республика Крым, Россия
[2] Гуманитарно-педагогическая академия (филиал) ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского»,
298600, Россия, Республика Крым, г. Ялта, ул. Севастопольская,2А
e-mail: Maksimenko_alexs@mail.ru

Аннотация. В современном мире инновационным способом создания объектов является 3D печать или аддитивные технологии, основанные на цифровых технологиях и робототехнике, которые используют в процессе 3D-печати разные материалы и могут влиять на их свойства. Эти технологии широко применяются в различных областях жизни человека от дизайна малых форм до медицины; находят свое применение в скульптурно-пластическом моделировании и в архитектуре. Создавая авторские художественно-пластические формы, скульптор или архитектор проектирует модель, которую в дальнейшем при расчете нагрузки может построить или вылепить робот-3D-принтер из разных материалов. Повторяя форму заданной на цифровом носителе модели, роботы могут создавать объекты разной величины и плотности, с разными характеристиками и из различных материалов. При этом задавать параметры и свойства структур можно на начальном этапе программирования процесса обработки данных посредством расчета конструктивных нагрузок и эксплуатационных особенностей [1].

Ключевые слова: *аддитивные технологии, скульптурно-пластическое моделирование, архитектурное формообразование, инженерно-техническая оснастка, оборудование, современное парковое искусство, дизайн, 3D-печать.*

Основной текст. Аддитивные технологии (англ. Additive Fabrication, AF, от add – добавлять) – обобщенный термин, описывающий процесс изготовления изделия на основе CAD-модели путем послойного добавления материала. Создание (или, иначе говоря, выращивание) детали происходит за счет последовательного формирования слоев материала, их фиксации или отверждения и соединения между собой. Использование 3D-принтеров и 3D-сканеров открыло уникальные возможности воспроизведения сложнейших пространственных форм, объектов, инженерных конструкций и механизмов во многих областях науки и производства – например, в аэрокосмической, автомобильной, нефтегазовой промышленности, машиностроении, металлообработке, строительстве, медицине, ювелирном деле.

К современным методам аддитивного производства относятся:

ν CJP (Color Jet Printing): технология полноцветной печати путем склеивания специального порошка на основе гипса;

ν MJP (Multi Jet Printing): многоструйное моделирование с помощью фотополимерного или воскового материала;

ν SLA / DLP (Stereolithography Apparatus / Digital Light Processing): стереолитография – технология, основанная на послойном отверждении жидкого материала под действием лазерного луча или УФ-лампы;

ν SLS (Selective Laser Sintering): селективное лазерное спекание – послойное спекание под лучами лазера частиц порошкообразного материала до образования физического объекта по заданной CAD-модели;

ν SLM / DMP (Selective Laser Melting / Direct Metal Printing) – селективное лазерное плавление металлического порошка по математическим CAD-моделям для производства сложных изделий.

Сегодня к 3D-технологиям относят не только послойное производство, но и перевод физической модели в цифровой вид, то есть 3D-сканирование. Сферы применения 3Д- сканеров так же разнообразны, как области использования 3Д-печати. От быстрого и высокоточного (до 5 мегапикселей) сканирования малых объектов для медицины и ювелирной промышленности до получения сканов объектов размером до 140 м. Традиционными областями применения 3Д – сканирования считаются реверс-инжиниринг и метрология.

В рамках реверс-инжиниринга применение сканеров необходимо при переводе физической модели в цифровой вид с целью создания управляющих программ для постобработки или восстановления сломанного изделия или утраченной детали, либо для восстановления конструкторской документации.

Автоматизированное аддитивное производство невозможно без источника информации о взаиморасположении элементов объекта печати, его геометрии. Таким источником информации служат цифровые трехмерные модели, или 3D-модели. Они создаются методом ручного компьютерного графического дизайна или методом 3D-сканирования. Ручное моделирование, или подготовка геометрических данных для создания трехмерной компьютерной графики, напоминает скульптуру. 3D-сканирование – это автоматический сбор и анализ данных реального объекта, а именно формы, цвета и других характеристик скульптурно-пластической модели, с последующим преобразованием в цифровую трехмерную модель (рис. 1). [2]



Рисунок 1– 3D-модель скульптур.

Аддитивные технологии, обладая рядом технических преимуществ, активно интегрируются в современное производство, но их применение можно рассмотреть и в другой сфере – Скульптурно-пластическом моделировании (рис. 2).



Рисунок 2 – 3D-печатьскульптурных моделей.

Еще одним примером может служить литье по выплавляемым и выжигаемым мастер-моделям. Необходимо понимать, что, благодаря отсутствию газов сгорания, влияющих на усадку формы, литье по выплавляемым моделям является более высокоточным. В то же время выжигаемые беззольные фотополимеры намного дешевле, чем литейный воск, что делает их более доступными и привлекательными.

Стиль построения Quick Cast, разработанный фирмой 3D Systems, исключающий необходимость использования дорогостоящей и трудоемкой оснастки, заключается в создании внутренней открытой решетчатой структуры, состоящей из множества связанных перегородок. Решетчатая внутренняя структура покрыта тонкой оболочкой, чтобы не проникала жидкая керамика. Стереолитографическая модель используется совместно со стандартной литниковой системой, изготовленной из литейного воска. После изготовления оболочковой формы из керамики восковая литниковая система выплавляется на начальном этапе отжига оболочковой формы, при котором еще не происходит разрушение стереолитографической модели. Обжиг оболочковой формы производится при температуре приблизительно 850 - 900°С. Во время этой операции стереолитографическая деталь сначала размягчается, а затем выжигается, оставляя приблизительно 0,003% остаточной золы. Затем зола удаляется сжатым воздухом, и керамическая оболочковая форма готова к заливке металла. Металл заливается в керамическую оболочковую форму и охлаждается. Затем оболочка разрушается, удаляются литники и обычно все завершается зачисткой, пескоструйной обработкой, фрезерованием и т.д. Конечный результат – это точная металлическая отливка, созданная из скульптурной модели, изготовленной по технологии стереолитографии, минуя радиционную дорогостоящую технологическую оснастку.

Основные преимущества этого процесса:

− возможность точного литья металла по выжигаемым моделям, полученным без какой-либо оснастки;

− значительная экономия времени (отсутствует этап изготовления оснастки);

− значительная экономия средств (исключены затраты на изготовление оснастки);

− возможность проведения авторских пластических доработок на отливках из бронзы, латуни, меди, силумина или сплавов;

− возможность изготовления небольших серий скульптур из цветного металла.

Литье в вакууме в эластичные формы – это процесс получения эскизных и рабочих моделей и небольших партий пластмассовых и восковых скульптурных изделий любой сложности и габаритов без изготовления стандартной оснастки. Благодаря использованию широкой гаммы материалов, отливаемые копии могут быть эластичными, жесткими, термостойкими, прозрачными или различных цветов. Принцип изготовления скульптурных изделий по технологии литья в эластичные формы заключается в абсолютно точном копировании пластической модели. Форма изготавливается заливкой полимеризующегося силикона вокруг скульптурной модели. Модель удаляется из силиконовой формы после надреза формы по разделительной плоскости. Далее в силиконовую форму можно залить любую из имеющихся в широкой номенклатуре двухкомпонентных полиуретановых смол. Литьевые смолы смешиваются в вакуумной камере установки, управляемой компьютером, и автоматически заливаются в силиконовую форму. Возможность воспроизведения сложных скульптурных форм, мельчайших деталей, любой текстуры поверхности и цвета обеспечивают смолы для литья в вакууме, имеющие различную твердость и термостойкость, что позволяет имитировать большинство видов камня, различных цветных металлов и дерева, используемых в создании скульптуры.

Технология скульптурного литья в силиконовые формы в вакууме позволяет:

− проверить собираемость и работоспособность конструкций;

− отработать пластику и дизайн модели;

− изготовить несколько рабочих скульптурных моделей в течение нескольких часов после изготовления силиконовой формы;

− провести маркетинговые исследования.

Основные преимущества при применении:

− сложные поверхности, мельчайшие детали и любые текстуры полностью воспроизводятся эластичной силиконовой формой;

− рабочие модели могут быть готовы уже через несколько дней;

− можно использовать различные материалы для получения копий и оценить их эмоциональную и пластическую выразительность до изготовления окончательной оснастки;

− высокая точность изготовления скульптурных моделей позволяет реально оценить собираемость и конструктивность сложных скульптурных моделей, состоящих из множества фрагментов и при необходимости быстро осуществить соответствующие доработки;

− различные варианты окраски образцов, изготовленных в одной форме, позволяют уточнить внешний вид скульптуры.

Несмотря на описанные выше преимущества технологии литья в вакууме, ей присущи и недостатки. С помощью силиконовых форм можно изготовить лишь ограниченное число деталей. В одной форме можно отлить до 20 прототипов скульптурных деталей, не имеющих тонкостенных элементов. Однако для деталей скульптуры, имеющих более сложную геометрию с острыми элементами, в одной форме можно отлить максимум 10 копий. Силиконовая форма изготавливается за очень короткое время – приблизительно за шесть часов после получения стереолитографической модели. Однако для получения полиуретановой копии требуется гораздо больше времени. Как правило, в день можно изготовить 4-8 деталей.

Один из наиболее эффективных способов – литье под давлением в формы, построенные непосредственно из стереолитографического полимера. При изготовлении скульптурных моделей таким методом есть некоторые особенности. Необходимо обратить внимание на время цикла при работе с оснасткой. Очень важно не пытаться слишком быстро разнимать форму. Опыт показал, что разрушение форм, изготовленных из полимера (искусственного мрамора), происходит не в процессе литья, а возникают как раз во время извлечения скульптурной отливки из пресс-формы. Поэтому более длительный цикл позволяет обеспечить лучшее остывание залитого искусственного мрамора, уменьшая прилипание отливки к полимерной вставке. Другим моментом, представляющим интерес, является использование антиадгезивов для пресс-форм. Антиадгезив необходимо наносить на формообразующие поверхности перед каждым циклом впрыск/извлечение. Без этого отливка будет прилипать к формообразующей поверхности и при ее извлечении на форме могут появиться трещины и сколы. В дальнейшем, при отливке скульптурных моделей на их поверхности будут воспроизведены эти дефекты. Третий ключевой момент – необходимость литейного уклона. Даже для стандартной стальной оснастки требуется небольшой литейный уклон порядка 0,5-1° для извлечения изделия. Чем лучше отполирована оснастка, тем меньший требуется литейный уклон. И, если литейный уклон отсутствует, есть большая вероятность того, что скульптурная отливка не будет сниматься. Если форма изготовлена из стали, то будет повреждена скульптурная отливка, если форма выполнена из стереолитографического полимера, то будет разрушена форма. Основное преимущество такого способа изготовления формы состоит в том, что формообразующие пуансоны и матрицы изготавливаются непосредственно на установке стереолитографии. Следовательно, никакие вспомогательные процессы, за исключением очистки стереолитографической модели, удаления элементов поддержки, пескоструйной обработки и полировки, не требуются (рис.3).

Для построения крупных кусковых форм сложной скульптурной модели на установке стереолитографии может потребоваться 30-40 часов, хотя это и немного по сравнению с месяцами, необходимыми для изготовления традиционной оснастки. Стереолитографические формы имеют невысокую механическую прочность, особенно при высоких температурах литья под давлением. Как указывалось

ранее, повреждение оснастки часто возникает при извлечении скульптурной отливки, особенно, если сокращено время цикла, неправильно задан литейный уклон, недостаточно отполированы формообразующие поверхности между частями формы (замковая поверхность увеличивает трение), или, если использовался недостаточно эффективный антиадгезив для пресс-формы. Поверхность оснастки имеет относительно низкую твердость и малую прочность.

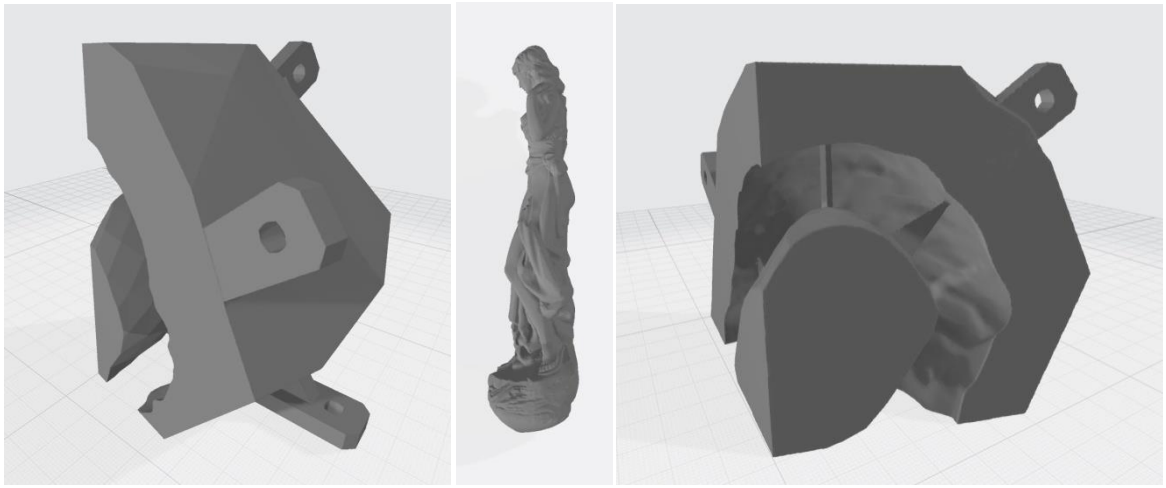


Рисунок 3 – 3D-печать кусковых форм скульптурных моделей.

В этом случае вместо построения монолитной формообразующей, на стереолитографической установке строится относительно тонкая оболочка. Чем тоньше стенки, тем меньше время построения и выше скорость теплопередачи. Однако, если оболочка слишком тонкая, то её можно повредить в процессе изготовления пресс-формы. Оптимальная толщина зависит от механических свойств используемого полимера, его термостойкости, а также от геометрии формообразующей поверхности скульптурной формы. После построения оболочек, их очистки, удаления элементов поддержки и до отверждения ультрафиолетовым облучением их заливают с обратной, внешней стороны вспомогательным материалом – двухкомпонентной эпоксидной смолой с наполнителем из алюминиевого порошка.

В процессе моделирования кусковой формы скульптурной модели необходимо создавать внутреннюю куклу для тонкостенного литья с системой поддержек и воздуховодов.

Преимущества оболочковой стереолитографической оснастки:

− увеличена удельная жесткость конструкции скульптурной модели;

− снижены затраты и расход искусственного мрамора;

– стоимость эпоксидной смолы с алюминиевым наполнителем ниже, чем стоимость полимера.

Положительное влияние аддитивных технологий на современное искусство обусловлено тем, что это значительно упрощает этап ремесленно-технологического процесса создания скульптурных моделей, что влечет за собой появление новых авторских произведений искусства. Так, молодой скульптор Ник Эрвник создал свои скульптуры в стиле футуризма путем печати на 3D-принтере. Они представляют собой гармоничное сочетание элементов природы и технического прогресса. [3].

Выводы. С помощью 3D-принтера, 3D-сканера и программного обеспечения возможно создавать авторские пластические модели будущих скульптурных композиций разных сложностей, изготавливать украшения по трехмерным моделям, создавать цифровой архив, восстанавливать декоративно-художественные фрагменты памятников архитектуры, воспроизводить старинные украшения по сохранившимся фотографиям. Артефакты, считавшиеся утраченными, уже сегодня могут быть восстановлены по сохранившимся изображениям или же по словесным описаниям. К сожалению, 3D-печать не открывает ювелирам и дизайнерам легкого и быстрого старта, однако расширяет пространство для креатива [4].

Из вышеперечисленного следует, что применение аддитивных технологий в современном искусстве и дизайне позволяет добиться желаемого результата за более короткое время при меньшей затрате ресурсов. 3D-печать открывает возможности для создания необычных и креативных объектов, восстановления утраченных предметов искусства, точного воссоздания различных объектов. Важно, что аддитивное производство не требует подготовки оснастки и перепрофилирования производственных мощностей. Необходимая подготовка к изготовлению нового объекта — это создание цифровой модели. [5].

Анализ выше изложенного материала позволяет сделать вывод о насущной необходимости совершенствовать следующие свойства АТ:

− повышать производительность всех видов технологий;

− повышать геометрическую точность изготавливаемых изделий;

− расширять ассортимент используемых конструкционных материалов.

Несмотря на то, что современные АТ используются часто для изготовления различного вида моделей они практически полностью преобразили все стадии создания изделий и уже нашли применение в

большинстве отраслей промышленности. Именно над решением указанных проблем работают сотрудники кафедры ГКМЭЗ, института: «Академия строительства и архитектуры», (структурное подразделение) «КФУ им. В.И. Вернадского», готовя специалистов по 3D-проектированию и эксплуатации аддитивных установок. Но, несмотря на то, что АТ произвели подлинную техническую революцию, их будущие возможности вообще безграничны.

Список литературы / References:

1. Ж. Э. Уморина, И. Э. Мохов, Е. Ю. Витюк Создание архитектурных форм посредством аддитивных технологий. *Современные тенденции и проблемы развития. Actual trends and problems of development.* УрГАХУ, Екатеринбург, Россия

2. Шкуро А.Е., Кривоногов П.С., Технологии и материалы 3D-печати. учеб. пособие – Екатеринбург: *ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», 2017.*

3. Аддитивные технологии в современном искусстве и дизайне [Электронный ресурс] // 3D week. 2016. 7 мая. URL: https://3d-week. ru/additivnye-tehnologii-v-sovremennom-iskusstve-i-dizajne/

4. 3D-печать в ювелирном деле: возможности, потенциал, обзор лучших принтеров [Электронный ресурс] // Vektorus. 2020. 18 мая. URL: https://vektorus.ru/blog/3d-printer-dlya-yuvelirov.html#perspektivy-3dpechati-v-yuvelirnom-dele (дата обращения: 15.10.202).

5. П.Ю. Потапенко, М.С. Чвала. Влияние аддитивных технологий на современное искусство и дизайн. Гуманитарно-педагогическая академия (филиал) Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского» вг. Ялте, г.Ялта, Россия

ADDITIVE TECHNOLOGIES IN SCULPTURAL AND PLASTIC MODELING

Maksimenko A. E.[1], KodenkoI.Yu.[2] Maksimenko N. A.[1]
[1]Institute: "Academy of Construction and Architecture" (structural division)
FSAOU VO "V.I. Vernadsky KFU",
Kievskaya str. 181, 295053, Simferopol, Republic of Crimea, Russia
[2]Humanitarian and Pedagogical Academy (branch)
FSAOU VO "CFU named after V.I. Vernadsky",
298600, Russia, Republic of Crimea, Yalta, Sevastopolskaya str., 2A
e-mail: Maksimenko_alexs@mail.ru

Annotation. In the modern world, an innovative way to create objects is 3D printing or additive technologies based on digital technologies and robotics, which use different materials in the process of 3D printing and can affect their properties. These technologies are widely used in various areas of human life from small-form design to medicine; they find their application in sculptural and plastic modeling and architecture. Creating the author's artistic and plastic forms, a sculptor or architect designs a model, which in the future, when calculating the load, a 3D printer robot can build or sculpt from different materials. By repeating the shape of a model specified on a digital medium, robots can create objects of different sizes and densities, with different characteristics and from different materials. At the same time, it is possible to set parameters and properties of structures at the initial stage of programming the data processing process by calculating structural loads and operational features. [1].

Keywords*: additive technologies, sculptural and plastic modeling, architectural shaping, engineering and technical equipment, equipment, modern park art, design, 3D printing.*

К ВОПРОСУ ПРИМЕНЕНИЯ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 12Х18Н10Т В СЕЛЕКТИВНОМ ЛАЗЕРНОМ СПЛАВЛЕНИИ

Дьяченко С.В.[1,2], Христюк Н.А.[1,2], Богданова Е.К.[1], Галлямова Д.Р.[1], Дмитриева А.Н.[1], Павлов С.Б.[1], Нефедова Л.А.[1]
[1]АО «Обуховский завод»,
192012, Россия, Санкт-Петербург, вн.тер.г. МО Рыбацкое, пр.Обуховской Обороны д.120 стр.19
[2]ФГБОУВО«Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»
190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр. д. 24-26/49 литер А
e-mail:samyon2008@yandex.ru

Аннотация. В работе проведены исследования порошка стали 12Х18Н10Т, полученного методом газовой атомизации. Изготовленный металлический порошок соответствует марке 12Х18Н10Т и обладает достаточной долей сферических частиц >65% для использования в SLMтехнологии. Для данного порошка подобраны режимы 3Dпечати, обеспечивающие параметр шероховатости для внешней поверхности Ra 8,3 мкм и пористость образцов не выше 0,5% в обоих направлениях. Доказана устойчивость образцов к межкристаллитной коррозии вне зависимости от проведения термообработки. Механические свойства изготовленных образцов сопоставимы с литыми, но снижаются в зависимости от угла построения: в ряду от 0° до 90°. Доказано, что после проведения термической обработки (аустенизация, закалка в воду) повышается доля ферритной фазы до 8,5% и пластичность образцов.
Ключевые слова: *аддитивные технологии, 3D печать, селективное лазерное сплавление, нержавеющая сталь, аустенитная сталь, 12Х18Н10Т.*

В работе проведены исследования материала для 3D-печати -порошок стали марки 12Х18Н10Т (аналог США AISI 321, аналог ФРГ DIN1.4541), а также образцов, изготовленных методом селективного лазерного сплавления (SLM) на основные требования к конструкционным материалам. В качестве сырья использовался отечественный металлический порошок 12Х18Н10Т, который был получен методом газовой атомизации в среде аргона. Плавление металла в атомайзере осуществлялось в тигельной индукционной печи с последующим вытеснением расплава из тигля в распылительную форсунку. Стоит отметить, что в сравнении с распространенными установками данная схема подачи расплава в распылительный узел была инверсной - снизу-вверх.

Для получения металлического порошка необходимого гранулометрического состава для SLMтехнологии варьировалось 4 параметра технологического режима: давление распыляющего газа (3…6 МПа), температура расплава (1900…1950К), давления наддува (25…40кПа), площадь сечения распыляющих сопел (10…30 мм^2)с целью получения максимального выхода целевой фракции: 10-63 мкм. Установлено, что наибольшее влияние на процесс атомизации оказывают давление распыляющего газа и сечение распыляющих сопел, являющиеся составляющими массового расхода газа, меньшее влияние оказывает давление наддува, являющееся параметром, определяющим массовый расход металла. В результате проведенных экспериментов было апробировано 16 режимов работы атомайзера с получением порошка, на основании которых определены режимы распыления, обеспечивающие после его рассева на фракции до 40% выхода целевого продукта.

Для определения особенностей 3Dпечати данным материалом методом селективного лазерного сплавления на установке с длиной волны λ=1075 нм и мощностью лазера P≤700 Вт, а также верхней подачей порошка проводился его входной контроль по основным параметрам: химический, фазовый, гранулометрический составы, морфологию поверхности частиц, а также реологические свойства.

По морфологии: более половины частиц имеет оптимальное соотношение сторон – 1:1,2; что близко к сферической форме частиц. Размер частиц является достаточным для технологии SLM, имеет низкие отклонения размеров от среднего значения (узкая полуширина кривой распределения размера частиц), однако, порошок содержит небольшую долю частиц-сателлитов и единичные частицы типа «панцирь». Результаты анализа формы частиц в соответствии с ГОСТ 25849-83 приведены в табл. 1.

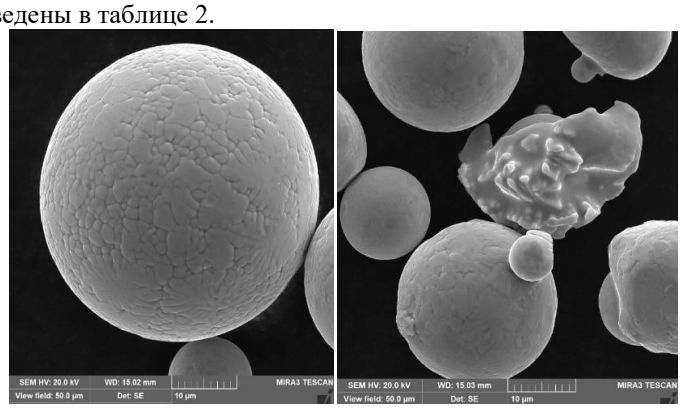
Таблица 1 – Форма частиц исследуемого порошка

Параметр	Сферические, %	Округлые, %	Угловатые, %
Величина, мкм	66,7	30,2	3,1

Вид частиц порошка приведен на рис. 1. Следует отметить, что преимущественно порошок нержавеющей стали зарубежного серийного производства имеет не более 55% сферических частиц.

По химическому составу, исследованному методами рентгенофлуоресцентного анализа в соответствии с ГОСТ 28033-89, инфракрасно-абсорбционном по ГОСТ 12345-2001, 12344-2003, полученный порошок соответствует марке 12Х18Н10Т. Однако, также при анализе проб порошка обнаружено наличие химической неоднородности по содержанию Ti - отдельные фрагменты титана и его производных, что наиболее вероятно, явилось следствием дошихтовки в расплав, т.к.в ходе технологического процесса

дополнительно вводился титановый сплав для предотвращения возможного выгорания в ходе атомизации. Результаты анализа приведены в таблице 2.



а б

Рисунок 1 – Микрофотографии частиц.

Кроме того, на отдельных частицах обнаружено не существенное количество Al иMo (рис. 2), которое не является браком, однако, свидетельствует о качестве исходной заготовки.

Таблица 2 – Химический состав порошка

Элемент	C	Mn	Cr	Ni	Ti	P	S	Fe
Масс.%	0,10	0,79	17,56	9,50	0,70	0,030	0,008	Осн.

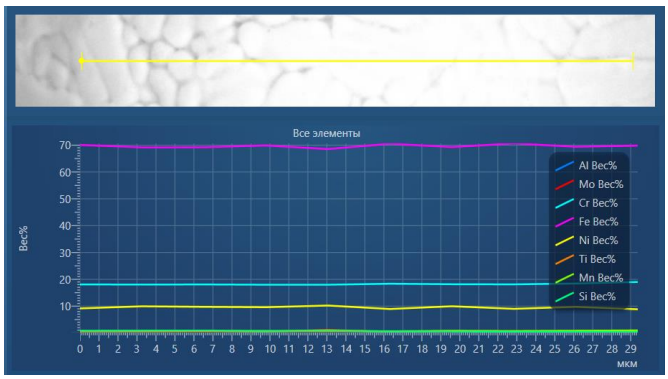


Рисунок 2 – Распределение элементов по линии (профиль) по поверхности частицы.

Фазовый состав соответствует аустенитной стали, все легирующие элементы растворены в γ - фазе. Обнаружена ферритная составляющая, доля которой не превышает 2,5%. Насыпная плотность (ГОСТ 19440-94) и реологические свойства, в том числе и текучесть (ГОСТ 20899-98), соответствуют требованиям, предъявляемым к порошку для SLM технологии: $\rho_{нас}$=4,3 г/см^3; $T_п$=16,7 с/50г.Индекс текучести Карра (ASTM 6393-2014) равен 97, что отвечает параметрам высокотекучего порошка. Гранулометрический состав порошка соответствует требуемому распределению (табл.3).

Таблица 3 – Гранулометрический состав порошка

Параметр	D10	D50	D90
Величина, мкм	18,2	39,3	71,0

Для апробации изготовления деталей из порошка 12Х18Н10Т были выбраны 5 режимов 3Dпечати. Основным критерием выбора технологического режима была величина пористости, которая определялась металлографическим способом в продольном и поперечном направлениях. На основании исследования выбран режим с параметрами: мощность лазера – 250 Вт; скорость сканирования – 900 мм/с; расстояние прохода лазера – 120 мкм; толщина слоя – 50 мкм, плотностью энергии Е= 46,3 Дж/мм^3.Визуальный осмотр изготовленных по данному режиму образцов не выявил явных дефектов поверхности (трещин, пережогов, раковин и др.); параметр шероховатости после 3D печати по ГОСТ 2789-73 не превышал для внешней поверхности Ra 8,3 мкм; пористость образцов составила:φ_{XY}=0,17%;φ_Z=0,23%.

В связи с тем, что марка стали 12Х18Н10Т относится к аустенитному классу, для образцов была проведена термообработка (аустенизация (Т= 1050^{o}С, t= 60мин), закалка в воду) аналогично режиму, как и для литых образцов по ГОСТ 977-88 марки 12Х18Н9ТЛ с целью последующего сравнения.

По результатам рентгенофлуоресцентного анализа химического состава образцов можно заключить, что он соответствует содержанию основных элементов исходного порошка 12Х18Н10Т, а также ГОСТ 5632-2014. Рентгенофазовый анализ образцов показал, что в ряду Порошок – 3D печать – 3D печать с ТО

увеличивается содержание феррита (табл. 4). Вероятно, это обусловлено тем, что металл, имея структуру отличную отлитой, подвергся термообработке с недостаточным временем аустенизации образцов.

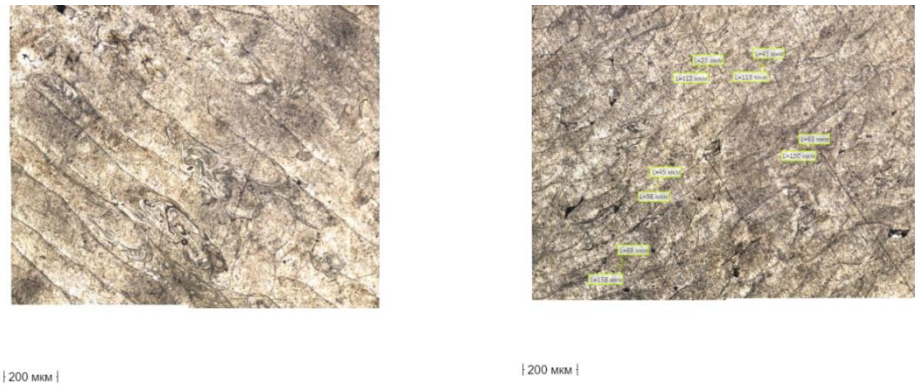
Таблица 4 – Изменение содержание феррита в 12Х18Н10Т

№	Образец	Содержание феррита, %
1	Исходный порошок	2,5
2	3D печать	7,1
3	3D печать после ТО	8,5

В работе [1] отмечено, что в образцах порошка стали 12Х18Н10Т наблюдается наличие феррита (как и в исходной заготовке) причем содержание феррита резко возрастает в гранулах мелкой фракции. Например, для электродуговой заготовки (исх. 6,5% феррита): 2,0% для фракций 120/63 мкм, 3,4% - для 63/20 мкм, 8,5% - для 20/0 мкм. Такой эффект объясняется более высокой скоростью охлаждения мелких капель расплавленного металла по сравнению с охлаждением крупных капель.

Стоит отметить, что для образцов АТ 12Х18Н10Т имеет перспективы изменение вида ТО, например, в работе [2] был применен отжиг на воздухе при различной температуре, а в работе [3] – стабилизирующий отжиг в вакууме и аргоне.

Микроструктура 3D SLM образцов до проведения термообработки является типичной для подобного рода объектов. Исследование микроструктуры проводилось на подготовленной шлифованной и протравленной поверхности образца. Шлифы всех образцов для вертикальной оси (Z) характеризуются наличием линзовидных зерен – треков построения, которые располагаются с «нахлестом», т.е. взаимно проникают друг в друга по всей плоскости шлифа, также можно отметить, что каждый последующий слой треков незначительно смещен относительно предыдущего, что снижает вероятность появления не сваренной области. Вероятно, отдельный трек состоит из субмикронных блоков – субзерен, которые трудно различимы в оптический микроскоп. Во всех случаях размеры треков превышают средние размеры частиц исходных порошков, что также снижает вероятность образования крупных пор. Ширина треков: 100…150 мкм; высота: 60…100 мкм. Шлифы образцов для горизонтальной оси (XY) также типичны для подобных изделий и отображают длину треков, которая у всех образцов варьируется в очень широких пределах: от 120 мкм до 300 – 500 мкм. Микрофотографии образцов представлены на рисунке 3.



а *б*

Рисунок 3 – Треки 3D-печати образца № 2.3: а – вдоль плоскости XY, б – вдоль оси Z.

Механические свойства образцов (предел текучести условный, предел прочности, относительное удлинение, относительное сужение, ударная вязкость) полностью соответствует для образцов, напечатанных горизонтально; с допущением можно принять образцы, изготовленные под углом 45°, по параметрам относительные удлинение и сужение, величины которых стремятся к минимально допустимому значению при сравнении с ГОСТ 977-88. Проведенная термообработка в значительной степени увеличивает пластичность горизонтальных и вертикальных образцов, однако, снижает их прочностные свойства. Для диагональных образцов после проведения ТО наблюдается общее снижение всех значений свойств, кроме ударной вязкости. Результаты испытаний приведены в табл. 5.

Таблица 5 – Результаты механических испытаний

Параметр	**0°**		**45°**		**90°**		**12Х18Н9ТЛ ГОСТ 977-88**
	ТО	**без ТО**	**ТО**	**без ТО**	**ТО**	**без ТО**	**ТО (не менее)**
Предел текучести условный $\sigma_{0,2}$, МПа	364	577	348	565	339	473	196
Предел прочности при разрыве $\sigma_в$, МПа	631	755	598	728	552	620	441
Относительное удлинение при разрыве δ, %	50	34	24	25	16	12	25
Относительное сужение при разрыве ψ, %	58	51	33	39	28	24	35
Ударная вязкость, кДж/м^2	1150	700	880	650	490	460	590

В работе [4]приведены механические свойства образцов АТ, изготовленных из аналогичного сплава. По результатам испытаний установлено, что для горизонтальных и вертикальных образцов АТ все свойства

оказались выше, чем в табл.2, кроме $\sigma_{0,2}$. После термообработки для вертикальных образцов наблюдается идентичная тенденция: понижение прочностных и увеличение пластичных свойств материала. Причем пластичность повышается пропорционально, как и для исследованных образцов, а условный предел текучести значительно снижается до $\sigma_{0,2}$=293 МПа, что говорит о меньшем запасе прочности к пластическим деформациям для данного режима сплавления.

Анализ твердости показал стабильность значений твердости как параллельных испытаний (уколов) одного образца, так и между образцами разной направленности печати. Исследование твердости проводилось по методу Бринелля (шкала НВ) в соответствии с ГОСТ 9012-59. Результаты испытаний приведены в табл. 6. Как следует из данной таблицы влияние термообработки на твердость вне зависимости от направления не существенно.

Таблица 6 – Результаты испытаний образцов на твердость

Плоскость	**XY**	**Z**
Твердость НВ	229,1	228,1
Твердость НВ после ТО	231,3	228,6

В соответствии с ГОСТ 6032-2017 проведены испытания на стойкость к межкристаллитной коррозии по методу АМУ для образцов в виде кольца при различных условиях, часть из которых предварительно была подвержена термообработке. Все образцы вне зависимости от проведения термообработки выдержали испытания на стойкость к МКК с провоцирующим нагревом – после механического воздействия (сплющивания)в перпендикулярном направлении боковой поверхности у всех образцов трещин не обнаружено.

По результатам совокупной оценки всех исследований можно заключить, что данный порошок удовлетворяет большинству требований, предъявляемых к материалам, которые используются в 3Dпечати SLM. Примененный режим 3D печати обеспечивает необходимые и достаточные свойства материала - нержавеющей стали 12Х18Н10Т, и может быть рекомендован в качестве альтернативы для отливок, за исключением недостаточной пластичности при вертикальном построении детали.

Дальнейшие исследования будут направлены на формирование подробной матрицы режимов 3Dпечати, которые должны обеспечивать минимальную величину пористости и долю феррита, а также подбора режима термообработки для снижения ферритной составляющей и увеличения пластичности материала.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РНФ 21-73-30019.

Список литературы / References:

1. Mustafayeva L.Yu. et al. Gas Atomization of X6CrNiTi18-10 Stainless Steel Powder for SelectiveLaser Melting Technology.MaterialsScience.ISSN: 1662-9752, Vol. 1040, pp. 172-177.

2. Zhukov A.S. [et al.] Comparison of the Properties of Additive Materials Obtained from Sprayed Pow-ders of Steels of Various Metallurgical Production Methods // Proceedings of the III International Conference on Advanced Technologies in Materials Science, Mechanical and Automation Engineering AIP Conf. Proc. 2402, 060021-1–060021-6.

3. Kameneva A. L. [et al.] Correlation between heat treatment process parameters, phase composition, texture, and mechanical properties of 12H18N10T stainless steel processed by selective laser melting // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. № 1 (447).

4. ИльиныхА.В. Механическиесвойствастали12Х18Н10Т, полученнойметодомселективного лазерного сплавления. ВестникПНИПУ. Аэрокосмическаятехника. 2018. № 55. С. 103-109.

APPLICATION OF STAINLESS STEEL X12CrNiTi18-9 IN SELECTIVE LASER MELTING

Diachenko S.V.[1,2], Khristyuk N.A.[1,2], Bogdanova E.K.[1], Gallyamova D.R.[1], Dmitrieva A.N.[1], Pavlov S.B.[1], Nefedova L.A.[1]

[1]JSC «Obykhovskiyzavod»,

192012, Russia, Saint-Petersburg, ObykhovskoiOboroni av.120

[2]St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University),

190013, Russia, Saint-Petersburg, Moskovskiy av. 24-26/49

e-mail:samyon2008@yandex.ru

Abstract. In the work, studies of X12CrNiTi18-9 steel powder obtained by gas atomization were carried out. The manufactured metal powder corresponds to the X12CrNiTi18-9 brand and has a sufficient proportion of spherical particles > 65% for use in SLM technology.3D printing modes have been selected for this powder, providing a roughness parameter for the outer surface of Ra 8.3 μm and a porosity of samples not higher than 0.5% in both directions.The resistance of the samples to intercrystalline corrosion has been proved, regardless of the heat treatment.The mechanical properties of the manufactured samples are comparable to cast ones, but decrease depending on the angle of construction: in the range from 0° to 90°.It is proved that after heat treatment (austenization, quenching in water), the proportion of the ferritic phase increases to 8.5% and the plasticity of the samples.

Keyword: *additive technologies, 3D printing, selective laser melting, stainless steel, austenitic steel, X12CrNiTi18-9.*

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ КЕРАМОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОГО НАПЛАВЛЕНИЯ

Смирнов А.[1], Кузнецова Е.В.[1], Хмыров Р.С.[1], Гриднев М.А.[1], Коротков А.Д.[1]
[1]ФГБОУ ВО «МГТУ «СТАНКИН»,
Вадковский пер., д.3а, 127055, Москва, Россия
e-mail:a.smirnov@stankin.ru

Аннотация. В статье рассмотрена возможность изготовления образцов с использованием разработанных недорогих керамополимерных нитей и стандартного оборудования для печати методом послойного наплавления (FDM). Приведены результаты экспериментального исследования микроструктуры и механических свойств 3D напечатанных образцов при растяжении. Выявлено влияние морфологии керамической составляющей на механическое поведение образцов. Исходя из анализа полученных механических свойств можно заключить, что полученные результаты позволят стать отправной точкой и в дальнейшем значительно сократить время, необходимое для поиска технологических режимов 3D печати керамополимерного филамента.

Ключевые слова: *полилактид, оксид алюминия, керамополимерный филамент, метод послойного наплавления, механические свойства.*

Введение. В современном научном мире и на промышленных предприятиях все больше находит распространение аддитивные технологии (АТ) получения изделий. АТ основаны на процессе послойного построения изделий на основе 3D CAD моделей. К достоинствам такого производства относят быстрое прототипирование, индивидуальный дизайн, экологичность, изготовление деталей высокой сложности, сокращение материалов требуемых на изготовление деталей, снижение веса изделий и так далее [1-6].

Самым простым и популярным методом 3D печати является моделирование методом послойного наплавления (FDM). Распространение данного метода связанно с относительно невысокой стоимостью принтеров и расходных материалов для печати. Основными материалами для FDM служат различные виды пластиков[7]. Однако физико-механические свойства полученных изделий не позволяют им работать в особых условиях (химически агрессивные среды, высокие температуры и нагрузки, и т. д.). Керамика благодаря своим уникальным свойствам (высокая твёрдость, прочность и температура плавления, термическая и химическая стабильность, и т.д.) используется в различных отраслях промышленности. Однако, несмотря на выдающиеся характеристики, её широкому распространению препятствует сложность изготовления изделий сложной формы. Для качественной обработки керамики алмазный инструмент является наиболее эффективным, но дорогим. Поэтому создание новой технологии изготовления керамических изделий сложной пространственной конфигурации с необходимым уровнем свойств является актуальной задачей. Ранее была доказана возможность создания композиционной керамополимерной нити для использования в 3D печати и определено оптимальное содержание керамической составляющей [8,9].

Целью данной работы было исследование возможности применения FDM метода для печати керамополимерных образцов и оценка их механических свойств при растяжении.

Материалы и методы исследований. Коммерчески доступные порошки оксида алюминия (Al_2O_3)и полилактида (PLA) со средним диаметром частиц 40 мкм и 35 мкм соответственно были выбраны в качестве исходных материалов. Приготовление смеси с 50 % массовым содержанием Al_2O_3 происходило в планетарной мельнице Retsch PM 100 (Германия) в течение 2 часов в дистиллированной воде. Полученную смесь 24 часа высушивали в вакуумном сушильном шкафу VO 400 (Германия) и затем просеивали на вибромашине ВП-30 (Россия) через сито с ячейками 63 мкм. Приготовленную смесь запрессовывали в гранулы на машине для горячей запрессовки образцов ATM OPAL 480 (Германия) в течение 45 минут при давлении 175 бар и температуре 185°C. Далее гранулы загружали в бункер настольного экструдера Wellzoom (Китай) и при температуре 220°C изготавливали филамент для 3D печати. Более подробную информацию о технологии изготовления керамополимерного филамента можно найти в предыдущих работах[9,10].Образцы для механических исследований были напечатаны на 3D принтере Black Widow (Tevo 3D, Китай) при следующих режимах печати: 210°Cтемпература сопла, 70°Cтемпература подогрева стола, 0,8 мм диаметр сопла, 0,4 мм высота слоя, 10 мм/С скорость печати, заполнение 100%. Отпечатанные образцы соответствовали типу 1В по ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) «Пластмассы. Метод испытания на растяжение». Испытания образцов на растяжение происходили на испытательной машине INSTRON Electropuls E10000 (США). Скорость перемещения захватов машины была равна 2 мм/мин. Сравнение полученных результатов проводилось со значениями референсных образцов, напечатанных из коммерческой PLA нити.

Результаты исследований. На рисунке 1 представлены напечатанные образцы после механических испытаний. При печати образцов заполнение внутренней части осуществлялось вдоль направления приложения нагрузки.



Рисунок 1 – Образцы 3D печати из керамополимерного композита (левая) и PLA пластика (правая) прошедшие испытания на растяжение

На рисунке 2 показаны диаграммы растяжения отпечатанных на 3D принтере образцов.

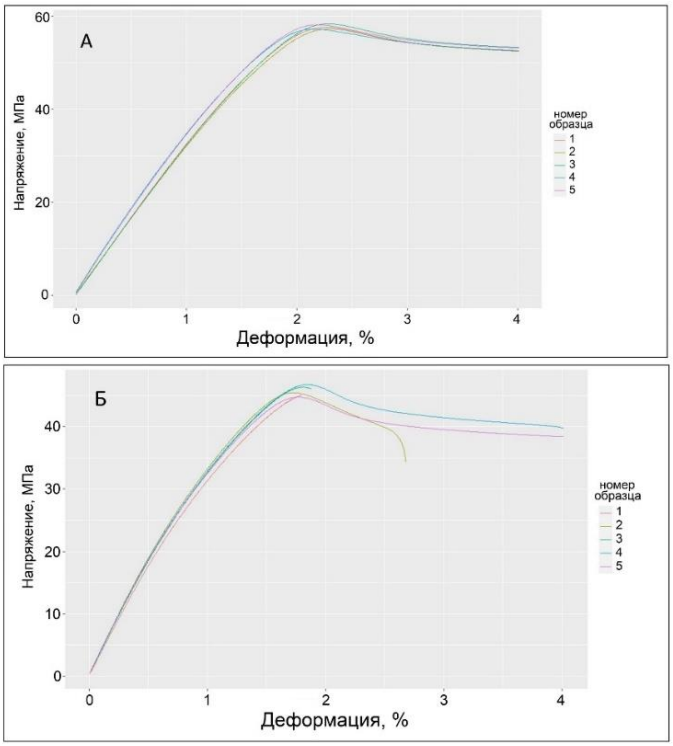


Рисунок 2 – Диаграммы испытаний экспериментальных образцов из PLA (а) и керамопластика (б).

Анализ полученных кривых показывает единообразие поведения диаграмм разрушения у образцов, отпечатанных на 3D принтере из PLA пластика, что свидетельствует о большей однородности отпечатанных образцов (Рис. 2*а*). С другой стороны, у отпечатанных на 3D принтере образцов из керамопластика под номерами 1 и 3 отмечено отсутствие пластической части, что характерно для диаграмм деформации керамических образцов (Рис. 2*б*). В данном случае такое поведение может свидетельствовать об образовании при 3D печати областей с повышенным содержанием керамики и малым содержанием полимера. Образец 2 имеет более низкое значение напряжения разрушения по сравнению с образцами 4 и 5, что свидетельствует о возникшей неоднородности структуры при печати образца 2. Результаты анализа кривых деформации для PLA и керамополимерных образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты механических испытаний образцов, отпечатанных на 3D принтере из PLA и керамополимера

Материал	**Предел прочности, МПа**				
	Номер образца				
	1	2	3	4	5
PLA	56,9	57,1	57,3	56,7	57,6
Керамополимерный композит	45,9	46,2	46,7	47,1	45,1
Материал	**Предел текучести, МПа**				
	Номер образца				
	1	2	3	4	5
PLA	50,3	50,4	51,5	44,8	46,2
Керамополимерный композит	34,9	36,3	36,8	35,9	35,1

Исходя из представленных выше результатов было найдено, что среднее значение условного предела текучести для PLA и керамопластика составило 48.6 МПа и 35.8 МПа, а среднее значение предела прочности 57.1 МПа и 46.2 МПа соответственно. Микроструктура керамополимерных образцов представлена на рис. 3.

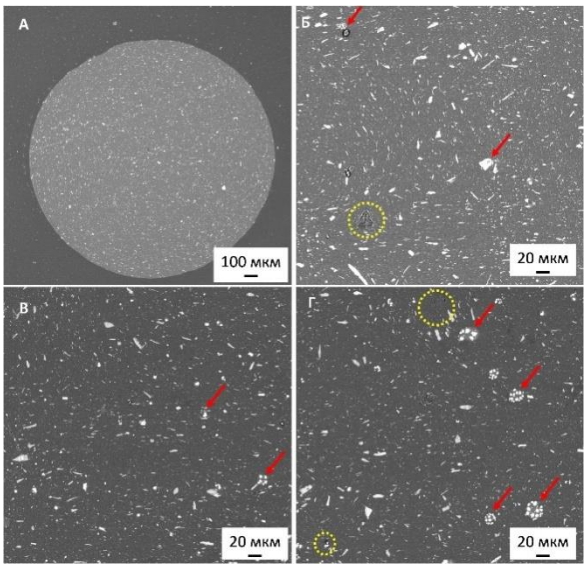


Рисунок 3 – Общий вид шлифа керамополимерной нити (а) и микроструктура образцов после их испытаний на растяжение (б-г). Красные стрелки указывают на характерные агломераты в образцах.

На фотографиях микроструктуры частицы оксида алюминия представлены светлыми включениями, удерживаемые полимерной матрицей темного-серого цвета. Механические характеристики полимерных композиционных материалов зависят от однородности распределения керамического сырья. Отмечено, что керамическая составляющая достаточно равномерна распределена по всему объему исследуемого композита. Однако также хорошо видны крупные (до 30 мкм) отдельные агломераты неправильной формы и воздушные карманы (желтые области на рис. 3), которые ведут к возрастанию вязкости и упругости расплава, что вызывает пульсацию потока на выходе из печатающей головки принтера и, как следствие, неоднородное распределение керамической фазы в напечатанных образцах. Авторы полагают, что обнаруженные дефекты могут быть устранены за счет изменения технологии изготовления керамополимерной нити, что позволит получить филаменты лучшего качества и, соответственно, повысить механические свойства напечатанных объектов.

Заключение. Проведено экспериментальное исследование механических характеристик при растяжении керамополимерных образцов, полученных методом FDM-технологии. Анализ результатов показал, что достигнутые значения свойств немного уступают значениям напечатанных образцов из коммерческого полилактида. Снижение механического поведения композитов связанно с неоднородным распределением (агломераты) керамической составляющей и наличием дефектов (воздушные карманы) в напечатанных образцах. Внесение изменений в состав используемых материалов и в процесс экструдирования филамента должно способствовать повышению механических характеристик напечатанных объектов. Также необходимо отметить, что правильный выбор технологических параметров (ориентация нитей расплава, заполнение, межрастровый зазор и т.д.) FDM печати позволяет получить 3D изделия с требуемыми характеристиками [11-13]. Дальнейшие исследования будут направлены на установление связи между механическими характеристиками и технологическими режимами FDM печати 3D изделий.

Данная работа выполнена при поддержке Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект 0707-2020-0034) и оборудования Центра коллективного пользования МГТУ «СТАНКИН» (проект № 075-15-2021-695).

Список литературы / References:

1. D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, C. Emmelmann Additive manufacturing of metals. ActaMater., 117 (2016),pp. 371-392.

2. A. Townsend, N. Senin, L. Blunt, R.K. Leach, J.S. Taylor. Surface texture metrology for metal additive manufacturing: a review. Precis. Eng., 46 (2016), pp. 34-47.

3. M.M. Kirka, P. Nandwana, Y. Lee, R.R. Dehoff. Solidification and solid-state transformation sciences in metals additive manufacturing. Scr. Mater., 135 (2017), pp. 130-134.

4. S. Bose, D. Ke, H. Sahasrabudhe, A. Bandyopadhyay. Additive manufacturing of biomaterials. Prog. Mater. Sci., 93 (2018), pp. 45-111232.

5. Leal R.; Barreiros F.M.; Alves L.; Romeiro F.; Vasco J.C.; Santos, M.; Marto C. Additive manufacturing tooling for the automotive industry. Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2017, 92, 1671–1676.

6. Joshi S.C.; Sheikh A.A. Prototyping, 3D printing in aerospace and its long-term sustainability. VirtualPhys. Prototy 2015, 10, 175–185.

7. Кондрашов С.В., Пыхтин А.А., Ларионов С.А. Функциональные материалы, полученные способом FDM-печати (обзор). Труды ВИАМ. 2021. № 3 (97). С. 44-57.

8.Smirnov, E.V. Kuznetsova, N.N. - Babushkin, Y.O. PristinskiyandN. W. SolisPinargote1. Rheological properties of powder blend for extrusion of ceramic-polymer filament used in 3D printing. Journal of Physics: Conference Series 2144 (2021) 012005.

9.Smirnov A., Podrabinnik P.A., Babushkin N.N., et al. Development of Al2O3 and PLA ceramic-polymer filament for 3D printing by fused deposition modelling method. AIPConferenceProceedings 2467, 020047 (2022).

10. Смирнов А., Кузнецова Е.В., Подрабинник П.А., Бабушкин Н.Н., Гриднев М.А. Изготовление филамента на основе оксида алюминия и полилактида для 3d-печати объектов сложной геометрии. В сборнике: Приоритетные направления инновационной деятельности в промышленности. сборник научных статей VIII международной научной конференции. Казань, 2021. С. 45-49.

11. Fodran E., Koch M., Menon U. Mechanical and dimensional characteristics of fused deposition modeling build styles // International Solid Freeform Fabrication Symposium. 1996. P. 419–442.

12. Es-Said O.S., Foyos J., Noorani R. et al. Effect of layer orientation on mechanical properties ofrapid prototyped samples // Materials and Manufacturing Processes. 2000. Vol. 15. No. 1. P. 107–122.

13. Fatimatuzahraa A.W., Farahaina B., Yusoff W.A.Y. The effect of employing different raster orientations on the mechanical properties and microstructure of Fused Deposition Modeling parts // 2011 IEEE Symposium on Business, Engineering and Industrial Applications (ISBEIA). 2011. P. 22–27.

TENSILE BEHAVIOR OF FDM PRODUCED CERAMIC-POLYMER COMPOSITES

Smirnov A.[1], KuznetsovaE.V.[1], Khmyrov R.S.[1], Gridnev M.A.[1], Korotkov A.D.[1]
[1]Moscow State University of Technology "STANKIN"
Vadkovsky per. 3a, Moscow, 127055, Russian Federation
e-mail: a.smirnov@stankin.ru

Abstract. The paper considers the possibility of making samples using the developed inexpensive ceramic-polymer filaments and standard equipment for layer-by-layer deposition (FDM) printing. The results of the experimental study of the microstructure and mechanical properties of 3D printed samples under tension are presented. The influence of the morphology of the ceramic component on the mechanical behavior of the samples is revealed. Based on the analysis of the obtained mechanical properties it can be concluded that the obtained results will become a starting point and further significantly reduce the time required to find technological modes of 3D printing of ceramic-polymer filament.

Keywords: *polylactide, aluminum oxide, ceramic-polymer filament, fused deposition modeling, mechanical properties*

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА 3D-ПЕЧАТИ

Абрамов А.А., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева,
Миусская площадь 9, 125047, Москва, Россия
e-mail: abramovandrey516@gmail.com

Аннотация. Аддитивные технологии являются перспективным способом получения изделий с различной геометрией. В настоящий момент все большее внимание уделяется технологии прямой гелевой печати, которая позволяет реализовывать процесс получения изделий с использованием вязких материалов, что значительно расширяет области применения процессов аддитивного производства. Однако, для реализации процесса трехмерной печати с использованием данной технологии необходимо учитывать реологические особенности материалов такие как псевдопластичный тип течения и наличие тиксотропных свойств. Одним из наиболее перспективных полимеров для реализации технологии прямой гелевой печати является альгинат натрия, который является биосовместимым и биоразлагаемым полимером. Кроме того, растворы альгината натрия обладают псведопластичным поведение и характеризуются наличием тиксотропных свойств. В данной работе представлены комплексные исследования реологических характеристик растворов альгианата натрия различной концентрации и обусловлен выбор частично сшитого раствора альгината для реализации процесса трехмерной печати с использованием технологии прямой гелевой печати.
Ключевые слова: *аддитивные технологии, альгинат натрия, реологические особенности, тиксотропия, псевдопластиное поведение*

Аддитивные технологии являются перспективным подходом к получению изделий с различной геометрией путем послойного нанесения материалов. За счет существования широкого выбора методов и технологий трехмерной печати аддитивные технологии находят применение в различных областях в том числе в медицине и фармацевтической промышленности. 3D-технологии позволяют воспроизводить высокоточные трехмерные модели человеческих органов и тканей, а также реализовывать принцип индивидуального подбора компонентов и их дозирования в зависимости от потребности пациента. Для данных применений наиболее перспективной технологией трехмерной печати является прямая гелевая печать (DIW), которая основана на послойном нанесении вязких материалов на поверхность рабочей области 3D-принтера с последующим отверждением. Материалом для осуществления процесса прямой гелевой печати являются растворы биополимеров, отверждение которых достигается за счет физического или химического сшивания [1].

Применение технологии прямой гелевой печати в медицине и фармацевтической промышленности требуют высокой точности воспроизведения изделий со сложной геометрией. Точность печати и конечные свойства изделий, изготовленных методом прямой гелевой печати, определяются как параметрами проведения процесса печати (например, диаметром сопла, расходом материала, скоростью движения сопла и др.), так и физическими свойствами используемых материалов. При этом определено, что реологические свойства материала (в том числе, вязкость, тиксотропные свойства, тип течения и тип поведения материала) оказывают на конечные свойства изделия и точность печати более существенное влияние, чем параметры печати [2].

Таким образом, при разработке подхода к получению изделий с использование технологии прямой гелевой печати подбор материала является серьезной научно-технической задачей. При подборе материала необходимо учитывать ряд реологических свойств, определяющих возможность использования данного материала для реализации прямой гелевой печати, а также влияющих на свойства конечного изделия [3]. В частности, гелевый материал должен быть достаточно вязким, чтобы сохранять трехмерную форму объекта в процессе послойного нанесения, но в то же время вязкость материала не должна препятствовать его продавливанию через сопло экструдера 3D-принтера [4]. Такими свойствами обладают материалы, характеризующиеся псевдопластичным типом течения – способностью уменьшать вязкость под действием сдвиговых напряжений [5]. В данной работе в качестве материалов для реализации процесса печати исследовались растворы альгината натрия различной концентрации.

Исследование реологических особенностей материалов проводилось с использованием реометра ротационного типа AntonPaar MCR302. С целью определения динамической вязкости исследуемых растворов было проведено измерение при постоянной минимальной скорости сдвига 0,01 $с^{-1}$. В таблице 1 представлена зависимость вязкости от концентрации раствора альгината натрия.

Таблица 1 – Зависимость вязкости от концентрации альгината натрия

Концентрация альгината натрия, масс.%	2	3	4	5	6	7	8	9
Вязкость, Па*с	0,8	1,8	5,7	8,1	24,6	44,8	67,1	118,6

Вязкость раствора альгината натрия определяется как концентрацией полимера в растворе, так и длиной молекулы полимера. В данном случае при проведении эксперимента был использован альгинат натрия одной марки, что исключает влияние длины полимера на реологические характеристики. Увеличение

концентрации альгината натрия приводит к увеличению его вязкости, что обусловлено увеличением запутанных полимерных цепей альгината натрия в растворе

Раствор альгината натрия обладает свойством разжижения при сдвиге или псевдопластичным поведением. Это свойство определяется наличием длинных полимерных цепей и жесткостью гидратированных молекул. При низких скоростях сдвига молекулы случайно ориентированы в объеме раствора, но при ее увеличении молекулы начинают ориентироваться параллельно относительно друг друга. Таким образом, при увеличении скорости сдвига до значения выше начальной ньютоновской области, кажущаяся вязкость будет уменьшаться.

Для определения псевдопластичного поведения анализируемых растворов были получены кривые вязкости при постоянно увеличении скорости сдвига от 0,01 $с^{-1}$ до 100 $с^{-1}$.На рисунке 1 представлено изменение вязкости исследуемых растворов при увеличении скорости сдвига.

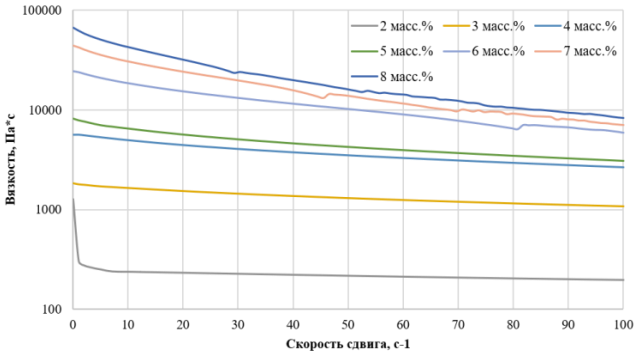


Рисунок 1 – Изменение вязкости раствора альгината натрия в зависимости от скорости сдвига (логарифмические координаты)

По представленным графикам можно сделать вывод, что все растворы обладают псевдопластичным поведением, однако, увеличение концентрации альгината натрия приводит к увеличению вязкости растворов. Это обусловлено значительным увеличением количества полимерных цепей в растворе.

Одним из наиболее важных свойств для реализации процесса экструзионной 3D-печати является наличие тиксотропных свойств. В рамках проведения аналитических исследований по определению реологических особенностей гелевых материалов для полученных растворов производилось изучение тиксотропных свойств. Тиксотропия – способность материала уменьшать вязкость с течением времени при постоянном напряжении сдвига, и восстанавливать ее при снятии воздействия. Таким образом, при воздействии внешней нагрузки, происходит уменьшение вязкости материала за счет разрушения его структуры. После чего следует этап восстановления, в ходе которого происходит увеличение вязкости за счет частичного или полного восстановления структуры. В результате экструзии материалы, загруженные в экструдирующее устройство подвержены сдвиговым нагрузкам, за счет смещения слоев материала друг относительно друга. При реализации процесса трехмерной печати материалы, загруженные в устройство экструзии, подвержены сдвиговым напряжениям за счет поршневого воздействия. Поэтому тиксотропные свойства материалов являются определяющим фактором при определении возможности их использования для реализации процесса 3D-печати. Так как после проведения процесса печати необходимо сохранение формы и отсутствие растекания материала по поверхности рабочей области.

Для подбора состава материалов на основе альгината натрия для реализации процесса прямой гелевой печати были проанализированы тиксотропные свойства. Для выявления материалов с наилучшими тиксотропными свойствами было проведено исследование, которое включало в себе постепенное увеличение скорости сдвига с последующим уменьшением от 0,01 $с^{-1}$ до 100 $с^{-1}$. По полученным данным были построены кривые тиксотропии в координатах напряжение сдвига-скорость сдвига. На рисунке 2 представлен график для оценки степени тиксотропности системы на примере раствора альгината натрия с концентрацией 8 масс.%.

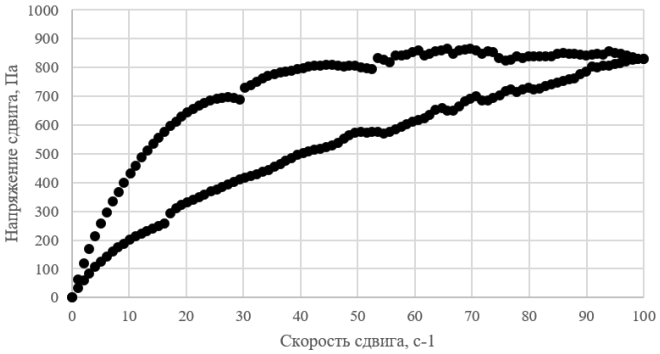


Рисунок 2 – Петля гистерезиса тиксотропии для раствора альгината натрия с концентрацией 8 масс.%

Представленные кривые формируют петлю гистерезиса тиксотропии. Тиксотропные свойства, то есть способность системы к восстановлению, тем лучше, чем меньше площадь петли гистерезиса. Для выявления раствора с наилучшими свойствами, была рассчитана площадь петель для всех растворов. На основании полученных данных было определено, что наилучшими тиксотропными свойствами обладают растворы с концентрацией альгината натрия 2 масс.%. Однако, вязкость раствора с данной концентрацией является недостаточной для обеспечения послойного формирования трехмерных объектов. С целью увеличения вязкости раствора было принято решение об использовании низких концентраций сшивающего агента для обеспечения частичной сшивки полимера.

В качестве сшивающего агента для увеличения вязкости раствора альгината натрия за счет частичной сшивки полимера был выбран хлорид кальция. Исследовался следующий диапазон концентраций сшивающего агента ($CaCl_2$): 0 масс.%, 0.05 масс.%, 0.1 масс.%, 0.2 масс.%, 0.25 масс.%, 0.3 масс.%. С целью определения динамической вязкости растворов был проведен тест при постоянной скорости сдвига, которая составила 0,01 $с^{-1}$. Перед проведением исследований динамической вязкости исследуемых растворов для получения достоверных результатов и снижения влияние тиксотропных свойств на реологические особенности материалов, после выполнения подготовительных этапов было задано время релаксации, которое составило 5 минут. Полученные данные о динамической вязкости растворов альгината натрия с различной концентрацией сшивающего агента представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Вязкость раствора в зависимости от концентрации сшивающего агента

Концентрация хлорида кальция, масс.%	0	0,025	0,05	0,1	0,2	0,25
Вязкость, Па*с	0,8	3,4	8,3	2552,1	1680,9	1283,4

Для определения типа течения растворов частично сшитого альгината натрия было проведено исследование при постоянном увеличении скорости сдвига от 0,01 до 100 $с^{-1}$. На рисунке 3 представлен график зависимости вязкости от скорости сдвига для растворов частично сшитого альгината натрия при различной концентрации сшивающего агента в растворе.

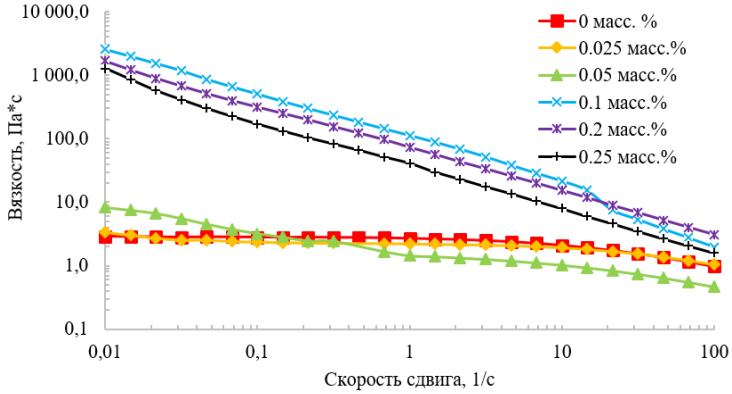


Рисунок 3 – Вязкость как функция скорости сдвига для частично сшитого альгината натрия с различным содержанием сшивающего агента в растворе (логарифмические оси)

Из представленных графиков видно, что для растворов с концентрацией хлорида кальция 0-0,025 масс.% наблюдается незначительное снижение вязкости материалов при увеличении скорости сдвига. При данных концентрациях сшивающего агента, материалы демонстрируют псевдопластичное поведение растворов, после ньютоновского плато. В свою очередь увеличение концентрации сшивающего агента приводит к формированию гелевых материалов, характеризующихся псевдопластичным поведением.

Повышение концентрации сшивающего агента приводит к формированию более вязкой системы. Концентрации хлорида кальция 0,1 масс.% характеризуется наибольшей вязкостью, которая при дальнейшем увеличение содержания хлорида кальция снижается. При реализации методики получения материалов для осуществления процесса трехмерной печати после достижения концентрации 0,3 масс.% наблюдается разделение фаз и образование микрочастиц геля.

Определение тиксотропных свойств растворов частично сшитого альгината натрия осуществлялось в осциляционном режиме и включало 3 этапа:

1. Определение вязкости при минимальной скорости сдвига 0,01($с^{-1}$). Данное измерение необходимо для определения вязкости материала в начальный момент времени. Кроме того, в момент загрузки материала его внутренняя структура может быть разрушена, поэтому необходимо некоторое время для его восстановления.
2. Определение вязкости при высокой скорости сдвига 100 $с^{-1}$, для полного разрушения внутренней структуры материала.
3. Исследование механизма восстановления материала при скорости сдвига 0,01 $с^{-1}$.

На рисунке 4 представлено исследование тиксотропных свойств полученных материалов.

Из представленного графика можно сделать вывод, что у всех растворов частично сшитого альгината натрия наблюдаются тиксотропные свойства. На основании реологических исследований частично сшитых растворов альгината натрия для реализации процесса экструзионной 3D-печати оптимальным является

раствор с концентрацией сшивающего агента 0,2 масс.%. Данный состав характеризуется псевдопластичным поведением, наличием тиксотропных свойств. В отличие от раствора с массовой концентрацией 0,25 масс.% выбранный раствор обладает достаточной вязкостью для обеспечения послойного формирования геометрии трехмерных объектов.

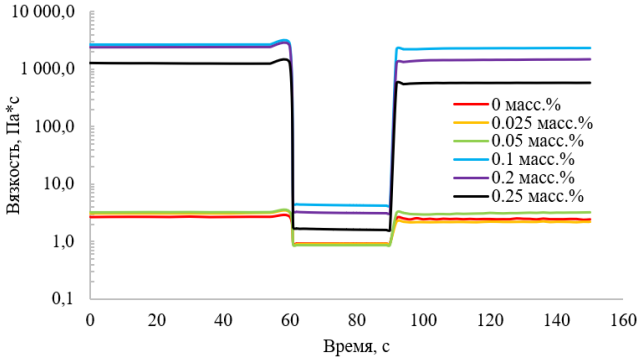


Рисунок 4 – Исследование тискотропных свойств растворов альгината натрия с различным содержанием сшивающего агента

Таким образом, на основании проведенных реологических исследований можно сделать вывод, что для реализации процесса трехмерной печати с использованием технологии прямой гелевой печати необходимым условием является наличие тиксотропных свойств и псевдопластичного типа течения. Были проведены исследования реологических особенностей растворов альгината натрия с различной концентрацией. Показано, что концентрация альгината натрия увеличивает вязкость, а также приводит к уменьшению тиксотропных свойств. На основании проведенных исследований для реализации процесса трехмерной печати был выбран раствор с концентрацией 2 масс.%, так как он обладает наилучшими тиксотропными свойствами и характеризуется вязкостью 0,8 Па*с. С целью увеличения вязкости исследуемого раствора использовались низкие концентрации сшивающего агента хлорида кальция. На основании исследований реологических характеристик был выбран материал на основе альгината натрия с концентрацией 2 масс.% и хлорида кальция с концентрацией 0,2 масс.%. Данный раствор характеризуется тиксотропными свойствами, псевдопластичным поведением и вязкостью 1680,9 Па*с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № ВИГ_2022_006.

Список литературы/ References:

1. Ebers L.-S., Laborie M.-P. Direct ink writing of fully bio-based liquid crystalline lignin/hydroxypropyl cellulose aqueous inks: optimization of formulations and printing parameters // ACS Applied Bio Materials. – 2020. – vol. 3, no. 10. – pp. 6897-6907.
2. Paxton N., Smolan W.et.al. Proposal to assess printability of bioinks for extrusion-based bioprinting and evaluation of rheological properties governing bioprintability // Biofabrication. – 2017. – vol. 9, no. 4.
3. Zhang Z., Jin Y., Yin J., Xu C., Xiong R., Christensen K., Ringeisen B.R., Chrisey D.B., Huang Y. Evaluation of bioink printability for bioprinting applications//Applied Physics Reviews – 2018 – vol. 5 – № 4 – pp. 30-41.
4. Lewis J.A. Direct Ink Writing of 3D Functional Materials//Advanced Functional Materials – 2006 — vol. 16 – no. 17 – pp. 2193-2204.
5. Menshutina N., Abramov A., Tsygankov P., Lovskaya D. Extrusion-Based 3D Printing for Highly Porous Alginate Materials Production//Gels – 2021 – vol. 7 – no. 3 – pp. 92.

STUDY OF THE MATERIALS RHEOLOGICAL PROPERTIES FOR 3D PRINTING PROCESS IMPLEMENTATION

Abramov A.A., Tsygankov P.Yu., Menshutina N.V.
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
Miusskaya square 9, 125047, Moscow, Russia
e-mail: abramovnadrey516@gmail.com

Abstract. Additive technologies are a promising way to obtain products with different geometries. At the moment, more and more attention is paid to direct gel printing technology, which allows the implementation of the process of obtaining products using viscous materials, which significantly expands the scope of additive manufacturing processes. However, to implement the 3D printing process using this technology, it is necessary to take into account the rheological features of materials, such as the pseudoplastic type of flow and the presence of thixotropic properties. One of the most promising polymers for direct gel printing technology is sodium alginate, which is a biocompatible and biodegradable polymer. In addition, sodium alginate solutions have a pseudoplastic behavior and are characterized by the presence of thixotropic properties. This paper presents a comprehensive study of the rheological characteristics of sodium algianate solutions of various concentrations and determines the choice of a partially crosslinked alginate solution for the3D printing process implementation using direct gel printing technology.

Key words: *additive technologies, sodium alginate, rheological features, thixotropy, pseudoplastic behavior*

МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА НАНОЗЕРЕН АЛЮМИНИЕВОЙ БРОНЗЫ ПРИ НАПЛАВКЕ

Никонов А.Ю.[1,2], Лычагин Д.В. [1,2,*],Бибко А.А. [1,2], Новицкая О.С. [1]
[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634055, Россия, Томск, пр. Академический, 2/4,
[2]Томский государственный университет,
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 36
**e-mail: dvl-tomsk@mail.ru*

Аннотация. При аддитивном производстве важным является управление процессом кристаллизации жидкой капли на кристаллической подложке. Это позволяет получать заданную кристаллическую структуру, определяющую механические свойства изделия. Ориентацию кристаллов подложки при моделировании методом молекулярной динамики задавали, используя данные предпочтительной ориентации зерен после электронно-лучевой наплавки алюминиевой бронзы. Моделирование показало, что ориентация нанозёрен в кристаллизованном образце совпадает с ориентацией подложки. Наблюдается отклонение границ зёрен от вертикального направления при осаждении. Выявлено большое количество дефектов упаковки, сформировавшихся в объёме ростовых зёрен. Рассмотрено влияние термического воздействия на структуру осажденных образцов. Установлена температура начала кристаллизации.
Ключевые слова: *алюминиевая бронза; моделирование; молекулярная динамика; наплавка; кристаллизация*

При изготовлении деталей методами аддитивных технологий важным является получать изделия с контролируемой структурой. В деталях при 3D-наплавке одними из основных параметров структуры является ориентация и морфология зерен растущих при кристаллизации расплава. Их ориентация роста во многом задается ориентацией зерен предыдущего закристаллизовавшегося слоя и связана с соседними растущими зернами. Процессы роста при наплавке исследуются экспериментально [1-4]. Для выбора параметров процесса роста и анализа структуры используют моделирование [5-11]. Моделирование методом молекулярной динамики позволяет проследить процессы кристаллизации и термодинамическую устойчивость структуры в нанообъеме. Полученные результаты могут быть обобщены на более крупный объем при сохранении принципа подобия обусловленного идентичностью кристаллической структуры материала.

Для решения данных задач проводили моделирование. В качестве исходных данных использовали кристаллографические параметры зерен изделий, полученных электронно-лучевой наплавкой алюминиевой бронзы. Ориентацию зерен определяли методом дифракции обратно отражённых электронов. Для моделирования использовали наиболее типичные кристаллографические ориентации направлений роста зёрен [12]. На основе полученных экспериментальных данных был построен модельный образец подложки Cu-13ат.% Al размерами 30×30×3 нм, состоящий из четырёх зёрен. Ориентация кристаллической решётки зёрен и плоскости границ показаны на рис. 1, стрелками отмечено направление дальнейшего роста зёрен. Созданный образец перед моделированием наплавки приводился к равновесному состоянию путём жёсткого сдвига одного зерна относительно другого для формирования границ зёрен с минимальной энергией. Затем проводилось смещение атомов в соответствии с действующими на них силами с целью дальнейшего уменьшения их энергии.

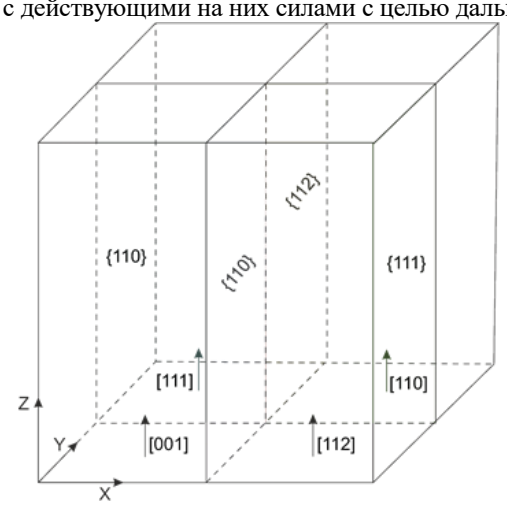
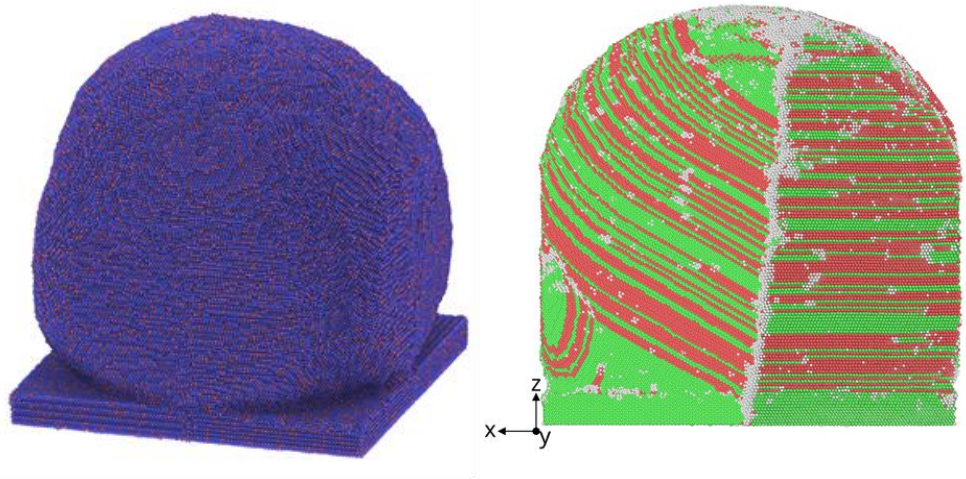


Рисунок 1 – Схематическое изображение ориентации кристаллов на подложке образца

Моделирование проводили методом молекулярной динамики с использованием программного пакета LAMMPS [13]. Параметр решётки рассчитывался путём релаксации бесконечно протяжённого монокристалла бронзы при нулевом давлении и заданной температуре. Межатомное взаимодействие выбранных материалов описывали межчастичным потенциалом, построенным в рамках метода погруженного атома (EAM) [14]. Система рассматривалась как микроканонический ансамбль NVE.

Уравнения движения атомов интегрировали скоростным методом Верле. Для визуализации и анализа дефектной структуры применяли программу OVITO [15]. Для изучения внутренней структуры применялся метод анализа ближайших соседей (common neighbor analysis – CNA) [16] и алгоритм извлечения дислокаций (dislocation extraction algorithm – DXA) [17].

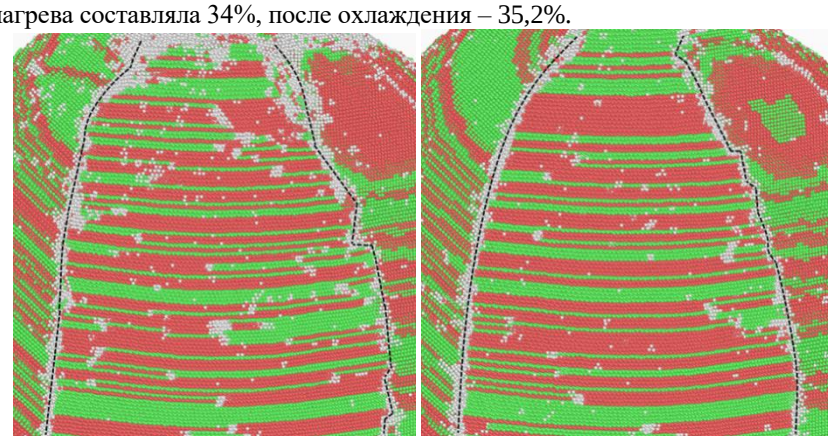
Над подготовленной подложке формировался образец Cu-13ат.%Al в форме параллелепипеда размерами 27,5x27,5x23,5 нм, состоящий из 1,44 млн. атомов. Образец нагревался до температуры 1500 К и затем выдерживался при данной температуре в течение 0,2 нс. Данного времени достаточно для разрушения упорядоченной структуры и перехода образца в жидкое состояние. Затем атомам образца задавалась дополнительная сила, направленная в сторону подложки для инициации движения капли как целого. После контакта образца с подложкой моделировалось охлаждение образца до 300 К в течение 0,5 нс. Полученная структура представлена на рис. 2*а*. Проведённый анализ структуры показал, что ориентация зёрен в кристаллизованном образце совпадает с ориентацией подложки. Наблюдается отклонение границ зёрен от вертикального направления от зёрен с направлением роста [001] и [110] к зерну с направлением [111] (рис. 2*б*). Кроме того, CNA выявил большое количество дефектов упаковки, сформировавшихся в объёме ростовых зёрен (атомы дефектов упаковки отмечены красным цветом на рис. 2*б*). Дефекты упаковки формируются при скольжении дислокаций под действием напряжений, возникающих при несовместности роста зерен разной ориентации. Определенная ориентация растущих зерен обуславливает скорость роста граней зерна, имеющих определенную кристаллографическую ориентацию. Согласно теории роста зерен при кристаллизации, грани с разными кристаллографическими индексами имеют разную скорость роста. Это обуславливает несогласованность роста граней зерен различной кристаллографической ориентации. В момент соприкосновения граней на границе возникают напряжения, которые приводят к скольжению дислокаций. Возникает вопрос об уменьшении плотности этих дефектов в результате повторного нагрева.



(а) (б)

Рисунок 2 – Общий вид образца после осаждения (а) и результаты CNA (б)

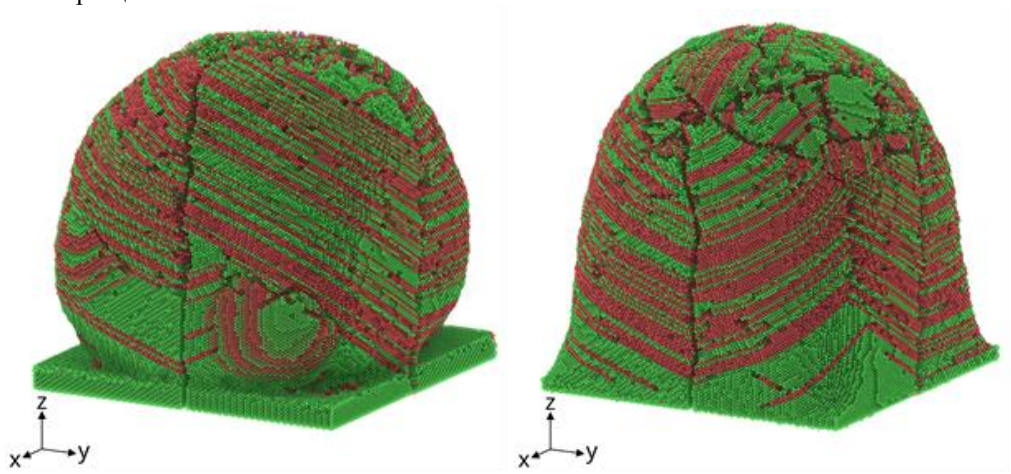
Для исследования влияния термического воздействия, полученные образцы повторно нагревали до температуры 1000 К, 1300 К и 1600 К, а затем охлаждали до 300 К. При этом атомы подложки фиксировались и не меняли своего положения. После этого исследовали изменение структуры образцов. Нагрев до 1000 К с последующим охлаждением не дал каких-либо значительных изменений в кристаллической структуре образца. Наблюдается только упорядочивание структуры вблизи границ зёрен (отмечены пунктирными линиями на рис. 3). Это связано с тем, что при данной температуре образец остаётся в твёрдой фазе. Доля атомов в узлах ГПУ решётки до нагрева составляла 34%, после охлаждения – 35,2%.



(а) (б)

Рисунок 3 – Фрагмент структуры образца перед нагревом (а) и после охлаждения от 1000 К (б)

При нагреве до 1300 К структура образца переходит в жидкое состояние и затем повторно кристаллизуется на подложке в процессе охлаждения. Повторная кристаллизация не привела к уменьшению в образце дефектов структуры, наблюдалось только изменение в их конфигурации. На рис. 4 приведена структура образца до нагрева и после охлаждения от 1300 К. Для лучшей визуализации на рисунках не показаны атомы, расположенные вблизи дефектов структуры, таких как свободная поверхность, границы зёрен, дислокации. Как и до термического воздействия, значительную часть объёма составляли атомы, расположенные в узлах ГПУ решётки (39%). Можно отметить формирование зёрен меньшего размера в верхней части образца.



(а) (б)

Рисунок 4 – Структура образца до нагрева (а) и после охлаждения от 1300 К (б)

Увеличение температуры нагрева до 1600 К приводит к тем же результатам, что и нагрев до 1300 К. Существенного изменения в картине вновь кристаллизовавшихся зерен не наблюдается. Большая плотность дефектов упаковки в объеме сохраняется. Последнее обстоятельство, видимо, связано с напряжениями, возникающими при росте зерен. Напряжения возникают из-за несогласованного роста зерен заданных ориентаций, которые частично компенсируются образованием дефектов упаковки. Как показали ранее проведенные исследования [18, 19], выбранный потенциал взаимодействия хорошо описывает структурные изменения при деформации монокристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке исследовательской программы 20-72-10184 Российского научного фонда на 2020-2023 гг.

Список литературы / References:

1. Dinda G.P., Dasgupta A.K., Mazumder J. Evolution of microstructure in laser deposited Al–11.28%Si alloy. *Surface & Coatings Technology*, 2012, vol. 206, pp. 2152-2160. https://doi:10.1016/j.surfcoat.2011.09.051

2. Dinda G.P., Dasgupta A.K. Mazumder J. Texture control during laser deposition of nickel-based superalloy. *Scripta Materialia*, 2012, vol. 67, pp. 503-506. http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.06.014

3. Gaytan S.M., Murr L.E., Martinez E., Martinez J.L., Machado B.I., Ramirez D.A., Medina F., Collins S., Wicker R.B. Comparison of microstructures and mechanical properties for solid and mesh cobalt-base alloy prototypes fabricated by electron beam melting. *Metallurgical and Materials Transactions A,* 2010, vol. 41, pp. 3216-3227. https://doi:0.1007/s11661-010-0388-y

4. Thijs L., Verhaeghe F., Craeghs T., Humbeeck J.V., Kruth J.-P. A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti–6Al–4V. *Acta Materialia*, 2010, vol. 58, pp. 3303–3312. https://doi:10.1016/j.actamat.2010.02.004

5. Zhou N., Wei X., Zhou L. Formation of dislocations in the growth of silicon along different crystallographic directions – A molecular dynamics study. *Crystals*, 2018, vol. 8, 346; https://doi:10.3390/cryst809034

6. Singh G., Waas A.M., Sundararaghavan V. Understanding defect structures in nanoscale metal additive manufacturing via molecular dynamics. *Computational Materials Science,* 2021, vol. 200. 110807. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110807

7. Ma R., Zhou L., Liang Y., Chen Q., Tian Z., Liu R., Mo Y., Gao T., Xie Q. The effect of HCP on the formation of twin boundaries and dislocations in Ni–Co alloys. *Current Applied Physics,* 2021, vol. 29, pp. 18-23https://doi.org/10.1016/j.cap.2021.05.012.

8. Namakian R., Novak B.R., Zhang X., Meng W.J., Moldovan D. A combined molecular dynamics/Monte Carlo simulation of Cu thin film growth on TiN substrates: Illustration of growth mechanisms and comparison with experiments. *Applied Surface Science,* 2021, vol. 570, 151013. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151013.

9. Piglione A., Dovgyy B., Liu C., Gourlay C.M., Hooper P.A., Pham M.S. Printability and microstructure of the CoCrFeMnNi high-entropy alloy fabricated by laser powder bed fusion. *Materials Letters,* 2018, vol. 224, pp. 22-25. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.04.052

10.Tang, Y.; Xie, C.; Chen, J.; Wang, X. Atomistic insights into the competition between damage and dynamic recrystallization stimulated by the precipitate $Mg_{17}Al_{12}$ in magnesium alloys. *Metals*,2022, vol. 12, 633. https://doi.org/10.3390/met12040633

11.Cui Z., Zhou X., MengQ. Atomic-scale mechanism investigation of mass transfer in laser fabrication process of Ti-Al alloy via molecular dynamics simulation. *Metals*, 2020, vol. 10, 1660; https://doi:10.3390/met10121660

12. Nikonov A.Y., Lychagin D.V., Bibko A.A., Novitskaya O.S. Growth and deformation simulation of aluminum bronze grains produced by electron beam additive manufacturing. *Metals*, 2022, vol. 12, 114. https://doi.org/10.3390/met12010114

13. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.*, 1995, vol. 117, № 1, pp. 1–19.https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039.

14. Cai J., Ye Y.Y. Simple analytical embedded-atom-potential model including a long-range force for fcc metals and their alloys. *Phys. Rev. B.*, 1996, vol. 54, № 12, pp. 8398–8410. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.8398.

15. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO–the Open Visualization Tool // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2010, vol. 18, № 1, 15012.

16. Honeycutt J.D., Andersen H.C. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. *J. Phys. Chem.*, 1987, vol. 91, N. 19, pp. 4950–4963. https://doi:10.1021/j100303a014

17. Stukowski A., Bulatov V.V., Arsenlis A. Automated identification and indexing of dislocations in crystal interfaces. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2012, vol. 20, № 8, 085007. https://doi:10.1088/0965-0393/20/8/085007

18. Lychagin D.V., Dmitriev A.I.,, Nikonov A.Y., Alfyorova E.A. Crystallographic and geometric factors in the shear development in <001> FCC single crystals: molecular dynamics simulation and experimental study. *Crystals*, 2020, vol. 10, №. 8, 666. https://doi.org/10.3390/cryst10080666

19. Nikonov A.Y., Dmitriev A.I., Lychagin D.V., Lychagina L.L., Bibko A.A., Novitskaya O.S. Numerical study and experimental validation of deformation of <111> FCC CuAl single crystal obtained by additive manufacturing. *Metals*, 2021, vol. 11, 582. https://doi.org/10.3390/met11040582

SIMULATION OF THE GROWTH OF ALUMINUM BRONZE NANOGRAINS DURING SURFACING

Nikonov A.Yu.[1,2], Lychagin D.V.[1,2,*], Bibko A.A.[1,2] and Novitskaya O.S.[1]
[1] Institute of Strength Physics and Material Science SB RAS,
Akademicheskii pr. 2/4, 634055 Tomsk, Russia;
[2] Tomsk State University,
Lenin av. 36, 634050 Tomsk, Russia
**e-mail: dvl-tomsk@mail.ru*

Abstract. In additive manufacturing, it is important to control the process of crystallization of a liquid drop on a crystalline substrate. This makes it possible to obtain a given crystal structure that determines the mechanical properties of the product. The orientation of the substrate crystals in molecular dynamics simulation was set using the data on the preferred orientation of grains after electron-beam surfacing of aluminum bronze. Simulation showed that the orientation of nanograins in a crystallized sample coincides with the orientation of the substrate. There is a deviation of the grain boundaries from the vertical direction during deposition. A large number of stacking faults formed in the volume of growth grains were revealed. The effect of thermal action on the structure of deposited samples is considered. The temperature of the beginning of crystallization is established.

Keywords: *aluminum bronze; modeling; molecular dynamics; surfacing; crystallization*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОБРАТНАЯ СВЯЗЬ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ПРОТЕЗОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РЕАБИЛИТАЦИИ

Самман А. [1], Шахнов В.А. [2]
[1,2]Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет),
2-я Бауманская ул., д.5, стр.1, 105005, Москва, Россия
e-mail: abdulkadersam@gmail.com

Аннотация. Статья посвящена использованию аддитивного производства и виртуальной реальности при разработке протезов для улучшения результатов реабилитации людей, пострадавших в результате несчастных случаев, или военных действий. Аддитивное производство, используемое с нестандартными электромиографическими датчиками, было продемонстрировано для изготовления нейропротезов конечностей и в настоящее время применяется в клинической среде. Эти методы производства позволили значительно снизить вес устройства, в то же время увеличив возможности работы с несколькими пальцами. Используя носимые датчики электромиографии, автономные от протеза конечности, был разработан и протестирован новый метод виртуального обучения для улучшения взаимодействия человека и машины. В этом типе обучения используется визуальная обратная связь в реальном времени с действиями пользователя, что позволяет улучшить синхронизацию и силу мышечных сокращений. Комбинация этих технологий может обеспечить более тесную связь между пациентом и устройством.
Ключевые слова: *Аддитивное производство, электромиография, нейропротезы, реабилитация, виртуальная реальности.*

Введение. Доступ и внедрение передовых протезов традиционно были ограничены из-за множества факторов, включая высокую стоимость, ограниченные варианты страхового покрытия, проблемы с адаптацией и обучением, приводящие к высокому уровню отказа, а также ограничения в технологии или производительности. Эти факторы вынуждают врачей и страховых компаний ограничивать выписывание рецептов на современные протезы людям с врожденными ампутациями, что происходит примерно в 5 из каждых 10 000 живорождений. В последнее время в дизайне и производстве протезов конечностей произошли значительные успехи, связанные с внедрением аддитивного производства с целью снижения производственных затрат на персонализированные устройства[1].

Аддитивное производство – это общий термин для всей 3D-печати, который обещает преимущества по сравнению с традиционными методами субтрактивного производства. В приложениях, где детали часто изготавливаются на заказ, таких как развивающаяся область персонализированной медицины, 3D-печать становится все более распространенной. Литьё пластмасс под давлением является наиболее распространенным методом производства пластиковых деталей в крупных промышленных масштабах и может использоваться в качестве стандарта для сравнения с печатными деталями. Уникальное преимущество аддитивного производства заключается в том, что оно позволяет производить детализированные детали без специальной оснастки, что может быть непомерно дорогостоящим для небольшого количества деталей и прототипов по сравнению с теми, которые производятся с помощью литья пластмасс под давлением. Поскольку стоимость первоначальной оснастки является фиксированной, а с помощью одних и тех же пресс-форм можно изготовить от тысяч до десятков тысяч деталей, литье под давлением становится более рентабельным по мере увеличения количества производимых деталей. 3D-печать имеет линейную стоимость для каждой детали и требует более высоких временных затрат на деталь по сравнению с литьем под давлением. В небольших количествах или в пользовательских приложениях 3D-печать по-прежнему имеет преимущество. Роль аддитивного производства в медицинских изделиях развивается как на практике, так и в нормативной базе.

В последнее время в дизайне и производстве протезов конечностей произошли значительные успехи, связанные с внедрением аддитивного производства с целью снижения производственных затрат на персонализированные устройства. При получении протеза пользователи часто имеют уникальную гильзу, которая служит интерфейсом между их индивидуальной морфологией и устройством. Учитывая, что такие факторы, как вес устройства и удобство прилегания, являются важными факторами для приемлемости и удержания устройства, внедрение аддитивного производства сулит значительные перспективы улучшения показателей удержания в долгосрочной перспективе.

Тем не менее, все еще существует разрыв между шумихой и ожидаемыми реалиями аддитивного производства в протезно-ортопедических клиниках. Одной из ключевых проблем является отсутствие систематической основы интегрированных технологий с процедурой аддитивного производства; Еще одной проблемой является необходимость разработки протеза или ортопедического изделия, которое отвечало бы требованиям как комфорта, так и функциональности [2].

Среди современных технологий двигательной терапии особый интерес представляет биоуправление с обратной связью по электромиографии, относящееся к одному из способов восстановительной терапии.

Обратная связь может быть речевой, зрительной, тактильной (распознавание предметов на ощупь), вкусовой и т.д., и она необходима при обучении новым движениям. Зрительная обратная связь с использованием современных компьютерных технологий (биоуправление) в настоящее время находит применение при исследовании различных механизмов обучения, а также в процессе реабилитации. БОС по электромиографии относится к одному из способов восстановительной терапии двигательных нарушений, к категории единственной медицинской технологии, при которой пациент из пассивного объекта врачебных манипуляций превращается в активный субъект лечебно-реабилитационного процесса [5].

Систематическая основа процесса аддитивного производства. В аддитивном производстве ожидается, что конструкция будет хорошо подогнана под пациента без дальнейшей модификации конструкции. Необходима система оценки, которая может предсказать и спроектировать подходящую посадку до ее изготовления. Вычислительный анализ предоставляет подходящий инструмент для этой цели.

Конечно-элементная модель была введена в разработку протезов в конце 1980-х годов [3].Он способен обеспечивать распределение напряжений в тканях человеческого тела и в компонентах протеза, определять механизм передачи нагрузки и идентифицировать биомеханическое поведение на контактной поверхности между телом и протезом. Оптимизация топологии проекта на основе прогнозов методом конечно-элементных – мощный подход к получению желаемой производительности функции. Метод конечно-элементный использовался для определения влияния свойств материала, толщины и размера на жесткость устройства. Переменные, зависящие от размера, были определены с помощью функций регрессии, основанных на анализе методом конечно-элементным.

Эти конечно-элементные модели предоставили ценную информацию о прогнозировании работы протезов. Однако эти передовые технологии моделирования еще не изменили клиническое и коммерческое состояние. Отсутствует продуманная систематическая структура всей процедуры аддитивного производства, включая процесс вычислительного анализа. Исследователи предложили структуру, которая включала масштабирование и выравнивание протезов. Хотя эта структура продемонстрировала точность размеров технологии аддитивного производства, биомеханическая оптимизация конструкции не была включена.Новый процесс виртуального функционального прототипирования, состоящий из параметризации цифровой модели и анализа методом конечно-элементным, был разработан для количественной настройки и прогнозирования функциональных характеристик пассивно-динамического голеностопного протеза. Жесткость на изгиб, точность размеров и точность изготовления оказались удовлетворительными. Однако этот процесс был скорее комбинацией технологий, чем систематической структурой[4].

Мы предлагаем структуру, показанную на рис. 1, для управления процедурой аддитивного производства от начальной концепции до конечных адаптируемых продуктов.

Любой тип сканирования или визуализации формы поверхности должен быть совместим с пакетом визуализации и сканирования. Данные с подробной внутренней структурой, такие как компьютерная томография, магнитно-резонансная томография и ультразвук, а также данные о поверхности облаков точек, такие как фотограмметрия, лазерное сканирование и миллиметровые волны, будут приемлемы для преобразования в геометрию. 3D геометрия пораженной части тела реконструируется из данных сканирования и визуализации, на основе которых создается физическая модель исходной конструкции протеза. Цифровая манипуляция, основанная на опыте протезистов и основных принципах проектирования, проводится для получения исходной расчетной модели. Модели части тела и первоначальная конструкция протеза далее дорабатываются до конечно-элементных моделей и собираются для имитации ношения и двигательной активности. Физическая модель первоначальной конструкции протеза используется для подгонки к пациенту и для измерительных экспериментов. Измерения биомеханических параметров контактного интерфейса, включая контактное давление, силу сдвига, температуру и влажность, будут неотъемлемой частью экспериментов. Анализ движения пациентов, носящих протез, проводится для оценки кинетического и кинематического поведения, которые обеспечивают граничные и нагрузочные условия для вычислительного моделирования. Измерения на контактном интерфейсе сравниваются с результатами вычислительного анализа для проверки конечно-элементных моделей. Помимо граничных условий, условий нагрузки и проверки, полученных в результате экспериментов, для вычислительного анализа необходимы свойства тканей и материалов.

Компьютерное моделирование может дать представление о внутренней части тела, контактном поведении на контактном интерфейсе и биомеханической информации о протезе. Эти значения в сочетании с параметрами, измеренными в ходе экспериментов, будут проанализированы и сравнены, чтобы определить необоснованную производительность. Если конечно-элементный анализ предсказал общую необоснованную производительность, структурная или материальная модификация была бы выполнена на модели первоначальной конструкции протеза. Последующая конечно-элементная модель будет повторно объединена в сетку и повторно собрана с моделью части человеческого тела, и те же шаги будут повторяться до тех пор, пока параметры не покажут разумную и удовлетворительную общую производительность. Если результаты конечно-элементного анализа указывали только на локальное необоснованное поведение, такое как концентрация напряжений в локальной области, то для конкретной области выполнялась цифровая манипуляция с последующим повторным построением сетки, повторной сборкой и моделированием движения. Цикл оптимизации будет повторяться до тех пор, пока расчетный прогноз не покажет приемлемость по всем исследуемым параметрам и не будет согласовываться с экспериментальными измерениями.

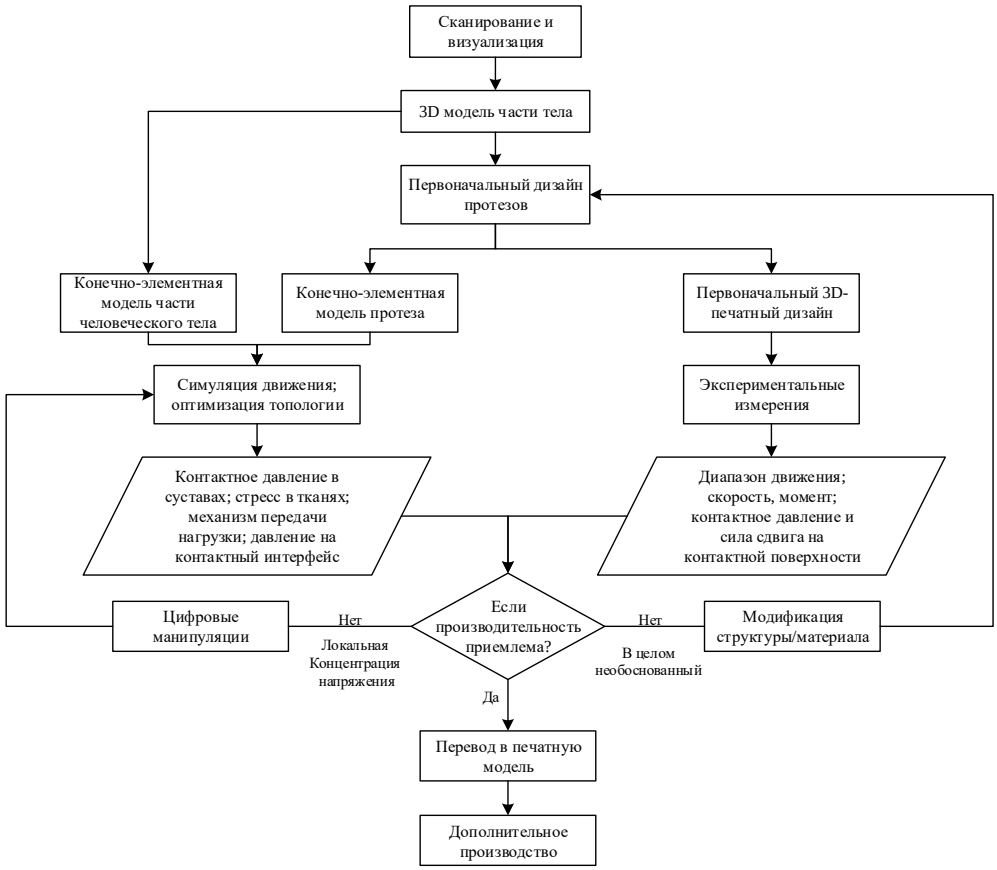


Рисунок 1 – Систематическая структура процесса аддитивного производства

Биологическая обратная связь при разработке протезов

Сигнал ЭМГ можно обнаружить с помощью электродов внутри мышцы (внутримышечная ЭМГ) или на поверхности кожи над мышцей (поверхностная ЭМГ). Сигналы ЭМГ, обнаруживаемые электродами, требуют усиления напряжения и тока для преобразования сигналов низкого напряжения в оптимизированные сигналы, подходящие для цифрового преобразования и дополнительной обработки.

Биологическая обратная связь (БОС) – это «обратный» возврат человеку информации о функционировании его внутренних органов и систем; способ увидеть или услышать трудно ощутимые физиологические процессы, получить объективную информацию о состоянии различных систем организма и появление уникальной возможности, задействуя резервы организма, научиться управлять физиологическими процессами.

Улучшение моторного контроля пациента, поддерживаемое биологической обратной связью (рис. 2), состоит в переобучении пациента этому контролю путем предоставления визуальной или звуковой обратной связи об измеренной биомедицинской переменной.



Рисунок 2 – Общая схема системы биологической обратной связи

Обратная связь может быть классифицирована как «внутренняя» или «внешняя». Внутренняя обратная связь предоставляется человеку, который выполнил задание, и ссылается на его/ее сенсорно-перцептивную информацию. Внешняя (или «дополненная») обратная связь предоставляется из внешнего источника и включает в себя словесную поддержку наблюдающего терапевта, материалы видеокамеры, графики, отчеты

об эффективности. Внешняя обратная связь может быть далее классифицирована в знании результатов (ЗР) и знаниях производительности (ЗП). ЗР предоставляет информацию о результатах выполнения навыка, ЗП дает информацию о характеристиках движения, выполненного для выполнения задачи. Использование ЗР и ЗП в терапии показало лучшие двигательные результаты [6].

Заключение. Использование аддитивного производства и биологическая обратная связь при разработке протезов позволило значительно снизить затраты, быстро создать прототип и выполнить расширенную настройку, что имеет решающее значение для улучшения клинических результатов и опыта.

Список литературы / References:

1. Самман А., Шахнов В.А. Мобильная платформа виртуальной реальности для восстановления функций верхних конечностей с использованием данных электромиографии // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. СерияПриборостроение. 2021. № 3 (136). С. 84-99.

2. Y. Wang, Q. Tan, F. Pu, D. Boone, M. Zhang, A review of the application of additivemanufacturing in prosthetic and orthotic clinics from a biomechanical perspective, Engineering (2020)

3. Zhang M, Mak AFT, Roberts VC. Finite element modelling of a residual lower-limb in a prosthetic socket: a survey of the development in thefirst decade. Med Eng Phys 1998;20(5):360–73.

4. Schrank ES, Hitch L, Wallace K, Moore R, Stanhope SJ. Assessment of a virtual functional prototyping process for the rapid manufacture ofpassive-dynamic ankle-foot orthoses. JBiomechEng 2013; 135(10):101011.

5. Аминев Д.А., Данилевич В.А., Дёмин А.А., Самман А. Распознавание рукописных символов на сенсорной матрице с использованием нейронной сети // Нейрокомпьютеры: разработка, применение. 2021. Т. 23. № 1. С. 32-42.

6. Самман А., Шахнов В.А. Постинсультная реабилитация функции руки на основе биологической обратной связи электромиографии (БОС-ЭМГ) // Датчики и системы. 2021. № 1 (254). С. 42-46.

USING ADDITIVE MANUFACTURING AND BIOFEEDBACK IN PROSTHETIC DEVELOPMENT TO IMPROVE REHABILITATION OUTCOMES

Samman A.[1], ShakhnovV.A. [2]
[1,2]Bauman Moscow State Technical University (National Research University)
2ndBaumanskayast., 5/1, 105005, Moscow, Russia
e-mail:abdulkadersam@gmail.com

Abstract. The article is devoted to the use of additive manufacturing and virtual reality in the development of prostheses to improve the results of the rehabilitation of people injured in accidents or military operations. Additive manufacturing, used with custom electromyographic sensors, has been demonstrated for the manufacture of neuroprosthetic limbs and is currently being applied in the clinical environment. These manufacturing methods have greatly reduced the weight of the device while increasing the multi-finger capability. Using wearable electromyography sensors autonomous from a prosthetic limb, a new virtual learning method has been developed and tested to improve human-machine interaction. This type of training uses real-time visual feedback from the user's actions to improve timing and strength of muscle contractions. The combination of these technologies can provide a closer connection between the patient and the device.

Key word*. Additive manufacturing, electromyography, neuroprostheses, rehabilitation, virtual reality.*

МОРФОЛОГИЯ Ti, V ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ТЫЛЬНЫХ КОНТАКТОВ БИОСЕНСОРОВ

Барайшук С.М.[1], Голосов Д.А.[2], Шевченок А.А.[1], Мельникова Г.Б.[3]
[1] Белорусский государственный аграрный технический университет,
220023, пр. Независимости 99, Минск, Беларусь
[2]Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013, ул. Петруся Бровки 6, Минск, Беларусь
[3]Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка,
220030, ул. Советская, 18, Минск, Беларусь
e-mail: bear_s@rambler.ru

Аннотация. Целью работы являлось исследование влияния наличие тыльного проводящего слоя полученного магнетронным распылением Ti, а так же параметров процесса нанесения и последующего отжига на свойства топографии и структуру поверхности пленок оксида ванадия VO_x, осажденных методом реактивного магнетронного распыления V мишени в Ar/O_2 смеси газов. Установлено, что после нанесения пленки имеют аморфную структуру. Процессы кристаллизации наблюдаются при температурах более 300 °С. И качественно схожи для пленок оксида ванадия VO_x осажденных на структуры Si_3N_4/Si, Ti/Si и $Ti/Si_3N_4/Si$, что позволяет использовать предварительное нанесение Ti, для формирования тыльных контактов сенсорных элементов без изменения основных характеристик их поверхности. Проведенные, методом атомно-силовой микроскопии, исследования параметров получаемых покрытий показывает, что средняя арифметическая шероховатость остается низкой а структура поверхности качественно согласовывается с оптической и сканирующей электронной микроскопией. Показано, что в результате отжига пленок в атмосфере кислорода при температурах 400 °С формируются покрытия по структуре и шероховатости идентичные и не зависящие от состава подложки, что показывает принципиальную возможность получения пленок с управляемыми сенсорными свойствами и указывает на возможность использования данных пленок в качестве термочувствительных слоев микроболометров.
Ключевые слова: *сенсоры, тонкие пленки, топография поверхности, магнетронное распыление, тыльные контакты*

Введение. В настоящее время интенсивно развивается индустрия сенсорики и сенсорные технологии, проводится разработка и исследование материалов и технологий, позволяющих выполнять интеграцию сенсорных структур с микроэлектронными и микромеханическими системами на физическом уровне, позволяющем реализовать такое решение с применением существующих или перспективных промышленных технологий. Разработка сенсорных структур одно из ведущих направлений в создании новейших технологий мониторинга и диагностики биологических, природных, медицинских объектов и глобальных систем [1-3].

В частности в работе [4] авторами показана принципиальная возможность использования тонкопленочных покрытий на основе различных металлов полученных методом осаждения покрытий в условиях ассистирования собственными ионами. При этом показано, что в состав таких покрытий входят оксиды металла, и возможно управление топографией и составом покрытий получаемых таким методом. В работе [5] проведены исследования электрофизических характеристик пленок оксида ванадия, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления ванадиевой мишени, показано, что при концентрации кислорода в Ar/O_2 смеси рабочих газов 17–25 % без нагрева подложек получены пленки оксида ванадия характеристиками, которые позволяют использовать данные пленки в качестве термочувствительных слоев микроболометров.

Методика получения покрытий и их исследования. Пленки оксида ванадия наносились методом импульсного реактивного магнетронного распыления V мишени (чистота 99,96 %) в среде Ar/O_2 рабочих газов. Схема установки магнетронного нанесения и методика проведения экспериментов по нанесению пленок описана в работе [5]. Пленки наносились на структуры Si_3N_4/Si, Ti/Si и $Ti/Si_3N_4/Si$ при следующих условиях: ток разряда It = 1,5 А, потоки аргона и кислорода QAr = 50 мл/мин, QO_2 = 10 мл/мин, время нанесения 6 мин 40 с. При этом напряжение разряда составляло Ut = 525 В. Толщина нанесенных пленок составляла порядка 150 нм. Для формирования кристаллической структуры нанесенные пленки подвергались отжигу в атмосфере кислорода на установке ИК нагрева. Температура отжига изменялась от 100 до 450 °С. Время отжига варьировалось от 10 до 120 мин. Изображения поверхности пленки получены с помощью оптического микроскопа Micro 200. Атомно-силовые изображения поверхности и данные по топографии получены получены методом атомно-силовой микроскопии (NT 206 (Microtestmachines Co., Беларусь) в контактном режиме.

Результаты и их обсуждение. Оптическая микроскопия показывает, что внешне поверхность полученных пленок зависит от времени и температуры отжига, в частности наиболее наглядно меняется поверхность пленок VO. На рисунке 1 представлены оптические изображения поверхности пленок, отожженых при температуре 400 °С и времени отжига от 10 до 120 мин. При малом времени отжига (10 мин, рис. 1 *а*) на поверхности пленки визуально определяются пятна, что, по видимому связано с формированием областей, в которых оксид ванадия находится в различных оксидных состояниях.

Кроме того, на поверхности пленки формируются округлые кристаллиты, которые визуально имеют выпуклую форму. Эти кристаллиты при продолжении отжига более длительное время становятся центрами кристаллизации. При увеличении времени отжига начинается рост кристаллов в виде ветвей из центров

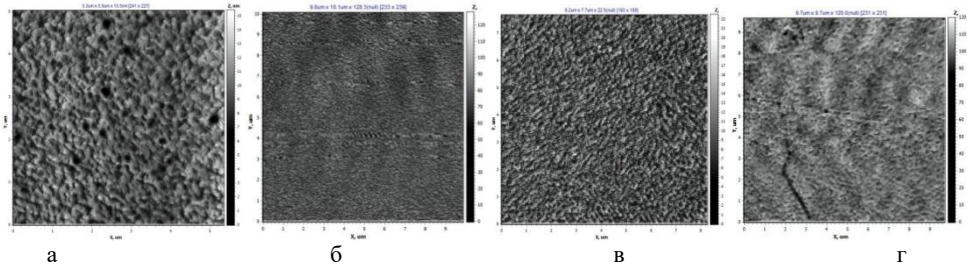
кристаллизации (рис.1 *б*) При времени отжига более 60 минут на поверхности образовывается сплошная поликристаллическая структура (рис. 1 *в*).



а б в

Рисунок 1 – Оптическое изображение поверхности пленки оксида ванадия после отжига при Т = 400 °С и различном времени отжига: а – 10 мин, б – 20 мин, в – 120 мин (×1000 крат)

Изображения поверхности структур VO/Ti/Si_3N_4/Si полученные методом атомно-силовой микроскопии представлены на рисунке 1. Для данных образцов перед получением сенсорного слоя оксида ванадия на поверхность структуры Si_3N_4/Si, предварительно, методом магнетронного распыления, наносился тыльный проводящий контакт Ti. После чего, формировалось покрытие VO_x из ванадиевой мишени (чистота 99,96 %) методом импульсного реактивного магнетронного распыления в среде Ar/O_2 рабочих газов.



а б в г

Рисунок 2 – АСМ изображения поверхности структур V/Ti/Si_3N_4/Si без отжига – (а), с отжигом при температуре 200^0С – (б), 300^0С – (в), 400^0С – (г).

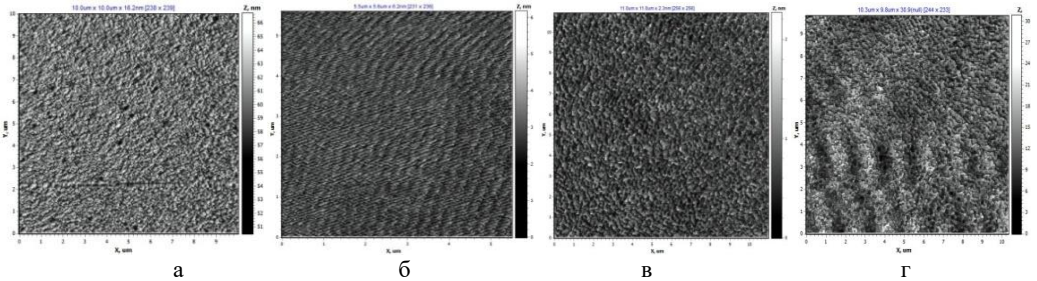
Атомно-силовые изображения поверхности пленок оксида ванадия, отожженных при различной температуре (время отжига t = 10 мин) хорошо согласуются с представленными в работе [6] СЭМ изображением пленок. Непосредственно после нанесения пленки оксида ванадия обладали высокой сплошностью и низкой шероховатостью (0,6 нм по площадке 100 мкм^2) поверхности (рис. 2 *а*). При отжиге с температурой 200^0С поверхность становилась более однородной, и шероховатость снижалась (табл. 1), однако отжиг при такой температуре по-видимому не приводит к формированию на поверхности зеренной структуры. Процессы кристаллизации отмечались при температурах 300 и 400 °С (рис. 2 *в,г*). При этом структура пленок становилась зернистой в виде ячеек кристаллитов размером до 60–90 нм, что так же хорошо согласуется с данными приведенными в работе [6].

Таблица 1 – Шероховатость поверхности получаемых структур

	Поверхность структуры			
Температура отжига,^{0}С	Ti/Si_3N_4/Si	V/Ti/Si_3N_4/Si	V/Si_3N_4/Si	Si_3N_4/Si
200	0,5	0,4	0,5	0,8
300	0,4	0,2	0,2	0,8
400	0,3	0,2	0,2	0,9
Без отжига	0,6	0,6	0,5	1,2

При увеличении температуры отжига размеры зерен увеличивались, что приводило к формированию на поверхности сплошной зернистой структуры с поперечным размером зерен 50–90 нм и длинной 140-180 нм (рис.2 *в, г*), однако шероховатость такой поверхности остается низкой, что связано с «деградацией» поверхностных структур. При этом на поверхности начинает идентифицироваться упорядоченное ориентирование таких зерен в масштабные кристаллиты, что, по-видимому, и дает в итоге оптическую картину представленную на рисунке 1 *б, в*.

Отдельно были исследованы области в которых покрытие VO_x осаждалось непосредственно на Si_3N_4/Si, без подслоя Ti. Атомно-силовые изображения таких областей представлены на рисунке 3.



а б в г

Рисунок 3 – АСМ изображения поверхности структур V/Si_3N_4/Si; без отжига – (а), с отжигом при температуре 200^0С – (б), 300^0С – (в), 400^0С – (г).

Как видно (рис. 3 *а*) на поверхности формируется аналогичное покрытие с визуально более мелкими структурными элементами имеющее сопоставимые параметры шероховатости. А в случае проведения отжига (рис. 3 *б-г*) структура поверхности становится качественно схожа с покрытиями осажденными на титановом подслое. Сколь либо значительная разница видна при температурах отжига 200 ^{0}C, при повышении температуры на поверхности образовываются зерна с меньшим разбросом размеров; ширина в поперечнике 70–90 нм и длинной 160-200 нм (рис.3 *г*). Так же как и на рисунке 2 *г* просматривается формирование упорядоченного расположение зерен по поверхности.

Таким образом структура поверхности VO_x осажденных на Si_3N_4/Si с предварительным осаждением Ti тыльного электрода и без него оказались схожи, шероховатость таких покрытий при температуре отжига более 300 ^{0}C, крайне низка и составляет 0,2 нм по площадке 100 мкм^2, что позволяет говорить о их идентичных свойствах и указывает на возможность, аналогичную показанной в работе [7] использовать Ti покрытия для формирования тыльных контактов сенсорных элементов, а всю структуру VO/Ti/Si_3N_4/Si в качестве термочувствительного элемента микроболометров

Заключение. Проведены исследования состава подложки и влияния температуры отжига в атмосфере кислорода на структуру и характеристики топографии пленок оксида ванадия. Показано, что процессы формирования зеренной структуры наблюдаются при температурах более 300 °C. В результате отжига пленок в атмосфере кислорода при температурах 400 °C формируются покрытия по структуре и шероховатости идентичные и не зависящие от состава подложки, что показывает принципиальную возможность получения пленок с управляемыми сенсорными свойствами и представляет направление использования данных пленок в качестве термочувствительных слоев микроболометров. Разработанные при этом системы могут найти применение при создании сенсорных микро-наносистем.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь № ГР 20211250

Список литературы / References:

1. Балышева, О.Л. Разработка информационно-справочной системы компонентов на ПАВ /О.Л. Балышева, Ю.Г. Смирнов, Л.П. Коновалова //*Микросистемная техника,* №10, 2003. – с.6-9.

2. Злотопольский В. М. Сорбционно-частотные датчики и биосенсоры для контроля состава газов и жидких сред/В.М. Злотопольский, А.А.Родникова//*Авиакосмическая и экологическая медицина.*–2002.–Т.36.- №1.–С.5-11.

3. Особенности развития и внедрения медицинских биосенсоров в Российской Федерации / А.А. Балякин, А.С. Малышев, М.В. Мамонов, С. Б. Тараненко // *Фундаментальные исследования.*2014. – № 9-7. – С. 1558-1562.

4. Tashlykov I. et al. Surface Properties of Me/Si Structures Prepared by Means of Self-Ion Assisted Deposition //*Acta Physica Polonica*, A. – 2014. – Т. 125. – №. 6.

5. Нгуен Т.Д., Занько А.И., Голосов Д.А., Завадский С.М., Мельников С.Н., Колос В.В. Электрофизические свойства пленок оксида ванадия, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления. *Доклады БГУИР*. 2020; 18(6): 94-102.

6. Нгуен Т.Д., Занько А.И., Голосов Д.А. и др. Влияние отжига на структурно-фазовые и электрофизические свойства пленок оксида ванадия. *Доклады БГУИР*. 2021;19(3):22-30.

7. Вертель М., Барайшук С. Исследование морфологии подложек для сенсоров оптического излучения полученных нанесением Ti покрытий методом магнетронного распыления на сталь*Матер. науч.-практ. конф.* «Энергосбережение – важнейшее условие инновационного развития АПК». Минск, 2021. с.341–343.

MORPHOLOGYOFTi, VCOATINGSFORREARCONTACTSOFBIOSENSORS

Baraishuk S.M.[1], Golosov D.A.[2], Shevchenok A.A.[1], Melnikova G.B.[3]
[1] Belarusian state agrarian technical university,
220023, Nesavisimosti av. 99, Minsk, Belarus
[2] Belarusian state university of informatics and radioelectronics,
220013, P. Brovki Str. 6, Minsk, Belarus
[3] Belarusian state pedagogical university named after Maxim Tank,
220030, Sovetskaya Str, 18, Minsk, Belarus
e-mail: bear_s@rambler.ru

Abstract. The aim of this work was to study the effect of the presence of a rear conducting layer obtained by magnetron sputtering of Ti, as well as the parameters of the deposition process and subsequent annealing, on the topographic properties and surface structure of vanadium oxide VO_x films deposited by reactive magnetron sputtering of a V-target in an Ar/O_2 gas mixture. It is established that after deposition the films have an amorphous structure. Crystallization processes are observed at temperatures above 300 °C. And they are qualitatively similar for vanadium oxide VO_x films deposited on Si_3N_4/Si, Ti/Si, and Ti/Si_3N_4/Si structures, which makes it possible to use pre-spraying of Ti to form rear contacts of sensor elements without changing the main characteristics of their surface. Conducted by the method of atomic force microscopy, studies of the parameters of the obtained coatings show that the arithmetic mean roughness remains low and the surface structure is qualitatively consistent with optical and scanning electron microscopy. It is shown that, as a result of film annealing in an oxygen atmosphere at temperatures of 400°C, coatings are formed that are identical in structure and roughness and do not depend on the composition of the substrate, which shows the fundamental possibility of obtaining a film with controllable sensory properties and indicates the possibility of using these films as heat-sensitive films. layers. microbolometers.

Key word*.sensors, thin films, surface topography, magnetron sputtering, rear contact*

Секция 3
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК / ADVANCED MATERIALS AND TECHNOLOGIES FOR POWER PLANTS

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ МЕТАЛЛО-ВОДОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПУЧКА БЫСТРЫХ ИОНОВ

Вовченко Е.Д., Исаев А.А., Козловский К.И., Кузнецов А.Ю., Плешакова Р.П.,
Рухман А.А., Шиканов А.Е., Шиканов Е.А.
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
Каширское шоссе 31, 115409, Москва, Россия
e-mail: aeshikanov14@mail.ru

Аннотация. Рассмотрены вопросы десорбции водорода, растворенного в металле при импульсно-периодическом воздействии на него потоком ускоренных ионов. Получены зависимости от времени коэффициента стехиометрии метало-водородного соединения.
Ключевые слова: *водород в металле, десорбция, поток ионов, мишень, нагрев металла, нейтронный генератор, тяжелый изотоп водорода*

В работах [1-3] представлены результаты исследований проводимых в НИЯУ «МИФИ» по импульсным нейтронным генераторам (ИНГ) с лазерным источником дейтронов. Они говорят о возможности создания эксплуатационных приборов значительно превышающих по нейтронному выходу современные ИНГ за счет применения лазеров с энергией импульса излучения ~Дж [1] и мощных генераторов импульсных напряжений (ГИН), обеспечивающих импульсную мощность потока дейтронов на мишень ускорительной трубки (УТ) ИНГ на уровне P~10^8 Вт. При таких режимах генерации нейтронов возможна деградация метало- водородной мишени УТ в результате термодесорбции содержащегося в ней тяжелого изотопа водорода при нагреве мишени ускоренным ионным потоком.

Компьютерный анализ нагрева мишени проводился с использованием математической модели, базирующейся на приближенном дифференциальном уравнении термодинамического баланса:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} \approx \frac{Pf\tau}{C} - \lambda\frac{S_1}{C}(T-T_0) - \sigma\frac{S_2+2\pi R^2}{C}(T^4-T_0^4),$$

где, T – температура мишени и соответственно t – время, f – частота срабатывания ГИН, C – теплоемкость цилиндрической подложки с напыленной на нее мишенью, λ–коэффициент теплосъема с единицы поверхности торца подложки, T_0– окружающей среды, $S_{1,2}$– площади поверхности мишени и торца подложки соответственно, R – внутренний радиус подложки, τ– длительность импульса ионного тока,

$$P = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau}\mathrm{d}tU(t)I(t)$$

– импульсная мощность потока ускоренных ионов на мишень ИНГ, $U(t)$– напряжение на диодном зазоре, $I(t)$– ток ускоренных ионов, σ– константа Стефана- Больцмана.

Данная модель нагрева предполагает, что отбор тепла с подложки мишени осуществляется через один из его торцов, а также путем теплового излучения с поверхности мишени.

В численном эксперименте исследовался нагрев мишени, нанесенной на медную подложку с теплоемкостью, варьируемой в пределах C=(100-300) Дж/К. Импульсная энергия потока ускоренных ионов на мишень составляла примерно 10^2Дж, что примерно соответствовала параметрам ГИН, разрабатываемого в настоящее время в НИЯУ МИФИ. Геометрия диодной системы ИНГ соответствовала работам [1-3]. На рисунках 1,2 представлены результаты соответствующих расчетов для предполагаемого варианта воздействия на мишень импульсно- периодического потока ускоренных ионов.

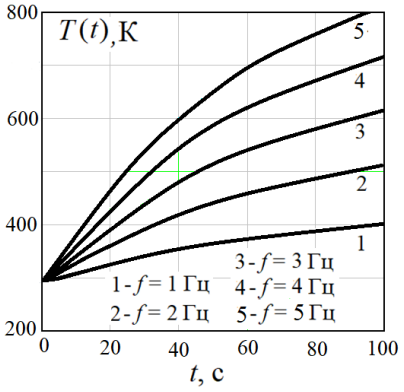


Рисунок 1 – $T_{1,2,3,4,5}(t)$- расчетные зависимости температуры от времени, соответствующие частотам f=1,2,3,4,5 Гц, полученные при P=1.4·10^8 Вт для мишени с медной подложкой, имеющей теплоемкость C=150 Дж/К, для экспериментального ИНГ

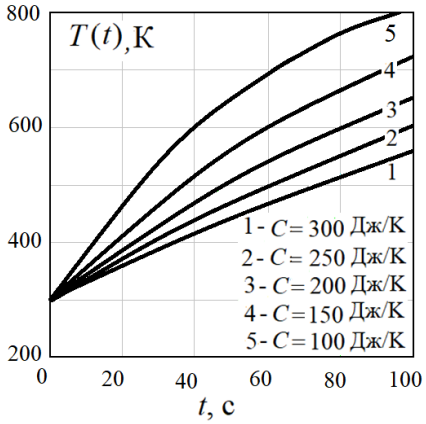


Рисунок 2 – $T_{1,2,3,4,5}(t)$- расчетные зависимости температуры от времени, соответствующие теплоемкостям подложки мишени C=100,150,200,250,300 Дж/К, полученные при W=1.4·10^8 Вт для мишени с медной подложкой при частоте f=4 Гц для экспериментального ИНГ

Расчет показал, что при f>5 Гц температура после 100 секунд предполагаемой работы ИНГ достигает предельного значения, при котором тяжелый водород начинает эффективно десорбировать из титановых и циркониевых мишеней, а при f>8 Гц и эрбиевых мишеней [4].

Поток атомов водорода из циркониевой мишени, рассматриваемой в качестве примера, в рабочий объем УТ можно оценить, по следующей формуле, получаемой после усреднения плотности потока по поверхности мишени и распределению Больцмана:

$$Q(T) = nS_1\sqrt{\frac{\mathrm{k}T}{2\pi M}}[\Pi(T_{\text{кр}} - T)\exp(-\frac{w}{\mathrm{k}T}) + \Pi(T - T_{\text{кр}})],$$

где $n \approx \mathrm{N_A S_т}\,\frac{\rho_{Zr}}{91}$ –концентрация тяжелого водорода в мишени, $\mathrm{N_A}$– число Авогадро, $\mathrm{s_T}$– коэффициент стехиометрии мишени по тритию, ρ_{Zr}– плотность циркония, k– постоянная Больцмана, M – масса изотопа водорода, $T_{\text{кр}} \approx 750$ К– эффективная критическая температура перехода атома водорода в циркониевой мишени из состояния окклюзии в свободное состояние, $w \approx 10kT_{\text{кр}}$ – эффективная энергия его связи в металле-носителе, учитывающая взаимодействие с решеткой и тонким барьерным слоем окисла на поверхности мишени, оцениваемая приближенно из закона соответственных состояний в теории фазовых переходов [5], $\Pi(x)$- функция Хевисайда.

В монографии [4] отмечается, что, при использовании в качестве металла- носителя мишени эрбия, критическая температура может быть увеличена примерно до 850 К. Такие мишени оказываются более устойчивыми, с точки зрения удержания тяжелого водорода, однако из экономических и технологических соображений практически не используются в нейтронных генераторах.

На рис. 3 приведена, в качестве примера, расчетная временная зависимость потока тритонов с поверхности циркониевой мишени в рабочий объем УТ:

$$Q(t) = Q[T(t)]$$

Следуя этой зависимости, можно оценить изменение во времени коэффициента стехиометрии мишени, посредством следующего приближенного дифференциального уравнения:

$$\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t} \approx -\frac{s_T}{\delta}\sqrt{\frac{\mathrm{k}T(t)}{2\pi M}}$$

с начальным условием $s(t_0)$=1.5, t_0 является решением уравнения $T(t_0)=T_{\text{кр}}$; δ~10мкм - толщина напыленного слоя металла- носителя мишени - циркония. Из этой уравнения вытекает факт резкого обезгаживания мишени, и соответствующего уменьшения нейтронного потока, излучаемого ИНГ, рассчитываемого по формуле:

$$B(t) \approx A[n(0)S_1\delta - \int_0^t Q[T(t)]dt],$$

где, А– константа пропорциональности, определяемая током ускоренных к мишени ИНГ дейтронов и ускоряющим напряжением [6]. Это было подтверждено и экспериментом по измерению потока нейтронов, излучаемых ИНГ.

Для минимизации эффекта термодеградации мишени, согласно сделанным расчетам:

а) следует увеличивать теплоемкость подложки за счет ее массы и удельной теплоемкости, площадь ее торца и поверхность мишени;

б) необходимо обеспечить эффективную систему охлаждения подложки со стороны ее торца.

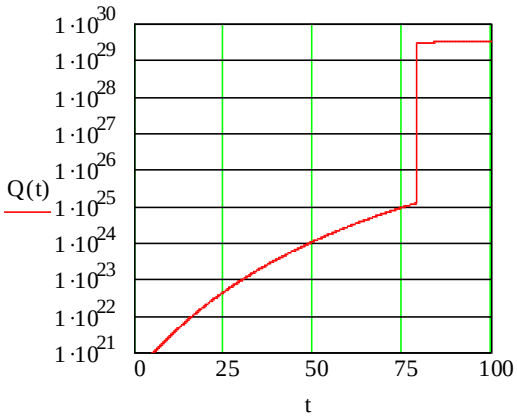


Рисунок 3 – Временная зависимость потока тритонов (число частиц/с) с поверхности цирконий- тритиевой мишени с коэффициентом стехиометрии s(t_0) =1.5 в вакуумный рабочий объем УТ.

Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ.

Список литературы / References:

1. Anan·in O.B., Tsybin A.S., Shikanov A.E., Kozlovsky K.I. Atomic Energy, 2013, 115(2), p.137.
2. Shikanov A.E., Vovchenko E.D., Kozlovsii K.I. Atomic Energy, 2016, 119(4), p. 258.
3. Shikanov A.E. Plasma Physics Reports, 2021, 47(4), p. 350.
4. Ключников А.А., Коломиец Н.Ф., Минчук Г.Я., Червинский В.Н. Принципы построения и применения металотритиевых структур. Киев, Наукова думка, 1992, 215 с.
5. Ландау Л.Д., Ахиезер А.И., Лифшиц Е.М. Курс общей физики. Механика и молекулярная физика. М., Наука, 1965, 384 с.
6. Богданович Б.Ю., Шиканов А.Е. ПТЭ, 2014, №1, с. 22-26

SPATIO-TEMPORAL CHANGES IN THE STOICHIOMETRY OF METAL-HYDROGEN COMPOUNDS UNDER THE ACTION OF A FAST ION BEAM

Vovchenko E.D., Isaev A.A., Kozlovsky K.I., Kuznetsov A.Y., Pleshakova R.P., Rukhman A.A., Shikanov A.E., Shikanov E.A.
National Research Nuclear University MEPhI
115409, Russian Federation, Moscow, Kashirskoe shosse, 31
e-mail: aeshikanov14@mail.ru

Abstract. The issues of desorption of hydrogen dissolved in a metal under pulse-periodic impact on it by a stream of accelerated ions are considered. Time dependences of the stoichiometry coefficient of a metal-hydrogen compound are obtained.

Key words: *hydrogen in metal, desorption, ion flow, target, metal heating, neutron generator, heavy hydrogen isotope*

АНИЗОТРОПИЯ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ПОСЛОЙНОМ ЛАЗЕРНОМ СИНТЕЗЕ ИЗДЕЛИЙ

Чуканов А.Н.
ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого»,
300026. Россия, г. Тула, пр-т Ленина, д.125,
e-mail: alexchukanov@yandex.ru

Аннотация. Представлены результаты исследования зависимостей характеристик физико-механических свойств изделий из порошковой стали системы*Fe-Cr-Ni-Mo*, изготовленных по аддитивной технологии послойного лазерного синтеза (*SLM*), от направления лазерного сканирования. Выявлена анизотропия деформации, характеристик прочности (растяжение, сжатие), упругости (статических и динамических модулей упругости первого и второго рода). Предложен механизм формирования выявленной анизотропии.
Ключевые слова: порошковая сталь системы *Fe-Cr-Ni-Mo,* аддитивные технологии, направление лазерного сканирования, образцы, физико-механические свойства, анизотропия.

Одними из наиболее распространенных серийных хорошо зарекомендовавших себя нержавеющих и жаропрочных сталей системы*Fe-Cr-Ni-Mo*, являются стали типа *AISI*316*L*. Они широко применяются в двигателестроении, авиакосмической и атомной промышленности. Благодаря высокой стабильности механических свойств в различных коррозионных средах и при повышенных температурах эти сплавы с успехом используют для изготовления деталей газовых турбин, реактивных двигателей, ядерных реакторов, сосудов высокого давления [1,2].

Современными инновационными технологиями производства сложнопрофильных изделий из порошковых композиций системы *Fe-Cr-Ni-Mo* (316*L*) являются аддитивные технологии (АТ) послойного лазерного синтеза (ПЛС).

Для гарантированной стабильности эксплуатационных свойств указанных изделий требуется прогнозировать наличие и эволюции в них анизотропии напряжений и деформаций. Одним из активно развивающихся направлений такого прогнозирования является оценка напряженно-деформированного состояния объектов (НДС) расчётными методами, базирующимися на различных вариациях метода конечных элементов (МКЭ). Однако для обоснованного использования МКЭ необходимо иметь полученные на практике сведения о реальных, а не справочных значениях характеристик физико-механических свойств и их анизотропии в изделиях АТ.

Сделать это позволяет непосредственный контроль указанных характеристик в ходе испытаний образцов, выращенных по различным заранее оговоренным стратегиям (направлениям) лазерного сканирования. Изучение механизмов анизотропии характеристик физико-механических свойств изделий АТ позволит на базе управляемой стратегии 3*d*-печати создавать объекты со стабильным комплексом требуемых свойств [3-6].

Цель работы – контроль наличия анизотропии характеристик физико-механических свойств в изделиях, полученных методом ПЛС и обоснование механизма её природы.

Материал и методики исследования. Материалами исследования являлись порошковая сталь системы *Fe-Cr-Ni-Mo* (*AISI*316L). Размер частиц порошка был - 20-40 мкм. Распределение частиц по размерам определяли методом лазерной дифракции с помощью лазерного анализатора «*Analysette22» NanoTec* по ГОСТ Р 8.777-2011.Размерный анализ показал, что средний диаметр частиц составляет порядка 35 мкм, сферичность порошка достигала 60 %. Наличие частиц данного размера является оптимальным для процесса селективного лазерного плавления с толщиной слоя в 50 мкм.

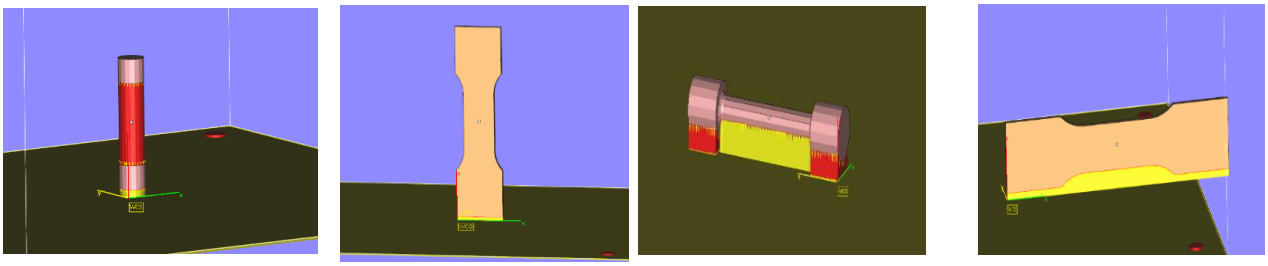
Изописанных порошков методом ПЛС (*SLM*) на установке *SLM*280 2.0*HL* фирмы *SLM Solutions* были изготовлены образцы для различных видов испытаний**.** В целях исследования при 3*d*-печати были изготовлены серии образцов двух типов. В вертикальном и горизонтальном направлении относительно плоскости платформы установки.

Анизотропию комплекса физико-механических свойств образцов обоих типов оценивали по результатам испытаний на растяжение (ГОСТ 1497-84, образцы типов II и III), сжатие (осадку) (ГОСТ 14019-2003, тип II), измерений плотности, ТКЛР (ГОСТ Р 54253-2010), температурных спектров динамических модулей упругости (*G, E*) и внутреннего трения (крутильные и изгибные колебания (ГОСТ 25156-82), МИ-1699-87) [7-9]). Для испытаний использовали универсальные машины *Instron* 5882 и Р5-ПК с постоянной скоростью захватов на воздухе при комнатной температуре. Структурные исследования проводили на оптическом микроскопе *Meiji MT8100,* растровом электронном микроскопе *Jeol JSM*-6390, инвертированном микроскопе *Altami MET-1C.*

Результаты экспериментов. Параметры, задающие внутреннюю структуру изделия аддитивного производства (стратегию печати образцов). 1. Фракционный состав 10–45 мкм. 2. Начальная температура порошка и среды: 20 ^{0}C, температура опорной платформы построения: 190 ^{0}C. 3. Защитная среда – азот. 4. Расход рабочего газа при продувке – 16 л/мин.; в процессе сплавления– 82 л/мин. 5. Концентрация O_2 в рабочей камере в процессе сплавления – 0,18 %. 6. 7. Толщина слоя порошка, насыпаемого на каждом шаге – в среднем (30 – 50) мкм. 8. Время насыпания и разравнивания слоя порошка от 15 до 40 сек. 9. Тип и характеристики лазера – оптоволоконный лазер мощностью 100-400 Вт, с длиной волны $\lambda \sim 1{,}07$ мкм.,

размером пятна – (40-83) мкм. 10. Частота (скважность) ~ 100 Гц. Ток ~11,4 mA. Напряжение ~ 100 кВ. 11. Время воздействия лазера ~ (5 – 40) mc. 12. Максимальная скорость формирования слоя – 27 см^3/час. 13. Траектория лазера во времени – скорость позиционирования до 20 м/с, скорость обработки (сканирования) от 0,020 м/с до 6,0 м/с. Средняя скорость ~ (650…750) мм/с. 14. Для снятия термических напряжений и предотвращения коробления изделий проводили отжиг при температуре 550 ^{0}C, 3 ч. На воздухе с последующим охлаждением с печью.

Особенности 3*d*-печати образцов для испытаний. В целях исследования влияния анизотропии при 3*d*-печати образцов для каждого вида испытаний были изготовлены партии образцов двух типов: 1) в вертикальной (индекс «в»); и 2) горизонтальной (индекс «г») ориентации. Схемы выращивания образцов приведены на рисунке 1. Желтым и красным цветом обозначена опорная конструкция.



а б

Рисунок 1 – Вертикальное (а) и горизонтальное (б) расположение образцов для испытаний на растяжение на платформе (схема). (Желтым и красным цветом обозначена опорная конструкция)

Микроструктура поперечной и боковой поверхностей образцов стали 316L

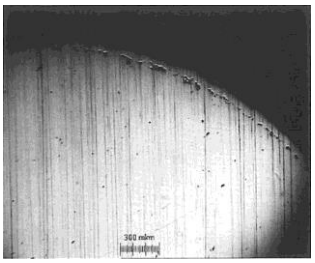


Рисунок 2 – Поперечное сечение с цепочкой пор у цилиндрической поверхности (сталь 316*L*, нетравлен), х50

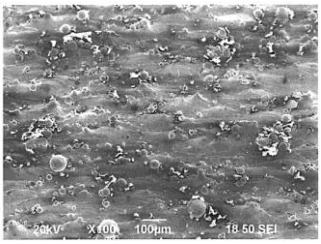


Рисунок 3 – Боковая поверхность; окислы ((сталь 316*L*, х100 РЭМ

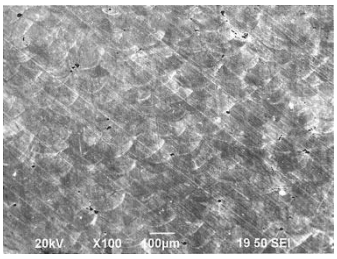


Рисунок 4 – Ванны расплава и ячейки в образце; поперечное сечение (сталь 316*L*), х100 РЭМ

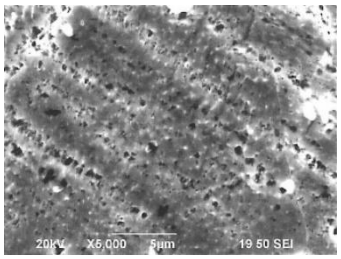
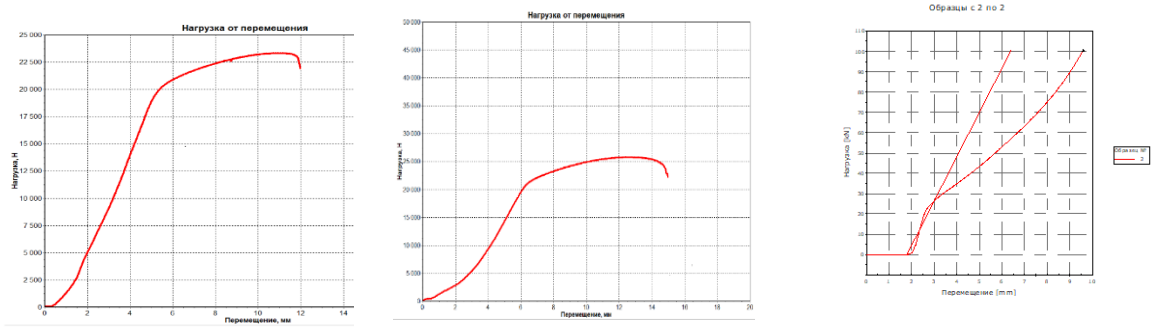


Рисунок 5 – Структура ячеек в поперечном сечении (сталь 316L), х5000 РЭМ

Результаты механических испытаний на растяжение и сжатие. Испытания были проведены на универсальных испытательных машинах Р5-ПК и Instron 5982 при комнатной температуре с записью диаграмм деформации и определением стандартных характеристик прочности (пределы прочности и текучести),пластичности (относительное удлинение, сужение) и упругости модуль нормальной упругости, предел пропорциональности) (рис. 6). Результаты испытаний приведены таблицах 1 и 2.



а б в

Рисунок 6 – Машинные кривые растяжения 1г (а), 1в (б) и сжатия 3 в (в) цилиндрических образцов

Таблица 1– Результаты испытаний цилиндрических образцов на растяжение (сталь 316*L*)

Метка	d_0, *mm*	l_0, *mm*	F_0, mm^2	$l_к$, *mm*	$d_к$, *mm*	$F_к$, mm^2	$P_{0,2}$, *N*	$\sigma_{0,2}$, *MPa*	P_{max}, *N*	$\sigma_в$, *MPa*	δ, %
1г (2)	6,51	33,3	33,29	44,00	5,71	25,6	23268,1	698,7	29011	571,1	20,10
1г (1)	6,63	32,0	34,52	40,4	6,10	29,2	21470,6	671,0	25806	747,6	26,30
1в (2)	6,55	33,6	33,70	36,65	6,35	31,7	18235,3	541,1	21581	640,4	9,10
1в (1)	6,55	33,3	33,70	44,00	6,0	28,3	19650	583,1	23353	693,0	16,10

Таблица 2– Результаты испытаний цилиндрических образцов на сжатие (сталь 316*L*)

Метка	*E, MPa*	$P_{0,2}$, *kN*	P_{max}, *kN*	σ_{max}, *MPa*
1г (2)	7 781,61	22,60	99,42	2 987,08
1в (1)	8 000,90	23,61	100,78	3 037,0
1г (1)	7 652,71	21,87	99,65	2966,66
1в (2)	8 123,53	24,13	101,74	3001,18

Таблица 3– Результаты испытаний на растяжение плоских образцов

№	Метка образца	*t*, *mm*	*h*, *mm*	F_0, mm^2	*E*, *GPa*	$P_{0,2}$, *N*	$\sigma_{0,2}$, *MPa*	P_{max}, *N*	$\sigma_в$, *MPa*	δ, %
1	2г (2)	3,57	20,57	73,43	11,73	45 669,5	621,95	56 643,69	771,40	31,00
2	2в (2)	3,50	20,55	71,93	14,52	41379,3	575,27	48 656,40	676,44	16,00

Анализ экспериментальных результатов. Прочность (условные пределы текучести и пределы прочности) при сжатии (осадке) выше у горизонтально выращенных образцов. Эти характеристики находятся в диапазонах: $\sigma_{0,2}$=541- 622 МПа; $\sigma_в$=690-747 МПа. Прочность при растяжении цилиндрических образцов при растяжении определили в диапазонах:$\sigma_{0,2}$=398 - 622 МПа;$\sigma_в$=571-693 МПа. Прочность при растяжении плоских образцов имела значения$\sigma_{0,2}$ = 575 - 623 МПа; $\sigma_в$=676 – 771 МПа. Пластичность при растяжении (относительное удлинение) цилиндрических образцов находилась в диапазоне 25 – 32%. Относительное удлинение плоских образцов при растяжении фиксировали в диапазоне 16 – 31 %. Выявлена сильная анизотропия прочности и пластичности вертикально и горизонтально выращенных образцов. Прочность и пластичность горизонтально выращенных образцов выше аналогичных характеристик у образцов вертикально выращенных. Прочность и пластичность выше при направлении действующего усилия вдоль последовательно наплавляемых слоёв металла [4-6].

Расчёт коэффициента анизотропии деформации. По результатам механических испытаний на растяжение плоских образцов, выращенных вертикально и горизонтально провели оценку коэффициентов анизотропии деформации ($k_{аниз}$) образцов в их поперечном сечении.

Параметры и коэффициенты анизотропии деформации рассчитывали по формулам (1-3):

$$\varepsilon_b = (b_0 - b_k)/b_0 \quad (1)$$

$$\varepsilon_t = (t_0 - t_k)/t_0 \quad (2)$$

$$k_{аниз.} = \varepsilon_b/\varepsilon_t \quad (3)$$

где t_0- начальная толщина плоского образца, мм; b_0 – начальная ширина образца, мм; F_0 – начальная площадь поперечного сечения, мм^2; $t_к$ –конечная толщина плоского образца, мм $b_к$ – конечная ширина образца, мм; ε_b – относительная деформация образца по толщине, отн. ед.; ε_t – относительная деформация образца по ширине, отн. ед.; $k_{аниз.}$ – коэффициент анизотропии деформации образцов в их поперечном сечении.

Выявили наличие сильной анизотропии деформации в поперечном сечении вертикальных и горизонтальных образцов. Коэффициент анизотропии деформации образцов в их поперечном сечении $k_{аниз.}$ составил для образцов, выращенных вертикально $k_{аниз.}$~ 1,5 – 1,9, а для образцов, выращенных горизонтально $k_{аниз.}$~ 0,7 – 1,2, что почти вдвое меньше.

Результаты измерений характеристик физических свойств. Анализировали статические и динамические модули упругости первого (*E*), второго рода (*G*), коэффициент Пуассона (μ), температурный коэффициент термического расширения (ТКЛР) и плотность изделий, полученных по *SLM* технологии.

Характеристики упругости. Для получения объективной информации о модулях упругости и коэффициенте Пуассона были проведены их измерения как при квазистатическом нагружении (универсальные машины *Instron* 5882 и Р5-ПК), так и при циклическом нагружении в инфразвуковом (*f*~2-4 Гц) и среднечастотном (*f*~1000 Гц) диапазонах при крутильных и изгибных свободно затухающих колебаниях, соответственно [7-9]. Статический модуль Юнга при сжатии (осадке) вертикально выращенных цилиндрических образцов (7781 МПа) незначительно меньше модуля образцов, выращенных горизонтально (8120 МПа).

Результаты измерений динамических модулей упругости. Модуль упругости первого рода (модуль Юнга - *E*), определенный для условий свободно затухающих изгибных колебаний, фиксировали в диапазоне 188,0 – 178,5 ГПа. Интервал значений модуля упругости, определенный в экспериментах, близок к

значениям справочных данных модуля упругости для литых и кованных образцов из стали AISI 316*L*. Модуль упругости второго рода (модуль сдвига – *G*), определенный для условий свободно затухающих крутильных колебаний, фиксировали в диапазоне 72,0 – 39,3 ГПа. Температурные зависимости динамических модулей упругости первого и второго рода показали наличие зависимости величины модулей от температуры образцов. В измерениях в вакууме величина модуля упругости второго рода (сдвига) образцов в интервале температур 20 – 550 ^{0}C снижалась при нагреве от 72,0 – 46,0 ГПа до 39,0 ГПа.

При измерениях в вакууме величина модуля упругости первого рода (*E*) в интервале температур 20 – 550 ^{0}C снижалась при нагреве от 188,0 ГПа до 178,5 ГПа.

Значение коэффициента Пуассона для образцов стали 316*L* определяли по данным динамических модулей Юнга и сдвига. Его значение оказалось равным ~ 0,255.

Плотность образцов. Плотность образцов, определённая методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 20018-74, составила: – для горизонтально выращенных 7,78 – 7,80 г/см^3, для вертикально выращенных – 7,75 – 7,83 г/см^3. Теоретическая расчетная плотность стали 316*L* составила 7,91 г/см^3. Плотность 3*d*-образцов составила 98,36 – 98,99% от теоретической.

Измерения температурного коэффициента линейного расширения. Измерения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) проводили на индикаторном дилатометре. По результатам измерения длины образца*L* в процессе его нагревания через каждые 5 град. Были получены дилатометрические кривые и методом графического дифференцирования определено значение истинного коэффициента термического расширения. Зафиксировали значение ТКЛР 3*d*-образцов стали 316*L* равное $\alpha_T = 17{,}3086 \cdot 10^{-6}$, К$^{-1}$. Оно близко к справочным значениям для литых и катанных образцов из стали AISI 316*L*, равным ~$16{,}00 \cdot 10^{-6}$, К$^{-1}$.

Сравнительный анализ результатов. Сопоставление полученных результатов показало, что горизонтально выращенные образцы при испытаниях на растяжение показывают более высокую плотность и прочностные свойства, наряду с меньшей пластичностью, по сравнению с полученными вертикально. Этот факт может быть объяснен наличием в структуре образцов ансамблей пор и их ориентацией в микроструктуре относительно оси действия внешней силы. Дополнительное влияние оказывает морфология пор. Поры, имеющие большую площадь в плоскости перпендикулярной направлению выращивания (перпендикулярные действующей силе), оказывают пластифицирующее влияние на свойства образцов (рис. 7) [10].

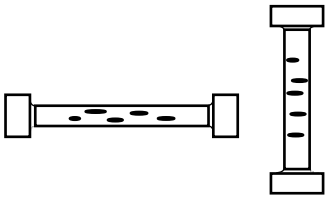


Рисунок 7 – Схема расположения пор в образцах для механических испытаний при горизонтальном и вертикальном выращивании

Это подтвердили испытания образцов на ударный изгиб (ударную вязкость). Они показали, что горизонтально выращенные образцы имеют более низкие значения *KCV* в сравнении с вертикально выращенными. Данная характеристика отражает склонность материала к переходу в хрупкое состояние. Она демонстрирует способность материала сопротивляться разрушению, поглощая энергию удара. Значения ударной вязкости, как и характеристики механических свойств материалов зависят от наличия структурных дефектов таких как поры и трещины.

Выводы. 1.Зафиксировали сильную анизотропию характеристик прочности и пластичности вертикально и горизонтально выращенных 3*d*-образцов стали 316*L*. Прочность и пластичность горизонтально выращенных образцов выше аналогичных характеристик у образцов, выращенных вертикально. 2. Характеристики прочности и пластичности выше в направлении действующего усилия вдоль последовательно наплавляемых слоёв металла. 3. Статический модуль нормальной упругости при сжатии (осадке) вертикально выращенных цилиндрических образцов меньше модуля образцов, выращенных горизонтально. Динамические модули упругости первого и второго рода, определенные в условиях свободно затухающих крутильных и изгибных колебаний, значительно превышают значения модуля Юнга, полученные при статических испытаниях.

Заключение. Выявлена анизотропия характеристик физико-механических свойств 3*d*-изделий из стали 316*L*, полученных с применением различных стратегий СЛП. Полученные результаты позволяют разработать методику прогнозирования их коэффициентов анизотропии ($k_{\text{аниз}}$). Оптимальный выбор расположения изделия в ходе выращивания зависит от его назначения и условий эксплуатации. Для изделий с повышенными требованиями к пластичности в большей степени подходит стратегия печати с вертикальным размещением образцов, а горизонтальное размещение образцов максимально удовлетворяет требования по их прочности.

Высказана гипотеза о механизме формирования анизотропии физико-механических свойств 3*d*-образцов, ориентированных горизонтально и вертикально относительно плоскости платформы установки.

Список литературы

1. ASM Metals Hand Book V. 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. *ASM International*. 2002. 3470 p.

2. Фридляндер И.Н., Сенаторова О.Г., Осинцев О.Е. и др. *Машиностроение: Энциклопедия*. М.: Машиностроение, 2001. *Т. II-3: Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы* / Под общ. ред. И.Н. Фридляндера. 880 с.

3. Чуканов А.Н., Гвоздев А.Е., Сергеев А.Н., Малий Д.В., Кутепов С.Н., Клементьев Д.С., Цой Е.В.Оценка свойств изделий аддитивного производства, полученных в рамках ФЦП по *SLM*-технологии //*Матер. научн. конф. научно-пед. работников ТГПУ им. Л.Н. Толстого.«Университет XXI века: Научное измерение».* Тула, ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2019. С. 15 – 30.

4. Чуканов А.Н., Гвоздев А.Е., Сергеев А.Н., Кубанова А.Н. Формирование ячеистых структур при последовательном лазерном синтезе // *Сб. тез. V Межд. семинар «Междисциплинарные проблемы аддитивных технологий».* Томск: Нац. Исслед. Томский политех. ун-т.- С. 94-95.

5. Чуканов А.Н., Гвоздев А.Е., Сергеев А.Н., Кукушкин А.В., Моденов А.Ю., Кубанова А.Н. Моделирование ячеистых структур 3*d*-иделий и прогнозирование средствами МКЭ //*Сб. тез. V Межд. семинар «Междисциплинарные проблемы аддитивных технологий».* Томск: Нац. Исслед. Томский политех. ун-т.- С. 96-98.

6. Чуканов А.Н., Гвоздев А.Е., Сергеев А.Н., Кукушкин А.В., Яковенко А.А., Кончакова И.С., Моденов М.Ю. Формирование ячеистых структур для моделирования и экспериментальной оценки свойств изделий аддитивного производства // *Сб. тез. докл. XXV Уральской школы металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» («Actual Problems of the Physical Metallurgy of Steelsand Alloys»)*: Мин-во науки и высш. образования РФ. - Екатеринбург: Урал. ун-т, 2020.- С. 253-255.

7. Чуканов А.Н., Гвоздев А.Е., Сергеев А.Н., Яковенко А.А., Хонелидзе Д.М. Применение метода механической спектроскопии для изучения субструктурной деградации и начальных этапов разрушения сталей // *Сб. матер.«XVМеждунар. Конгресс сталеплавильщиков и производителей металла (ISCON-2018)»,* Москва-Тула, 2018. – С. 606 – 612.

8. Чуканов А.Н., Гвоздев А.Е., Сергеев А.Н., Широкий И.Ф., Яковенко А.А., Леонтьев И.М. Ультразвуковая диагностика литых и порошковых сталей // *Сб. тр. IX Евраз. научно-практ. конф. «Прочность неоднородных структур»(ПРОСТ-2018)*. Москва, НИТУ МИСиС, 2018. С. 151.

9. Чуканов А.Н., Гвоздев А.Е., Сергеев А.Н., Широкий И.Ф., Яковенко А.А., Леонтьев И.М. Аппаратно-программный комплекс ультразвуковой диагностики литых и порошковых сталей // *Сб. матер. Всеросс. конф. с межд. уч.«Актуальные проблемы метода акустической эмиссии» (АПМАЭ-2018)*. Тольятти: ТГУ, 2018. -181 с.- С. 88.

10. Чуканов А.Н.,Терешин В.А., Гвоздев А.Е., Кутепов С.Н., Сергеев А.Н., Агеев Е.В., Яковенко А.А. Морфология объёмных зон пластичности у газонаполненных пор в литых и порошковых сталях в условиях стресс-коррозии / А.Н. Чуканов, В.А. // *Известия Юго-Западного гос. ун-та*. - 2019; вып. 23(5). С. 35–52.

ANISOTROPY OF DEFORMATION IN LAYER-BY-LAYER LASER SYNTHESIS OF PRODUCTS

Chukanov A.N.
FSBEI HE « Tolstoy Tula State Pedagogical University»,
125 Lenin Ave., Tula, Russia. 300026, Tolstoy State Pedagogical University,
e-mail:alexchukanov@yandex.ru

Abstract. The paper presents the results of a study of the dependence of the characteristics of physical and mechanical properties of Fe-Cr-Ni-Mo powder steel products manufactured using the additive technology of layer-by-layer laser synthesis (SLM) on the direction of laser scanning. Anisotropy of deformation, strength characteristics (tension, compression), elasticity (static and dynamic elastic modulus of the first and second kind) is revealed. The mechanism of formation of the revealed anisotropy is proposed.

Keywords: powder steel systems *Fe-Cr-Ni-Mo*, additive technologies, laser scanning direction, samples, physical and mechanical properties, anisotropy.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ТОЛСТЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ Bi-Sb-Te С ВВЕДЕНИЕМ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК ОКСИДА МЕДИ

Бабич А.В. [1], Волощук И.А. [1], Терехов Д.Ю. [1], Глебова Д.Д. [1], Шерченков А.А. [1]
[1] Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
пл. Шокина 1, 124498, Москва, Зеленоград, Россия
e-mail: drent@yandex.ru

Аннотация. Данная работа посвящена исследованию термических свойств и стабильности толстых пленок на основе порошков термоэлектрических материалов системы Bi-Sb-Te, которые модифицировались с помощью легирующих добавок нанодисперсных высокопроводящих порошков оксида меди CuO-Cu_2O. Подобные материалы перспективны для использования в гибких термоэлектрических генераторах, интерес к которым растет в настоящее время благодаря возможности их применения, например, для питания носимой электроники и использования бросового тепла. Исследованы термические свойства данных материалов, оценена их термическая стабильность. По результатам измерений с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии показано, что при первом нагреве материалов наблюдается выделение влаги из образцов. При дальнейших нагревах какие-либо термические эффекты не наблюдаются вплоть до 300 °C, что говорит о высокой стабильности материалов в необходимом температурном диапазоне и имеет важное значение для дальнейшего практического использования подобных материалов**.**

Ключевые слова: *термоэлектричество, гибкие термоэлектрические генераторы, оксид меди, термическая стабильность, термический анализ, суспензии.*

В настоящее время термоэлектрические генераторы (ТЭГ) производятся в диапазоне мощностей от микроватт до сотен киловатт. Наряду с этим, в последнее время в мире активизировались работы по созданию миниатюрных термоэлектрических устройств, предназначенных для преобразования в электричество тепловых потоков низкой интенсивности (с градиентом температур менее 20 и даже 10 ºС).

Особый интерес вызывают новые перспективные конструктивные решения ТЭГ – на гибкой основе. Главное преимущество таких решений по сравнению с классическим вариантом ТЭГ – возможность принимать необходимую форму в определенных пределах, что позволяет применять такие устройства для утилизации, тепла живых организмов, в том числе человека [1, 2], или в различных механизмах со сложной поверхностью[3].

Маломощные преобразователи слабых тепловых потоков, в том числе на гибкой основе, могут применяться для питания активно разрабатываемых высокотехнологичных интеллектуальных систем и датчиков, устройств аэрокосмической, военной, вычислительной и СВЧ техники. В том числе, компактных приборов, например, в оптоэлектронике (ИК-фотоприемники, полупроводниковые детекторы излучения, лавинные фотоприемники, твердотельные лазеры), для бытовых и медицинских целей (телефоны, часы, бритвы, планшеты, ноутбуки, фитнес-трекеры, терапевтические приборы, приборы для оперативного контроля состояния человека, датчики тепловых потоков для нужд ЖКХ), для военных целей (приборы ночного видения, датчики ориентации, навигационные системы, портативные радиостанции, шлемы солдат с интегрированными системами связи, видео, аудио и фото устройствами).

При разработке термоэлектрического генератора под конкретно поставленную задачу необходимо определить состав и изготовить оптимальный термоэлектрический материал или комбинацию материалов, метод и режимы формирования термоэлементов, вспомогательных слоев (контактных и защитных), конструктивные решения для ТЭГ.

На данный момент в технологии малогабаритных, в том числе гибких, ТЭГ используется достаточно ограниченный ряд материалов. Могут применяться как неорганические (кристаллические и аморфные), так и органические материалы, однако для последних заметна деградация свойств со временем [4]. Из неорганических материалов в основном используются традиционные на основе Sb_2Te_3 и Bi_2Te_3.

В последнее десятилетие в термоэлектрическом материаловедении и технологии термоэлектрических преобразователей достигнут заметный прогресс [5, 6]. Однако для гибких и пленочных ТЭГ необходима разработка специфических материалов и технологии формирования термоэлектрических структур на их основе. На данный момент существует несколько методов формирования термоэлектрических структур для гибких и пленочных ТЭГ. Это трафаретная печать, струйная печать, отливка, вакуумное нанесение и др. [7]. Выбор метода оказывает существенное влияние, как на свойства материала (а значит и на эффективность конечного прибора), так и на стоимость изготовления ТЭГ. В связи с этим выбор оптимального метода способа формирования термоэлектрических структур является важнейшей научно-технологической задачей. Трафаретная печать является одним из наиболее быстрых и доступных методов нанесения материала, в ряде работ [7-10] показана перспективность данного метода для изготовления термоэлектрических устройств. Но подбор перспективных термоэлектрических материалов для использования все еще остается актуальной научной задачей.

Ранее в работах научной группы было показано, что перспективной добавкой для изменения термоэлектрических свойств материалов системы Bi-Sb-Te является CuO. Однако, исследований посвященных оценке термической стабильности подобных материалов, что важно для практического применения, крайне недостаточно.

В связи с вышесказанным, целью данной работы являлось исследование термических свойств и стабильности толстых пленок на основе порошков термоэлектрических материалов системы Bi-Sb-Te, которые модифицировались с помощью легирующих добавок нанодисперсных высокопроводящих порошков оксида меди CuO-Cu_2O.

При изготовлении суспензий на основе порошков термоэлектрических материалов с введением легирующих добавок были отработаны 4 состава суспензий, в которых массовый процент легирующих добавок (CuO) составлял: 0,1%, 0,5%, 1% и 2%. В качестве термоэлектрических материалов использовались $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ (p-тип), в качестве связующего – водный щелочной раствор силиката натрия, для дозирования которого использовался инсулиновый шприц.

Термические свойства исследовались с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch). Предварительно калориметр был откалиброван по температуре и чувствительности по 6 различным стандартам (Bi, CsCl, Sn, $C_{10}H_{16}$, In, Zn). Измерения проводились в потоке азота, скорость нагрева составляла 10 градусов в минуту, использовались алюминиевые тигли. Масса образцов составляла порядка 15 мг. Было проведено по 5 измерений каждого образца до 330 °C для анализа термической стабильности материала. При измерениях были использованы алюминиевые тигли, в качестве эталона использовался пустой тигель.

Исследование термических свойств термоэлектрических материалов играет важную роль, так как работа конечных устройств связана с постоянным термическим воздействием. Для того, чтобы оценить поведение исследуемых материалов и удостовериться в отсутствии нежелательных процессов при нагреве были исследованы термические свойства каждого исследуемого состава. Полученные ДСК кривые можно видеть на рисунке 1.

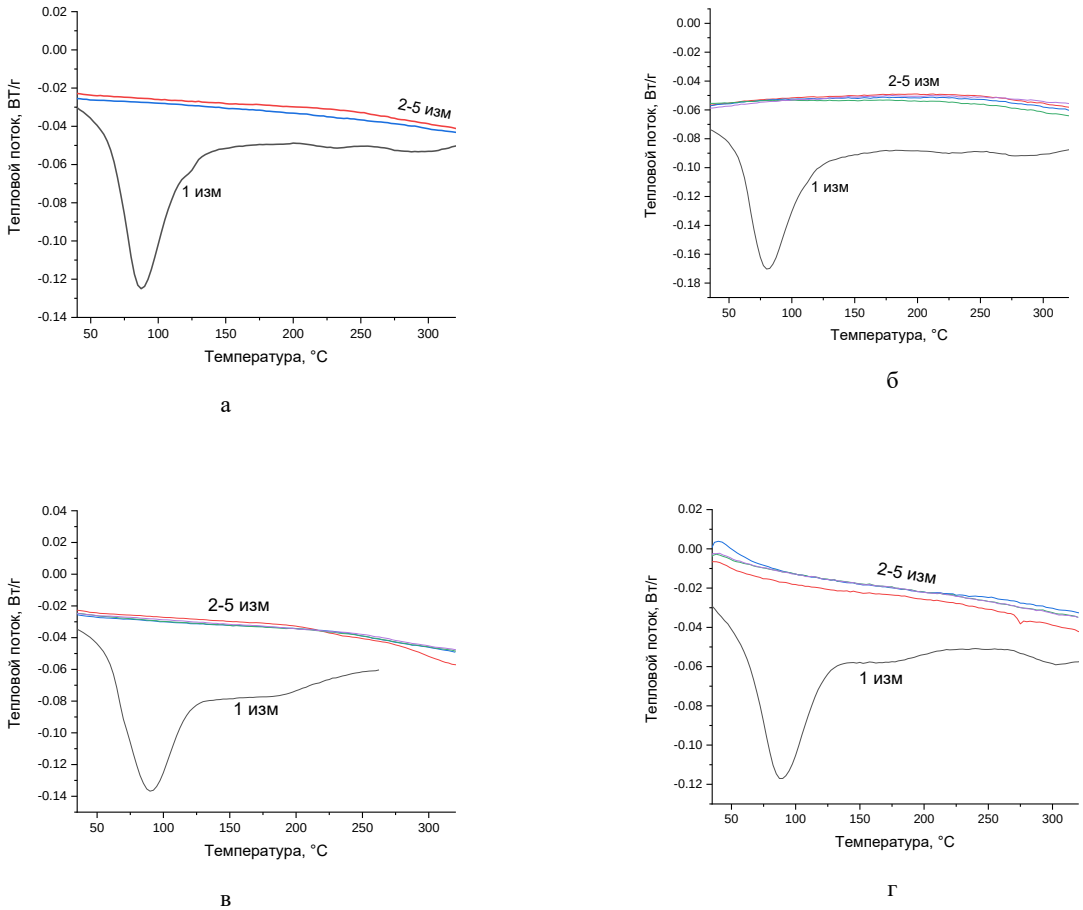


Рисунок 1 – Примеры ДСК кривых, полученных от исследуемых суспензий на основе материала с добавлением CuO:а) 0,1 %, б) 0,5 %, в) 1 %, г) 2 %

Можно отметить, что для всех составов, показанных на рисунке 1, наблюдается схожая картина. После первого ДСК измерения можно видеть заметный эндотермический пик в области температур порядка 100 °C, что может быть связано с удалением влаги из образцов. В то же время на ДСК кривых после дальнейших измерений не наблюдаются тепловые эффекты во всем температурном диапазоне, и кривые

близки друг к другу. Это свидетельствует о высокой термической стабильности образцов в исследованном температурном диапазоне после термообработки и удаления влаги.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что все исследуемые материалы являются термически стабильными в рабочем диапазоне температур (от комнатной температуры до 300 °C) и могут быть использованы при производстве термоэлектрических устройств.

Работа выполнена при поддержке РНФ (номер проекта 18-79-10231).

Список литературы / References:

1. Kim S.J., We J.H., Cho B.J. A wearable thermoelectric generator fabricated on a glass fabric. *J R Soc Chem*., 2015, vol. 7, pp. 1959-1965.

2. Suarez F., Nozariasbmarz A., Vashaee D. et al. Designing a thermoelectric generator for self-powered wearable electronics. *Energy Environ Sci*, 2016, vol. 9, pp. 2099-2113.

3. Nguyen H., Nguyen V., Takahito O. Flexible thermoelectric power generator with Y-type structure using electrochemical deposition process. *Appl Energy*, 2018, vol. 210, pp. 467-476.

4. Alam H., Ramakrishna S. A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials. *Nano Energy*, 2013, vol. 2 (2), pp. 190-212.

5. Sherchenkov A.A., Shtern Yu. I., Shtern M. Yu., Rogachev M.S. Prospects of creating efficient thermoelectric materials based on the achievements of nanotechnology. *Nanotechnology in Russia*, 2016, vol.11, Iss.7-8, pp.387-400.

6. Sherchenkov A.A., Shtern Yu.I., Mironov R.E., Shtern M. Y., Rogachev M.S. Current state of thermoelectric material science and the search for new effective materials. *Nanotechnology in Russia*, 2015, vol. 10, Iss. 11, pp. 827-840.

7. Bahk J.-H., Fang H., Yazawa K., Shakouri A. Flexible thermoelectric materials and device optimization for wearable energy harvesting. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, vol. 3, pp. 10362-10374.

8. Kim S. J., We J.H., Cho B.J. A wearable thermoelectric generator fabricated on a glass fabric. *Energy & Environmental Science*, 2014, vol. 7, pp. 1959-1965.

9. Zou H., Rowe D. M., Min G. Preparation and characterization of p-type Sb_2Te_3 and n-type Bi_2Te_3 thin films grown by coevaporation. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2001, vol. 19 (3), pp. 899.

10. Fan P. et al. Low-cost flexible thin film thermoelectric generator on zinc based thermoelectric materials. *Applied Physics Letters*, 2015, vol. 106, iss. 7, pp. 073901.

THERMAL STABILITY OF THICK FILMS ON THE BASIS OFBi-Sb-Te WITH THE INTRODUCTION OF COPPER OXIDE ALLOYS

Babich A.V.[1], Voloshchuk I.A.[1], Terekhov D.Yu.[1], Glebova D.D.[1], Sherchenkov A.A.[1]
[1]National Research University of Electronic Technology
Shokin Square, 1, Zelenograd, Moscow, 124498, Russia
e-mail: drent@yandex.ru

Abstract. This work is devoted to the study of the thermal properties and stability of thick films on the basis of powders of thermoelectric materials of the Bi-Sb-Te system, which were modified by adding the nanodispersed highly conductive powders of copper oxide CuO-Cu_2O. Such materials are promising for use in flexible thermoelectric generators, the interest in which is currently growing due to the possibility of their application, for example, for powering wearable electronics and using waste heat. The thermal properties of these materials have been studied, and their thermal stability has been evaluated. According to the results of the differential scanning calorimetry and thermogravimetry, moisture is released from the samples during the first heating of materials. Further heating showed no thermal effects up to 300 °C, which indicates a high stability of the materials in the required temperature range, and is important for the further practical use of these materials.

Key word*. thermoelectricity, flexible thermoelectric generators, copper oxide, thermal stability, thermal analysis, suspensions.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЙ СВИНЦА, ИТТРИЯ И МЕДИ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ

Пенкина Т.Н., Волчёнкова В.А., Казенас Е.К., Смирнова В.Б., Рошан Н.Р., Горбунов С.В.
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Ленинский проспект 49, 119334, Москва, Россия
e-mail: volch.v.a@mail.rut-penka-01@yandex.ru

Аннотация. С использованием АЭС-ИСП и пламенного варианта ААС разработаны методики, позволяющие экспрессно определять содержания функциональных элементов Pb, Y и Cu в широком диапазоне концентраций от 0,001 до 50% с хорошими метрологическими характеристиками в сплавах на основе палладия без предварительного отделения матрицы и без использования твердых стандартных образцов состава. Относительное стандартное отклонение (S_r) составляет 0,05-0,005 при содержании элементов от 1 до 50% и не превышает 0,10 при содержании элементов от 0,005 до 1%. Найдены аналитические параметры определения элементов, оптимизированы операционные условия спектрометров. Выявлены матричные помехи и способы их учета. Новые методики аналитического контроля обеспечили исследования по разработке новых сплавов, обладающих повышенными физико-механическими свойствами для водородной энергетики.

***Ключевые слова**: палладиевые сплавы, Pb, Y, Cu, анализ.*

При проведении исследований по созданию новых материалов для водородной энергетики [1] потребовалась разработка экспрессных методик определения содержаний свинца, иттрия и меди в широком диапазоне концентраций (n 10^{-3}– n 10%) в сплавах на основе палладия.

Отсутствие набора стандартных образцов состава исследуемых соединений для определения Pb, Y и Cu ограничивает выбор метода анализа. Оптимальными методами исследования являются атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) и пламенный вариант атомно–абсорбционной спектроскопии (ААС), позволяющие определять большой набор элементов разных концентраций [2-4]. К недостаткам методов следует отнести необходимость переведения образцов в раствор, а также спектральные и матричные влияния [3-4]. Отсутствуют сведения о систематическом исследовании аналитических и метрологических характеристик при определении Pb, Y и Cu указанными методами в изучаемых материалах.

Исследования проводились на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой фирмы «HORIBAJOBIN YVON» – модель «ULTIMA 2» (Франция-Япония) и на атомно-абсорбционном спектрометре фирмы Thermo Fisher Scientific (США), модель iCE 3000.

Найдены оптимальные схемы растворения образцов и подобран состав кислот. В зависимости от состава исследуемых соединений растворение проводили азотной или смесью азотной и хлороводородной кислот (1:3). Для ускорения разложения проб использовали микроволновую систему MARS 5 фирмы CEM Corporation (США).

Установлены оптимальные аналитические параметры для АЭС-ИСП и ААС определения Pb, Y и Cu. Выбраны свободные от спектральных наложений матричного элемента палладия аналитические линии для каждого определяемого элемента (табл.1). Определена концентрация матричного элемента в растворе, при которой не нарушается стабильность работы системы горелка-распылитель. Для палладия благоприятной является концентрация не более 300 ppm.

Таблица 1 – Метрологические характеристики аналитических линий Pb, Y и Cu, определяемых методами АЭС-ИСП и ААС

Элемент	Метод анализа	Длина волны λ, нм	Предел обнаружения, ppb (3σ)			Линейность графика, ppm	Оптимальный диапазон, ppm	S_r
			10% HNO_3	10% HNO_3+ 200 ppm Pd	10% HNO_3+ 300 ppm Pd			
Pb	АЭС-ИСП	220,353	2,5	3,5	4,1	0-100	0,2-50	0,004
	ААС	217,0	2,2	2,9	3,5	0-20	0,2-10	0,004
Y	АЭС-ИСП	371,030	0,09	2,5	3,9	0-100	0,1-20	0,005
	ААС	410,2	50	65	76	0-30	0,5-50	0,005
Cu	АЭС-ИСП	324,754	1,2	4,2	5,9	0-100	0,1-20	0,006
	ААС	324,8	1,0	3,2	4,2	0-5	0,1- 5	0,005

Изучено влияние различных кислот на аналитические сигналы Pb, Y и Cu. Наилучшей аналитической средой является азотная кислота (рис.1-3). Изучено влияние Pd на аналитические сигналы определяемых элементов. Найдены пределы обнаружения примесей в присутствии матричного элемента. Оценку нижних границ определяемых содержаний свинца, иттрия и меди проводили по серии растворов сравнения для каждого элемента на фоне хлорида палладия путем аппроксимации степенной или показательной функции экспериментальных зависимостей относительного стандартного отклонения S_r от концентрации определяемого элемента[4]. В таблице 1 приведены значения нижних границ концентраций аналитов, рассчитанные при S_r = 0,33. Пределы обнаружения на фоне 200 ppm Pd отличаются от таковых в чистых растворах (0 ppmPd) и не в лучшую сторону (табл.1). Картина влияния матричного элемента не одинакова для разных элементов и более сложная, чем влияние кислот (рис.4). Так как различные образцы содержат примесные элементы в широком диапазоне концентраций, была изучена линейность графиков при

определении аналитов. Установлено, что в 0,05%-ном растворе Pd калибровочные графики линейны в интервале концентраций от 0,01 до 5-30 ppm при определении элементов методом ААС и от 0,01 до 100 ppm при использовании метода АЭС-ИСП. На определение низких концентраций Pb, Y и Cu методами ААС и АЭС-ИСП незначительное влияние оказывает матричный элемент - палладий [2,3]. Для устранения матричных влияний и уменьшения погрешности определения низких содержаний элементов (менее 0,05%) градуировочные растворы готовили одинаковыми по составу и содержанию кислот с растворами анализируемых образцов. Для достижения большей точности анализа определение элементов проводили на прямолинейных участках градуировочных графиков в области постоянства и минимума относительного стандартного отклонения результатов определения. Прецизионное определение больших количеств элементов в исследуемых образцах включало выполнение многоразовых замеров аналитических сигналов.

Изучены взаимные влияния определяемых элементов. При содержаниях элементов на уровне 0,01 – 10 ppm взаимные влияния не проявляются.

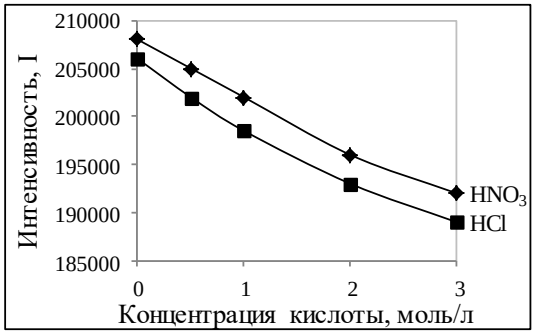


Рисунок 1 – Зависимость АЭС-ИСП определения меди от природы и концентрации кислот

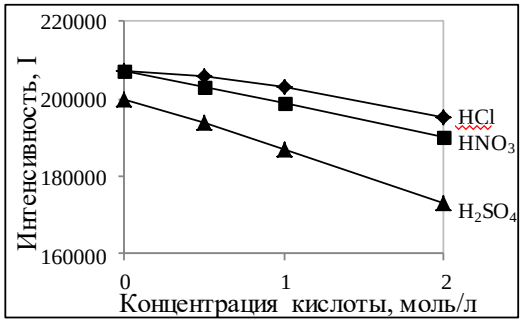


Рисунок 2 – Зависимость АЭС-ИСП определения иттрия от природы и концентрации кислот

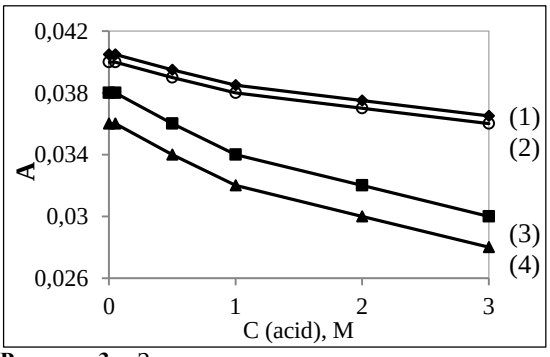


Рисунок 3 – Зависимость атомного поглощения меди от природы и концентрации кислот:
1 –HNO_3; 2 – HCl; 3 - H_2SO_4;4 – H_3PO_4

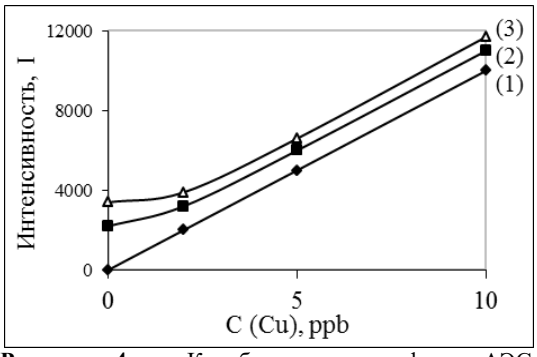


Рисунок 4 – Калибровочные графики АЭС-ИСП определения меди в чистом растворе (0 ppm Pd) (1), на фоне 200 ppm (2) и 300ppmPd (3)

По разработанным программам проводился анализ проб. Из-за отсутствия твердых стандартных образцов состава для подтверждения правильности полученных результатов АЭС-ИСП и ААС определения элементов проводили их сравнение с данными рентгено-флуоресцентного анализа, гравиметрического анализа, метода: «введено-найдено» и по шихте. Получена хорошая сходимость результатов определения Pb, Y и Cu разными методами (табл.2).

Таблица 2 – Результаты определения Pb, Y и Cu в сплавах на основе палладия, полученные различными методами (n=10; P = 0,95)

Элемент	№ образца	АЭС-ИСП		ААС		Другой метод	
		Содержание, массовые %	S_r	Содержание, массовые %	S_r	Содержание, массовые %	S_r
Pb	1	0,002	0,18	0,002	0,15	0,002	0,15
	2	5,42	0,02	5,36	0,02	5,48	0,02
	3	7,45	0,015	7,52	0,013	7,55	0,01
	4	15,6	0,009	15,5	0,008	15,7	0,008
	5	20,2	0,006	20,1	0,005	20,0	0,005
Y	1	0,004	0,11	≤0,005	0,20	0,004	0,12
	2	0,11	0,08	0,13	0,10	0,12	0,09
	3	5,30	0,008	5,39	0,009	5,24	0,008
	4	7,44	0,007	7,34	0,008	7,49	0,007
	5	9,36	0,005	9,30	0,006	9,26	0,005
Cu	1	0,002	0,13	0,002	0,11	0,002	0,12
	2	0,041	0,08	0,045	0,07	0,039	0,09
	3	5,03	0,01	5,09	0,01	5,12	0,01
	4	30,5	0,006	30,7	0,006	30,7	0,006
	5	47,8	0,005	47,3	0,005	47,5	0,005

Предлагаемые методики определения элементов выгодно отличаются от ранее предложенных экспрессностью, возможностью одновременно определять Pb, Y и Cu в широком интервале концентраций от 0,002 до 50% в сплавах палладия из ограниченной навески образцов (от 1 мг), с хорошими метрологическими характеристиками.

Выводы. Использование АЭС-ИСП и ААС с взаимодополняющими аналитическими возможностями обеспечило проведение контроля содержаний Pb, Y и Cu в широком диапазоне концентраций от 0,002 до 50% с хорошими метрологическими характеристиками в сплавах на основе палладия без предварительного отделения матрицы и без использования твердых стандартных образцов состава. Относительное стандартное отклонение (S_r) составляет 0,05-0,005 при содержании элементов от 1 до 50% и не превышает 0,10 при содержании элементов от 0,005 до 1%.

Новые методики аналитического контроля обеспечили быстрый анализ сплавов палладия, используемых для создания высокопроизводительных мембран и мембранных элементов для глубокой очистки водорода и разделения газовых смесей [5].

«Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00715-22-00».

***Список литературы / References*:**

1. Burkhanov G.S., Gorina N.V., Kolchugina N.V., Roshan N.R., Slovetskii D.L., Chistov E.M. Palladium-based alloy membranes for separation of high purity hydrogen-containing gas mixtures. *PlatinummetalsRev.*, 2011, vol. 55(1), pp.3-12.

2. БрицкеМ.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. *М.: Химия,* 1982. 223 с.

3. Атомно–эмиссионный анализ с индукционной плазмой. *Итоги науки и техники. Сер. Аналитическая химия.* М.: ВИНИТИ, 1990, т. 2, 292 с.

4. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. *Пер. с англ. - М.: Мир*, 1976. - 358 с.

5. GorbunovS.V., KannykinS.V., PenkinaT.N., RoshanN.R., ChustovE.M., BurkhanovG.S. Palladium–Lead Alloys for the Purification of Hydrogen-Containing Gas Mixtures and the Separation of Hydrogen from Them.*Russian Metallurgy (Metally),*2017, vol.1, pp. 54–59.

DETERMINATION OF THE CONTENTS OF LEAD, YTTRIUM AND COPPER IN PALLADIUM-BASED ALLOYS

Penkina T.N., Volchenkova V.A., Kazenas E.K., Roshan N.R., Gorbunov S.V.
Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences
Leninskyprospekt,49, Moscow, 119334, Russia
e-mail: volch.v.a@mail.ru t-penka-01@yandex.ru

Abstract. Using AES-ICP and AAS, methods have been developed that allow express determination of the content of functional elements Pb, Y and Cu in a wide concentrations range from 0.001 to 50% with good metrological characteristics in palladium-based alloys without preliminary separation of the matrix and without the use of solid standard samples of the composition. Relative standard deviation is 0.05-0.005 when the content of elements is from 1 to 50% and does not exceed 0.10 when the content of elements is from 0.005 to 1%. Analytical parameters for determination of the elements were estimated, operating conditions for spectrometers were optimized. Matrix interferences and ways of their accounting were revealed. New methods of analytical control provided research on the development of new alloys with improved physical and mechanical properties for hydrogen energy.

Key words:*palladium alloys, Pb, Y, Cu, analysis.*

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ГИДРИДА ЦИРКОНИЯ

Павленко В. И., Черкашина Н.И., Куприева О.В., Сидельников Р.В., Романюк Д.С.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
ул. Костюкова 46, 308012, Белгород, Россия
e-mail:*natalipv13@mail.ru*

Аннотация. Использование облегченных полимерных композитов в конструкции ядерной энергодвигательной установки позволит снизить вес полезной нагрузки комического аппарата, тем самым снизить себестоимость полета. Для создания композиционных материалов с гидридом циркония необходимо обеспечить его равномерное распределение и исключить агломерацию частиц в связующем. В качестве связующего можно использовать полимерные материалы. В работе представлены данные по модифицированию гидрида циркония с целью создания гидрофобной оболочки для равномерного распределения в полимерном связующем. Гидрид циркония представлял собой мелкодисперсный серо-черный порошок. Методом рентгеновской дифракции установлен фазовый состав гидрида циркония. На рентгеновской порошковой дифрактограмме порошка гидрида циркония присутствуют несколько дифракционных пиков при углах 2θ: 32,3 °; 36°; 40,6°; 51,9 °; 55,4°. Модифицирование поверхности гидрида циркония проводили с использование гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ 136-41 (производитель ПКФ «Арсенал Кама», Россия). Для подтверждения гидрофобизации поверхности порошка гидрида циркония проводили измерение краевого угла смачивания поверхности с использованием двух жидкостей – воды и дийодметана. После модифицирования краевой угол смачивания гидрида циркония водой составляет 137,28±10,2 °, а дийодметаном – 102,28±2,09 °. После модифицирования краевой угол смачивания водой больше 90 °, что соответствует гидрофобной поверхности.

Ключевые слова: *гидрид циркония, замедление нейтронов, гидрофобизация, модифицирование, рентгенофазовый анализ*

Основной текст. В настоящее время в России активно ведутся разработки ядерной энергодвигательной установки мегаваттного класса (ЯЭДУ) для использования в условиях космоса [1]. Для создания биологической защиты ЯЭДУ необходима разработка новых высокоэффективных материалов для замедления нейтронов.

Гидриды металлов широко применяются в атомной промышленности для защиты от нейтронного облучения [2, 3]. Особый интерес представляет гидрид циркония. Гидрид циркония можно использовать в качестве замедлителя, из-за высокого содержания водорода в материале. Кроме того, гидрид циркония обладает низкой плотностью, что позволяет рассматривать его качестве замедлителя нейтронов для ЯЭДУ. В отличие от других материалов для замедления нейтронов, например гидрида титана, гидрид циркония обладает более высокой рабочей температурой, которая достигает до 550 ℃.

При комнатной температуре ZrH_x имеет несколько фаз, а при высокой температуре происходят фазовые переходы [4]. К достоинствам фаз с атомным отношением H/Zr = 1,59–1,65 относятся изотропность, неизменяемость с температурой, малые вариации плотности, высокая прочность на ползучести, неочевидная миграция водорода в температурных градиентах, малое радиационное распухание.

Гидрид циркония представляет собой мелкодисперсный серо-черный порошок. Для создания композиционных материалов с гидридом циркония необходимо обеспечить его равномерное распределение и исключить агломерацию частиц в связующем. В качестве связующего можно использовать полимерные материалы. Использование облегченных полимерных композитов в конструкции ЯЭДУ позволит снизить вес полезной нагрузки комического аппарата, тем самым снизить себестоимость полета.

Для исключения агломерации гидрида титана в полимерном связующем необходимо создать гидрофобную поверхность для вводимого порошка [5, 6]. Для гидрофобизации поверхности возможно создать оболочку вокруг частиц гидрида циркония. Для создания гидрофобной оболочки можно использовать гидрофобизирующие силоксановые жидкости. В данной работе представлены данные по созданию полиэтилсилоксановой оболочки на поверхности частиц гидрида циркония.

Для исследования использовали порошок гидрида циркония (Hebei Suoyi New Material Technology Co., Ltd, Китай). Был проведен рентгенофазовый анализ используемого порошка. На рисунке 1 представлена рентгеновская порошковая дифрактограмма порошка гидрида циркония.

На рентгеновской порошковой дифрактограмме порошка гидрида циркония присутствуют несколько дифракционных пиков при углах 2θ: 32,3 °; 36°; 40,6°; 51,9 °; 55,4 °. По данным картотеки базы PDF2 исходный порошок представляет собой гидрид циркония ZrH_2 с ярко выраженной кристаллической структурой.

Модифицирование поверхности гидрида циркония проводили с использование гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ 136-41 (производитель ПКФ «Арсенал Кама», Россия). Жидкость представляет собой раствор полиэтилгидросилоксана.

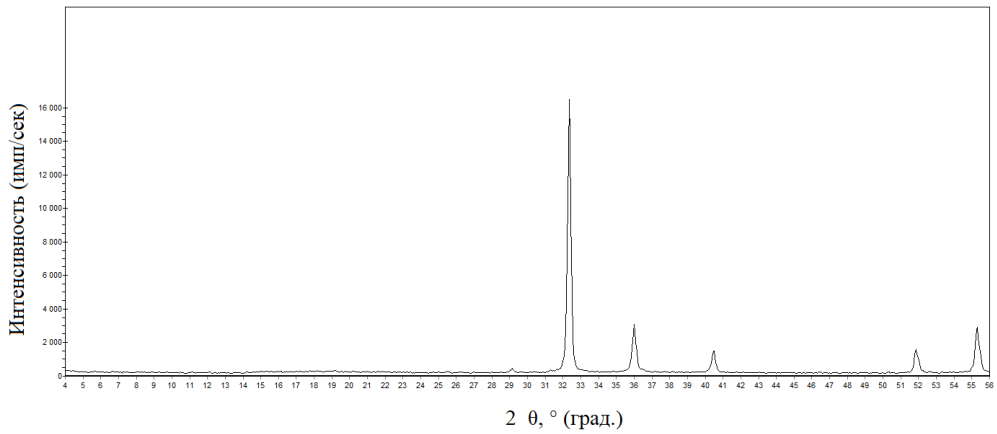


Рисунок 1 – Рентгеновская порошковая дифрактограмма порошка гидрида циркония

Для модифицирования полиэтилгидросилоксан предварительно растворяли в *н*-гексане, засыпали в колбу с раствором порошок гидрида циркония и проводили встряхивание в течение 1 часа. После чего смесь центрифигуровали, отделяли твердые частицы порошка, промывали в дистиллированной воде и сушили при температуре 180 °С в течение 2 часов.

Для подтверждения гидрофобизации поверхности порошка гидрида циркония проводили измерение краевого угла смачивания поверхности с использованием двух жидкостей – воды и дийодметана. Измерения краевого угла смачивания проводили в течение 3-х раз. На рисунке 2 представлены данные по измеренному краевому углу смачивания.

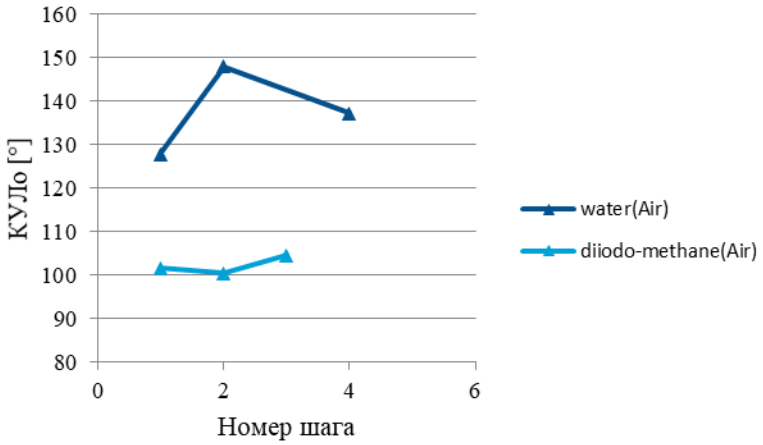


Рисунок 2 – Данные по измеренному краевому углу смачивания модифицированного гидрида циркония

Таким образом, после модифицирования краевой угол смачивания гидрида циркония водой составляет 137,28±10,2 °, а дийодметаном – 102,28±2,09 °. После модифицирования краевой угол смачивания водой больше 90 °, что соответствует гидрофобной поверхности.

На основании измеренных значений краевых углов смачивания водой и дийодметаном можно вычислить значение свободной поверхностной энергии (энергия поверхностного слоя). Поверхностная энергия (γ) и ее полярная (γ_p) и дисперсная (γ_d) составляющие были определены методом Оунса-Вендта-Рабеля Кьельбле (ОВРК). Для данного метода используют две тестовые жидкости с известным поверхностным натяжением и компонентами, обусловленными дисперсионными и полярными межмолекулярными взаимодействиями в объеме жидких фаз [7, 8]. Поверхностная энергия (γ) и ее полярная (γ_p) и дисперсная (γ_d) составляющие находились используя формулу 1:

$$\frac{(1+\cos\theta)\cdot\gamma_L}{2\cdot\sqrt{\gamma_L^d}}=\frac{\sqrt{\gamma_S^p\cdot\gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}}+\sqrt{\gamma_S^d}\cdot \quad (1)$$

где: γ_S, γ_L – поверхностная энергия твердого тела и поверхностное натяжение жидкости; $\gamma_S^p, \gamma_S^d, \gamma_L^p, \gamma_L^p$полярные и дисперсные составляющие поверхностной энергии твердого тела и поверхностного натяжения жидкости соответственно.

В таблице 1 представлены данные по поверхностной энергии модифицированных частиц гидрида циркония.

Таблица 1 – Поверхностная энергия модифицированных частиц гидрида циркония и ее полярная и дисперсная составляющая

	Значение, мН/м		
	γ	γ_d	γ_p
Гидрид циркония	8,11±1,31	7,88±0,71	0,23±0,6

Анализ данных таблицы 1 показал, что полярная составляющая свободной поверхностной энергии модифицированного гидрида циркония значительно меньше неполярной составляющей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00316 (продление), https://rscf.ru/project/22-19-35003/

Список литературы / References:

1. Игорь Афанасьев И. Буксир ложится на курс. *Русский космос*, 2022, №4, с. 10–15.

2. Примаков Н.Г., Биржевой Г.А., Руденко В.А., Казарников В.В. Радиационная стойкость гидридов циркония и иттрия с добавками эрбия, бора и гадолиния. Известия вузов. *Ядерная энергетика, 2007,* №1, с. 122–128.

3. Ястребинская А.В., Карнаухов А.А. Физико-технические свойства диспергированной дроби гидрида титана. *Вестник БГТУим. В. Г. Шухова*, 2016, № 12, с. 183-187.

4. Maimaitiyili T., Steuwer A., Blomqvist J., Bjerkén C., Blackmur M.S., Zanellato O., Andrieux J., Ribeiro F. Observation of the δ to є Zr-hydride transition by in-situ synchrotron X-ray diffraction. *Crystal Research and Technology*, Wiley-VCH Verlag, 2016, Vol. 51 (11), pp.663-670.

5. Rong M.Z., Zhang M.Q., Ruan W.H. Surface modification of nanoscale fillers for improving properties of polymer nanocomposites: a review. *Materials Science and Technology*, 2006, Vol. 22:7, pp. 787-796.

6. Joseph E.J., Akshayraj V.R., Panneerselvam K. Surface modification of tungsten fillers for application in polymer matrix composites. *MaterialsToday: Proceedings*, 2021, Vol. 45, Part 9, pp. 7930-7933.

7. Яковец Н. В., Крутько Н. П., Опанасенко О. Н. Определение свободной поверхностной энергии порошкообразных смолисто-асфальтеновых веществ методом Оуэнса–Вендта–Рабеля–Каелбле. *Свиридовские чтения*: сб. ст. Вып. 8. Минск, 2012, с. 253–260.

8. Данилов В.Е., Королев Е.В., Айзенштадт А.М., Строкова В.В. Особенности расчета свободной энергии поверхности на основе модели межфазного взаимодействия Оунса–Вендта–Рабеля–Кьельбле. *Строительные материалы*, 2019, № 11, с. 66–72.

HYDROPHOBIZATION OF ZIRCONIUMHYDRIDE

Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Kuprieva O.V., Sidelnikov R.V., Romanyuk D.S.
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov
Kostyukova str. 46, Belgorod, 308012, Russia
e-mail: natalipv13@mail.ru

Abstract. The use of lightweight polymer composites in the design of a nuclear power plant will reduce the payload weight of the spacecraft, thereby reducing the cost of flight. To create composite materials with zirconium hydride, it is necessary to ensure its uniform distribution and exclude particle agglomeration in the binder. Polymeric materials can be used as a binder. The paper presents data on the modification of zirconium hydride in order to create a hydrophobic shell for uniform distribution in the polymer binder. Zirconium hydride was a fine gray-black powder. The phase composition of zirconium hydride was established by X-ray diffraction. In the X-ray powder diffraction pattern of zirconium hydride powder, there are several diffraction peaks at 2θ angles: 32.3°; 36°; 40.6°; 51.9°; 55.4°. The surface of zirconium hydride was modified using a hydrophobizing organosilicon liquid GKZH 136-41 (manufacturer «Arsenal Kama», Russia). To confirm the hydrophobization of the surface of the zirconium hydride powder, we measured the contact angle of the surface using two liquids, water and diiodomethane. After modification, the wetting contact angle of zirconium hydride with water is 137.28±10.2°, and with diiodomethane it is 102.28±2.09°. After modification, the water contact angle is greater than 90°, which corresponds to a hydrophobic surface.

Key word*: zirconium hydride, neutron moderation, hydrophobization, modification, X-ray phase analysis*

АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДУКЦИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ В ОКРЕСТНОСТЯХ КАТУШКИ ПРЯМОУГОЛЬНОГО ПРОФИЛЯ СИСТЕМЫ БЕСПРОВОДНОЙ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ

Семыкина И.Ю.[1], Завьялов В.М.[2], Дубков Е.А.[1,2], Углова М.Б.[2]
[1]Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева
Весенняя ул., 28, 650026, Кемерово, Кемеровская обл., Россия
[2] Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская 33, 299053, Севастополь, Россия
e-mail: arinasemykina@gmail.com, VMZavyalov@sevsu.ru, EADubkov@sevsu.ru, mbuglova@sevsu.ru.

Аннотация. В данной статье приводится информация касательно распределения индукции магнитного поля в окрестностях катушки прямоугольного профиля, являющейся частью системы беспроводной передачи энергии. Описывается лабораторная установка, методика проведение эксперимента, проводится анализ полученных результатов.
Ключевые слова: *магнитная индукция, беспроводная передача энергии, индукция магнитного поля, беспроводная зарядка, бесконтактная зарядная станция.*

Введение. Современный мир развивается очень стремительно и всё большее место в нашей жизни занимают изделия использующие электрическую энергию, начиная от мобильных телефонов и заканчивая электромобилями. Несомненно, что для работы всех этих устройств нужна электроэнергия. Одни её получают через провода и не могут быть мобильными, а другие более свободные в перемещениях, ведь там есть аккумуляторная батарея, которая и позволяет им работать без привязки к проводам. Однако, даже несмотря на наличие встроенного источника электроснабжения с определенной периодичностью его необходимо заряжать. Из-за этого и появилось научно-техническое направление, развивающее системы беспроводной зарядки [1],[2], которое могло бы существенно облегчить жизнь пользователям. Системы беспроводной зарядки очень широко начали использоваться в мобильных телефонах, и всё больше и больше телефонов поддерживают данную функцию. Одним из основных элементов является передающая и принимающая катушки. В момент зарядки вокруг неё создается магнитное поле относительно невысокой мощности, но каково будет влияние этого поля если мощность будет увеличена в разы, при зарядке, например, современного электромобиля? На этот вопрос и попытаемся дать ответ в данной статье.

Объект исследования и условия проведения измерений. В качестве объекта исследования была представлена прямоугольная катушка размером 60х30 см. Внешний вид катушки представлен на рисунке 1и представляет собой пластиковый корпус, внутри которого находятся 5 витков. Учитывая симметрию катушки, замеры проводились в пределах четверти катушки относительно геометрического центра исследуемого объекта. Замеры вектора магнитной индукции проводились по трем осям декартовой системы координатX, Y, Z, с привязкой катушки к системе координат, как это показано на рисунке 1. Замеры проводились измерителем магнитного поля ТПУ-01 с шагом сетки 1 см. Измерения проводились при прохождении по катушке постоянного тока величиной 20 А.

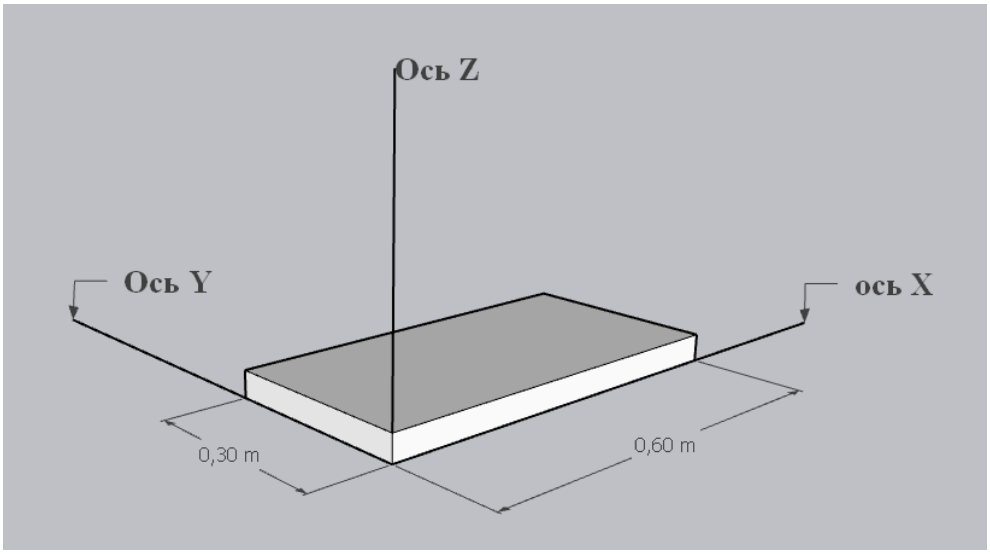


Рисунок 1 – Внешний вид и габаритные размеры катушки

Построение объемных графиков с помощью Matlab. В ходе проведения эксперимента были получены значения магнитной индукции для каждой исследуемой точки, все данные были сведены в таблицу и на основании этих данных был построен график распределения индукции относительно катушки прямоугольного сечения. Распределения силовых линий изображено на рисунке 2.

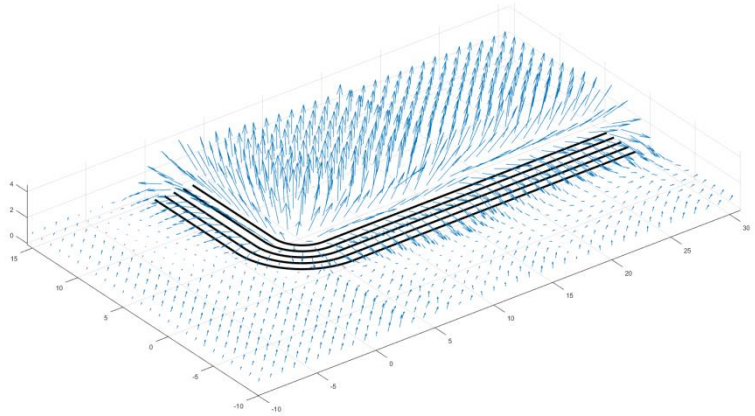


Рисунок 2 – График распределения магнитной индукции измеренной части катушки

В начале статьи отмечалось, что катушка симметричная и исследования проводились лишь для четверти катушки. С помощью программы MATLAB мы можем достроить относительно геометрического центра катушки распределение магнитной индукции в остальных трех четвертях катушки. Изображение, полученное в результате построения приведено на рисунке 3. На рисунке 4 приводится та же диаграмма, но только вид в другой плоскости.

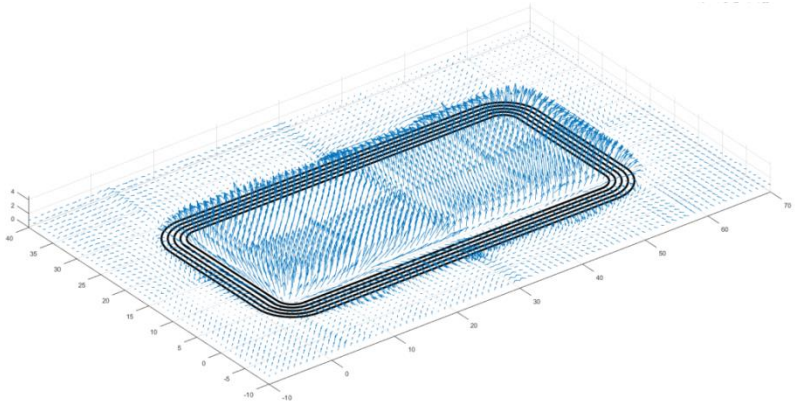


Рисунок 3 – График распределения магнитной индукциии всей катушки

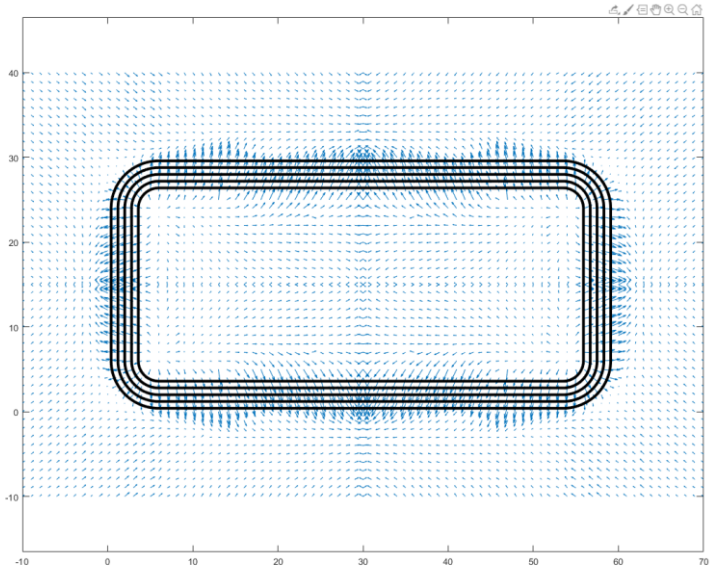


Рисунок 4 – График распределения магнитной индукции всей катушки (вид сверху)

Данные построения наглядно показывают распределение векторов магнитной индукции, но не удобны для оценки модуля вектора магнитной индукции, характеризующего интенсивность напряженности магнитного поля в заданной точке. Для устранения этого недостатка воспользуемся дополнительными построениями. В ходе выполнения измерений для каждой точки выбранной сетки были получены величины вектора магнитной индукции по трём осям, которые были занесены в таблицу. Результирующий вектор магнитной индукции можно определить по формуле (1). По полученным значениям строится график, изображенный на рисунке 5.

$$|B| = \sqrt{B_x{}^2 + B_y{}^2 + B_z{}^2} \quad (1)$$

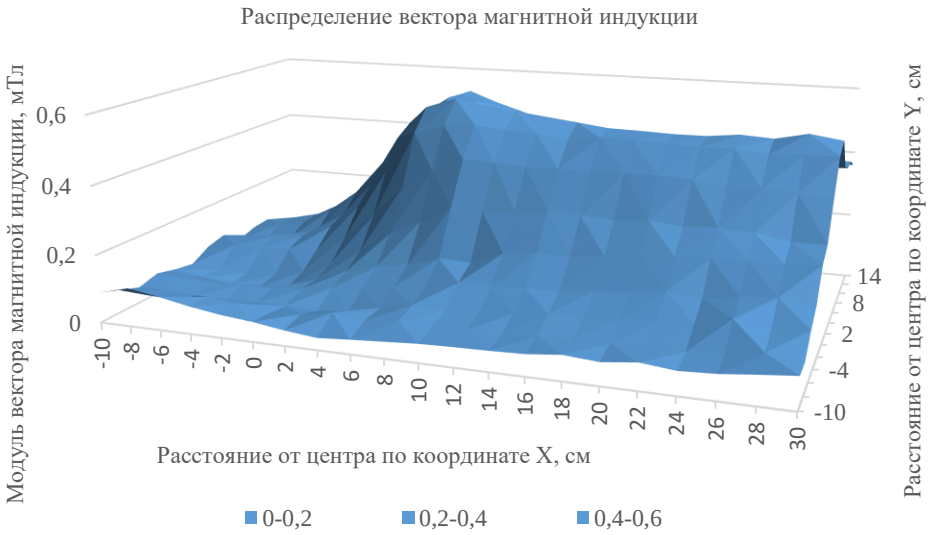


Рисунок 5 – Величина модуля магнитной индукции относительно катушки

Визуальное восприятие недостаточно в полной мере дает представление о распределении линий магнитной индукции, поэтому повернем изображение немного для более наглядного понимания процессов происходящих возле катушки, рисунок 6.В ходе анализа можно прийти к выводу, что наибольшее значение магнитной индукции достигается внутри катушки и при этих данных значение индукции получается 0,5 мТл. При кратковременном воздействии на человека в соответствии с [3] допускается значение напряженности магнитного поля 0,06 мТл, что превышает полученные значения примерно в 10 раз. Здесь нужно учитывать, что это значение было получено при замерах индукции на расстоянии 1 сантиметр от катушки, где и сконцентрировано наибольшее значение индукции магнитного поля. С удалением от катушки индукция магнитного поля будет ослабевать. В связи с этим, при использовании системы беспроводной передачи энергии необходимо оценивать напряженность магнитного поля в соответствии с нормами [3] и указывать безопасное расстояние нахождения персонала для конкретной установки системы беспроводной передачи энергии.

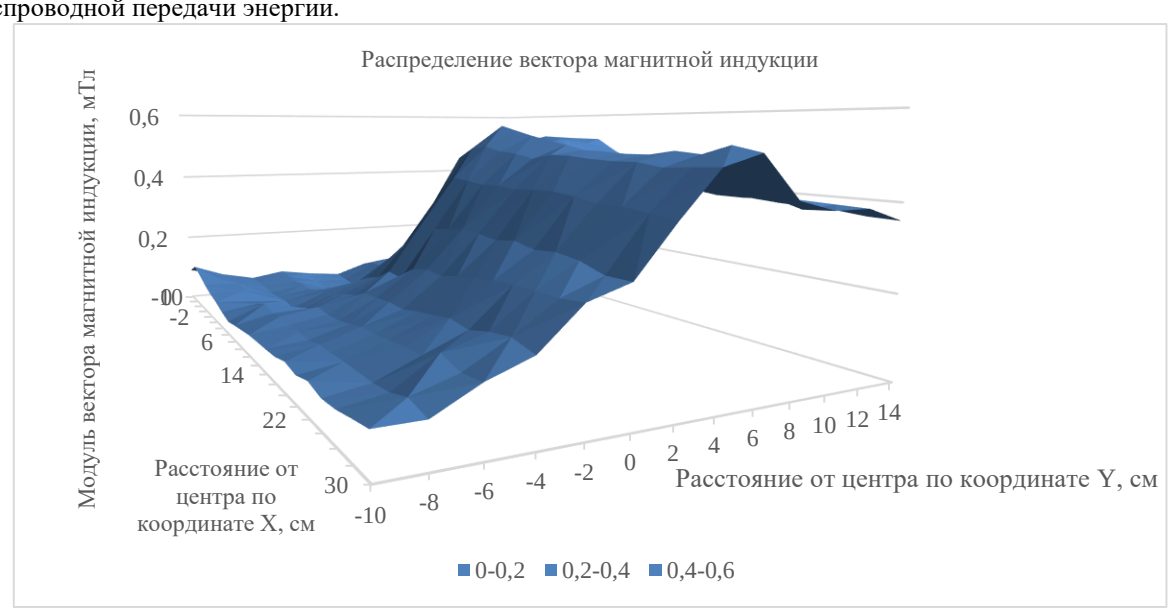


Рисунок 6 – Величина модуля магнитной индукции относительно катушки

Заключение. В результате экспериментальных исследований были получены данные распространения линий магнитной индукции эмпирическим путем у катушки прямоугольного профиля, состоящей из 5 витков со сторонами 60 на 30 сантиметров, при протекании тока величиной 20 А. Анализируя графики распределения линий магнитной индукции можно сделать вывод, что наибольшее значение величины индукции будет в районе проводника, причем измерения показали, что при выходе за пределы катушек в этой же плоскости величина линий магнитной индукции существенно уменьшается, что позволяет сказать о минимальном влиянии на элементы, находящиеся за пределами плоскости катушек, но на достаточно близком расстоянии. Полученные данные можно использовать для анализа влияния магнитных полей

относительно [3], а также можно проводить анализ распространения магнитного поля в закрытых помещениях опасных по взрыву газа и пыли [4].

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

Список литературы / References:

1 Criteria for Choosing of Resonant Circuit Parameters of Wireless Power Transfer Charging System / V. M. Zavylov, S. A. Abeidulin, E. A. Dubkov [et al.] // Iranian Journal of Electrical and Electronic Engineering. – 2022. – Vol. 18. – No 1. – DOI 10.22068/IJEEE.18.1.2236. – EDN PJEOQP.

2 Omer C. Onar, Larry Seiber, Cliff White, Madhu Chinthavali, Lixin Tang, Paul Chambon, Burak Ozpineci, and David E. Smith, “Wireless Charging of Electric Vehicles”, Oak Ridge National Laboratory, CRADA Report, 06/20/2016

3 СанПиН "Гигиенические нормативы и требования к обеспечениюбезопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания" 28 января 2021 г. № 1.2.3685-21// Российская газета. 2021 г. № 62296

4 Завьялов В. М. Перспективы совершенствования аккумуляторных локомотивов для горных предприятий, опасных по взрыву газа и пыли / В. М. Завьялов, Е. А. Дубков // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность - 2021: сборник статей по материалам международной научно-практической конференции, Севастополь, 20–23 сентября 2021 года. – Севастополь: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Севастопольский государственный университет", 2021. – С. 248-251. – EDN UEMKEY.

ANALYSIS OF THE MAGNETIC FIELD INDUCTION DISTRIBUTION IN THE VICINITY OF A RECTANGULAR COIL PROFILE OF A WIRELESS POWER TRANSMISSION SYSTEM

Semykina I.Yu[1], Zavyalov V.M.[2], Dubkov E.A.[1,2], Uglova M.B.[2]
[1]Kuzbass State Technical University named after T. F. Gorbachev
Spring Street, 28, 650026, Kemerovo, Kemerovo region, Russia
[2] Sevastopol State University
Universitetskaya str., 33, Sevastopol, 299053, Russia
arinasemykina@gmail.com, VMZavyalov@sevsu.ru, EADubkov@sevsu.ru, mbuglova@sevsu.ru.

Abstract. This article provides information on the distribution of magnetic field induction in the vicinity of a rectangular coil, which is part of a wireless energy transmission system. The laboratory setup, the methodology of the experiment is described, the analysis of the results obtained is carried out.
Key word. *Magnetic induction, wireless energy transfer, magnetic field induction, wireless charging, contactless charging station.*

ОБЗОР СИСТЕМ БЕСПРОВОДНОГО ЗАРЯДА, ПРИМЕНИМЫХ ДЛЯ ШАХТНОГО ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТА

Семыкина И.Ю.[1], Дубков Е.А.[1,2], Завьялов В.М.[2], Углова М.Б.[2]
[1]Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева,
ул. Весенняя 28, 650000, Кемерово, Россия
[2]Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская 33, 299053, Севастополь, Россия
e-mail:EADubkov@sevsu.ru

Аннотация. Рассматриваются существующие системы беспроводного заряда аккумуляторов электромобилей с позиции возможности их применения для шахтного электротранспорта. Дано общее описание системы беспроводного заряда и приведена укрупненная классификация таких систем. Выполнен анализ существующих технических решений систем беспроводного заряда в широком диапазоне мощностей. Сравнительными показателями при анализе выбраны дальность беспроводной передачи энергии, коэффициент полезного действия (КПД) и рабочая частота. Установлено, что в большинстве случаев рабочая частота соответствует значениям, рекомендуемым для систем беспроводного заряда электромобилей, КПД системы с ростом дальности беспроводной передачи энергии снижается, а в среднем и высоком диапазоне мощностей принципиальная разница КПД систем с разными техническими решениями отсутствует. Полученные результаты могут использоваться при проектировании системы беспроводного заряда для конкретного шахтного электротранспорта.
Ключевые слова: *шахтный электротранспорт, беспроводная передача энергии, система беспроводного заряда, классификация, схемотехнические решения, дальность беспроводной передачи, коэффициент полезного действия.*

Введение. Одним из распространенных типов транспорта полезных ископаемых является электровозная откатка, которая применяется на угольных, рудных и даже нефтяных и алмазных шахтах России, значительная часть которой организована с использованием аккумуляторных электровозов.

Шахтный аккумуляторный электротранспорт, в том числе электровозная откатка требует специальной зарядной инфраструктуры, которая отличается от зарядной инфраструктуры наземного электротранспорта, прежде всего требованиями безопасности, что существенно усложняет его эксплуатацию сравнительно с наземным электрическим транспортом аналогичной мощности и со схожим режимом движения и обуславливает более высокие эксплуатационные затраты. Вариантом решения данной проблемы является применение систем беспроводного заряда аккумуляторов [1].

Следует отметить, что предложение использовать систему беспроводной передачи энергии для шахтного электротранспорта впервые было выдвинуто еще в 1995 году в работе [2], а в [3] отмечается, что подобные системы находят практическое применение в том числе в России, однако такая система предполагает беспроводную передачу энергии для непосредственного питания тяговых двигателей, по этой причине использовать ее для беспроводного заряда аккумуляторных батарей электровоза невозможно.

Системы беспроводного заряда мощных аккумуляторных накопителей энергии для наземного электротранспорта за рубежом в определенной степени проработаны [4], но напрямую перенести эти решения на шахтный электротранспорт затруднительно в силу существенных отличий условий эксплуатации. Исходя из этого целесообразно проанализировать существующие технические решения с позиций рассматриваемых условий эксплуатации.

Классификация систем беспроводного заряда. Методы беспроводной передачи энергии, применяемые для беспроводного заряда аккумуляторных батарей электромобилей основаны на принципе индуктивной связи и магнитно-резонансной связи [5, 6], применяются для передачи энергии на небольшие расстояния, а частотный диапазон их работы составляет от килогерц до мегагерц. На практике также используют и другие физические принципы, например, емкостный, однако их применяют не для электромобилей, а, например, для биологических подкожных имплантов, дронов и др.

Типовой вариант беспроводной зарядной станции включает в себя резонансную систему, основу которой составляет индуктивно-емкостный контур с воздушным трансформатором, где передающая катушка, питаемая высокочастотным переменным током, генерирует магнитное поле, благодаря которому посредством индуктивной связи между передающей и приемной катушками в приемной катушке наводится напряжение, подаваемое на нагрузку. Резонансный режим работы обеспечивается высокочастотным инвертором, а аккумуляторные батареи заряжаются от силового преобразователя постоянного тока.

Зарядные станции могут быть статическими, где электромобиль в процессе заряда должен быть неподвижен, и динамическими, предполагающими заряд аккумуляторных батарей электромобиля в процессе его движения. Техническая реализация динамических зарядных станций предполагает размещение катушек в дорожном полотне, что требует более высоких затрат, но позволяют оборудовать электромобиль аккумуляторными батареями меньшей емкости. Учитывая, что затраты на любое оборудование в условиях подземной добычи полезных ископаемых кратно возрастают, организация инфраструктуры динамического заряда в этих условиях заведомо нерентабельна.

Укрупненная классификация систем беспроводного заряда аккумуляторных батарей приведена на рис. 1.Более детальное описание неспецифицированных признаков приведено в [7-10].



Рисунок 1 – Классификация систем беспроводного заряда для электротранспорта

Примеры реализаций. Для анализа технических решений систем беспроводного заряда аккумуляторных батарей, подходящих для применения в шахтном электротранспорте, целесообразно рассмотреть существующие проекты таких систем.

Например, в [11] описана система беспроводного заряда для электробусов на мощность 50 кВт. Система имеет традиционную структуру, резонансный контур работает на частоте 23,4 кГц, предусмотрен заряд в режиме постоянного тока и в режиме постоянного напряжения. Другим примером является система беспроводного заряда для электромобиля на мощность 25 кВт [12]. Архитектура силовой части данной системы схожа с традиционной и показанной в [11], однако отличается предложенными схемотехническими решениями. Здесь для создания постоянного напряжения для высокочастотного инвертора используется повышающий преобразователь, выполняющий одновременно функцию выпрямителя и корректора коэффициента мощности системы. Сам высокочастотный инвертор так же трехфазный, снабженный трехфазным разделенным трансформатором. Резонансный контур с передающей и приёмной катушками однофазный с последовательной топологией компенсационных цепей, на выходе которых размещен автотрансформатор согласования полных сопротивлений и мостовой диодный выпрямитель, от которого запитывается аккумуляторная батарея. Управление силовыми преобразователями осуществляется по гибридному принципу, сочетающему частотное управление и фазовую модуляцию.

В работе [13] предложено другое схемотехническое решение для резонансного преобразователя системы беспроводного заряда на мощность 100 кВт. В его состав так же, как и в рассмотренном выше примере, входит трехфазный высокочастотный инвертор, при этом резонансный контур и мостовой выпрямитель тоже являются трехфазными. В качестве силовых ключей в инверторе используются карбидокремниевые транзисторы, а для управления в резонансном режиме применяется стратегия коммутации при нулевом токе. Резонансный контур состоит из трех симметричных обмоток с частичным наложением фаз, что обеспечивает снижение магнитной связи между фазными обмотками. Топология компенсационных цепей организована по принципу YC-ΔL, где компенсационные конденсаторы соединены звездой, а обмотки фаз приемной и передающей катушек – треугольником. За счет трехфазного исполнения данная система беспроводного заряда обеспечивает большую передаваемую мощность, а значит большую возможную скорость заряда, и меньшие тепловые потери в сравнении с однофазными аналогами.

Увеличение передаваемой мощности может достигаться и при однофазной реализации резонансного контура путем применения многоканальной системы беспроводного заряда, например, как это сделано в [14].Здесь для организации системы беспроводного заряда мощностью 50 кВт предложено использовать четыре однофазных канала, каждый из которых содержит управляемый выпрямитель, выполняющий также функцию коррекции коэффициента мощности, высокочастотный инвертор, резонансный контур с последовательной LC топологией компенсационных цепей и мостовой диодный выпрямитель на выходе.

Отдельный интерес в данной разработке представляет конструктивная реализация катушек резонансного контура. Так, в каждом из каналов приемная и передающая катушки выполнены из двух поляризованных обмоток, размещенных на алюминиевом сердечнике, а все передающие и все приемные катушки путем ортогонального размещения объединены в модули. Поляризованные обмотки создают магнитное поле, распределенное вдоль геометрической оси катушки, а такое размещение катушек обеспечивает наименьшую перекрестную магнитную связь между отдельными обмотками.

Сравнительный анализ. Сравнение описанных выше технических решений, а также ряда других систем беспроводного заряда в широком диапазоне мощностей, по критериям дальности беспроводной передачи

энергии, коэффициенту полезного действия и рабочей частоте приведено в табл. 1. Указанные критерии сравнения выбраны опираясь на [15], поскольку они позволяют напрямую или косвенно оценить величину передаваемой мощности, КПД системы, а также тепловыделение элементов системы и энергию электромагнитного поля в области взаимодействия приемной и передающей катушек, что является ключевыми параметрами при оценке применимости технических решений систем беспроводного заряда аккумуляторных батарей для рудничного электротранспорта.

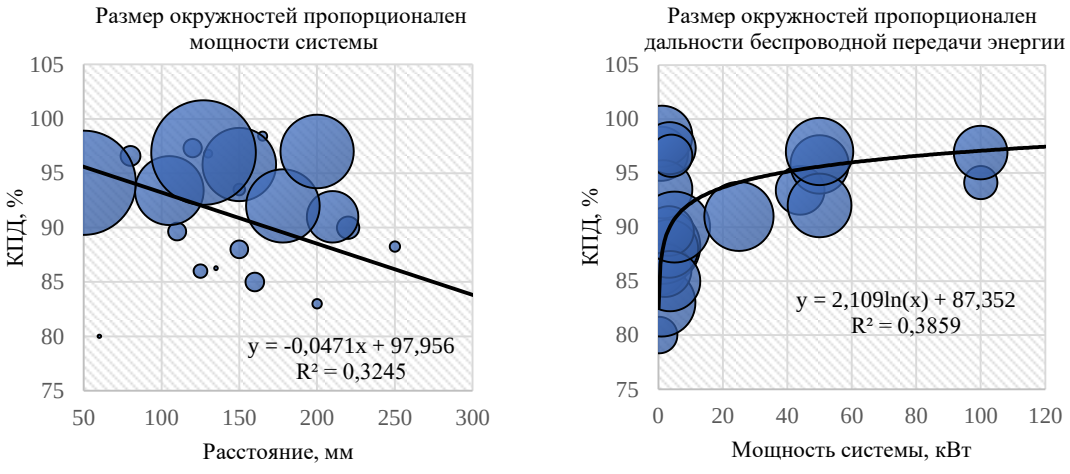
Таблица 1 – Основные технические характеристики существующих систем беспроводного заряда

Источник	Мощность системы, кВт	Расстояние между передающей и приемной катушками, мм	КПД*, %	Частота, кГц
[16]	0,1	от 230 до 700	от 40,5 до 69,2	140
[17]	0,2	от 50 до 70	80	от 80 до 100
[18]	0,22	135	86,27	от 75 до 225
[19]	0,8	от 100 до 160	96,8	40
[20]	1	от 30 до 300	98,4	20
[21]	1	200	83	18 и 54
[22]	1,2	250	**	48
[23]	1,5	150	93,5	80
[24]	2	от 100 до 150	86	42
[25]	3,3	150	88	85,8
[26]	3,3	от 55 до 165	89,64	85
[27]	3,5	120	97,3	85 и 105,5
[28]	3,6	160	85	40
[29]	4	80	96,6	от 30 до 300
[30]	5	от 175 до 265	90	20
[12]	25	210	91	85
[31]	44	105	**	85
[32, 33]	50	от 100 до 200	95,8	85
[11]	50	178	92	23,4
[14]	50	200	97	85
[13]	100	50	94,12	85
[34]	100	127	96,9	22

* – в разных источниках может отличаться рассматриваемый состав системы беспроводного заряда (только резонансный контур, резонансный контур и аккумуляторная батарея и т.д.), а также могут отличаться условия, при которых определялся КПД (значение в номинальных условиях, максимально возможное значение, расчетное значение и т.п.)
** – в источнике параметр не указан

Приведенные данные свидетельствуют, что более чем в половине рассмотренных случаев рабочая частота составляет 85 кГц, что соответствует значениям, рекомендуемым в [4] для систем беспроводного заряда электромобилей. Корреляция рабочей частоты с КПД, мощностью и дальностью беспроводной передачи энергии отсутствует.

КПД системы с ростом дальности беспроводной передачи энергии снижается (рис. 2,*а*), а от мощности системы зависит нелинейно (рис. 2,*б*). Так, при снижении мощности системы ниже 5 кВт КПД начинает резко падать, но в то же время в среднем и высоком диапазоне мощностей принципиальная разница в значении КПД систем разной мощности отсутствует.



а) б)

Рисунок 2 – Зависимость КПД системы беспроводного заряда от: а) мощности системы; б) дальности беспроводной передачи энергии

Заключение. Приведенный обзор систем беспроводного заряда, показал, что в диапазоне мощностей, соответствующих аккумуляторным батареям шахтного электротранспорта (свыше 30 кВт), значение КПД

превышает 90 % и имеет тенденцию расти при сокращении дальности беспроводной передачи энергии. При этом для систем средней и высокой мощности принципиальная разница в значении КПД для систем с разными техническими решениями отсутствует.

Из этого следует, что при выборе конкретных технических решений системы беспроводного заряда для шахтного электротранспорта следует опираться не столько на КПД, сколько на конструктивные ограничения, определяющие тепловыделение элементов системы беспроводного заряда, а также на параметры электромагнитного поля между передающей и приемной катушками, при этом оптимизация КПД для выбранного технического решения возможна и целесообразна. В случае же наличия ограничений на габариты и удельную мощность системы, могут быть применены приемы многофазного или многоканального исполнения.

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

Список литературы / References:

1. Semykina I., Zavyalov V., Dubkov E., Veliliaev A. On the possibility of wireless battery charging in a gaseous-and-dusty mine. *E3S Web of Conferences*, 2021, vol. 303, doi: 10.1051/e3sconf/202130301032

2. Klontz K. W., Divan D. M., Novotny D. W., Lorenz R. D. Contactless power delivery system for mining applications. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 1995, vol. 31, no. 1, pp. 27-35.

3. МарковА.М. Автоматизированныйэлектроприводсовременногошахтногоэлектровоза. *Вестник Псковского государственного университета. Серия: Технические науки*, 2017, № 5, С. 25-36.

4. SAEJ2954 *Wireless Power Transferf or Light-DutyPlug-in/ Electric Vehiclesand Alignment Methodology*, 2019.

5. Houran M. A., Yang X., Chen W. Magnetically coupled resonance WPT: Review of compensation topologies, resonator structures with misalignment, and EMI diagnostics. *Electronics*, 2018, vol. 7, doi:10.3390/electronics7110296

6. Ahmad A., Alam M. S., Chabaan R. A Comprehensive Review of Wireless Charging Technologies for Electric Vehicles. *EEE Transactions on Transportation Electrification*, 2018, vol. 4, no. 1, pp. 38-63.

7. Huynh P.S., Ronanki D., Vincent D., Williamson S.S. Overview and comparative assessment of single-phase power converter topologies of inductive wireless charging systems. *Energies*, 2020, vol.13, doi:10.3390/en13092150

8. Mude K.N., Aditya K. Comprehensive review and analysis of two-element resonant compensation topologies for wireless inductive power transfer systems. *Chinese Journal of Electrical Engineering*, 2019, vol.5, no.2, doi: 10.23919/CJEE.2019.000008

9.Bandyopadhyay S., Venugopal P., Dong J., Bauer P. Comparison of magnetic couplers for IPT-based EV charging using multi-objective optimization. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 2019, vol. 68, no. 6, pp. 5416-5429.

10. Panchal C., Stegen S., Lu J. Review of static and dynamic wireless electric vehicle charging system. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 2018, vol. 21, pp. 922–937.

11. Wu H. H., Masquelier M. P. An overview of a 50kW inductive charging system for electric buses. *IEEE Transportation Electrification Conference and Expo*, 2015, doi: 10.1109/ITEC.2015.7165747

12. Bojarski M., Asa E., Colak K., Czarkowski D. A 25 kW industrial prototype wireless electric vehicle charger. *IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition*, 2016, pp. 1756-1761.

13.Colussi J., Ganga A. L., Re R., Guglielmi P., Armand E. 100 kW three-phase wireless charger for EV - Experimental validation adopting opposition method. *Energies*, 2021, vol. 14, doi: 10.3390/en14082113

14. Chen H. et al. Modular Four-Channel 50 kW WPT System with Decoupled Coil Design for Fast EV Charging. *IEEEAccess*, 2021, vol. 9, pp. 136083-136093.

15. Семыкина И.Ю., Дубков Е.А., Завьялов В.М. Обоснование критериев оценки технических решений систем беспроводного заряда аккумуляторных батарей для рудничного электротранспорта. *Сб. тр. междунар. науч.-практ. конф. «Перспективы инновационного развития угольных регионов России»*, Прокопьевск, 2022, С. 88-93.

16. Lee E. S., Choi B. G., Choi J. S., Nguyen D. T., Rim C. T. Wide-Range Adaptive IPT Using Dipole-Coils with a Reflector by Variable Switched Capacitance. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2017, vol. 32, no. 10, pp. 8054-8070.

17. Škorvaga J., Pavelek M. Design and evaluation of low power wireless charger concept. *Transportation Research Procedia*, 2021, vol. 55, pp. 890-895.

18. Liu W., Chau K. T., Lee C. H. T., Han W., Tian X., Lam W. H. Full-Range Soft-Switching Pulse Frequency Modulated Wireless Power Transfer. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2020, vol. 35, no. 6, pp. 6533-6547.

19. Wong C. S., Chan Y. P., Cao L., Wang L., Loo K. H., Wong M. C. A Single-Stage Dynamically Compensated IPT Converter with Unity Power Factor and Constant Output Voltage under Varying Coupling Condition. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2020, vol. 35, no. 10, pp. 10121-10136.

20. Kim H. et al. Coil design and measurements of automotive magnetic resonant wireless charging system for high-efficiency and low magnetic field leakage. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2016, vol. 64, no. 2, pp. 383-400.

21. Zeng H., Yang S., Peng F. Z. Design Consideration and Comparison of Wireless Power Transfer via Harmonic Current for PHEV and EV Wireless Charging. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2017, vol. 32, no. 8, pp. 5943-5952.

22.Samanta S., Rathore A. K. A New Inductive Power Transfer Topology Using Direct AC-AC Converter with Active Source Current Waveshaping. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2018, vol. 33, no. 7, pp. 5565-5577.

23. Vu V., Phan V., Dahidah M., Pickert V. Multiple Output Inductive Charger for Electric Vehicles. *EEE Transactions on Power Electronics*, 2019, vol. 34, no. 8, pp. 7350-7368.

24. DuanC., JiangC., TaylorA., Bai K. Design of a zero-voltage-switching large-air-gap wireless charger with low electric stress for electric vehicles. *IET Power Electron.*, 2013, Vol. 6, Iss. 9, pp. 1742–1750

25. Li Z., Zhu C., Jiang J., Song K., Wei G. A 3-kW Wireless Power Transfer System for Sightseeing Car Super-capacitor Charge. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2017, vol. 32, no. 5, pp. 3301-3316.

26. Kim M., Joo D., Lee B. K., Woo D. Design and Control of Inductive Power Transfer System for Electric Vehicles Considering Wide Variation of Output Voltage and Coupling Co-efficient. *IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition*, 2017, pp. 3648-3653.

27. Wang W., Deng J., Chen D., Wang Z., Wang S. A Novel Design Method of LCC-S Compensated Inductive Power Transfer System Combining Constant Current and Constant Voltage Mode via Frequency Switching. *IEEE Access*, 2021, vol. 9, pp. 117244-117256.

28. Aditya K., Williamson S. S. Design guidelines to avoid bifurcation in a series-series compensated inductive power transfer system. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2019, vol. 66, no. 5, pp. 3973-3982.

29. Zheng C. et al. High-efficiency contactless power transfer system for electric vehicle battery charging application. *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics*, 2015, vol. 3, no. 1, pp. 65-74.

30. Wu H. H., Gilchrist A., Sealy K. D., Bronson D. A high efficiency 5 kW inductive charger for EVs using dual side control. *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, 2012, vol. 8, no. 3, pp. 585-595.

31.Shijo T., Ogawa K., Suzuki M., Kanekiyo Y., Ishida M., Obayashi S. EMI reduction technology in 85 kHz band 44 kW wireless power transfer system for rapid contactless charging of electric bus. *IEEE Energy Conversion Congress and Exposition*, 2016, doi: 10.1109/ECCE.2016.7855077

32. Bosshard R., Kolar J. W. All-SiC 9.5 kW/dm3 On-Board Power Electronics for 50 kW/85 kHz Automotive IPT System. *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics*, 2017, vol. 5, no. 1, pp. 419-431.

33. Bosshard R., Kolar J. W. Multi-Objective Optimization of 50 kW/85 kHz IPT System for Public Transport. *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics on Power Electronics*, 2016, vol. 4, no. 4, pp. 1370-1382.

34. Galigekere V. P. et al. Design and Implementation of an Optimized 100 kW Stationary Wireless Charging System for EV Battery Recharging. *IEEE Energy Conversion Congress and Exposition*, 2018, pp. 3587-3592.

OVERVIEW OF WIRELESS CHARGING SYSTEMS APPLICABLE FOR MINING ELECTRIC VEHICLES

Semykina I.Yu.[1], Dubkov E.A. [1,2], Zavyalov V.M. [2], Uglova M.B.[2]
[1]T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University
Vesennyaya str., 28, Kemerovo, 650000,Russia
[2]Sevastopol State University
Universitetskaya str., 33, Sevastopol, 299053, Russia
e-mail: EADubkov@sevsu.ru

Abstract. The article considers wireless charging systems for electric vehicle batteries from the standpoint of their applicability for mining electric vehicles. The authors give a general description of the wireless charging system and an enlarged classification of such systems. The hardware design of wireless charging systems in a wide range of capacities described in the literature is comparatively analyzed. Comparative indicators selected are the WPT distance, efficiency, and operating frequency. It has been established that firstly in most cases the operating frequency corresponds to the recommended values for wireless charging systems from the standard for electric vehicles secondly the system efficiency decreases with WPT distance increase and thirdly in the middle and the high range of capacities there is no fundamental difference in the efficiency between the systems with different hardware designs. The obtained results can be used in designing a wireless charging system for a specific mining electric vehicle.
***Key word**: mining electric vehicles, wireless power transfer (WPT), wireless charging, classification, hardware design, WPT distance, efficiency.*

ВВЕДЕНИЕ В ЭКСПЛУАТАЦИЮ НОВЫХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ НА НЕФТЕГАЗОДОБЫВАЮЩЕЙ ПЛАТФОРМЕ «М**»

Богданов М. А.[1], Хайруллина Л.Б. [1]
[1]Тюменский индустриальный универ*ситет,*
г. Тюмень, 625000, Россия
e-mail: bogdanoff.96@yandex.ru; hairullina.1964@mail.ru

Аннотация. В статье дается описание очистных сооружений канализационных сточных вод на текущий момент, их рентабельность, коэффициент полезного действия и трудоемкость обслуживания этих установок. Приводятся данные об их пиковой производительности и средней производительности из учета данных, взятых за три месяца непрерывной работы. Затем приводится пример устройства установки очистных сооружений, которые были бы более эффективны с точки зрения производительности, менее трудоемкого обслуживания и более безопасны для экологии в морской среде после слива очищенных сточных вод с платформы в море. Исследуемая работа содержит информацию, взятую как с непосредственного опыта работы при эксплуатации таких установок, так и с зарубежной и отечественной литературы. В статье будет приведен приблизительный эффект от замены текущих установок по очистке на более современные и упрощенные без потери эффективности очистки, что подтверждает актуальность данной работы. К концу статьи подводится итог по выполненной работе, рассказывается про выбранный тип установки очистных сооружений, предлагается обоснование выбранного типа и приводится список литературы, использованной для проведения исследования.
Ключевые слова*: очистка, сточные воды, повышение эффективности, экологическая безопасность, производство*.

Подготовка, очистка и сброс сточных и канализационных вод, крайне важны для производственных объектов, как на суше, так и на море. Безусловно, на суше очистить канализационные воды гораздо проще, но в современном мире все суда, плавбазы и платформы оснащены установками по очистке сточных вод. Данные установки можно поделить на три типа: физико-механические, бактериологические, электрохимические

Первый вид установок осуществляет очищение от крупнодисперсных частиц путем фильтрации веществ за счет отличающихся свойств этих частиц и воды. Здесь можно выделить мембранные установки, которые обеспечивают крайне высокий коэффициент фильтрации, но к этому мы вернемся позже

Второй вид установок работает за счет биологических реакций (к примеру, аэробных, когда бактерии поглощают кислород, препятствуя размножению микроорганизмов)

Третий вид установок позволяет разрушать частицы и обеззараживать воду за счет электролитических реакций, пропуская через проводники электрический ток, получая при этом реакцию разрушения вещества с высвобождением безопасных веществ (либо опасных в больших концентрациях, но впоследствии и они нейтрализуются).

В настоящее время на морской нефтегазовой платформе «М**» используются установки электрохимического типа OMNIPURE 12MX в количестве трех штук.

Изначально, все сточные и канализационные воды идут на общий сборочный танк, оборудованный двумя измельчающими насосами (один работает на измельчение и дальнейшую перекачку, второй на измельчение и возвращение уже измельченного вещества назад в танк).

После этого жидкость с растворенными частицами идет на установки по очистке канализационных вод. Иногда, в работе находятся все три установки, иногда две, иногда всего лишь одна, в так называемый «Час пик» она не справляется. Типовое устройство одной из таких установок представлено на рисунке 1.

В результате работы данной установки вырабатываются соединения с хлором, что недопустимо для слива за борт. После линии Overboard Discharge установлен насос, дозирующий реагент (сульфит натрия в смеси с морской водой) закачивается в линии для нейтрализации хлора.

Недостатком работы данной установки является то, что не всегда можно уследить за количеством реагента, за корректной работой насоса, что может привести к сливу воды вместе с хлором за борт, что не допустимо. Также электролитическая ячейка должна промываться каждую смену методом обратной промывки морской водой. Процесс происходит в невидимой для нас зоне (то есть непосредственно в ячейке) и невозможно наблюдать состояние ячейки и оценивать эффективность промывки. Согласно плану технического обслуживания, каждую установку раз в неделю на одну смену (12 часов) выводят из эксплуатации на чистку электролитической ячейки и проверку состояния воздушного эжектора.

Таким образом, при неожиданной поломке второй установки (что периодически случается) третья установка не справляется с поток направляемых сточных вод. Согласно данным производителя каждая установка обеспечивает переработку 28390 литров в сутки (максимальная производительность при работе без остановки).

Чаще всего поломки данной установки связаны либо с негерметичностью труб, вследствие эксплуатации (естественный износ от солей морской воды, почти все трубы пластмассовые и очень хрупкие), либо с отказом системы включения/отключения установки (поплавковая система периодически

отказывается срабатывать в нужном положении), либо с некорректной работой измельчающего насоса (забивается неизмельчаемыми веществами).

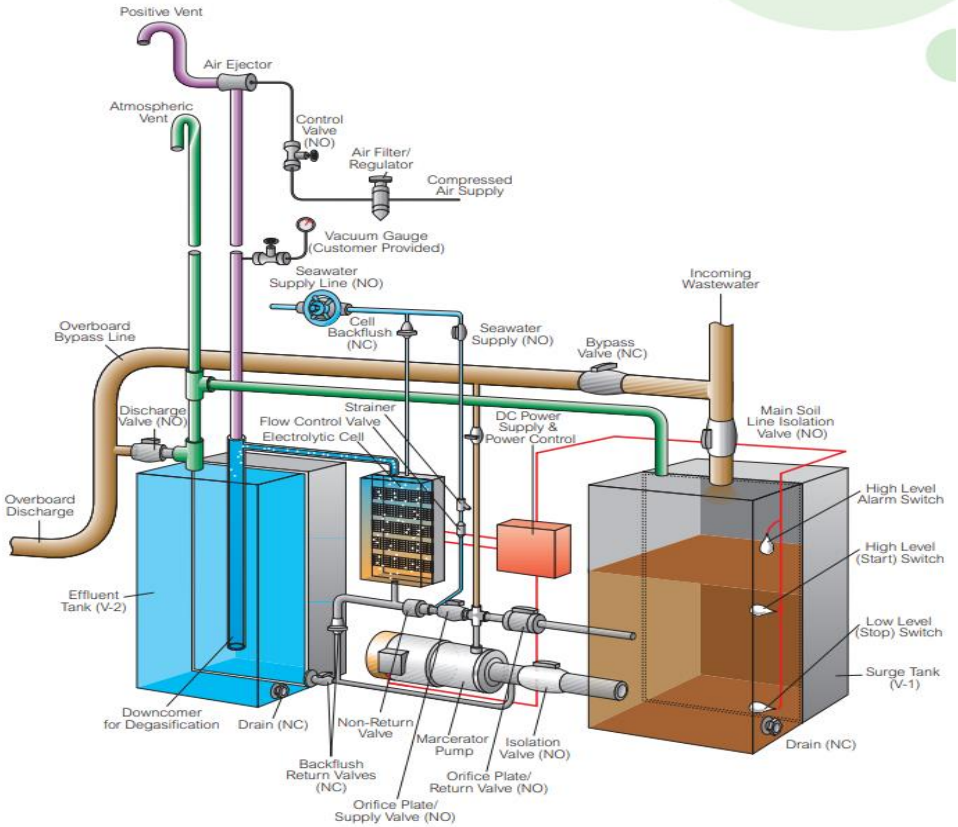


Рисунок 1 – Типичное устройство очистки канализационных вод Omnipure 12MX

Так, отказ одной установки во время технического обслуживания другой весьма вероятен. В случае, когда установки не справляются со своей работой и общий танк начинает переполняться, канализационные воды идут за борт без обработки, что негативно сказывается на экологии. Поэтому, даже, несмотря на то, что таких установок три, полная экологическая безопасность все равно не может быть обеспечена.

Теперь рассмотрим мембранную установку биологического типа, типовое устройство которой приведено на рисунке 2.

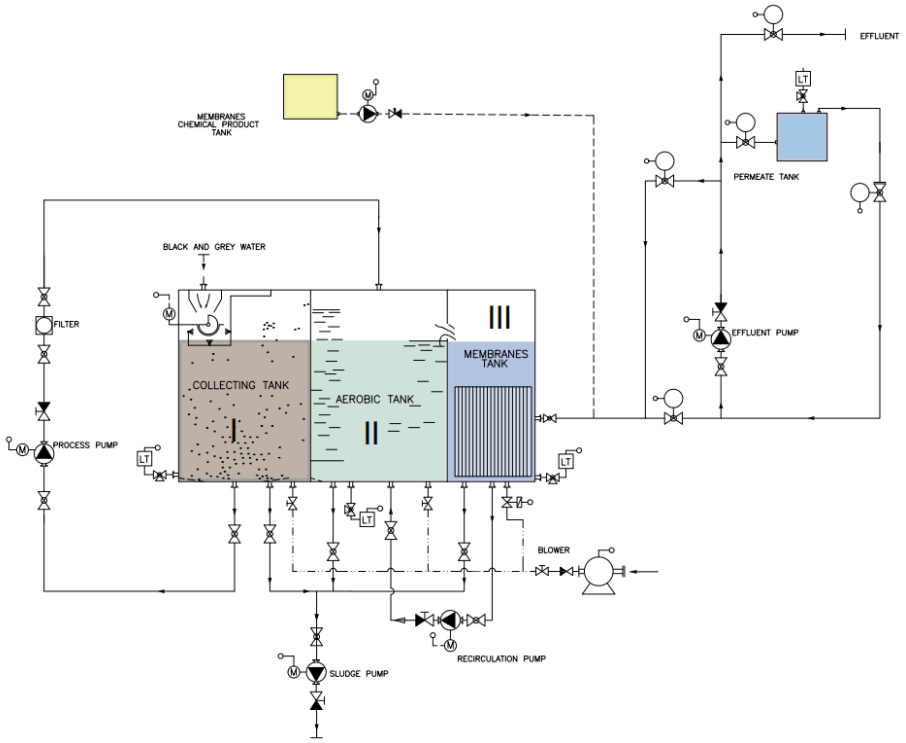


Рисунок 2 – Типовое устройство биологической установки очистки канализационных вод мембранного типа

При установке двух компоновок Membrane Bio-Reactor STPPRM-74 (каждая из которых предназначена на 352 человека экипажа, что обеспечивает огромный запас даже при работе на одной установке при загруженности платформы около 180-220 человек) будет обеспечиваться полная очистка без перерывов на длительное техническое обслуживание.

Данная установка только требует редкой плановой очистки либо замены мембраны, по времени это занимает менее получаса, также на случай форс-мажора будет в работе вторая установка, которая без проблем справится даже с повышенной нагрузкой. Для работы такой установки необходимо добавлять 21 кг специального органического вещества для работы аэробной секции, но затраты на их закупку компенсируются тем, что не нужно будет закупать сульфит натрия, что экономически составляет примерно одно и то же.

Таким образом, при единовременных затратах на закупку и установку данных сооружений автоматически снижаются затраты на обслуживание: 12 часов на каждую из трех электролитических ячеек и эжекторы, замена каждой ячейки раз в год – стоимость ячейки и замена около 24 человеко-часов.

Снижается вероятность выброса неочищенных стоков за борт ввиду более упрощенной и, как следствие, более надежной системы с огромным потенциальным запасом. Бактерии и мембрана обеспечивает лучшую очистку, нежели только электролитическая ячейка. Данный тип установок рекомендован для установки, непосредственно, на морских объектах.

Список литературы / References:

1. Интернет-ресурс «Брошюра производителя установок по очистке канализационных стоков Omnipure»: https://denora.com/dam/jcr:25515268-d057-4035-9f75-4c1cd1f678b8/750-0003_OMNIPURE_Sept15.pdf

2. Интернет-ресурс «Брошюра производителя установок по очистке канализационных стоков Detegasa»: https://detegasa.com/wp-content/uploads/2015/09/9.-MEMBRANE-BIO-REACTOR-STP.pdf

3. Интернет-ресурс: «Отраслевой стандарт ОСТ 51-01-03-84 "Охрана природы. Гидросфера. Очистка сточных вод в морской нефтегазодобыче. Основные требования к качеству очистки": https://dokipedia.ru/document/5321550

4. Интернет-ресурс: «Международная конвенция по предотвращению загрязнения с судов 1973 года» (с изменениями на 26 сентября 1997 года): https://docs.cntd.ru/document/901764502?marker

COMMISSIONING OF NEW SEWAGE TREATMENT FACILITIES ON THE OIL AND GAS PRODUCTION PLATFORM “M**”

Bogdanov M.A.[1], Khairullina L.B.[1]
[1]Yumen Industrial University,
Tyumen, 625000, Russia
e-mail: bogdanoff.96@yandex.ru; e -mail: hairullina.1964@mail.ru

Annotation. The article describes the treatment facilities of sewage at the moment, their profitability, efficiency and labor intensity of maintenance of these installations. Data on their peak performance and average performance are given from the accounting of data taken for three months of continuous operation. An example is then given of a treatment plant installation that would be more efficient in terms of productivity, less labour-intensive maintenance and safer for the environment in the marine environment after the discharge of treated wastewater from the platform into the sea. The studied work contains information taken both from direct experience in the operation of such installations, and from foreign and domestic literature. The article will give an approximate effect of replacing the current cleaning plants with more modern and simplified ones without losing the effectiveness of cleaning, which confirms the relevance of this work. By the end of the article, a summary of the work performed is summed up, the chosen type of installation of treatment facilities is described, a justification for the selected type is proposed and a list of references used for the study is given.

Key words: *treatment, sewage water, increasing of efficiency, ecological safety, production.*

МОДЕРНИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РЕАКТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ

Сперанский М.Ю.[1], Лавренчук А.А.[1], Пак А.Я.[2]
[1]Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская 33, 299053, г. Севастополь, Россия
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
пр. Ленина 30, 634050, г. Томск, Россия

Аннотация. Синтез востребованных порошковых материалов является одной из главных актуальных задач развивающейся современной энергетики. Процесс создания новых материалов сегодня происходит намного быстрее, это связано с ускорением научно-технического прогресса, в частности, методов цифрового дизайна кристаллических структур. Порошковая технология включает в себя синтез порошков оксидов, карбидов, боридов, нитридов (других соединений) с заданными составом, структурой, морфологией, дисперсностью, а также с заданным комплексом требуемых свойств. Объёмное изделие как правило формуется процессами холодного или горячего прессования полученных и подготовленных по соответствующей технологии керамических порошков. Особенно в современном мире актуальны вопросы получения порошков и объемных материалов, применимых в качестве катализаторов или компонентов катализаторов для возобновляемой и нетрадиционной энергетики.
Ключевые слова: *плазменная утилизация отходов, электродуговой реактор, синтез порошковых материалов.*

Существующие подходы к синтезу порошковых востребованных в энергетических технологиях материалов, в первую очередь, карбидов металлов и неметаллов, могут быть условно разделены на несколько групп. В первую очередь это «традиционные» методы, основанные на использовании печей всевозможных конструкций, обеспечивающих нагревание исходного сырья до требуемой температуры взаимодействия компонентов.

Широкое распространение получили методы механосинтеза, базирующиеся на длительном помоле исходного сырья. В последние годы существенно возросло количество работ, в которых используется одновременно высокие давления и температуры [1-2]. В некоторых случаях синтез осуществляется при ударно-волновой инициации процесса синтеза материала посредством фазовых переходов [3-5].

Важным современным методом является пиролиз, который одновременно может быть использован и как инструментарий для синтеза требуемых продуктов [6-8], так и может быть использован для получения исходного сырья для синтеза из отходов различного происхождения.

В последние несколько лет внимание ученых привлекают плазменные электродуговые методы синтеза ввиду простоты их реализации и широкого диапазона достигаемых температур [9-10]. Методика развивается в сторону еще большего упрощения и удешевления для повышения вероятности использования в промышленности [11-12].

Определенные успехи были достигнуты в области получения карбидов металлов в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде. Такой подход позволяет улучшить технические характеристики плазменного реактора и упростить методику синтеза.

Среди минусов методики и оборудования для ее реализации следует отметить необходимость согласования режимов работы дугового реактора с геометрическими параметрами разрядного контура, так как без согласования не достигается эффект самоэкранирования реакционного объема от кислорода воздуха и направление движения реакций сдвигается с карбидообразования в сторону оксидообразования. В этой связи требуется создание лабораторных стендов, способных регулировать в сериях экспериментов электрические параметры дугового реактора в широком диапазоне.

Создаваемый лабораторный стенд на базе плазменного реактора состоит из нескольких модулей: регулируемый силовой источник питания, корпус самого ректора в котором находятся: «рабочая зона», выпрямитель, сглаживающий дроссель, приборы учёта и регистрации электрических параметров, коммутирующее устройство, позволяющее осуществить переход с переменного напряжения в постоянное.

Основной стенда является относительно мощный источник питания, имеющий следующие параметры: $U_{вх}$=380В, $I_{кз.1}$=86А, $U_{вых}$=63В (напряжение холостого хода), $I_{кз.2}$=430А. Максимальная мощность источника питания P_{max}=32,5кВт. Мощность, подводимая к электродам «рабочей зоны» $P_{раб(кз)}$=27 кВт (в режиме КЗ).

В цепи для выпрямленного тока, используется силовая диодная сборка на 1200 А с принудительным воздушным дутьём и сглаживающим дросселем. В качестве проводников используется медная ошиновка общим сечением 68мм^2.

Источник питания был модернизирован, а именно, дооснащён двумя мощными вентиляторами, обеспечивающими принудительный поток воздуха в области первичной и вторичной обмоток, что позволило значительно снизить рабочие температуры обмоток и повысить время работы источника в рабочем цикле. Первичные испытания в режиме КЗ производились на протяжении 5 минут, что вдвое больше аналогичного показателя до проведенных модификаций. При этом температура обмоток снизилась с 90 ^{0}С до 50 ^{0}С.

Лабораторный экспериментальный стенд установлен в помещении на цокольном этаже, в данном кабинете была установлена дополнительная принудительная вентиляция, для отвода газов, получаемых в результате электродугового синтеза. Так как «рабочая зона» ректора огорожена со всех сторон листовой сталью толщиной

2мм и в некоторых местах используется противопожарный асбестовый материал, особых противопожарных требований к данной установке не предъявляется. Внешний вид создаваемого стенда представлен на рис. 1.



Рисунок 1 – Внешний вид лабораторного стенд на основе плазменного реактора

Таким образом, в рамках проделанной работы был создан лабораторный стенд, с расширенными электрическими параметрами и увеличенной продолжительностью работы разрядного контура. Данный стенд в дальнейшем будет использован для проведения экспериментальных исследований по получению карбидов металлов и неметаллов, а также в области плазменной утилизации отходов различного происхождения.

Список литературы / References:

1. В.А. Муханов, А.В. Гурьев, В.В. Гурьев, В.В. Мальчуков. Извлечение кубического нитрида бора из спеков// Сверхтвердые материалы. - 2005. -№4. - С. 80-83.

2. Mohammad Khazaei, Yunye Liang et al. High-pressure phases of hydrogen cyanide: formation of hydrogenated carbon nitride polymers and layers and their electronic properties // J.Phys.: Condens. Matter. – 2011.– V.23.-P. 1-12.

3.Tamikuni Komatsu. Shock synthesis and characterization of new diamond-like carbon nitrides // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2004. - №6. - P. 878 - 880.

4.Tamikuni Komatsu, Takako Nakamura. Polycondensation/pyrolysis of tris-s-triazine derivatives leading to graphite-like carbon nitrides // J. Matter. Chem. -2001.-№11.-P. 474-478.

5.Jianjun Liu, Toshimori Sekine, Takamichi Kobayashi. A new carbon nitride synthesized by shock compression of organic precursors // Solid State Communications. - 2006. - №137. - P. 21-25.

6. H. Montigaut, B. Tanguy, G. Demazeau, I. Alves, S. Courjault. C_3N_4: Dream or reality? Solvothermal synthesis as macroscopic samples of the C_3N_4 graphitic form // Journal of materials science. - 2000. - №35. - P. 2547-2552.

7. H. A. Ma, X. P. Jia, L. X. Chen, P.W. Zhu, W.L. Guo, X. B. Guo et.al. High-pressure pyrolysis of $C_3N_6H_6$: a route to preparing bulk C_3N_4 // J. Phys.: Condens. Matter. - 2002. - №14. P. 11269-11273.

8.Yuanchun Zhao, Zheng Liu et al. Large-Scale Synthesis of Nitrogen- Rich Carbon Nitride Microfibers by Using Graphitic Carbon Nitride as Precursor// Adv. Mater. 2008, 20, 1777–1781

9.Neha Arora, N.N. Sharma, Diamond Relat. Mater., 50, 135 (2014). DOI: 10.1016/j.diamond.2014.10.001.

10.Joseph Berkmans A, Jagannatham M, Rohit Reddy D, PrathapHaridoss, Diamond Relat. Mater., 55, 12 (2015). DOI: 10.1016/j.diamond.2015.02.004.

11. YanjieSu, Hao Wei, Tongtong Li, HuijuanGeng, Yafei Zhang, Mater. Res. Bull., 50, 23 (2014). DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.10.013.

12.A.Ya. Pak, I.I. Shanenkov, G.Y. Mamontov, A.I. Kokorina, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 93 (2020). DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2020.105343.

MODERNIZATION OF AN ELECTRIC ARC REACTOR FOR THE SYNTHESIS OF POWDER MATERIALS FOR ENERGY

Speranskiy M.Yu.[1], Lavrenchuk A.A.[1], Pak A.Ya.[2]
[1]Sevastopol State University,
33 Universitetskaya str., 299053, Sevastopol, Russia
[2]National Research Tomsk Polytechnic University,
Lenin ave. 30, 634050, Tomsk, Russia

Abstract. Synthesis of demanded powder materials is one of the main urgent tasks of the developing modern energy industry. The process of creating new materials is much faster today, this is due to the acceleration of scientific and technological progress, in particular, methods of digital design of crystal structures. Powder technology includes the synthesis of powders of oxides, carbides, borides, nitrides (other compounds) with a given composition, structure, morphology, dispersion, as well as with a given set of required properties. A volumetric product is usually formed by cold or hot pressing processes of ceramic powders obtained and prepared according to the appropriate technology. Especially in the modern world, the issues of obtaining powders and bulk materials used as catalysts or components of catalysts for renewable and unconventional energy are relevant.

Keywords: *plasma waste disposal, electric arc reactor, synthesis of powder materials*.

МИКРОТЕКСТУРИРОВАНИЕ ПОГЛОЩАЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ СОЛНЕЧНОГО КОЛЛЕКТОРА ОБЛУЧЕНИЕМ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Велиляев С.М.
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»,
295493, Республика Крым, г. Симферополь, ул. Киевская, 181
e-mail: zondaimehokage7@mail.ru

Аннотация. В статье приведены результаты экспериментальной проверки эффективности обработки поверхности лазером для повышения эффективности поглощения солнечной энергии. В ходе эксперимента произведена обработка методом лазерной абляции пластины из технически чистого алюминия марки А5М. Произведено исследование полученной морфологии поверхности. На экспериментальной установке, имитирующей солнечное излучение изучено влияние проведенного микротекстурирования на эффективность поглощения энергии пластинами с различной степенью обработки, проведен анализ потенциала применения технологии при производстве установок малой и средней мощности. В работе использована экспериментальная лазерная установка «Fmark-100 NS» для получения регулярных микрорельефов на поверхностях поглощающих пластин методом лазерной абляции, трехмерная топография увеличенной микротекстурированной области проанализирована программой ToupView, фотографии микротекстур были получены на электронном микроскопе Levenhuk DTX50, замер изменения температуры осуществлялся тепловизором Testo 870-1 и цифровым мультиметром с термопарой. В ходе экспериментальной проверки был получен следующий результат: прирост поглощенной энергии между необработанной пластиной, и обработанной с наименьшими параметрами в данном эксперименте составил 25 %. Было установлено, что нанесение микрорельефа на поверхность алюминиевой пластины позволяет повысить эффективность поглощения излучения до 86,36 % за счет многократного отражения, и, следовательно, поглощения большего процента энергии, попадающей на поверхность.
Ключевые слова: *солнечный коллектор, адсорбер гелиоустановки, лазерная абляция, поглощение солнечной энергии*

Возобновляемые источники энергии, в том числе и солнечная энергия, рассматривается многими исследователями как актуальный вопрос, позволяющий решить множество экономических и экологических проблем общества. Актуальность поиска путей повышения эффективности гелиосистем отмечались такими авторами как П.С. Хужаев, Р.С. Назаров, А.Б. Алимардонов, которые исследовали и предложили повышения эффективности солнечных коллекторов, через повышение эффективности приемных поверхностей энергетических установок [1]. Рядом авторов (В.И. Пахомов, В.С. Газалов, А.В. Брагинец В.В. Кувшинов, Л.М. Абдали, Н.В. Морозова, Б.Л. Крит, Ф.М. Аль-Руфаи, Х.А. Исса и др.) отмечается, что повышение эффективности прямого преобразования потока солнечной радиации в тепловую энергию может быть достигнута за счет использования абсорберов с высокой поглащающей способностью [2-8]. Как способ повышения отношения поглощенного света к падающему на поверхность металлов был расмотрен в работах В.С. Газалова, А.В. Брагинца, Э.Э. Ягьяева, С.Н. Акимова, М.О. Узбекова и А.Г. Тухтасинова [7-10].

Цель работы: проверка эффективности методики микротекстурирования металлической поверхности адсорбера для повышения их поглощающей способности

В данной работе представлена методика повышения поглощающей способности поверхности адсорбера с применением технологии лазерного микротекстурирования. Предлагаемое нами решение, а именно, нанесение микрорельефов и микротекстур на поверхность адсорбера солнечного коллектора, позволяет добиться повышения доли поглощённой солнечной энергии благодаря тому, что сложная, текстурированная поверхность образует множество плоскостей, способных улавливать лучи света, которые претерпевая множественное отражение с большей вероятностью поглощаются поверхностью адсорбера.

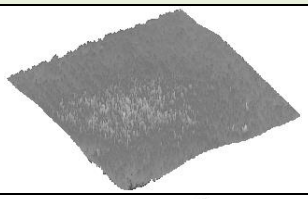
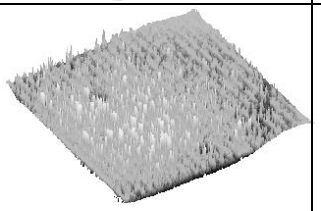
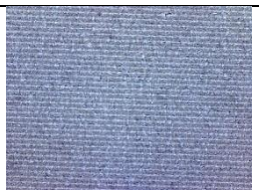
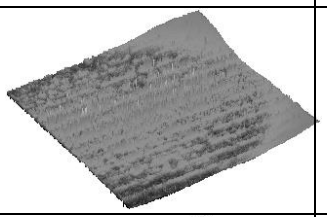
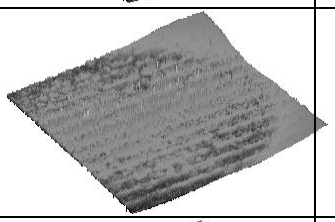
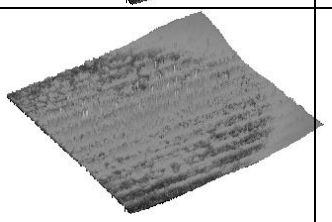
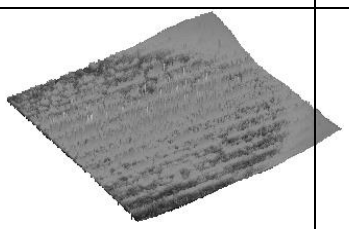
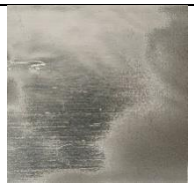
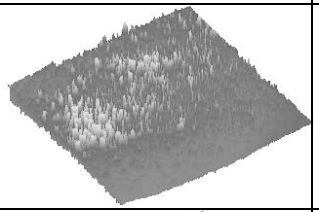
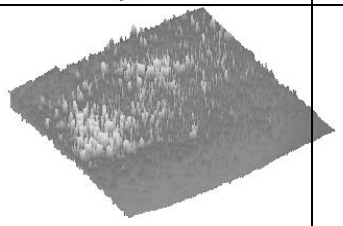
Регулярные микрорельефы на поверхностях поглощающих пластин методом лазерной абляции были нанесены на экспериментальной установке «Fmark-100 NS» с волоконным иттербиевым лазером, IPG Photonics. Максимальная энергия в импульсе – 5 мДж, рабочая длина волны излучения – 1,064 мкм, максимальная мощность –100 Вт, длительность импульсов 4-200 нс, частота импульса в 20 – 200 кГц. Для оценки эффективности предложенного технического решения повышения поглощающей способности поверхности металла нами было выполнено тринадцать образцов пластин с различными микротекстурами (табл. 1).

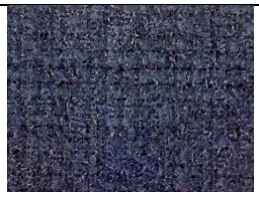
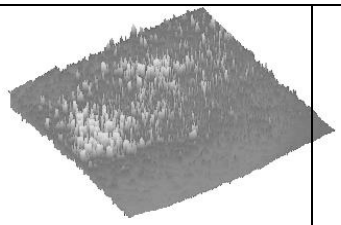
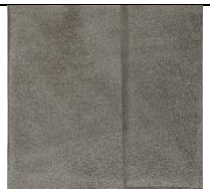
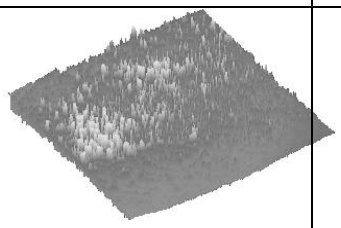
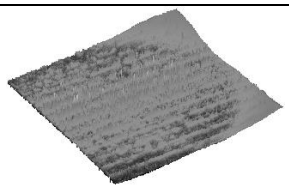
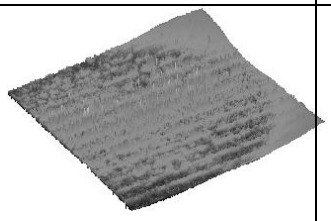
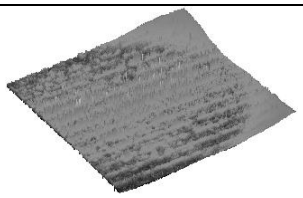
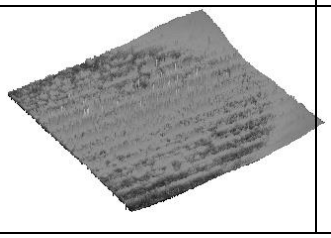
Так как, условия эксперимента организованы таким образом, что поток падающей на микротекстурированную поверхность энергии неизменен для всех образцов, эффективность их поглощающей способности можем оценить по росту температуры за фиксированный промежуток времени (30 с.).

Как видно из полученных данных (табл. 1), повышение поглощающей способности достигнуто. Прирост поглощенной энергии между необработанной пластиной, и обработанной с наименьшими параметрами в данном эксперименте составил 25 % (образец № 1). При этом, образец № 13 показал практически двукратный прирост поглощенной энергии (86,36 %). Полученные результаты позволяют судить о том, что на эффективность поглощения энергии поверхностью зависит от формы микротекстур,

которая в свою очередь, зависит от режимов обработки лазерным облучением, таких как продолжительность воздействия, мощность излучения, направление нанесения микротекстур.

Таблица 1 – Морфология поверхности пластин из А5М после лазерной абляции

№	Морфология поверхности после лазерной абляции без увеличения	Морфология поверхности после лазерной абляции при увеличении х200	Трехмерная топография поверхности	Нагрев за 30 с, °С
Не обработанный				44
1				55
2				60
3				62
4				68
5				69
6				70
7				71

8				72
9				72
10				75
11				78
12				80
13				82

Выводы. Микротекстурирование поверхности пластин адсорбера методом лазерной абляции позволяет улучшить поглощение солнечной энергии за счет эффекта множественного отражения от плоскостей, образованных микротекстурами на поверхности металла. В ходе экспериментальной работы, было установлено, что нанесение микрорельефа на поверхность алюминевой пластины позволяет повысть эффективность поглощения излучения от 25% до 86,36 %. Была выявлена зависимость формы микротекстур от режимов лазерной абляции, а также эффективности поглащения поверхности от формы микротекстур.

Список литературы / References:

1. Хужаев П.С., Назаров Р.С., Алимардонов А.Б. Повышение эффективности солнечного коллектора / П.С. Хужаев, Р.С. Назаров, А.Б. Алимардонов // Бюллетень науки и практики. 2017. №3 (16). URL: https://cyberleninka.ru/article/n/povyshenie-effektivnosti-solnechnogo-kollektora (дата обращения: 27.07.2022).

2. Кувшинов В.В. Экспериментальные исследования приемных поверхностей плоских солнечных коллекторов / В.В. Кувшинов, Л.М. Абдали, Н.В. Морозова, Б.Л. Крит, Ф.М. Аль-Руфаи, Х.А. Исса // ЭОМ. 2021. №1. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/eksperimentalnye-issledovaniya-priemnyh-poverhnostey-ploskih-solnechnyh-kollektorov (дата обращения: 27.07.2022).

3. Газалов В.С. Повышение эффективности поглощения энергии солнечного излучения разветвленной поверхностью солнечного коллектора / В.С. Газалов, А.В. Брагинец // Инновации в сельском хозяйстве. – 2014. – № 3(8). – С. 119-123.

4. Пахомов В.И. Повышение эффективности поглощения энергии солнечного излучения поверхностью солнечного коллектора как объектом с многократными отражениями / В.И. Пахомов, В.С. Газалов, А.В.Брагинец // Инновационное развитие АПК России на базе интеллектуальных машинных технологий: сб. науч. докладов Междунар. науч.-техн. конференции «Инновационное развитие АПК России на базе интеллектуальных машинных технологий» (г. Москва, ФГБНУ ВИМ, 17-18 сентября 2014 г.). – М.:ФГБНУ ВИМ, 2014» –С.372-376.

5. Абдиев Х. Структура и принципы солнечных коллекторов / Х. Абдиев, Б. Умаров, Д. Тоштемиров // Наука и современное общество: актуальные вопросы, достижения и инновации. – 2021. – С. 9-13.

6. Стрельников В.А. Влияние типа тепловоспринимающей поверхности солнечного коллектора на эффективность его работы / В.А. Стрельников, И.О. Швец // Проблемы и перспективы развития строительства, теплогазоснабжения и энергообеспечения: Материалы VIII Национальной конференции с международным участием, Саратов, 15–16 ноября 2018 года / Под редакцией Ф.К. Абдразакова. – Саратов: Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова, 2018. – С. 310-313.

7. Брагинец А.В. Повышение эффективности поглощения энергии солнечного излучения развитой поверхностью солнечного коллектора / В.С. Газалов, А.В. Брагинец // Инновации в сельском хозяйстве. – 2014. – № 3 (8). – С. 119-123.

8. Брагинец Андрей Валерьевич. Совершенствование энергосберегающей гелиоэлектрической системы горячего водоснабжения животноводческих объектов: диссертация ... кандидата Технических наук: 05.20.02 / Брагинец Андрей Валерьевич; [Место защиты: ФГБОУ ВО Донской государственный аграрный университет], 2017. – 203 с.

9. YagyaevElmar and AkimovSeran. (2020). Improvement of high-speed steel cutting tool production technology using the method of nanostructure generation by laser ablation. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 889. 012031. 10.1088/1757-899X/889/1/012031.

10.УзбековМ.О. Тепловаяэффективностьсолнечноговоздухонагревательногоколлекторасметаллическимстружечнымабсорбером / М.О. Узбеков, А.Г. Тухтасинов // Журнал СФУ. Техника и технологии. 2020. №6. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/teplovaya-effektivnost-solnechnogo-vozduhonagrevatelnogo-kollektora-s-metallicheskim-struzhechnym-absorberom(дата обращения: 27.07.2022).

MICROTEXTURING OF THE ABSORBING SURFACE OF A SOLAR COLLECTOR BY IRRADIATION WITH LASER PULSES

Veliliaev S.M.
Physical and technical institute of V.I. Vernadsky Crimean Federal University
Prospekt Vernadskogo 4, Simferopol, Republic of Crimea, 295007
e-mail:zondaimehokage7@mail.ru

Abstract. The article presents the results of an experimental verification of the efficiency of surface treatment with a laser to increase the efficiency of solar energy absorption. In the course of the experiment, a plate made of commercially pure A5M aluminum was processed by laser ablation. The obtained surface morphology was studied. The effect of microtexturing on the efficiency of energy absorption by plates with various degrees of processing was studied on an experimental setup that simulates solar radiation, and an analysis was made of the potential for using the technology in the production of low- and medium-power plants. In this work, an experimental Fmark-100 NS laser device was used to obtain regular microreliefs on the surfaces of absorbing plates by laser ablation, the three-dimensional topography of the enlarged microtextured area was analyzed by the ToupView program, photographs of microtextures were taken on a Levenhuk DTX50 electron microscope, temperature changes were measured using a Testo 870 thermal imager -1 and a digital multimeter with a thermocouple. During the experimental verification, the following result was obtained: the increase in the absorbed energy between the untreated plate and the one processed with the smallest parameters in this experiment was 25%. It was found that the application of a microrelief on the surface of an aluminum plate makes it possible to increase the efficiency of radiation absorption up to 86.36% due to multiple reflections, and, consequently, the absorption of a larger percentage of the energy incident on the surface.
***Key word**: solar collector, solar adsorber, laser ablation, solar energy absorption*

ТЕХНОЛОГИЯ МОНИТОРИНГА СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ

Кузнецов П. Н.[1], Котельников Д. Ю.[1]
[1] Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская 33, 299053, Севастополь, Россия
e-mail: dykotelnikov@ya.ru

Аннотация. Задача повышения надежности энергоснабжения потребителей является важной системообразующей частью энергетической политики Российской Федерации. К одному из возможных путей решения этой задачи относится использование распределенной генерации энергии, в концепцию которой входит использование возобновляемых источников энергии и, в частности, солнечной энергетики. Кроме этого, необходимо отметить, что удовлетворение возросших потребностей в энергии только за счет использования традиционного производства электроэнергии приведет к ухудшению экологической ситуации. Однако, надежная работа фотоэлектрических установок, как и любых технически сложных устройств энергетики, невозможна без систематической диагностики и мониторинга состояния. При этом реализация данных мероприятий применительно к солнечным электростанциям, имеет повышенную сложность, обусловленную большой площадью поля генерации, условиями эксплуатации и недостаточным опытом промышленного использования. Авторами предлагается подход, ориентированный на повышение энергетической эффективности промышленных солнечных электростанций за счет автоматизации процедур диагностики фотоэлектрических модулей.
***Ключевые слова**: технология мониторинга, поверхность фотоэлектрических модулей, солнечные электростанции, беспилотные летательные аппараты, нейронные сети, машинное зрение*

Значение возобновляемой энергетики в мире с каждым годом возрастает. В настоящее время практически не сохранилось барьеров, долгое время препятствующих активному внедрению энергоустановок, преобразующих возобновляемые источники энергии (ВИЭ). Прежде всего это стало возможно благодаря трём трендам: стремительному развитию технологий, достижению сетевого паритета по экономической эффективности, а также решению проблем, связанных с электросетевой интеграцией. Ранее строительство солнечных и ветровых электростанций являлось весьма дорогостоящим мероприятием, влекущим большое количество рисков, и оправданным лишь в определенных условиях. При этом, в ряде случаев, технологии преобразования ВИЭ уже сейчас сравнялись, или даже опережают по экономическим показателям эффективности традиционную генерацию. Необходимо отметить, что темпы развертывания ветровых и солнечных электростанций в совокупности со снижением их стоимости вызывают удивление даже у оптимистично настроенных игроков энергетической отрасли и аналитиков.

Согласно данным Международного агентства по возобновляемым источникам энергии (IRENA) в 2020 году, не смотря на кризисные условия, вызванные пандемией COVID-19, в мире было введено в эксплуатацию 260 ГВт генерирующих мощностей с ВИЭ. Этот показатель более чем в четыре раза превосходит динамику ввода мощностей, использующих другие виды генерации. Необходимо также отметить, что в 2019 г. в мировом энергетическом секторе 20% рабочих мест приходилось на специалистов по возобновляемой энергетике, что составило около 11,6 млн рабочих мест. В 2012 г. количество рабочих мест по этому направлению составляло 7,3 млн человек. Такая положительная динамика является особенно показательной ввиду того, что общее количество рабочих мест в энергетической отрасли за эти годы уменьшилось.

Использование установок, работающих от ВИЭ, для энергоснабжения удаленных малонаселенных районов, в рекреационных, а также заповедных регионах, позволяет сохранить экосистему, получать электрическую энергию там, где отсутствуют традиционные источники энергоресурсов, или их доставка затруднена. Также применение таких установок позволяет повысить надежность электроснабжения за счет использования принципов распределенной генерации, что является актуальным обстоятельством для многих регионов нашей страны ввиду существующего большого износа электрических сетей. Среди возобновляемых источников энергии, с точки зрения доступности, одним из наиболее перспективных представляется использование солнечной энергии в виде фотоэлектрических установок, повышению эффективности которых, исследованию характеристик, а также разработке методов диагностики и анализа посвящена данная работа.

Тематика работы соответствует Федеральному закону РФ№261-ФЗ от 23.11.2009 г. «Об энергосбережении и повышении энергетической эффективности» и о внесении изменении в отдельные законодательные акты Российской федерации, постановлению Правительства РФ №47 от 23.01.2015г. «О стимулировании использования возобновляемых источников энергии на розничных рынках электроэнергии», Распоряжению Правительства РФ №151-р от 02.02.2015 «Стратегии устойчивого развития сельских территорий РФ на период до 2030 г.».

Использование солнечной энергетики требует оптимизации последовательности преобразования и поддержания рабочих характеристик фотоэлектрических модулей. Характеристики модулей подвержены воздействию факторов различной природы, от не качественных материалов и нарушения технологии установки самих модулей, до загрязнённости, дефектов и повреждений их поверхностей. Загрязнённость поверхности фотоэлектрических модулей влечёт за собой уменьшение энергетической эффективности всей

фотоэлектрической станции ввиду рассогласования по напряжению в точках максимальной мощности (ТММ). Ввиду этого, для поддержания энерговыработки СЭС важно осуществлять систематический мониторинг и диагностику фотоэлектрических модулей, расположенных на территории станции.

Данная проблема усугубляется тем, что в настоящее время, около 70% действующих солнечных электростанций спроектированы таким образом, что фотоэлектрические панели расположены на опорных конструкциях по несколько штук (от двух до шести) в вертикальной плоскости. Это делают с целью получения максимального количества электрической энергии с ограниченной площади. Вследствие этого возникают проблемы, связанные с частичным, или полным затенением нижних групп панелей при больших значениях азимутального угла, например, в зимнее время [1,2]. Так как фотоэлектрические модули включают в себя шунтирующие диоды, то они отключат (шунтируют) часть фотоэлектрических панелей, имеющих затенение. В результате этого, изменяются вольтамперные характеристики параллельных группы. Так как напряжение параллельных групп становится не одинаковым в точках максимальной мощности, отбор электрической энергии от таких модулей осуществляется не в оптимальном режиме. Это приводит к значительному снижению энерговыработки станции. Снижение энерговыработки схожим образом происходит вследствие любой причины, вызывающей шунтирование панелей диодами, например, при загрязнении, повреждении и неравномерном освещении фотоэлектрических преобразователей. Кроме того, частичное затенение модулей может возникать вследствие причин, не зависящих на прямую от проектных особенностей солнечных электростанций. Одним из основных примеров такого затенения является тень от растительности (рис. 1).

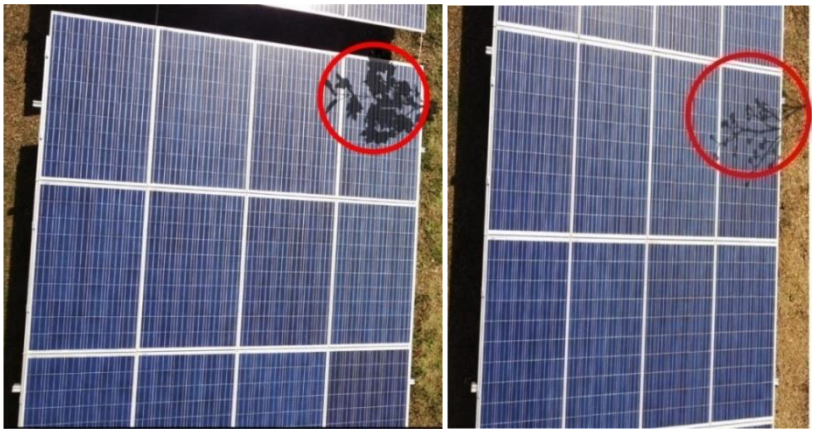


Рисунок 1 – Частичное затенение фотоэлектрических модулей от растительности

На текущий момент существует несколько способов решения проблемы мониторинга характера освещенности поверхностей модулей [3-9]:

1. Способ, основанный на визуальном осмотре поверхностей фотоэлектрических модулей персоналом СЭС. Данный способ является одним из первых решений проблемы мониторинга состояния модулей, но, на текущий момент, является неэффективным ввиду чрезвычайной затратности по времени, подверженности человеческому фактору и привлечения дополнительной рабочей силы. Данное решение не позволяет своевременно реагировать на возникающие механические повреждения и загрязнения модулей, что приводит к снижению энергоэффективности и, как следствие, финансовым потерям.

2. Способ, основанный на измерении и контроле электрических параметров посредством установки специальных датчиков. Некоторые производители фотоэлектрических модулей устанавливают датчики, контролирующие его параметры, непосредственно на заводе изготовителе, но подобная процедура приводит к существенному удорожанию. С целью снижения стоимости систем мониторинга на некоторых СЭС устанавливают датчики, контролирующие параметры групп модулей. Однако такое решение по-прежнему является весьма дорогостоящим и образует избыточно сложные, перегруженные датчиками информационные системы.

3. Способ, основанный на применении беспилотных летательных аппаратов (БПЛА) для фотофиксации поверхности модулей с последующей ручной обработкой фото и видео материалов. Данное решение является одним из прорывных в области мониторинга состояния фотоэлектрических модулей, ввиду повышения степени автоматизации. Основной его недостаток заключается в необходимости последующей ручной обработки данных, полученных от БПЛА, что существенно снижает его эффективность ввиду невысокой скорости обработки данных и наличия человеческого фактора.

Поскольку описанные способы имеют множество недостатков, для решения задачи мониторинга и диагностики предлагается использовать автоматизированный комплекс с БПЛА, системой детектирования повреждений и степени загрязнения фотоэлектрических модулей, основанной на методах машинного зрения и нейросетевой классификации. Использование таких систем является следующей логической ступенью при разработке автоматизированных комплексов мониторинга объектов, располагающихся на больших территориях. По своим способностям, данные решения существенно превышают человеческие возможности анализа и сбора информации, сохраняя точность распознавания и классификации в процессе своей работы.

Для создания автоматизированного комплекса мониторинга и диагностики фотоэлектрических модулей необходимо решить многоуровневые и многоэтапные задачи, такие как: создание нейронной сети и

интерактивной карты СЭС, настройка и отладка БПЛА, разработка и настройка канала передачи данных между всеми вышеуказанными объектами [10].

Первым этапом разработки автоматизированного комплекса, является создание нейронной сети, основная задача которой заключается в выявлении проблемных участков СЭС посредством использования технологий машинного зрения и нейросетевой классификации. В результате анализа, удалось определить, что для решения задачи мониторинга солнечной электростанции на предмет выявления затенённых модулей наиболее оптимальным является алгоритм InceptionV2, как наиболее точный и не ресурсоёмкий среди прочих.

Кроме выбора оптимального алгоритма работы свёрточной сети была создана релевантная обучающая выборка, состоящая из фотографий фотоэлектрических модулей, имеющих типовые повреждения, затенения и дефекты. С целью преобразования данных выборки в «понятные» для нейронной сети переменные была выполнена процедура разметки и аннотирования. Разметка выборки была реализована на предмет типовых отклонений фотоэлектрических модулей от их нормального состояния. Для решения данной задачи использовался инструмент аннотирования (создания меток) – LabelImg.

Следующим этапом разработки автоматизированного комплекса является создание, проверка на ошибки и обучение нейронной сети на размеченной и аннотированной выборке. Для исключения возникновения переобучения нейронной сети, в ходе прохождения эпох обучения, осуществлялся контроль за параметрами «потери» и «точность». В случае переобучения нейронная сеть будет не корректно детектировать повреждения, затенения и дефекты фотоэлектрических модулей, ввиду снижения способности к обобщению данных. По окончанию обучения формируется итоговый файл с графом, содержащим все необходимые для дальнейшего использования данные [11,12].

После создания и обучения нейронной сети была построена интерактивная карта, которая предназначена для вывода результатов детектирования и мониторинга СЭС. Это позволит обслуживающему персоналу станции оперативно реагировать и устранять возникающие неисправности, или дефекты, при этом, практически не затрачивая время на поиск проблемных мест. Интерактивная карта была построена на основе проекта станции и координат фотоэлектрических модулей.

Выявление дефектов производится посредством данных, получаемых с видеокамеры БПЛА, которые передаются в рабочую область обученной нейронной сети. При этом, для ускорения работы, предварительно выполняются процедуры раскадровки и нормализации. Приведённые к необходимому для нейронной сети формату изображения обрабатываются алгоритмами машинного зрения, которые выявляют дефекты фотоэлектрических модулей и формируют файл с результатами своей работы (рис.2), пригодный для дальнейшей обработки.



Рисунок 2 – Нейросетевое детектирование затененных фотоэлектрических модулей

Из результирующего файла извлекаются данные с метками времени детектирования затенённого модуля, которые совмещаются с временем видеофайла и данными о геопространственном расположении, импортированными из логов БПЛА [13,14]. Выполнение синхронизации позволяет определить в какой точке солнечной электростанции находился БПЛА в момент обнаружения дефекта. После чего результаты обработки выводятся на интерактивной карте СЭС.

Таким образом, автоматизированный комплекс позволит увеличить энергетическую эффективность промышленных солнечных электрических станций за счет использования беспилотных летательных аппаратов, технологий машинного зрения и методов нейросетевого анализа. Предлагаемый автоматизированный комплекс будет существенно дешевле, чем использующиеся на крупных солнечных электростанциях решения, основанные на использовании датчиков, устанавливаемых в соединительных щитах. Также, внедрение данного решения на существующих СЭС не требует дополнительных затрат на их схемную и конструкторскую переконфигурацию. Однако, при всех достоинствах, применение данного автоматизировано комплекса ограничено погодными условиями (например, во время дождя или сильного ветра), а также временем светового дня.

Разработанный автоматизированный комплекс мониторинга и диагностики фотоэлектрических модулей позволяет решать задачу оперативного отслеживания состояния СЭС. Отличительной особенностью использования комплекса является высокая скорость и качество обследования рядов модулей. Предварительные тесты показали, что точность детектирования проблемных мест составляет не менее 92%. Кроме этого, к достоинствам комплекса можно отнести простоту внедрения на промышленных СЭС. Это связано с тем, что его функционирование не требует дополнительных конструктивных изменений в существующем проекте станции.

Список литературы / References:

1. Кузнецов П.Н. Исследование повышения эффективности фотоэлектрических установок, работающих в условиях частичного затенения /П.Н. Кузнецов, Л.Ю. Юферев //Вестник аграрной науки Дона.–2018.–№42.-С.12-22.

2. Лукутин Б. В., Муравлев И. О., Плотников И. А. Системы электроснабжения с ветровыми и солнечными электростанциями //Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2015.

3. Sun, D., Böhringer, K. F. (2020). An active self-cleaning surface system for photovoltaic modules using anisotropic ratchet conveyors and mechanical vibration. Microsystems &Nanoengineering, 6(1).

4. Chaichan, M. T., Abass, K. I., Kazem, H. A. (2018). Energy yield loss caused by dust and pollutants deposition on concentrated solar power plants in Iraq weathers. International Research Journal of Advanced Engineering and Science, 3(1), 160–169.

5. Kazmerski, L. L., et al. (2016). Fundamental studies of adhesion of dust to PV module surfaces: Chemical and physical relationships at the microscale. IEEE Journal of Photovoltaics, 6(3), 719–729.

6. Klugmann-Radziemska, E., Rudnicka, M. (2020). The Analysis of working parameters decrease in photovoltaic modules as a result of dust deposition. Energies, 13(16), 4138. https://doi.org/10.3390/en13164138.

7. Кузнецов П. Н., Лавренчук А. А., Юферев Л. Ю. Устройство удаленного мониторинга электрических параметров солнечной электростанции // Междун. журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2018. – № 5-1. – С. 37–42.

8. Vergura, S. (2021). Correct settings of a joint unmanned aerial vehicle and infrared camera system for the detection of faulty photovoltaic modules. IEEE Journal of Photovoltaics, 11(1), 124–130.

9. Hildmann, H., Kovacs, E. (2019). Review: Using unmanned aerial vehicles (UAVs) as mobile sensing platforms (MSPs) for disaster response, civil security and public safety. Drones, 3(3), 59. https://doi.org/10.3390/drones3030059.

10. Котельников, Д. Ю. Устройство автоматического мониторинга и диагностики солнечной электростанции / Д. Ю. Котельников, П. Н. Кузнецов // Дневник науки. – 2021. – № 5(53).

11. Котельников, Д. Ю. Использование беспилотных летательных для мониторинга и диагностики солнечных электростанций / Д. Ю. Котельников, П. Н. Кузнецов // Энергетические установки и технологии. – 2021. – Т. 7. – № 2. – С. 80-86.

12. Kuznetsov P. N. Automated complex of intelligent monitoring of a solar power plant / P. N. Kuznetsov, D. Y. Kotelnikov // Journal of Physics: Conference Series, Krasnoyarsk, Russia, 24 сентября – 03 2021 года / Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering Associations. – Krasnoyarsk, Russia: IOP Publishing Ltd, 2021. – P. 52025. – DOI 10.1088/1742-6596/2094/5/052025.

13. Кузнецов, П. Н. Автоматизированный технологический комплекс мониторинга и диагностики виноградников / П. Н. Кузнецов, Д. Ю. Котельников // Вестник аграрной науки Дона. – 2021. – № 4(56). – С.16-23.

14. Кузнецов, П. Н. Автоматизированный комплекс интеллектуального мониторинга солнечной электростанции / П. Н. Кузнецов, Д. Ю. Котельников // Энергобезопасность и энергосбережение. – 2021. – № 6. – С. 39-45. – DOI 10.18635/2071-2219-2021-6-39-45.

TECHNOLOGY FOR MONITORING THE STATE OF SURFACES OF PHOTOELECTRIC MODULES

Kuznetsov P. N.[1], Kotelnikov D. Y.[1]
[1]Sevastopol State University
Universitetskaya str., 33, Sevastopol, 299053, Russia
e-mail:dykotelnikov@ya.ru

Abstract. The task of increasing the reliability of energy supply to consumers is an important backbone part of the energy policy of the Russian Federation. One of the possible ways to solve this problem is the use of distributed energy generation, the concept of which includes the use of renewable energy sources and, in particular, solar energy. In addition, it should be noted that meeting the increased energy demand only through the use of traditional electricity generation will lead to a deterioration in the environmental situation. However, reliable operation of photovoltaic installations, as well as any technically complex energy devices, is impossible without systematic diagnostics and condition monitoring. At the same time, the implementation of these measures in relation to solar power plants has increased complexity due to the large generation field area, operating conditions and insufficient experience in industrial use. The authors propose an approach focused on improving the energy efficiency of industrial solar power plants by automating the diagnostic procedures for photovoltaic modules.

Keywords: *monitoring technology, surface of photovoltaic modules, solar power plants, unmanned aerial vehicles, neural networks, machine vision*

МЕТОДЫ ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ КОМБИНИРОВАННЫХ СИСТЕМ: БИОГАЗОВЫХ УСТАНОВОК С СОЛНЕЧНЫМИ КОЛЛЕКТОРАМИ

Жиганов И. Г. [1], Кувшинов В.В. [1]
[1] Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская 33, 299053, Севастополь, Россия

Аннотация. Описывается комбинированная система производства биогаза с солнечными коллекторами. Определяются основные факторы оптимизации комбинированных установок. Рассматривается оптимизация критериев, влияющих на выход биогаза с помощью теории граф*ов.*
Ключевые слова: *Биогазовая система, биогаз, солнечный коллектор, технологический режим, теория графов.*

Введение. На сегодняшнее время актуальной проблемой для Республики Крым и г. Севастополя является безопасность энергообеспечения населения. По состоянию с 2013г. по 2022г. в период вхождения Республики Крым в состав России, состояние энергообеспечения значительно улучшилось. Уровень газификации в этот период увеличился с 67% до 75%, что составляет прирост за 8 лет 8%. Сегодня Крым полностью обеспечивает себя электроэнергией от недавно построенных «Балаклавской ТЭС» (суммарная мощность 470 МВт) и «Таврической ТЭС» (суммарная мощность 470 МВт).

Однако, если сравнивать энергообеспечение городских и сельских поселений, то в городах и посёлках городского типа обеспеченность населения природным газом – 84,9%, в сёлах – 47,7%. Значительное отставание газификации в сельской местности обусловлено рядом причин, основными из которых являются расположение в отдалении от магистральных газопроводов и малая численность населения, что делает не рентабельным проведение газопровода.

Решением по газификации таких сел может быть внедрение малых фермерских биогазовых установок. Сырьем для этих установок может служить навоз как от КРС (крупный рогатый скот), так и от курей, а на выходе получается высококалорийный газ (смесь CH_4 60 % + CO_2 40%) который возможно использовать как на приготовление пищи, так и, при возможности установки газгольдера, на отопление дома.

Кроме биогазовых установок в крымском регионе большим потенциалом обладает солнечная энергетика. Теоретическая мощность теплового излучения составляет более 1000 Вт/м^2. Перспективным направлением в проектировании нетрадиционных источников энергии является разработка комбинированных систем. Такие системы позволяют усилить положительные стороны друг друга и с нивелировать недостатки. В данной статье мы рассмотрим комбинированную систему выработки биогаза с солнечными коллекторами.

Постановка задачи исследования. Задача анализа комбинированных систем выработки биогаза с солнечными коллекторами состоит в изучении свойств и эффективности системы в зависимости от структуры технологических связей между отдельными ее объектами, а также от конструкционных и технологических параметров системы и параметров технологических режимов установок.

- К конструкционным параметрам относятся: объем биогазовой установки, доза загрузки биомассы, количество загрузок, метод перемешивания и термостатирования и геометрические размеры участвующих в этом аппаратах.
- Технологическими параметрами аппаратов являются коэффициенты теплоотдачи и теплопередачи от биомассы к стенке реактора и от теплообменника к биомассе, скорость вращения мешалки, интенсивность перемешивания.
- Параметры технологических режимов биогазовых установок – это рабочая температура брожения биомассы, давление в реакторе, длительность брожения, объемный суточный расход биомассы, стадийность брожения.

Основная задача анализа биореакторов заключается в том, чтобы математически связать характеристику состояния системы (значения выхода метана) с параметрами и характеристиками состояния биореактора в зависимости от структуры технологических связей между ними в биоэнергетической системе.

Математическая постановка задачи анализа биоэнергетических систем формируется в определении следующих критериев:

$$\overline{V}_{вых} = f\,(\overline{T}\cdot\overline{P}\cdot\overline{pH}\cdot\overline{K}\cdot\overline{D}\cdot\overline{G}\,),$$

$$\Psi = \psi\,(\overline{T}\cdot\overline{P}\cdot\overline{pH}\cdot\overline{K}\cdot\overline{D}\cdot\overline{G}\,),$$

где $\overline{T}$ – вектор температур выбранных режимов сбраживания; $\overline{P}$ – вектор давления в реакторе; $\overline{pH}$ - вектор кислотности биомассы; Ψ – критерий эффективности биоэнергетических систем; $\overline{V}_{вых}$ – вектор выхода метана; $\overline{K}$ – вектор заданных температур входных потоков; $\overline{D}$ – вектор заданных или рассчитываемых технологических параметров; $\overline{G}$ – заданная структура технологических связей (технологическая топология) биоэнергетических систем.

С математической точки зрения задача анализа биоэнергетических систем сводится к решению многомерных нелинейных систем уравнений с использованием различных численных методов, в частности методов нелинейного программирования.

На сегодняшний день очень важной задачей при проектировании биогазовых установок стоит создание более совершенного типа технологии. В большинстве случаев биогазовые установки становились нерентабельными из-за больших эксплуатационных затрат, связанных с подогревом и измельчением биомассы.

Задачей оптимизации является поиск экстремума выбранного критерия эффективности или оптимизации. Критерий оптимизации может быть:

- технологическим,
- термодинамическим,
- экономическим.

Если произвести анализ важности критериев, то, несомненно, на первом месте окажется экономический, т. к. оптимизируя технологию или энергетический баланс системы, мы в конечном итоге стремимся уменьшить эксплуатационные затраты.

Существует два вида экономического критерия: приведенные затраты на строительство и функционирование биогазовой установки, а также приведенный доход и прибыль.

Приведенные затраты могут быть определены по следующей формуле:

$$П = E \cdot Ц + \sum c_i \cdot Q_i \cdot \Theta_i ,$$

где E – нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений, 1/год; $Ц$ – капитальные затраты, руб. c_i – стоимость энергетических потоков, участвующих в процессе анаэробного сбраживания, руб./Вт (руб./Дж); Q_i – расход энергоносителя, Вт·ч (Дж/час); Θ_i – продолжительность годовой эксплуатации биоэнергетической системы, час/год.

Еще одним показателем экономической эффективности является приведенный доход:

$$Д_{пр} = \sum_i Ц_i \cdot B_i - Э - E_н \cdot K_t ,$$

где $Ц_i$ – отпускная цена на выходной продукт биоэнергетической системы (биогаз, высококачественные удобрения); B_i – годовой объем выпуска и реализации i- го вида конечной продукции; Э – суммарные эксплуатационные затраты, руб./год; $E_н$ – нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений, 1/год; K_t – производственные фонды, руб.

В качестве термодинамического критерия оптимизации могут применяться приведенные затраты через затраченную на процесс энергию:

$$П_w = E_н \cdot к_w \cdot W + \frac{W \cdot c_q \cdot \Theta}{\eta_t}$$

где W–количество энергии, затраченное в процессе, кВт·ч; $к_w$ – удельные капитальные вложения, отнесенные к затраченной энергии, руб./(кВт·ч); $E_н$ – нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений, 1/год; C_q– стоимость единицы теплоты, руб./(кВт·ч); Θ – количество часов работы биоэнергетической системы, час/год; η_t – термодинамический КПД процесса.

Термодинамический КПД биоэнергетических систем показывает долю биогаза, которая остается после покрытия с его помощью энергетических потребностей

$$\eta_t = 1 - \frac{\left(Q_{ж} + Q_{п} - \Delta Q^{экз}\right) \cdot 86400}{Q_н \cdot V_{бз} \cdot \eta_к}$$

где $Q_ж$– энергия, расходуемая на подогрев биомассы, кВт; $Q_п$– потери теплоты в окружающую среду через ограждения, кВт; $\Delta Q^{экз}$– энергия экзотермической реакции ферментации, кВт; $Q_н$ – низшая теплота сгорания биогаза, кДж/м^3 $V_{бг}$– объемный выход биогаза, м^3/сут.; $\eta_к$ – коэффициент, характеризующий потерю теплоты в котлах или при производстве электроэнергии, если не известен способ сжигания, то k принимается 0,9.

Для математического описания биоэнергетических систем может потребоваться знание огромного количества производственных или экспериментальных данных. Такое условие может значительно затруднить поиск технологических критериев оптимизации. В таких случаях многие исследования ведутся с помощью теории графов.

Результаты исследования. Рассмотрим схему комбинированного энергокомплекса (рис.1) с применением биогазовых технологий и солнечного коллектора.

Для проведения анализа оптимизации структуры технологических и энергетических потоков были построены, соответственно, топологический параметрический потоковый граф (рис. 2) и эксергетический потоковый граф (рис. 3) с матрицами инициаций.

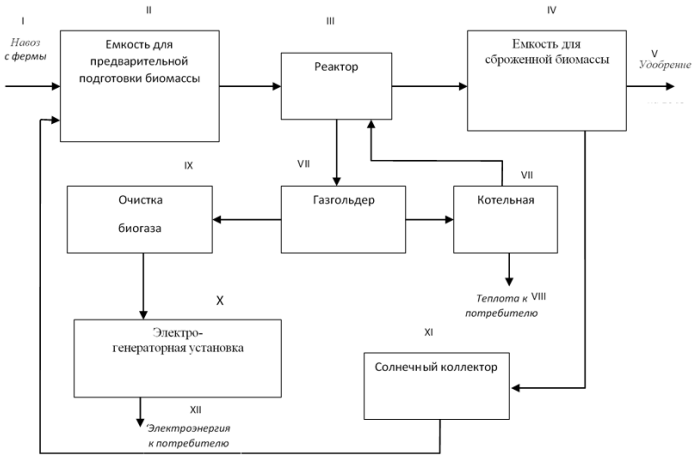
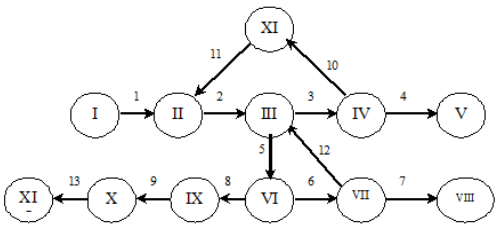
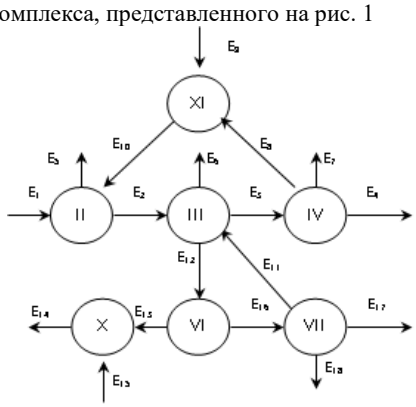


Рисунок 1 – Схема биоэнергетического комплекса с получением тепловой и электрической энергии для сельскохозяйственных предприятий.



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
I	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
II	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
III	0	1	-1	0	-1	0	0	0	0	0	0	1	0
IV	0	0	1	-1	0	0	0	0	0	-1	0	0	0
V	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
VI	0	0	0	0	1	-1	0	-1	0	0	0	0	0
VII	0	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	-1	0
VIII	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
IX	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	0
X	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
XI	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0
XII	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

Рисунок 2 – Топологический параметрический потоковый граф и матрица инциденций биоэнергетического комплекса, представленного на рис. 1



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
II	1	-1	0	0	-1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
III	0	1	-1	0	0	-1	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	0	0
IV	0	0	1	-1	0	0	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
VI	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0	-1	0	0
VII	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	1	-1	-1
X	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	1	0	0	0
XI	0	0	0	0	0	0	0	1	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0

Рисунок 3 – Эксергетический потоковый граф и соответствующая матрица инциденций биоэнергетического комплекса, представленного на рис. 1

Выводы. Построенные таким образом потоковые графы и матрицы инициаций являются основой для нахождения оптимальных значений параметров, в зависимости от выбранного критерия оптимизации. Нахождение оптимальных значений происходит путем сканирования матрицы инициаций графа и определения булевой переменной на своем пути с помощью ЭВМ в каждой узловой точке.

Основной вид топлива комбинированной солнечно-биогазовой установки – газ, а солнечная система только компенсирует затраты энергии на подогрев, следовательно, в такой системе термодинамический КПД комбинированной установки выше, чем в моноустановке. Комбинированное использование солнечно-биогазовой установки позволяет убрать недостаток солнечного коллектора в невозможности выработки энергии ночью.

Список литературы / References:

1. Панцхава Е.С. Биоэнергетика. Мир и Россия. Биогаз. Теория и практика. Монография. – М.: Издательство «Русайнс», 2015. – 972 с.

2. Кафаров В. В., Мешалкин В. П., Гурьева Л. В. Оптимизация теплообменных процессов и систем – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 192 с.

3. Баадер Б., Доне Е., Брендерфер М. Биогаз: Теория и практика. - М.: Колос. - 1982. –148с.

4. Семененко И.В. Проектирование биогазовых установок. – К.: Техника, 1992. – 346 с.

5. Кувшинов В.В., Жиганов И.Г. Комбинированные солнечные установки // Сборник статей по материалам научно-практической конференции с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2021», 2021. С. 715-718.

6. Кувшинов В.В., Жиганов И.Г. Комбинированная солнечно-биоэнергетическая установка для сельского хозяйства Республики Крым. – Севастополь: Журнал «Энергетические установки и технологии», 2019, Т 5 № 2. С. 94-98.

7. Официальный сайт Управления Федеральной службы государственной статистики по Республике Крым и г. Севастополю http://crimea.gks.ru.

METHODS OF OPTIMIZATION OF TECHNOLOGICAL MODES OF COMBINED SYSTEMS: BIOGAS PLANTS WITH SOLAR COLLECTORS

Zhiganov I.G.[1], Kuvshinov V.V.[1]
[1]*Sevastopol State University*
Universitetskaya str., 33, Sevastopol, 299053, Russia

Abstract. A combined biogas production system with solar collectors is described. The main factors of optimization of combined installations are determined. Optimization of criteria affecting biogas yield using graph theory is considered.

Key word*. Biogas system, biogas, solar collector, technological regime, graph theory.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КПД СИСТЕМЫ БЕСПРОВОДНОЙ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ ОТ ПАРАМЕТРОВ РЕЗОНАНСНОГО КОНТУРА

Гайдук С.В.[1], Завьялов В.М. [2], Абейдулин С.А.[3]
Севастопольский государственный университет, Институт ядерной энергии и промышленности
ул. Курчатова 7, 299000, Севастополь, Россия.
[1]*SVGaidyk@sevsu.ru.*[2]*VMZavyalov@sevsu.ru;*[3]*SAAbeidulin@sevsu.ru*

Аннотация. Рассматривается система беспроводной передачи энергии с последовательной топологией – как система наиболее устойчивая к возмущениям и обеспечивающая высокий коэффициент передачи мощности. Описана математическая модель рассматриваемой системы во временной области. Получены зависимости КПД и АЧХ как функции от параметров системы. Проведён анализ графиков КПД и АЧХ от резонансной частоты. На основании анализа графиков с помощью расчётной программы получен трёхмерный график зависимости КПД от собственной и взаимной индуктивности катушек, системы БПЭ при фиксации резонансной частоты, при определённом сопротивлении нагрузки. Для экспериментальной модели системы БПЭ с последовательной топологией, при учете реальных параметров, построен трёхмерный график, анализируя который, можно определить закономерности связи КПД с параметрами системы, а именно индуктивностью и взаимной индуктивностью передающего контура. Определены предельные значения параметров, при которых сильная связь переходит в слабую в этом случае наблюдается убывание КПД. Анализируя графики зависимостей, получено, что при увеличении индуктивности передающих катушек системы БПЭ - КПД уменьшается, а при увеличении взаимной индуктивности между передающими катушками – наблюдается увеличение КПД.
Ключевые слова. *Беспроводная передача энергии (БПЭ), Коэффициент полезного действия (КПД), амплитудно-частотная характеристика (АЧХ), робастность, последовательная топология, индуктивность, взаимная индуктивность, эффективность передачи*.

Введение. В последнее время активно развиваются системы беспроводной передачи энергии (БПЭ). Эти технологии в мировой практике оказались очень полезными для различных областей техники и медицины, так в [1-3] рассмотрены вопросы БПЭ для электротранспорта, в [4,5] - для портативной электроники, в [6,7] – для беспилотных летательных аппаратов, в [8,9] – для биомедицинских имплантируемых устройств, в [10] – для подводной беспроводной системы передачи энергии.

В связи с тем, что технологий БПЭ достаточно много, их анализ приведён в [11], будем рассматривать метод электромагнитной индукции, который основан на явлении электромагнитного поля. Передающим устройством является воздушный трансформатор. Явление взаимной индукции, на вторичной обмотке создает наведенный ток с первичной обмоткой. Высокую эффективность взаимодействия обеспечивает близкое расположение обмоток. Данный способ, применяется для зарядки мобильных устройств, медицинских имплантатов и электромобилей и др. Рост областей применения БПЭ, способствует исследованию вопросов о способах увеличения эффективности передачи энергии, а именно: увеличение КПД, увеличение максимальной мощности передаваемой энергии при ограничениях на первичный источник энергии. Итак, в секторе беспроводной передачи энергии, технология магнитного резонанса продолжает своё развитие. Эффективность передачи увеличилась с 70% до более чем 95%, при этом расстояние передачи увеличилось с нескольких миллиметров до десятков сантиметров.

Объект исследования. В качестве исследуемой системы беспроводной передачи энергии будем рассматривать схему с S-S (последовательной) топологией [12-14], приведенную на рисунке 1, так как она обеспечивает больший коэффициент передачи мощности и имеет минимальную робáстность резонансной частоты по отношению к взаимной индуктивности, то есть устойчивость к возмущениям.

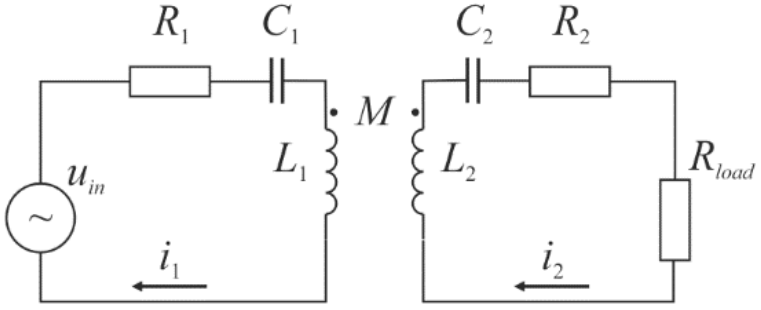


Рисунок 1 – Схема беспроводной зарядной станции с S-S топологией.

Математическую модель во временной области представим системой уравнений:

$$\begin{cases} u_{C_1} + i_1 R_1 + L_1 \dfrac{di_1}{dt} + M \dfrac{di_2}{dt} = u_{in}; \\ u_{C_2} + L_2 \dfrac{di_2}{dt} + M \dfrac{di_1}{dt} + i_2 R_{2\Sigma} = 0; \\ C_1 \dfrac{du_{C_1}}{dt} = i_1; C_2 \dfrac{du_{C_2}}{dt} = i_2. \end{cases} \quad (1)$$

где u_{in} – входное напряжение; u_{C1}— напряжение на конденсаторе в первичной обмотке; u_{C2} — напряжение на конденсаторе во вторичной цепи; i_1 – ток передающей цепи; i_2 – ток приемной цепи; R_1, R_2, C_1, C_2– сопротивления и емкости первичной и вторичной цепей; R_{load} – эквивалентное сопротивление батареи; L_1, L_2– индуктивности передающей и приемной катушек; M– взаимная индуктивность; $R_{2\Sigma} = (R_2 + R_н)$.

В приведенной математической модели, приняты следующие допущения:

- не учитываются потери в конденсаторах;
- не учитываются реальные характеристики инвертора;
- источник питания идеальный;
- нагрузка представлена активным сопротивлением, величина которого определяется из номинальных значений тока и напряжения для заряда аккумуляторной батареи;
- не учитывается эффект вытеснения тока в проводниках (поверхностный эффект).

Математическая постановка задачи. При технической реализации системы беспроводной зарядной станции можно осуществлять передачу энергии, обеспечивающей требуемую мощность нагрузки при различных параметрах системы, таких как резонансная частота, величины индуктивности и емкости элементов резонансного контура, взаимная индуктивности и др. Очевидно, что при различных величинах и соотношениях данных параметров будет и другой КПД передачи мощности системы беспроводной передачи энергии. Для анализа влияния параметров системы на КПД целесообразно получить его зависимость в функции от параметров системы.

Выразим КПД в виде следующей зависимости:

$$\eta = \frac{P_{load}}{P_{in}} = \frac{|I_2|^2 R_{load}}{|I_1|^2 \operatorname{Re}(\underline{Z_{in}})}, \quad (2)$$

где P_{load}– мощность, отдаваемая в нагрузку; P_{in} – активная мощность, потребляемая от внешнего источника; $Re(Z_{in})$ – действительная часть входного комплексного сопротивления. $\underline{Z_{in}} = \dfrac{\underline{U_{in}}}{\underline{I_1}}$. Для приведения данной функции к параметрическому виду воспользуемся методом передаточных функций. Применив преобразования Лапласа, приведем математическую модель в виде системы уравнений (1) к следующему виду:

$$\begin{cases} u_{C_1} + i_1 R_1 + s i_1 L_1 + s i_2 M = u_{in}; \\ u_{C_2} + s i_2 L_2 + s i_1 M + i_2 R_{2\Sigma} = 0; \\ s u_{C_1} C_1 = i_1; \quad s u_{C_2} C_2 = i_2. \end{cases} \quad (3)$$

Приняв в качестве входной величины напряжение источника, а в качестве выходной ток нагрузки, изобразим структурную схему, как это показано на рисунке 2.

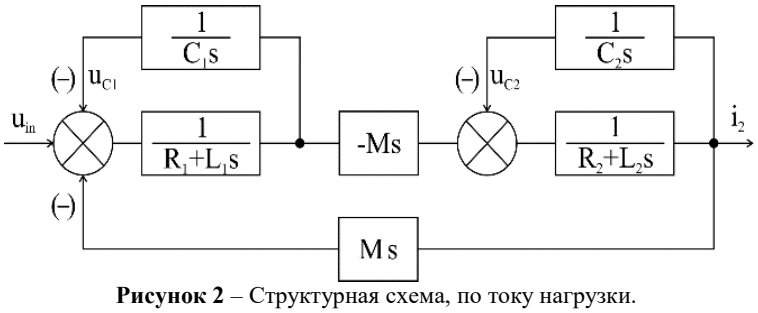


Рисунок 2 – Структурная схема, по току нагрузки.

На основании (3), получим уравнение передаточной функции:

$$W_{i_2}(s) = \frac{I_2(s)}{U_{in}(s)} = -\frac{s^3 a_1}{s^4 b_4 + s^3 b_3 + s^2 b_2 + s b_1 + 1}, \quad (4)$$

где $a_1 = C_1 C_2 M$; $b_1 = C_1 R_1 + C_2 R_2$; $b_2 = C_1 C_2 R_1 R_2 + C_1 L_1 + C_2 L_2$;
$b_3 = C_1 C_2 (R_1 L_2 + R_2 L_1)$; $b_4 = C_1 C_2 (L_1 L_2 - M^2)$;

Выполнив замену s на $j\omega$, переходим в комплексную плоскость. Выразим передаточную функцию через циклическую частоту, выделив действительную и мнимую части:

$$W_{i_2}(j\omega)=\frac{I_2(j\omega)}{U_{in}(j\omega)}=\mathrm{Re}(W_{i_2}(j\omega))+jJm(W_{i_2}(j\omega)), \quad (4`)$$

где $\mathrm{Re}(W_{i_2}(j\omega))=\frac{\omega^3 a_1(\omega b_1-\omega^3 b_3)}{(\omega^4 b_4-\omega^2 b_2+1)^2+(\omega b_1-\omega^3 b_3)^2}$, $Jm(W_{i_2}(j\omega))=\frac{-\omega^3 a_1(\omega^4 b_4-\omega^2 b_2+1)}{(\omega^4 b_4-\omega^2 b_2+1)^2+(\omega b_1-\omega^3 b_3)^2}$. Данное уравнение можно рассматривать как переходную проводимость для входного напряжения по отношению к току нагрузки. Тогда ток нагрузки, из (4`) можно представить в виде:

$$I_2(j\omega)=U_{in}(j\omega)W_{i_2}(j\omega)=U_{in}(j\omega)(\mathrm{Re}(W_{i_2}(j\omega))+jJm(W_{i_2}(j\omega))).$$

Квадрат модуля тока нагрузки, необходимого для расчета КПД, можно представить как произведение квадрата напряжения на входе и квадрата амплитудно-частотной характеристики передаточной функции $W_{i_2}(j\omega)$, приняв $U_{in}(j\omega)=U_{in}e^{j0}$ получим: $I_2^2=U_{in}^2A_{i_2}^2$,

где A_{i_2} – амплитудно-частотная характеристика передаточной функции по току нагрузки

$$A_{i_2}=\sqrt{\mathrm{Re}(W_{i_2}(j\omega))^2+Jm(W_{i_2}(j\omega))^2} \quad (5)$$

Таким образом, мощность, отдаваемая в нагрузку будет определяться выражением: $P_{load}=U_{in}^2A_{i_2}^2R_{load}$.

Для определения активной мощности, потребляемой от внешнего источника, воспользуемся передаточной функцией для тока первичной цепи. Структурная схема, где входной параметр напряжение источника, а выходной ток первичной цепи, изображена на рисунке 3.

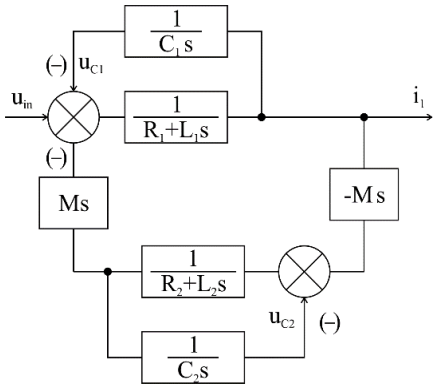


Рисунок 3 – Структурная схема по току первичной цепи.

Получим передаточную функцию: $W_{i_1}(s)=\frac{I_1(s)}{U_{in}(s)}=\frac{(s^3a_2+s^2a_3+s)a_4}{s^4b_4+s^3b_3+s^2b_2+sb_1+1}$,

где $a_2=C_2L_2;\ a_3=C_2R_2;\ a_4=C_1.$

Переведя передаточную функцию в частотную область, получим комплексную проводимость входной цепи:

$$W_{i_1}(j\omega)=\frac{I_1(j\omega)}{U_{in}(j\omega)}=\mathrm{Re}(W_{i_1}(j\omega))+jJm(W_{i_1}(j\omega)),$$

где

$$\mathrm{Re}(W_{i_1}(j\omega))=\frac{a_4(\omega-\omega^3a_2)(\omega b_1-\omega^3b_3)-\omega^2a_3a_4(\omega^4b_4-\omega^2b_2+1)}{(\omega^4b_4-\omega^2b_2+1)^2+(\omega b_1-\omega^3b_3)^2},$$

$$Jm(W_{i_1}(j\omega))=\frac{a_4(\omega^3a_2-\omega)(\omega^4b_4-\omega^2b_2+1)+\omega^2a_3a_4(\omega b_1-\omega^3b_3)}{(\omega^4b_4-\omega^2b_2+1)^2+(\omega b_1-\omega^3b_3)^2}.$$

Тогда активная мощность входной цепи будет определяться зависимостью: $P_{in}=U_{in}^2\,\mathrm{Re}(W_{i_2}(j\omega))$.

Таким образом, КПД рассматриваемой системы можно представить в виде функции параметров системы:

$$\eta=\frac{P_{load}}{P_{in}}=\frac{U_{in}^2A_{i_2}^2R_{load}}{U_{in}^2\,\mathrm{Re}(W_{i_1}(j\omega))}=\frac{A_{i_2}^2R_{load}}{\mathrm{Re}(W_{i_1}(j\omega))} \quad (6)$$

На рисунке 4, на основании формул (5) и (6) приведены графики $\eta=\eta(\omega)$, $A_{i2}=A_{i2}(\omega)$ - зависимости КПД и АЧХ по току нагрузки от угловой частоты.

Анализируя, полученные графики, можно заметить, что максимум КПД находиться между первым и вторым максимумом АЧХ, что соответствует сильной связи между передающими катушками. Резонансная частота приходиться на значение, находящиеся между двумя пиками, которое соответствует максимальному КПД. В тоже время, на всем промежутке между пиками КПД превышает 90 %, что является хорошим результатом для данного типа устройств.

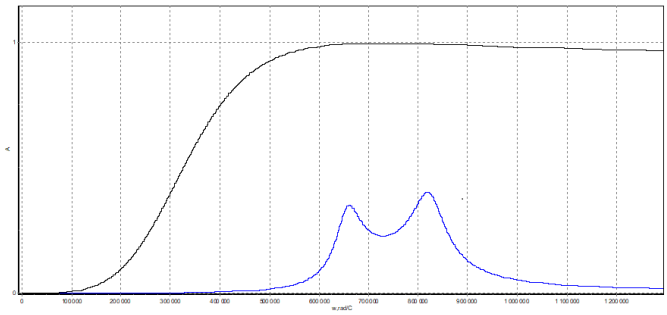


Рисунок 4 – Зависимости функций $\eta = \eta(\omega)$ и $A_{i2} = A_{i2}(\omega)$.

Экспериментальные результаты. На основании анализа графиков рисунка 4, в результате применения расчётной программы, был получен трёхмерный график зависимости КПД от собственной и взаимной индуктивности катушек, рассматриваемой системы БПЭ при фиксации резонансной частоты 90 кГц, для сопротивления нагрузки 2,8 Ом. Активные сопротивления и ёмкости, обеспечивающие фиксированную, резонансную частоту были заменены линейными зависимостями от индуктивности резонансного контура, соответствующей плоской катушке с внешними размерами 0,6 на 0,3 м намотанных проводом сечения 0,6 мм с шагом 10 мм [15].

Анализ, полученного графика в области сильной связи показывает, что по мере увеличения индуктивности КПД уменьшается. Это объясняется тем, что при увеличении индуктивности увеличиваются потери при передаче энергии, связанные с увеличением активного сопротивления катушек.

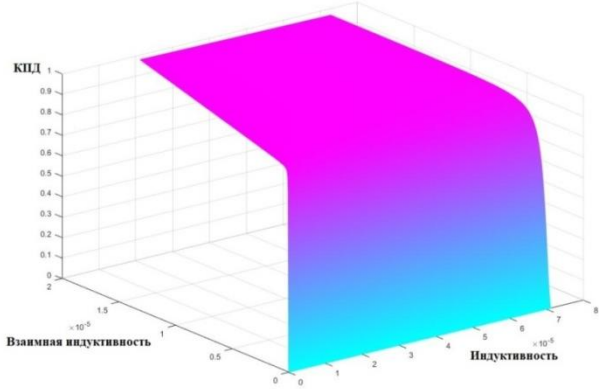


Рисунок 5 – Трехмерный график без учета граничных условий.

Для экспериментальной модели системы БПЭ с учетом реальных параметров, построен трёхмерный график, показанный на рисунке 6.

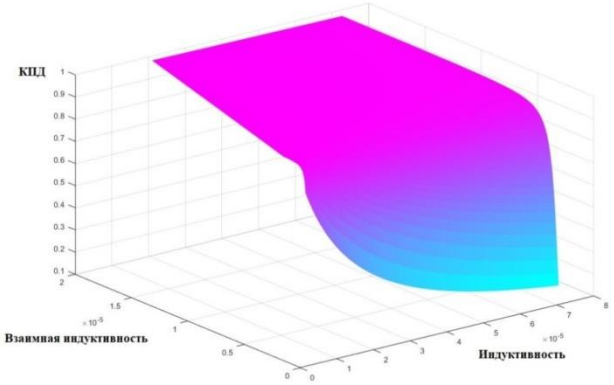


Рисунок 6 – Трехмерный график для экспериментальной модели системы БПЭ.

В данном случае величина индуктивности находилась в пределах 2,28 – 71,17 мкГн, величина взаимной индуктивности – 0,26 – 19,48 мкГн. Для реальной модели, на рисунке 6 явно видна закономерность, описанная выше, а также видны предельные значения, при которых сильная связь переходит в слабую в этом случае наблюдается убывание КПД. Итак, при увеличении индуктивности передающих катушек - КПД уменьшается, а при увеличении взаимной индуктивности между передающими катушками – наблюдается увеличение КПД.

Заключение. В результате исследования, была получена формула зависимости КПД и АЧХ системы БПЭ с последовательной топологией, что является показателем энергетической эффективности, а также получены зависимости КПД и АЧХ от параметров системы, а именно – резонансной частоты. Изменяя параметры системы БПЭ, речь идет об индуктивности и взаимной индуктивности передающего контура, можно добиться высокого показателя эффективности передачи энергии беспроводным способом.

Список литературы / References:

1. Fatih Issi, Orhan Kaplan. Design and application of wireless power transfer using Class-E inverter based on Adaptive Impedance-Matching Network // ISA Transactions Available online 6 August 2021 In Press, Corrected Proof.
2. Karim Kadem, Mohamed Bensetti, Yann Le Bihan, Eric Labouré, Mustapha Debbou. Optimal Coupler Topology for Dynamic Wireless Power Transfer for Electric Vehicle// Optimal Coupler Topology for Dynamic Wireless Power Transfer for Electric Vehicle. Energies 2021, 14.
3. Abbas Jasim, Hao Wang a, Greg Yesner, Ahmad Safari, Ali Maher. Optimized design of layered bridge transducer for piezoelectric energy harvesting from roadway// Energy Volume 141, 15 December 2017, P. 1133-1145.
4. Xingping Xu, Chuanxiang Yu, Yuxin Zhang, Man Zhang, Haotian Hu. Efficiency Analysis of Wireless Power Transmission for Portable Electronics // C Owned by the authors, published by EDP Sciences, 2015.
5. FaridJolani. Wireless power transfer via magnrtic resonant coupling // Dalhousie University Halifax, Nova Scotia August 2015.
6. Brent Griffin, Carrick Detweile. Resonant Wireless Power Transfer to Ground Sensors from a UAV// IEEE International Conference on Robotics and Automation RiverCentre, Saint Paul, Minnesota, USA May 14-18, 2012.
7. Yixin Yan, Wan Shi and Xiaobing Zhang. Design of UAV wireless power transmission system based on coupling coil structure optimization// EURASIP Journal on Wireless Communications and Networking- volume 2020, Article number: 67 (2020).
8. BinhDuc Truong, Erik Andersen, Curtis Casados, Shad Roundy. Magnetoelectric wireless power transfer for biomedical implants: Effects of non-uniform magnetic field, alignment and orientation//Sensors and Actuators A: Physical Vol. 316, 1 December 2020.
9. ManjunathMachnoor, Erik SaturninoGámez Rodríguez, PragyaKosta, John Stang, GianlucaLazzi. Analysis and Design of a 3-Coil Wireless Power Transmission System for Biomedical Applications// IEEE Transactions on antennas and propagation, vol.67, no august.
10. Linlin Tan Ming Zhang, Songcen Wang, Shulei Pan, Zhenxing Zhang, Jiacheng Li and Xueliang Huang. The Design and Optimization of a Wireless Power Transfer System Allowing Random Access for Multiple Loads// Received: 12 January 2019; Accepted: 12 March 2019; Published: 15 March 2019.
11. Гайдук С.В., Завьялов В.М. Анализ технологии беспроводной передачи энергии. Сборник статей Международной научно-технической конференции; «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность 2021». Севастополь, 2021.
12. W. Zhang, C.C. Mi, Compensation topologies of high-power wireless power transfersystems, IEEE Trans. Vehicular Technol. Vol. 65, no. 6, 2016, pp. 4768–4778, https://doi.org/10.1109/TVT.2015.2454292.
13. S. Jayalath, A. Khan, "Design, Challenges, and Trends of Inductive Power Transfer Couplersfor Electric Vehicles: A Review", in IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in PowerElectronics, https://doi.org /10.1109/JESTPE.2020.3042625.
14. Shevchenko V., Husev O. et al. "Compensation Topologies in IPT Systems: Standards, Requirements, Classification, Analysis, Comparison and Application", in IEEE Access, vol.7, 2019, https://doi.org /10.1109/ACCESS.2019.2937891.
15. V. M. Zavylov et.al.Criteria for Choosing of Resonant Circuit Parameters of Wireless Power Transfer Charging System Iranian Journal of Electrical and Electronic Engineering 01 (2022) 2236.

STUDY OF THE DEPENDENCE OF THE EFFICIENCY OF THE WIRELESS POWER TRANSMISSION SYSTEM ON THE PARAMETERS OF THE RESONANT CIRCUIT

Gaiduk S.V.[1], Zavyalov V.M.[2], Abeydulin S.A.[3]
Sevastopol State University,
Institute of Nuclear Energy and Industry
st.Kurchatova 7, 299000, Sevastopol, Russia.
[1] SVGaidyk@sevsu.ru. [2] VMZavyalov@sevsu.ru; [3]SAAbeidulin@sevsu.ru

Annotation. A wireless power transmission system with a serial topology is consideredas the system most resistant to disturbances and providing a high power transfer coefficient. A mathematical model of the considered system in the time domain is described. The dependences of the efficiency and frequency response as a function of the system parameters are obtained. The analysis of graphs of efficiency and frequency response from the resonant frequency was carried out. Based on the analysis of the graphs using the calculation program, a three-dimensional graph of the dependence of the efficiency on the intrinsic and mutual inductance of the coils of the WPT system under consideration with fixing the resonant frequency was obtained for a certain load resistance. For an experimental model of a WPT system with a serial topology, taking into account real parameters, a three-dimensional graph was constructed, analyzing which, it is possible to determine the patterns of connection between the efficiency and the system parameters, namely the inductance and mutual inductance of the transmitting circuit. The limiting values of the parameters are determined, at which a strong coupling turns into a weak one; in this case, a decrease in efficiency is observed. Analyzing the dependency graphs, it was found that with an increase in the inductance of the transmitting coils of the WPT system, the efficiency decreases, and with an increase in the mutual inductance between the transmitting coils, an increase in efficiency is observed.
Keywords.*Wireless power transmission (WPT), Coefficient of performance (COP), frequencyresponse (AFC), robustness, series topology, inductance, mutual inductance, transmission efficiency.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЯ МОЩНОСТИ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ В ЦЕЛЯХ УПРАВЛЕНИЯ ЭНЕРГОСИСТЕМОЙ

Ситников С.С.[1,2], Шайтор Н.М. [1]
[1] Севастопольский государственный университет,
299053, Россия, г. Севастополь, ул. Университетская 33
[2]Филиал АО «СО ЕЭС» Черноморское РДУ
295034, Россия, Республика Крым, г. Симферополь, ул. Киевская74/6

Аннотация. В данной статье освещена одна из важнейших проблем режима работы всех возобновляемых источников энергии в составе энергосистемы – непрогнозируемые изменения мощности, связанные с переменчивостью погодных условий, называемые небаланс мощности. Отсутствие достоверного прогноза динамики работы объектов ВИЭ, а также учета его в настройке противоаварийной автоматике и в создании резервов активной мощности для средств регулирования частоты и перетоков, не позволяет качественно управлять электроэнергетической системой с высокой долей ВИЭ. На примере объектов СЭС Республики Крым исследованы небалансы мощности на разных временных интервалах, сделаны выводы – следствием чего стала такая значительная их величина. Также одним из результатов работы стала математическое описание максимальной скорости изменения выдаваемой мощности ВИЭ, что позволяет определить максимальные небалансы для любого интервала времени. Это дает возможность создать автоматизированную систему прогнозирования небалансов ВИЭ и связать ее с существующими системами централизованного и децентрализованного управления электроэнергетической системы. Данная работа направлена на создание технической возможности наращивания доли объектов ВИЭ в состав энергосистемы, что является актуальной задачей в настоящее время.
Ключевые слова: *возобновляемые источники энергии, небаланс мощности ВИЭ, автоматика, солнечная электростанция, энергосистема, системный анализ, электроэнергетический режим.*

Введение. Рост возобновляемой энергетики в последнее время достиг своего пика в ряде развитых стран. Причиной тому послужили крупнейшие топливные кризисы последнего столетия. Так же мощным двигателем в повсеместном внедрении ВИЭ стала общемировая «зеленая» повестка. Однако, полный переход на альтернативные источники энергии невозможен. Одним из препятствий является нестабильная генерация активной мощности объектов ВИЭ [1]. Непрогнозируемые изменения выдаваемой мощности ВИЭ делают практически невозможным качественное управление работой электроэнергетической системы.

Анализ работы энергосистемы с высокой долей ВИЭ. Управление электроэнергетической системой (ЭЭС) сводится к обеспечению баланса генерации и потребления электрической мощности при нахождении параметров электроэнергетического режима (электрический ток, частота, напряжение, перетоки активной мощности) в установленных нормативными документами границах. Управление ЭЭС реализуется за счет планирования (краткосрочного, оперативного) и, непосредственно, управления режимом энергосистемы.

Работа энергосистемы зависит от ряда факторов: поток отказов оборудования, потребления активной мощности и погодных условий, в значительной мере влияющих на режим работы генерирующего оборудования объектов ВИЭ. Под режимом работы объекта ВИЭ понимается как абсолютная величина выработки электрической энергии, так и неравномерность генерируемой мощности в течение суток.

Для качественного анализа работу энергосистемы представим в виде «Черного ящика», показанного на рис.1.

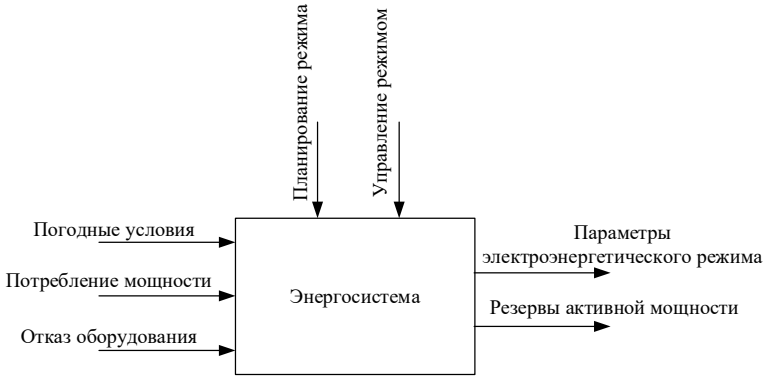


Рисунок 1 – Схема работы энергосистемы в виде «Черного ящика»

Входные неуправляемые данные:

- Погодные условия, прогноз которых позволяет предсказывать режим работы ВИЭ с дискретностью 1 час;
- Потребление активной мощности прогнозируется с точностью до 5 %, что позволяет эффективно планировать режим работы энергосистемы;

- Отказ оборудования – статистическая вероятность отключения электросетевого элемента или генерирующего оборудования. Вид оборудования, характер повреждения и вероятность события регламентированы нормативными документами, указывающими на необходимость учета таких отказов при планировании и управлении режимом работы ЭЭС.

Входные управляемые данные:

- Планирование режима – работа диспетчерского центра по планированию ремонтной компании, прогнозированию потребления, выбору состава включенного генерирующего оборудования, выдаче распоряжений на ограничение режима потребления электрической энергии и мощности и другое;
- Управление режимом – непосредственное управление технологическим режимом работы электроэнергетической системы за счет выдачи диспетчерских команд и распоряжений, по средствам дистанционного управления, а также за счет систем автоматического управления.

Параметры, получаемые на выходе при осуществлении управления энергосистемой:

- Параметры электроэнергетического режима, которые находятся в области допустимых значений, установленной нормативными документами;
- Резервы мощности на электростанциях, которые включают в себя резервы первичного, вторичного и третичного регулирования.

С ростом доли ВИЭ в энергосистеме возрастает роль погодных условий в формировании установившегося режима работы ЭЭС. Возникает необходимость учитывать режим работы ВИЭ как при планировании, так и при управлении энергосистемой[2].

Исследование режима работы СЭС Республики Крым. Дефицит или же избыток мощности в энергорайоне может являться следствием изменения выдаваемой мощности крупных объектов ВИЭ, расположенных в данном районе. Такой режим работы генерирующего оборудования ВИЭ, характеризуемый частыми изменениями генерации активной мощности, усложняет управление энергосистемой. Изменение мощности ВИЭ приводит к проблемам при регулировании перетоков активной мощности в сечениях электрической сети (совокупности сетевых элементов, отключение которых приводит к отделению на изолированную работу энергорайона), при регулировании частоты электрического тока в энергосистеме и при обеспечении необходимых резервов активной мощности на электростанциях с традиционными источниками энергии, учтенными при планировании режима работы ЭЭС. [1]

Для эффективного управления ЭЭС требуется выполнять высокоточное прогнозирование режима работы ВИЭ, а также учитывать возможный небаланс мощности (НБ), связанный с изменением генерации объекта ВИЭ.

Для анализа режима работы объектов ВИЭ взяты солнечные электрические станции расположенные на территории Республики Крым (объекты СЭС показаны на рис.2):

- СЭС Охотниково установленной мощностью 83 МВт;
- СЭС Митяево установленной мощностью 32 МВт;
- СЭС Родниковое установленной мощностью 7,5 МВт;
- СЭС Николаевская установленной мощностью 70 МВт;
- СЭС Перово установленной мощностью 106 МВт.

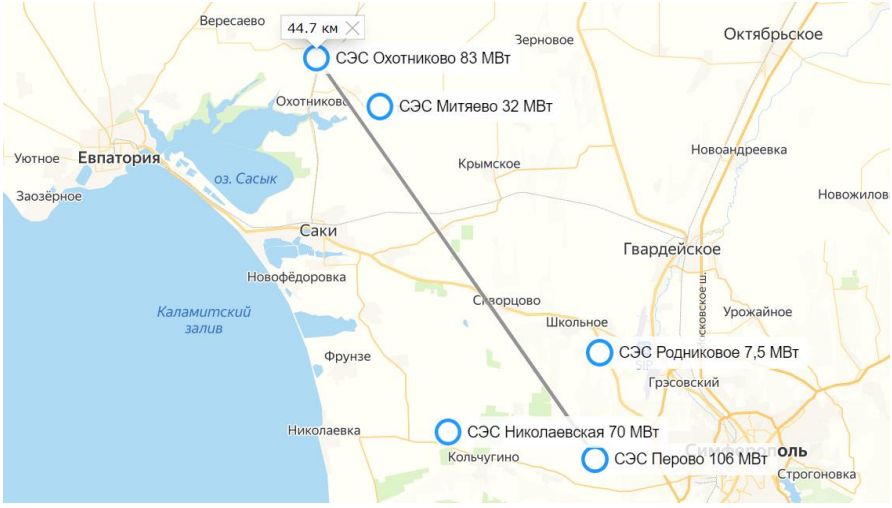


Рисунок 2 – Карта расположения СЭС Республики Крым

На данный момент в планировании режима работы энергосистемы используется почасовое прогнозирование выдаваемой мощности объектами ВИЭ (показано на рис.3) необходимое для расчета диспетчерского графика (величины генерируемой активной мощности на конец каждого часа суток) для электростанций на основе традиционных источников энергии.

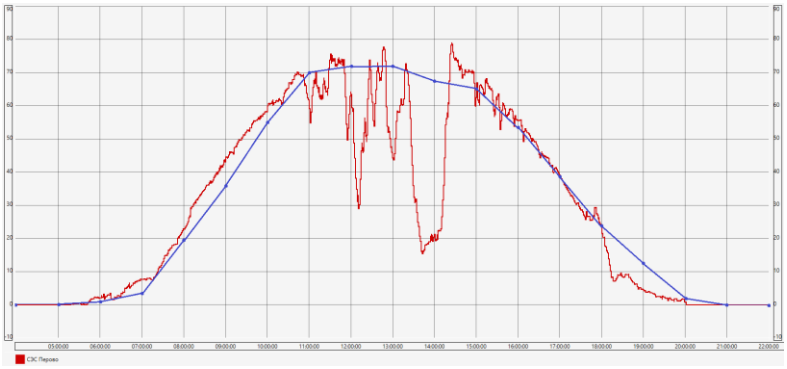


Рисунок 3 – График прогнозной и фактической генерации СЭС Перово на интервале с 04:00 до 22:00

Из рисунка выше видно, что профиль прогноза близок к фактической величине, однако, почасовое прогнозирование не позволяет определить внутричасовые небалансы активной мощности СЭС.

Приведенные выше СЭС Республики Крым находятся географически в одном районе с максимальным удалением друг от друга на 45 км. Такое их близкое расположение накладывает некоторые особенности на режим работы СЭС. Суммарная мощность, выдаваемая такими объектами ВИЭ, имеет большую амплитуду колебаний ввиду одинакового влияния погодных условий на близко расположенные станции.

На рис.4 приведен график измерения генерации активной мощности СЭС за 18.03.2022. По графику рост мощности СЭС Республики Крым происходит практически одновременно и за счет этого суммарное значение генерации имеет большое изменение. Из рис. 4 видно, что суммарно СЭС в течении 10 минут увеличили свою мощность на 146 МВт.

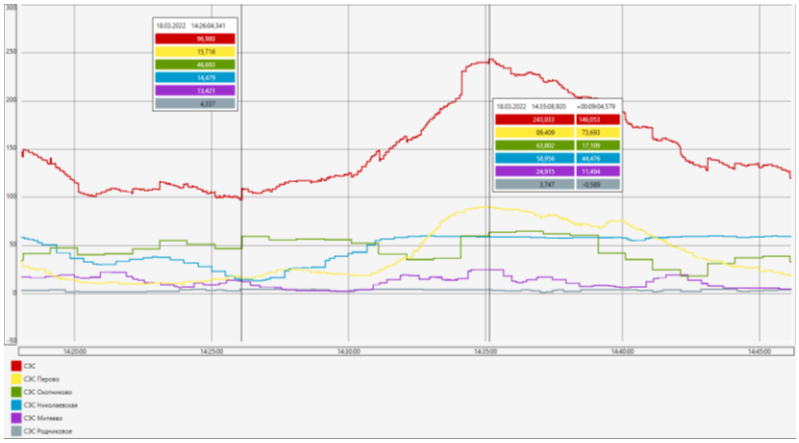


Рисунок 4 – График 10 минутного небаланса мощности СЭС

Отличительными режимами работы объектов ВИЭ, которые также требуется учитывать при управлении ЭЭС являются сбросы/наборы мощности на коротком интервале времени – так называемые колебания мощности ВИЭ. График колебаний генерации активной мощности СЭС Республики Крым в течение одного часа приведен на рис.5.

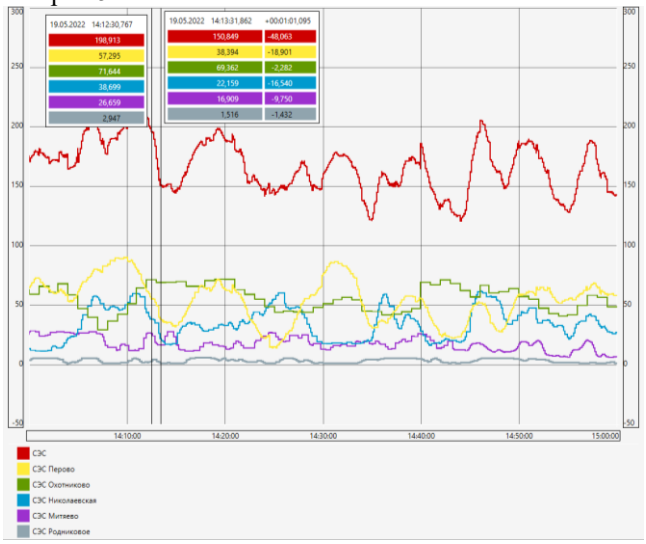


Рисунок 5 – Изменение мощности СЭС Республики Крым в течение часа с 14:00 по 15:00

Из рис. 5 видно, что изменения мощности на временном интервале в 1 минуту достигают величины порядка 50 МВт.

Рассмотренные выше небалансы мощности ВИЭ имеют большое влияние на баланс активной мощности в энергорайоне. Такие небалансы повышают колебания перетока активной мощности в сечении, связывающем энергорайон с ВИЭ и энергосистему, а также колебания частоты электрического тока во временно выделившемся энергорайоне с высокой долей ВИЭ.

Переток мощности в полном сечении, связывающем энергорайон с объектами ВИЭ и энергосистему показан на рис. 6.

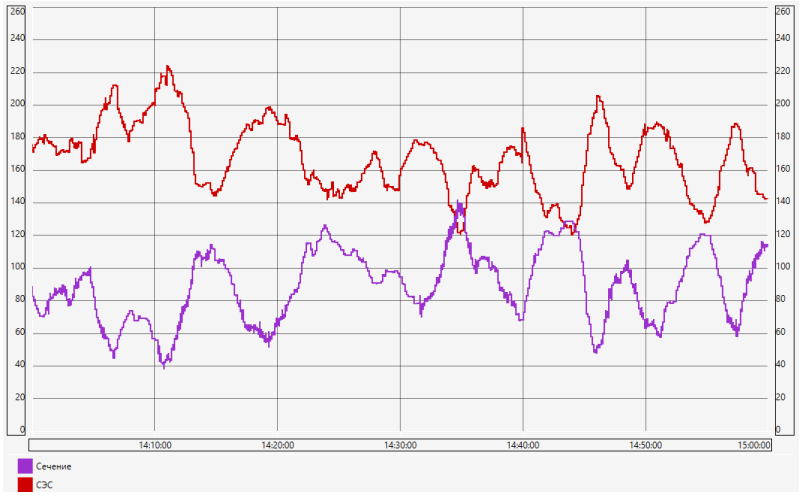


Рисунок 6 – График перетока активной мощности в сечении и генерация СЭС в течение часа с 14:00 по 15:00

Для целей регулирования перетока активной мощности в сечении требуется учет нерегулярных колебаний нагрузки потребителей (НК). Однако, значительная доля ВИЭ в энергорайоне вызывает необходимость принимать во внимание также колебания генерации.

Нерегулярные колебания активной мощности необходимо учитывать при расчете максимально допустимого перетока в сечении, а также для расчета уставок противоаварийной автоматики (ПА).

В следствии того, что дискретность получаемой диспетчерским центром телеметрической информации по различным СЭС от 5 секунд до 1 минуты (видно на рис. 5) то, нет возможности определить колебания мощности ВИЭ на коротком интервале времени. Динамику сброса мощности СЭС в качестве НК можно определить, собрав статистику на больших временных интервалах, а затем выполнить пересчет на малом промежутке времени.

Используя методику, описанную в статье [3], собрана статистика максимальных небалансов активной мощности за 2021 год и за первый квартал 2022 года. Определены максимальные небалансы активной мощности на интервалах времени: 1, 5, 10 и 20 минут. Статистика небалансов мощности СЭС Республики Крым с разбивкой по сезонам приведена в табл. 1.

Зимний сезон (с ноября по февраль) – месяцы с наименьшей солнечной инсоляцией. Летний сезон (с марта по октябрь) – месяцы, характеризующиеся большей абсолютной величиной изменения мощности СЭС (на 50 % больше чем в зимний сезон). Еще одна из кардинальных отличий сезонов в том, что процент небаланса мощности СЭС от исходной величины в зимний период больше, чем в летний ввиду большей облачности. [4]

Таблица 1 – Максимальные небалансы мощности СЭС Республики Крым для различный временных интервалов

Интервал времени	Зимний НБ		Летний НБ	
Мин.	%	МВт	%	МВт
1	35,35	49,57	37,35	70,35
5	75,84	73,41	48,83	117,64
10	79,28	84,62	69,65	142,90
20	82,39	96,04	77,41	158,82

Действующая нормативная база требует учитывать при планировании и управлении режимом работы ЭЭС только лишь 10 минутный НБ мощности ВИЭ.

Из табл.1 видно, что изменение мощности СЭС возникающее на 10 минутном временном интервале составляет 70 - 80 % генерируемой мощности. Такая значительная цифра подтверждает, что режим генерации активной мощности СЭС Республики Крым одинаков (станции находятся в одних погодных условиях).

Разработка методики расчета нерегулярных колебаний ВИЭ. Для определения нерегулярных колебаний мощности ВИЭ примем 20 секундный временной интервал, считая, что такой НБ ВИЭ может возникнуть в любой момент времени и его необходимо учитывать при настройке устройств и комплексов ПА.

Для определения изменения мощности объектов ВИЭ на 20 секундном временном интервале с помощью аппроксимации определим зависимость *F(x)*, которая удовлетворяет найденным путем сбора статистики НБ ВИЭ на интервалах 1, 5, 10 и 20 минут. Временные интервалы выразим в относительных единицах на оси абсцисс, а скорость изменения генерации СЭС спроецируем на ось ординат (МВт/с). Значения временных интервалов в относительных единицах и скоростей сброса/набора нагрузки ВИЭ приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Скорости сброса/набора нагрузки СЭС Республики Крым для различный временных интервалов

Интервал времени		Зимний НБ	Летний НБ
Мин.	Отн. ед	МВт/с	МВт/с
1	6,33	1,17	0,83
5	4	0,39	0,24
10	3	0,24	0,14
20	2	0,13	0,08

Получаем, что значения из табл.2 подчиняются экспоненциальному закону по формуле (1).

$$F(x) = a^{(x-b)} - a^{(-b)} \quad (1)$$

где a, b – некие коэффициенты, отражающие крутизну экспоненты.

Используя точки из табл.2, найдем функцию скорости изменения генерации ВИЭ от временного интервала небаланса для летнего сезона:

$$F(x) = 1{,}48^{(x-5{,}72)} - 1{,}48^{(-5{,}72)} \quad (2)$$

и для зимнего:

$$F(x) = 1{,}6^{(x-6{,}62)} - 1{,}6^{(-6{,}62)} \quad (3)$$

Результаты аппроксимации функции (1) приведем на рис. 7*а*, рис. 7*б*. Зеленым цветом отмечены исходные точки скорости изменения мощности СЭС из табл.2. Так же на рис. 7*а*, рис. 7*б* показана искомая точка скорости сброса/набора нагрузки для 20 секундного небаланса активной мощности СЭС, найденная расчетным путем.

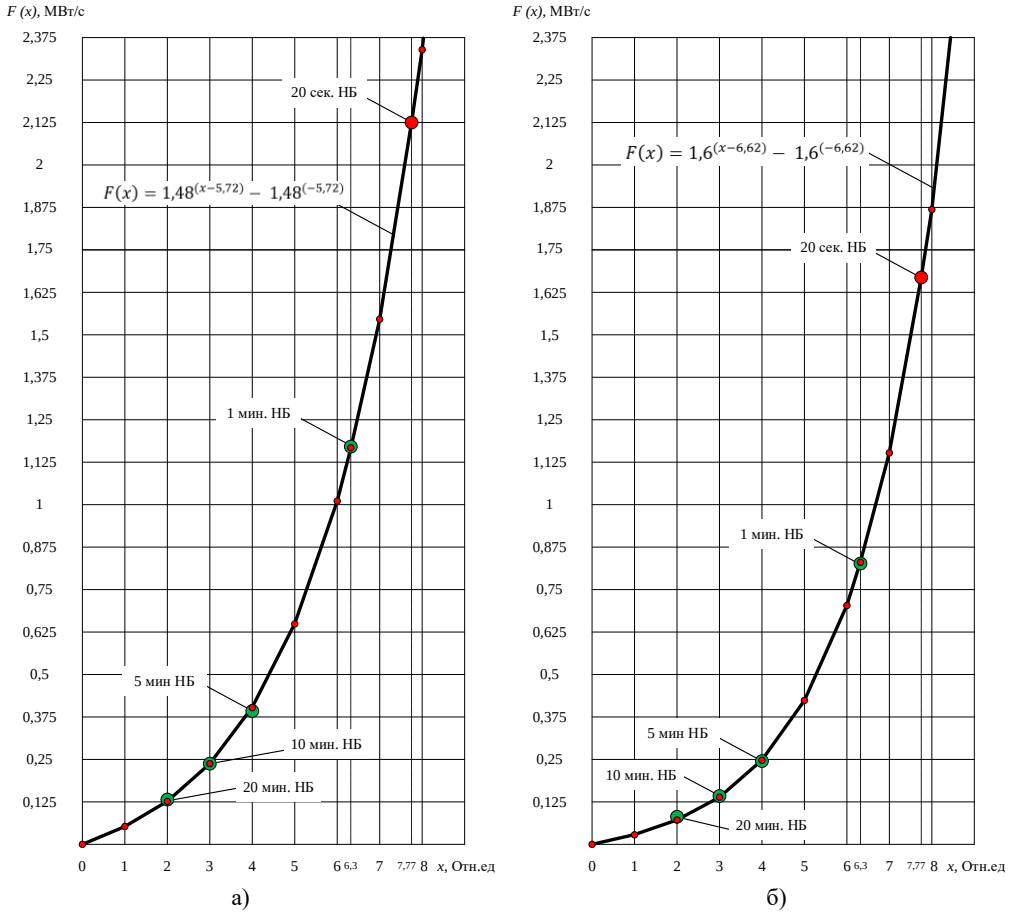


Рисунок 7 – Характеристика скорости сброса/набора мощности СЭС Республики Крым в зависимости от интервала времени. а) – летний сезон; б) – зимний сезон.

Результаты расчета для 20 секундного небаланса мощности представлены в табл.3.

Таблица 3 – Небаланс мощности СЭС Республики Крым для 20 секундного временного интервала

Интервал времени		Зимний НБ		Летний НБ	
Сек.	Отн. ед	МВт	МВт/с	МВт	МВт/с
20	7,77	33,38	1,67	42,47	2,12

Таким образом, получены характеристики сброса/набора мощности СЭС Республики Крым для двух типичных сезонов года, позволяющие определить максимальный небаланс на любом интервале времени. Если задать функции статистической величины максимального небаланса мощности ВИЭ от погоды, то в зависимости от прогноза на предстоящий час можно в онлайн режиме прогнозировать динамику работы объектов ВИЭ, что позволяет повысить качество управления ЭЭС.

Выводы. Близкое географическое расположение СЭС, а также схожесть рельефа местности приводят к возникновению большой суммарной амплитуды колебаний активной мощности СЭС Республики Крым. Такой режим работы ВИЭ требует учитывать максимально возможные небалансы мощности за короткий интервал времени.

Применив методику [3] собрана статистика максимальных небалансов активной мощности, на основе которой рассчитаны и построены характеристики скорости сброса/набора мощности СЭС Республики Крым для двух типичных сезонов года. Полученные результаты позволяют создать автоматизированную систему прогнозирования небаланса мощности ВИЭ. Используя результаты расчета, приведенные в табл. 3, возможно учесть колебания мощности ВИЭ в настройке противоаварийной и режимной автоматике, а также в определении достоверных ограничений в сечениях.

Система прогнозирования небалансов мощности ВИЭ в совокупности с автоматизированными системами мониторинга запаса устойчивости, а также централизованной системы противоаварийной автоматики, позволит создать дополнительные технические возможности для наращивания доли ВИЭ в энергосистеме.

Список литературы / References:

1. Кучеров Ю. Н., Утц С.А. Обеспечение устойчивости и надежности ЭЭС с нарастающей долей объектов распределенной генерации, включая ВИЭ // Электроэнергетика глазами молодежи: труды VI международной научно-технической конференции, Иваново, 09–13 ноября 2015 года – Иваново: Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, 2015. – С. 350-355.

2. Ситников С. А., Шайтор Н. М., Горпинченко А. В., Дубков Е. А. Анализ проблем энергосистемы с высокой долей солнечной генерации // Вестник ИжГТУимени М. Т. Калашникова. 2021. Т. 24, № 1. С. 87–95.DOI: 10.22213/2413-1172-2021-1-87-95.

3. ЛосеваИ.Г.,ПерышкинМ. Д., КакушинаЕ. Г., Решетникова Т.В., Небесный В.В. Оценка динамики снижения мощности источников нетрадиционной и возобновляемой электроэнергии (СЭС, ВЭС, далее - ВИЭ). Использование величины снижения мощности ВИЭ в качестве нормативного возмущения // Энергетические установки и технологии. – 2020. – Т. 6. – № 4. – С. 51-56.

4. Токарев А. И., Чунарев И. В., Хальясмаа А. И. Анализ снижения активной мощности СЭС (на примере данных энергосистемы Оренбургской области) // Электроэнергетика глазами молодежи: Материалы XI Международной научно-технической конференции. В 2-х томах, Ставрополь, 15–17 сентября 2020 года. – Ставрополь: Северо-Кавказский федеральный университет, 2020. – С. 191-194.

STUDY OF THE DYNAMICS OF CHANGES IN THE CAPACITY OF RENEWABLE ENERGY SOURCES FOR THE MANAGEMENT OF THE ENERGY SYSTEM

Sitnikov S.S.[1,2], Shaitor N.M.[1]
[1]Sevastopol State University,
33Universitetskaya str., Sevastopol, 299053, Russia
[2]Filial of JSC "SO UPS" The Chernomorskoe RDD
74/6 Kievskaya str., Simferopol, Republic of Crimea, 295034, Russia
e-mail: sergey5_96@mail.ru

Abstract. This article highlights one of the most important problems of the operating mode of all renewable energy sources in the power system – unpredictable power changes associated with the variability of weather conditions, called power imbalance. The lack of a reliable forecast of the dynamics of the operation of renewable energy facilities, as well as taking it into account in setting up emergency automation and in creating reserves of active power for frequency and flow control means, does not allow for high-quality management of an electric power system with a high share of renewable energy. On the example of the objects of the SES of the Republic of Crimea, power imbalances at different time intervals were investigated, conclusions were drawn – the consequence of which was such a significant value. Also, one of the results of the work was a mathematical description of the maximum rate of change in the output power of renewable energy sources, which makes it possible to determine the maximum unbalances for any time interval. This makes it possible to create an automated system for forecasting renewable energy unbalances and link it with existing systems of centralized and decentralized management of the electric power system. This work is aimed at creating a technical possibility of increasing the share of renewable energy facilities in the power system, which is an urgent task at the present time.

Keywords: *renewable energy sources, unbalance of renewable energy capacity, automation, solar power plant, power system, system analysis, electric power regime.*

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРАНИЧНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОНДЕНСАТОРОВ РЕЗОНАНСНОГО КОНТУРА БЕСПРОВОДНЫХ ЗАРЯДНЫХ СТАНЦИЙ

Абейдулин С.А. [1], Завьялов В.М. [1], Гайдук С.В. [1]
[1]ФГАОУ ВО Севастопольский государственный университет, *г. Севастополь*
Россия,SAAbeidulin@sevsu.ru;VMZavyalov@sevsu.ru; SVGaidyk@sevsu.ru

Аннотация. В статье рассмотрен вопрос зависимости напряжения на конденсаторах от входного напряжения для резонансного контура беспроводных зарядных станций. Так как напряжение оказалось больше входного на порядок, то этот факт необходимо, учитывать при подборе конденсаторов резонансного контура. Приведены расчеты АЧХ и параметрические зависимости коэффициента усиления напряжения на конденсаторе от индуктивности и частоты, которые позволяют определить, как зависит напряжение, приложенное к конденсаторам от входного напряжения при различных параметрах системы.
Ключевые слова: *беспроводная передача энергии, напряжение, конденсаторы*.

Введение. Быстрое развитие беспроводных технологий, связанных с интернетом устройств [1] привело к увеличению потребности в исследованиях альтернативных способах питания беспроводных устройств. Как вариант, прогресс в беспроводной передаче энергии создает прорыв в зарядке электроники, что позволяет избежать регулярной замены батареи или подзарядке через вилку в розетку [2,3]. Заявки на беспроводные системы передачи энергии (WPTS) широко варьируются, включая, например, имплантирую портативную бытовую электронику, электрические транспортные средства [4–11].

В связи с растущим распространением электромобилей возникает острая необходимость в строительстве зарядных инфраструктур. Технологии беспроводной зарядки разрабатывались в течение последних нескольких десятилетий. Благодаря отсутствию «неудобных» разъемов и проводов технология беспроводной передачи энергии очень безопасна, удобна и ее легко использовать. Исследователи прилагали усилия, чтобы сделать ее доступной технологией, а автопроизводители работают над тем, чтобы предоставить своим клиентам возможность беспроводной зарядки. В статьях [12,13] изложен основной принцип резонансной индуктивной передачи энергии.

Обзор технологии беспроводной передачи энергии с магнитно-резонансной связью для зарядки электромобилей рассматривается в статьях [14,15,16].

При создании установки беспроводной передачи энергии на основе магниторезонансной связи нужно учитывать режимы работы отдельных элементов силового канала передачи энергии. В данной работе мы рассмотрим зависимости максимального напряжения на конденсаторах резонансного контура от электрических параметров резонансного контура.

Объект исследования. В качестве исследуемой системы беспроводной передачи энергии будем рассматривать схему с S-S топологией [17], приведенную на рисунке 1, так как она обеспечивает лучшей коэффициент передачи мощности и имеет минимальную чувствительность резонансной частоты от взаимной индуктивности. Ее математическая модель во временной области представим системой уравнений:

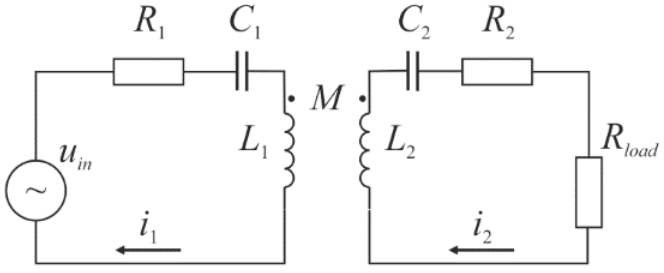


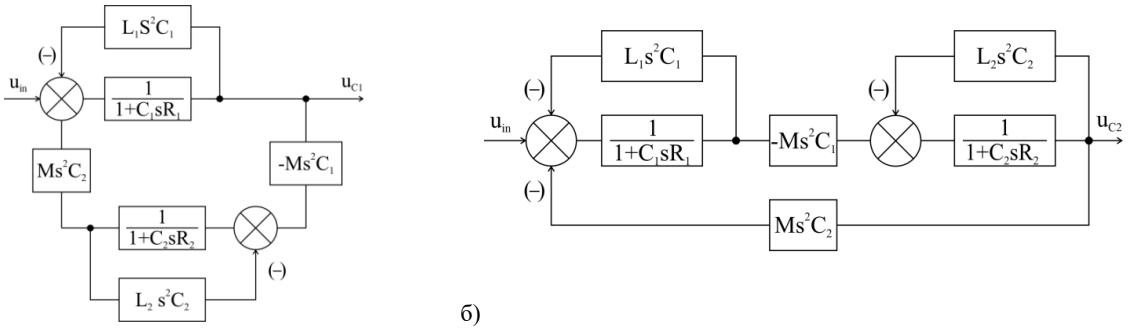
Рисунок 1 – Схема беспроводной зарядной станции с s-s топологией

$$\begin{cases} u_{in} = u_{C1} + i_1 R_1 + L_1 \dfrac{di_1}{dt} + M \dfrac{di_2}{dt}; \\ 0 = u_{C2} + L_2 \dfrac{di_2}{dt} + M \dfrac{di_1}{dt} + i_2 R_{2\Sigma}; \\ i_1 = C_1 \dfrac{du_{C1}}{dt}; \quad i_2 = C_2 \dfrac{du_{C2}}{dt}, \end{cases}$$

где, u_{in} – напряжение, подводимое к первичному резонансному контуру, R_1 – активное сопротивление первой катушки, R_2 – активное сопротивление второй катушки, R_{load} – активное сопротивление нагрузки, C_1 – емкость первого контура, C_2 – емкость второго контура, L_1 – индуктивность первого контура, L_2 – индуктивность второго контура, M – взаимная индуктивность.

Для анализа влияния параметров резонансного контура, на величину напряжения прикладываемого к конденсаторам C_1 и C_2 представим резонансный контур в виде структурной схемы, приняв в качестве

входного сигнала напряжение на входе резонансного контура, а выходного напряжение на соответствующем конденсаторе. Приняв в качестве входной величины напряжение источника, а в качестве выходной напряжение на первом конденсаторе, изобразим структурную схему, как это показано на рисунке 2:



а) б)

Рисунок 2 – Структурная схема системы беспроводной передачи энергии: а) – выходной сигнал – напряжение на конденсаторе C_1; б) – выходной сигнал - напряжение на конденсаторе C_2.

На основании приведенных структурных схем получим передаточные функции:

$$W_{U_{C_1}}(s) = \frac{u_{C_1}(s)}{u_{in}(s)} = \frac{(s^2 a_2 + s a_3 + 1)}{s^4 b_4 + s^3 b_3 + s^2 b_2 + s b_1 + 1};$$

$$W_{U_{C_2}}(s) = \frac{u_{C_2}(s)}{u_{in}(s)} = -\frac{s^2 a_5}{s^4 b_4 + s^3 b_3 + s^2 b_2 + s b_1 + 1},$$

$a_1 = C_1 C_2 M;\ \ b_1 = C_1 R_1 + C_2 R_2;$

где: $b_2 = C_1 C_2 R_1 R_2 + C_1 L_1 + C_2 L_2;$

$b_3 = C_1 C_2 (R_1 L_2 + R_2 L_1);\ b_4 = C_1 C_2 (L_1 L_2 - M^2);$

$a_2 = C_2 L_2;\ a_3 = C_2 R_2;\ a_4 = C_1.\ a_5 = C_1 M;$

Перейдя в частотную область, получим амплитудно-частотные характеристики для данных передаточных функций:

$$A_{U_{C_1}} = \sqrt{\mathrm{Re}(W_{U_{C_1}})^2 + \mathrm{Im}(W_{U_{C_1}})^2};\ A_{U_{C_2}} = \sqrt{\mathrm{Re}(W_{U_{C_2}})^2 + \mathrm{Im}(W_{U_{C_2}})^2}, \qquad (1), (2)$$

где

$$\mathrm{Re}(W_{U_{C_1}}) = \frac{(1-\omega^2 a_2)(\omega^4 b_4 - \omega^2 b_2 + 1) - \omega a_3(\omega b_1 - \omega^3 b_3)}{(\omega^4 b_4 - \omega^2 b_2 + 1)^2 + (\omega b_1 - \omega^3 b_3)^2};$$

$$\mathrm{Im}(W_{U_{C_1}}) = \frac{(1-\omega^2 a_2)(\omega b_1 - \omega^3 b_3) + \omega a_3(\omega^4 b_4 - \omega^2 b_2 + 1)}{(\omega^4 b_4 - \omega^2 b_2 + 1)^2 + (\omega b_1 - \omega^3 b_3)^2};$$

$$\mathrm{Re}(W_{U_{C_2}}) = \frac{\omega^2 a_5(\omega^4 b_4 - \omega^2 b_2 + 1)}{(\omega^4 b_4 - \omega^2 b_2 + 1)^2 + (\omega b_1 - \omega^3 b_3)^2};$$

$$\mathrm{Im}(W_{U_{C_2}}) = \frac{\omega^2 a_5(\omega b_1 - \omega^3 b_3)}{(\omega^4 b_4 - \omega^2 b_2 + 1)^2 + (\omega b_1 - \omega^3 b_3)^2}.$$

Полученные АЧХ отражают зависимости превышения напряжения на соответствующем конденсаторе над напряжением на входе резонансного контура от параметров резонансного контура.

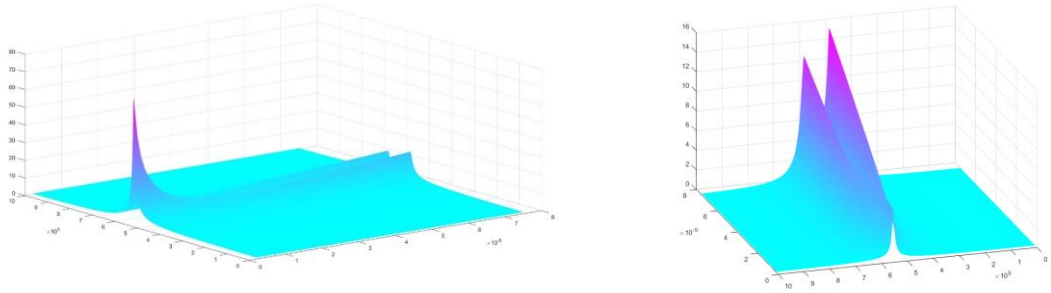
Анализируя данные, приведенные в [18], можно сделать вывод, что для плоских, квадратных катушек активное сопротивление, взаимная индуктивность и величина обратная емкости резонансного контура, при фиксации резонансной частоты, имеют близкие к линейным зависимостям от индуктивности катушек резонансного контура. В связи с этим, исключим из уравнения АЧХ параметры R_1, R_2, M, C_1, C_2 заменив их функциями:

$$\begin{aligned} R_1 &= d_r L; R_2 = d_r L + R_{load} \\ M &= d_m L; 1/C = d_c L, \end{aligned} \qquad (3)$$

Для примера проанализируем плоскую однослойную прямоугольную катушку с внешними размерами 0,6 м на 0,3 м. Для нее коэффициенты линейной аппроксимации будут иметь значения:

$$d_r = 6{,}84 \times 10^2,\ d_m = 1{,}81 \times 10^{-1},\ d_C = 3 \times 10^{11}$$

По зависимостям (1) и (2) с учетом (3) были получены функции, приведенные на рисунке 3.



а) б)

Рисунок 3 – Зависимости максимального напряжения на конденсаторах резонансного контура от электрических параметров резонансного контура, а) напряжение на конденсаторе C_1; б) напряжение на конденсаторе C_2.

Из полученных зависимостей можно увидеть, что при варьировании отношением значений индуктивности и емкости резонансного контура, обеспечивая постоянство резонансной частоты, мы будем иметь различную величину максимального напряжения на конденсаторах резонансного контура. При этом, для первичной цепи при маленькой индуктивности имеем существенное перенапряжение, которое сначала резко снижается, а затем монотонно увеличивается по мере роста индуктивности. Перенапряжения на конденсаторе вторичного контура имеет меньшее значение при малых значениях индуктивности, но по мере роста последней также растет. Исходя из этого, при конструировании систем беспроводной передачи энергии необходимо искать минимум величины перенапряжения на конденсаторах, и учитывать это при выборе параметров элементов резонансного контура. Для исследуемого типоразмера катушки с внешним размером 0,3х06 м. это условие выполняется при индуктивности около 24 мГн, при обеспечении резонансной частоты 90 кГц.

Заключение. В результате проведенных исследований были получены параметрические зависимости, позволяющие на стадии проектирования систем беспроводных зарядных станций для электромобилей оценить величину максимальных значений напряжения на конденсаторах резонансного контура, что поможет выбрать конденсаторы по классу напряжения. Анализ полученных зависимостей показал, что при варьировании соотношения индуктивности и емкости резонансного контура, обеспечивающих постоянство резонансной частоты, имеется соотношение, которое обеспечивает минимум напряжения на конденсаторах резонансного контура. Результаты работы могут быть полезны для инженеров, занимающихся разработкой систем беспроводной передачи энергии.

Список литературы / References:

1. Hassan Q, Khan A, Madani S. Internet of things: challenges, advances, and applications. Chapman & Hall/CRC Computer and Information Science Series, CRC Press; 2017.

2. Xie L, Shi Y, Hou YT, Sherali HD. Making sensor networks immortal: an energyrenewal approach with wireless power transfer. IEEE/ACM Trans Network 2012; 20:1748–61.

3. Popovic Z, Falkenstein EA, Costinett D, Zane R. Low-power far-field wireless powering for wireless sensors. Proc IEEE 2013; 101:1397–409.

4. Jang Y, Jovanovic MM. A contactless electrical energy transmission system for portable-telephone battery chargers. IEEE Trans Industr Electron 2003; 50:520–7.

5. Hui SYR, Ho WC. A new generation of universal contactless battery charging platform for portable consumer electronic equipment. In: 2004 IEEE 35th annual power electronics specialists conference (IEEE Cat. No.04CH37551), vol. 1; 2004. p. 638–44.

6. Choi B, Nho J, Cha H, Ahn T, Choi S. Design and implementation of low-profile contactless battery charger using planar printed circuit board windings as energy transfer device. IEEE Trans Industr Electron 2004; 51:140–7.

7. Liu X, Hui SY. Optimal design of a hybrid winding structure for planar contactless battery charging platform. IEEE Trans Power Electron 2008; 23:455–63.

8. Sallan J, Villa JL, Llombart A, Sanz JF. Optimal design of icpt systems applied to electric vehicle battery charge. IEEE Trans Industr Electron 2009; 56:2140–9.

9. Waffenschmidt E. Wireless power for mobile devices. In: 2011 IEEE 33rd International telecommunications energy conference (INTELEC); Oct 2011.p. 1–9.

10. Marques H, Borges BV. Contactless battery charger with high relative separation distance and improved efficiency. In: 2011 IEEE 33rd International telecommunications energy conference (INTELEC); 2011. p. 1–8.

11. Zhong WX, Liu X, Hui SYR. A novel single-layer winding array and receiver coil structure for contactless battery charging systems with free-positioning and localized charging features. IEEE Trans Industr Electron 2011; 58:4136–44.

12. Songyan Niua, Haiqi Xua, Zhirui Suna, Z.Y. Shaoc, Linni Jiana, The state-of-the-arts of wireless electric vehicle charging via magnetic resonance: principles, standards and core technologies. Renewable and Sustainable Energy Reviews, volume 114, October 2019, 109302.

13. Longzhao Sun, Dianguang Maa, Houjun Tanga A review of recent trends in wireless power transfer

technology and its applications in electric vehicle wireless charging. Renewable and Sustainable Energy Reviews, volume 91, August 2018, Pages 490-503.

14. Peter K. Joseph, D. Elangovan A review on renewable energy powered wireless power transmission techniques for light electric vehicle charging applications . Journal of Energy Storage, volume 16, April 2018, Pages 145-155.

15. Gladwin D, Mou X, Zhao R. A survey on magnetic resonant coupling wireless power transfer technology for electric vehicle charging. Power Electronics, 12 (12). pp. 3005-3020. ISSN 1755-4535.

16. Chaoqiang Jiang, Chunhua Liu, Christopher H. T. An Overview of Resonant Circuits for Wireless Power Transfer. Energies 10, 7 June 2017.

17. SAE International Wireless Power Transfer for Light-Duty Plug-in. Electric Vehicles and Alignment Methodology (J2954_201904); SAE International: Warrendale, PA, USA-23 April 2019.

18. Zavylov V. M., Semykina I. Y., Abeidulin S. A, DubkovE.A, and A. S. Veliliaev A. S Criteria for Choosing of Resonant Circuit Parameters of Wireless Power Transfer Charging System.Iranian Journal of Electrical and Electronic Engineering 01 (2022) 2236

FEATURES OF DETERMINING THE BOUNDARY CHARACTERISTICS OF CAPACITORS OF THE RESONANT CIRCUIT OF WIRELESS CHARGING STATIONS

Abeidulin S.A.[1], ZavyalovV.M.[2] Gaiduk S.V.[3]
[1]Sevastopol State University *Universitetskaya str., 33, Sevastopol, 299053, Russia*
[1]*SAAbeidulin@sevsu.ru,*[2]*VMZavyalov@sevsu.ru,* [3]*SVGaidyk@sevsu.ru.*

Abstract. The article deals with the question of the dependence of the voltage on the capacitors from the input. This voltage is an order of magnitude greater than the input voltage, and this must be taken into account when selecting capacitors for the resonant circuit Calculations and parametric dependencies are given that allow you to determine how the voltage applied to the capacitors depends on the input voltage for various system parameters

Key word: *wireless power transmission, voltage, capacitors*

СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ ТОКА ЗАРЯДА АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ В СИСТЕМЕ БЕСПРОВОДНОЙ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ

Завьялов В. М. [1], Велиляев А.С. [1], Пономарева Н.В. [1], Углова М.Б. [1]
[1] Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская 33, 299053, Севастополь, Россия
e-mail: asvelilyaev@sevsu.ru

Аннотация. В статье рассматриваются различные способы регулирования тока заряда в системах беспроводной передачи энергии: регулятор как часть приемника и как часть передатчика. Приводятся структурные схемы для систем, основанных на разных способах регулирования. Описываются преимущества и недостатки таких систем. Для систем второго типа, где регулятор является частью передатчика, рассматривается принципиальная возможность построения линейной системы управления током заряда по частоте входного напряжения несмотря на то, что амплитудно-частотная характеристика тока заряда относительно входного напряжения заведомо является нелинейной. Для подтверждения такой возможности в статье приводится упрощенная схема системы беспроводной зарядки в виде колебательного контура, передаточная функция для этого контура и построенная на ее основе амплитудно-частотная характеристика. На полученной амплитудно-частотной характеристике тока заряда относительно входного напряжения видны участки, которые могут быть приближены линейными функциями и, как следствие, могут являться частью линейной системы управления величиной тока заряда по частоте входного напряжения. В конце статьи сделаны выводы о возможности применения систем второго типа.
Ключевые слова: *Беспроводная передача энергии, системы регулирования, амплитудно-частотная характеристика.*

Постановка задачи. В современном мире все чаще начинают использовать устройства беспроводного питания в различных сферах жизнедеятельности.

В процессе работы таких устройств происходят изменения параметров, которые влияют на характеристики зарядного устройства. Так, нагрев токоведущих элементов влияет на сопротивление, а изменение взаимного расположения катушек меняет взаимную индуктивность, что отражается на изменении энергетических характеристик устройства беспроводного заряда. В связи с этими особенностями возникает вопрос о стабилизации зарядного тока, что в свою очередь порождает необходимость в применении систем регулирования.

Анализ систем регулирования. Для анализа возможных систем регулирования рассмотрим систему беспроводной зарядки с последовательной LC-топологией, структурная схема которой представлена на рис.1.

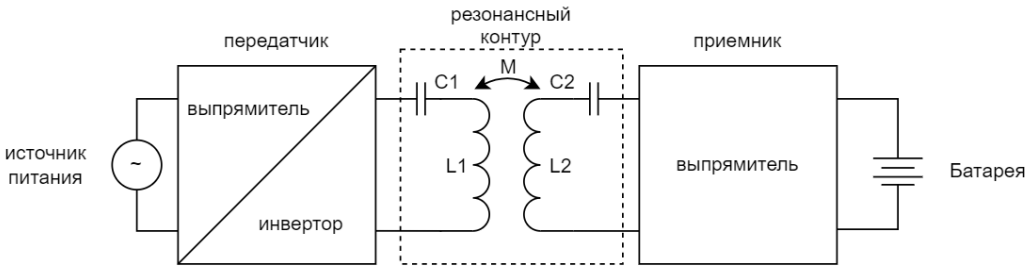


Рисунок 1– Структурная схема системы с проводной зарядки с последовательной LC-топологией

Для стабилизации тока технически возможно применить системы регулирования двух типов:

1) Передача энергии от источника (инвертора) к приемнику (принимающая катушка) происходит напрямую с установленными параметрами. Система регулирования (стабилизации тока) в данном случае устанавливается на приемник. Структурная схема изображена на рисунке 2.

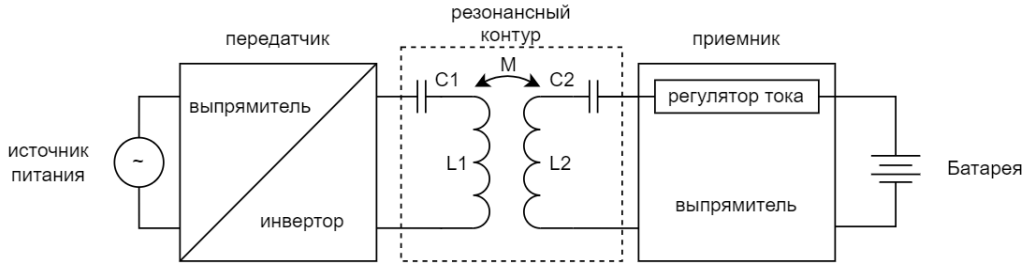


Рисунок 2 – Структурная схема системы беспроводной зарядки с регулятором первого типа

2) На приемник (принимающая катушка с выпрямителем) устанавливается система обратных связей, передающая параметры приемника в передатчик. Система регулирования устанавливается в передатчик

(инвертор) и регулирует передаваемые энергетические параметры (частоту, скважность).Структурная схема данного регулятора изображена на рисунке 3.

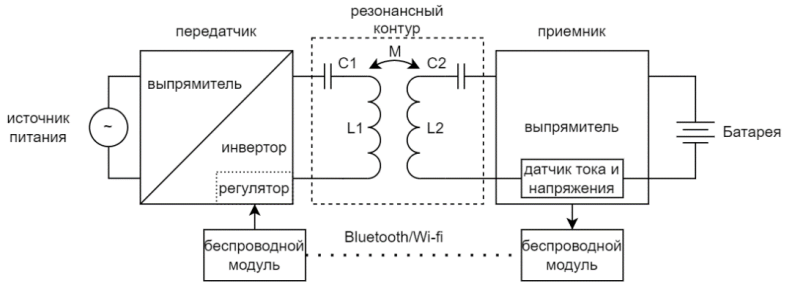


Рисунок 3– Структурная схема системы беспроводной зарядки с регулятором второго типа

Для анализа возможности использования данных систем приведем упрощенную идеализированную схему устройства беспроводной зарядки (рис. 4).

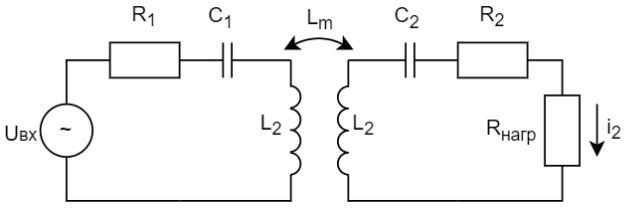


Рисунок 4 – Упрощенная схема системы беспроводной зарядки

Для упрощенного контура известна передаточная функция по току i_2 относительно входного напряжения U_{BX}(1).

$$W(p) = \frac{i_2(p)}{U_{\text{вх}}(p)} = \frac{a_0 \cdot p^3}{b_0 p^4 + b_1 p^3 + b_2 p^2 + b_3 p + 1}, \quad (1)$$

где $a_0 = \mathrm{C}_1\mathrm{C}_2 \cdot L_m$;

$b_0 = \mathrm{C}_1\mathrm{C}_2(L_1 L_2 - L_m^2)$;

$b_1 = \mathrm{C}_1\mathrm{C}_2\left(L_1\left(R_2 + R_{\text{нагр}}\right) + L_2 R_1\right)$;

$b_2 = L_1\mathrm{C}_1 + L_2\mathrm{C}_2 + \mathrm{C}_1\mathrm{C}_2 R_1\left(R_2 + R_{\text{нагр}}\right)$;

$b_3 = R_1\mathrm{C}_1 + \left(R_2 + R_{\text{нагр}}\right)\mathrm{C}_2$

К системам первого типа можно отнести различные регуляторы на основе транзисторов и стабилизаторов с датчиками тока в качестве измерительного органа. Однако в таких системах необходимо предусмотреть дополнительно питание самой схемы управления регулятором. Если рассматривать на примере упрощенной схемы, то регулятор в целом будет представлять собой переменное сопротивление.

Основными недостатками системы данного типа является то, что в процессе работы для устройства беспроводной передачи изменяется эквивалентная нагрузка $R_{нагр,}$ что в свою очередь ухудшает эффективность передачи. Использование силовых ключей для регулирования тока приводит к увеличению массогабаритных показателей и стоимости приемника, что в свою очередь не позволит широко применять ее в небольших устройствах.

Преимуществом данной системы можно считать отсутствие необходимости ставить систему обратных связей от приемника к передатчику, что позволяет сделать приемник автономным и независящим от передатчика.

Система второго типа представляет собой регулятор устройства передатчика. Так как для передачи энергии на расстояние используется инвертор напряжения, параметры которого подбираются для оптимизации энергетических характеристик устройства беспроводной передачи энергии [1], есть возможность управления передаваемой мощностью и, как следствие, изменением тока во вторичном контуре (на приемнике). Для управления выходным сигналом можно воспользоваться возможностью изменения скважности и (или) частоты инвертора.

Основным недостатком системы данного типа является необходимость обеспечения системы обратных связей, которая будет осуществлять передачу данных об энергетических параметрах: токе заряда и напряжении приемника. Для данной системы в конструкцию системы беспроводной зарядки вносится дополнительное звено в виде беспроводного интерфейса передачи, такое как bluetooth, wi-fi. Причем следует учитывать, что будет присутствовать задержка передаваемого сигнала, которую необходимо учитывать при проектировании системы регулирования. Использование систем на основе изменения скважности имеет существенный недостаток при широком диапазоне регулирования выходной мощности, выраженный в ухудшении гармонического состава питающего напряжения. Помимо этого, при регулировании с использованием широтно-импульсной модуляции возникает необходимость автоподстройки частоты для поддержания резонанса. Эти недостатки можно исключить, если в качестве управляющего воздействия использовать частоту входного напряжения.

Для анализа возможности регулирования посредством изменения частоты рассмотрим амплитудно-частотную характеристику по току нагрузки и КПД системы беспроводной передачи энергии, представленные на рис. 5.

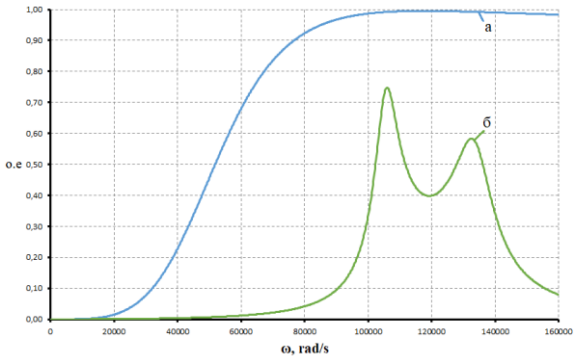


Рисунок 5 –Графики системы БПЭ а) КПД системы, б) амплитудно-частотную характеристику по току нагрузки

Из графика видно, что амплитудно-частотная характеристика имеет нелинейный характер, однако наибольший КПД системы достигается в области экстремумов, а на участках в этой области характер изменения амплитудно-частотной характеристики близок к линейному. Изменяя частоту на этих участках, можно изменять выходной ток. Для осуществления данного способа на практике необходимо создавать регулятор для инвертора в соответствии с оптимальными параметрами передачи мощности.

Основными преимуществами данной системы регулирования является то, что сам орган управления является частью системы беспроводной передачи, а также то, что в процессе регулирования достигаются оптимальные параметры передачи энергии. Также, несмотря на то, что в приемник необходимо устанавливать дополнительные датчики измерения и беспроводной модуль, массогабаритные и стоимостные показатели приемника будут меньше, чем при использовании регулятора первого типа.

Вывод. В статье рассмотрены различные способы регулирования зарядного тока аккумуляторных батарей системы беспроводной передачи энергии. На основании анализа существующих способов можно сказать, что наиболее предпочтительный способ регулирования – это применение системы регулирования второго типа с использованием звена обратной связи. Для управления величиной выходного тока при таком способе необходимо проектировать систему регулирования с управлением посредством изменения частоты входного напряжения. Рассматриваемые способы регулирования могут быть весьма полезны при проектировании зарядных станций, а также устройств питания различного электрооборудования. В дальнейшем необходимо разработать методы настройки регуляторов такой системы и оценить их эффективность посредством компьютерного моделирования и проведения экспериментов на физических моделях.

Список литературы / References:

1. Оптимизация параметров резонансного контура системы беспроводной передачи энергии / В. М. Завьялов, С. А. Абейдулин, С. В. Гайдук [и др.] // Технологии энергообеспечения. Аппараты и машины жизнеобеспечения: Сборник статей II Всероссийской научно-технической конференции, Анапа, 17 сентября 2020 года. – Анапа: Федеральное государственное автономное учреждение "Военный инновационный технополис "ЭРА", 2020. – С. 252-261. – EDNAVAOZY.

2. Criteria for Choosing of Resonant Circuit Parameters of Wireless Power Transfer Charging System / V. M. Zavylov, S. A. Abeidulin, E. A. Dubkov [et al.] // Iranian Journal of Electrical and Electronic Engineering. – 2022. – Vol. 18. – No 1. – DOI 10.22068/IJEEE.18.1.2236. – EDN PJEOQP.

A METHOD FOR REGULATING THE BATTERY CHARGE CURRENT IN A WIRELESS POWER TRANSFER SYSTEM

Zavyalov V.M.[1], Velilyaev A.S.[1], Ponomareva N.V.[1], Uglova M.B.[1],
[1]Sevastopol State University
Universitetskaya str., 33, Sevastopol, 299053, Russia
e-mail:asvelilyaev@sevsu.ru

Abstract. The article discusses various ways of regulating the charge current in wireless power transmission systems: the regulator as part of the receiver and as part of the transmitter. Structural schemes for systems based on different methods of regulation are given. The advantages and disadvantages of such systems are described. For systems of the second type, where the regulator is part of the transmitter, the principal possibility of constructing a linear charge current control system based on the frequency of the input voltage is considered, despite the fact that the amplitude-frequency characteristic of the charge current relative to the input voltage is obviously nonlinear. To confirm this possibility, the article provides a simplified scheme of a wireless charging system in the form of an oscillatory circuit, a transfer function for this circuit and an amplitude-frequency response based on it. The resulting amplitude-frequency characteristic of the charge current relative to the input voltage shows areas that can be approximated by linear functions and, as a result, can be part of a linear control system for the charge current value by the frequency of the input voltage. At the end of the article, conclusions are drawn about the possibility of using systems of the second type.

Key word*. Wireless power transfer, control system, wireless charging.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ИЗМЕРЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ НА БАЗЕ СИСТЕМЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКИ СВЯЗАННЫХ ТЕЛ

Смокталь Н. Н. [1], Завьялов В.М. [1], Углова М.Б.[1]
[1] Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская 33, 299053, Севастополь, Россия

Аннотация. Внедряемая на сегодняшний день цифровизация распределительных сетей, которая включает в себя интеграцию новых технических требований к измерительным устройствам требует создания принципиально новых типов измерительных устройств. На сегодняшний день применяемые решения в части измерительных устройств высокого напряжения не всегда могут обеспечить требуемый уровень интеграции в системах измерения напряжения. Как следствие, возникает задача построения принципиально новой системы измерения напряжения. В работе приводятся результаты экспериментальной оценки возможности создания измерительного устройства на основе системы гальванически связанных контуров, проведена оценка влияния геометрических параметров контура, а также величины измерительного сопротивления на точность измерения напряжения в цепи.
Ключевые слова: *система измерения напряжения, гальванически связанные контура, высокое напряжение, измерительное сопротивление, коэффициент передачи по напряжению.*

Основной текст. В качестве основной была выдвинута гипотеза о возможности применения нового способа измерения электрического потенциала на поверхности проводника, подключенного к источнику переменного напряжения.

Описание экспериментальной установки. Оборудование: медные трубы диаметром 25мм. (труба 1) и 35 мм. (труба 2) с длинами 333 мм, 666 мм и 1000 мм каждая; лабораторный автотрансформатор с пределами регулирования 0-250 В; измерительные резисторы величиной 1 кОм-1 МОм; осциллограф RigolDS1074.

На рис. 1 представлен общий вид исследуемой системы гальванически связанных контуров.

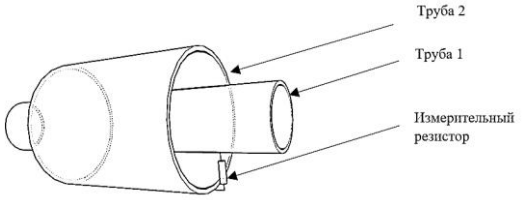


Рисунок 1 – Система гальванически связанных контуров

Имеются гальванически связанные контура в виде двух цилиндрических медных труб различного сечения и длины. На одну из труб (внутреннюю (труба 1) либо внешнюю (труба 2)) подается переменное напряжение промышленной частоты, величину которого возможно изменять в заданных пределах при помощи лабораторного автотрансформатора. Между трубами подключен резистор (активное сопротивление), величину которого также можно менять в заданных пределах.

Схема лабораторной установки для исследования системы гальванически связанных тел показана на рис. 2.

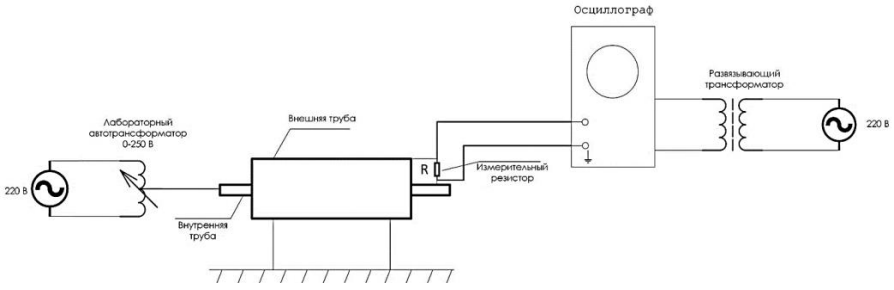


Рисунок 2 – Схема лабораторной установки

При подведении электрического потенциала к трубе 1 вокруг нее создается переменное электрическое поле. Так как поверхность трубы 2 расположена вокруг поверхности трубы 1, линии электрического поля пересекают поверхность трубы 1, и согласно принципу равномерного распределения зарядов по поверхности проводника, потенциал трубы 2 стремится достичь значений потенциала трубы 1. Средством перетока потенциала с трубы 1 на трубу 2 является подключенное между трубами активное сопротивление. Меняя величину этого сопротивления, становится возможным изменять скорость перетока зарядов с трубы 1 на трубу 2. При протекании тока по активному сопротивлению на нем возникает падение напряжения, значение которого регистрируется измерительным прибором.

Эксперимент проводился на лабораторной установке, показанной на рис. 2 для различных длин труб, различных величин измерительных сопротивлений и различных значений напряжения. Полученные зависимости для длины труб 1000 мм. были сведены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты замеров падения напряжения на измерительном резисторе

Диаметр внешней трубы, мм	35			Длина внешней трубы, мм			1000		
Диаметр внутренней трубы, мм	25			Длина внутренней трубы, мм			1000		
Сопротивление измерительного резистора, Ом	1 МОм								
Подаваемое напряжение на внутреннюю трубу, В	25	50	75	100	125	150	200	220	250
Падение напряжения на измерительном резисторе, мВ	35,1	92,2	147	204	260	316	430	473	541
Сопротивление измерительного резистора, Ом	680 кОм								
Подаваемое напряжение на внутреннюю трубу, В	25	50	75	100	125	150	200	220	250
Падение напряжения на измерительном резисторе, мВ	28,6	75,2	112	159	213	259	353	390	445
Сопротивление измерительного резистора, Ом	470 кОм								
Подаваемое напряжение на внутреннюю трубу, В	25	50	75	100	125	150	200	220	250
Падение напряжения на измерительном резисторе, мВ	22,5	58,6	95,5	131	167	203	276	305	350
Сопротивление измерительного резистора, Ом	300 кОм								
Подаваемое напряжение на внутреннюю трубу, В	25	50	75	100	125	150	200	220	250
Падение напряжения на измерительном резисторе, мВ	16,3	42,3	68,1	94,6	120	147	200	220	252
Сопротивление измерительного резистора, Ом	220 кОм								
Подаваемое напряжение на внутреннюю трубу, В	25	50	75	100	125	150	200	220	250
Падение напряжения на измерительном резисторе, мВ	12,3	32,6	52,9	73,5	93,5	114	155	171	196
Сопротивление измерительного резистора, Ом	100 кОм								
Подаваемое напряжение на внутреннюю трубу, В	25	50	75	100	125	150	200	220	250
Падение напряжения на измерительном резисторе, мВ	6,3	16,3	26,6	36,6	46,4	56,4	77,4	85,8	98
Сопротивление измерительного резистора, Ом	68 кОм								
Подаваемое напряжение на внутреннюю трубу, В	25	50	75	100	125	150	200	220	250
Падение напряжения на измерительном резисторе, мВ	4,36	11,6	18,9	26,2	33,2	40,6	55	60,7	69,5
Сопротивление измерительного резистора, Ом	51 кОм								
Подаваемое напряжение на внутреннюю трубу, В	25	50	75	100	125	150	200	220	250
Падение напряжения на измерительном резисторе, мВ	3,39	8,85	14,25	19,55	25,05	30,6	42,05	46,2	52,5
Сопротивление измерительного резистора, Ом	47 кОм								
Подаваемое напряжение на внутреннюю трубу, В	25	50	75	100	125	150	200	220	250
Падение напряжения на измерительном резисторе, мВ	3,105	8,2	13,15	17,9	23,1	28,15	38,7	42,55	48,8
Сопротивление измерительного резистора, Ом	20 кОм								
Подаваемое напряжение на внутреннюю трубу, В	25	50	75	100	125	150	200	220	250
Падение напряжения на измерительном резисторе, мВ	1,48	3,63	5,75	8,03	10,2	12,4	16,7	18,54	21,2
Сопротивление измерительного резистора, Ом	10 кОм								
Подаваемое напряжение на внутреннюю трубу, В	25	50	75	100	125	150	200	220	250
Падение напряжения на измерительном резисторе, мВ	0,78	1,85	2,88	4,005	5,13	6,23	8,5	9,37	10,7

На рис. 3 показан график зависимости падения напряжения на измерительном сопротивлении от приложенного к трубе 1 переменного напряжения. Длина трубы 1 и трубы 2 равны 1000 мм. Значения измерительных сопротивлений равны 10 кОм-1 МОм.

Проведена аппроксимация полученных данных, из которой можно сделать вывод, что зависимость падения напряжения на измерительном резисторе от приложенного напряжения при разных величинах приложенного напряжения и величинах сопротивления имеет линейный характер.

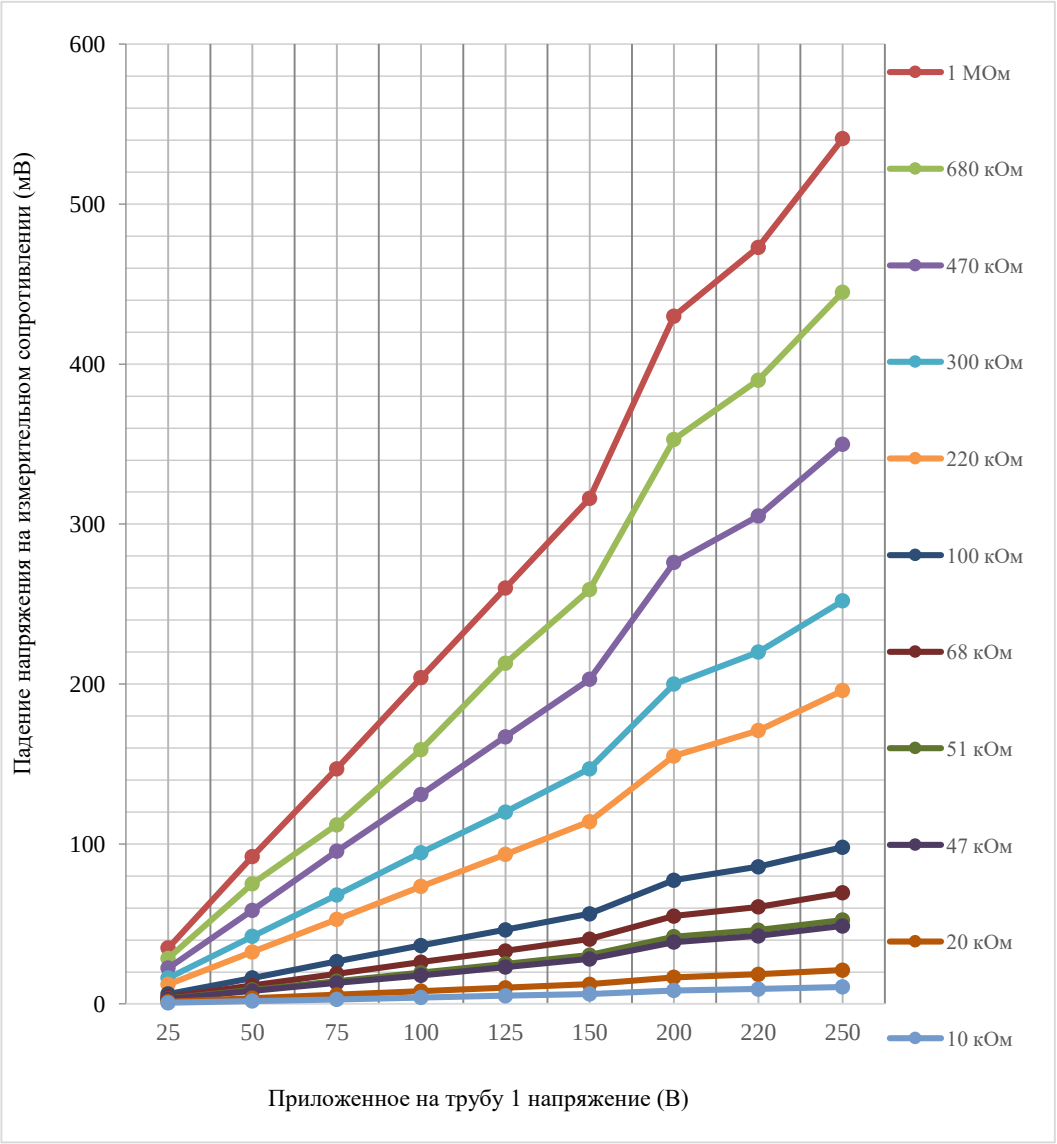


Рисунок 3 – График зависимости падения напряжения на измерительном сопротивлении от приложенного напряжения

Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что зависимость падения напряжения на измерительном сопротивлении имеет линейный характер и увеличивается с ростом приложенного к трубе 1 напряжения, а также с ростом величины сопротивления измерительного резистора.

В ходе выполнения данной работы были выявлены следующие закономерности: в случае подачи напряжения на внутреннюю трубу изменение падений напряжений пропорционально изменениям длины трубы.

Таким образом, коэффициент передачи по напряжению (k) будет определяться как:

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{U}}{\mathbf{\Delta U}}, \quad (1)$$

где: U–приложенное напряжение к внутренней трубе;

ΔU–падение напряжения на измерительном сопротивлении.

При изменении сопротивлений и приложенного напряжения график зависимости растет пропорционально увеличению сопротивления и приложенного напряжения.

Значения коэффициентов передачи по напряжению для различных длин труб и значений измерительного сопротивления показаны в табл. 2.

Таблица 2 – Значения коэффициентов передачи по напряжению

Диаметр внешней трубы, мм	35 мм			Длина внешней трубы, мм	1000						
Диаметр внутренней трубы, мм	25 мм			Длина внутренней трубы, мм	1000						
Сопротивление измерительного резистора, кОм	10	20	47	51	68	100	220	300	470	680	1000
Коэффициенты для 1 метра трубы	0,041	0,082	0,187	0,203	0,268	0,377	0,755	0,972	1,348	1,69	2,093
Диаметр внешней трубы, мм	35 мм			Длина внешней трубы, мм	666 (2/3)						
Диаметр внутренней трубы, мм	25 мм			Длина внутренней трубы, мм	666 (2/3)						
Сопротивление измерительного резистора, кОм	10	20	47	51	68	100	220	300	470	680	1000
Коэффициенты для 2/3 метра трубы	0,029	0,058	0,142	0,143	0,189	0,264	0,533	0,658	0,906	1,148	1,396
Диаметр внешней трубы, мм	35 мм			Длина внешней трубы, мм	333 (1/3)						
Диаметр внутренней трубы, мм	25 мм			Длина внутренней трубы, мм	333 (1/3)						
Сопротивление измерительного резистора, кОм	10	20	47	51	68	100	220	300	470	680	1000
Коэффициенты для 1/3 метра трубы	0,016	0,032	0,071	0,078	0,103	0,146	0,295	0,38	0,529	0,671	0,819

По данным табл. 1 был построен график зависимости коэффициентов передачи по напряжению, показанный на рис. 4.

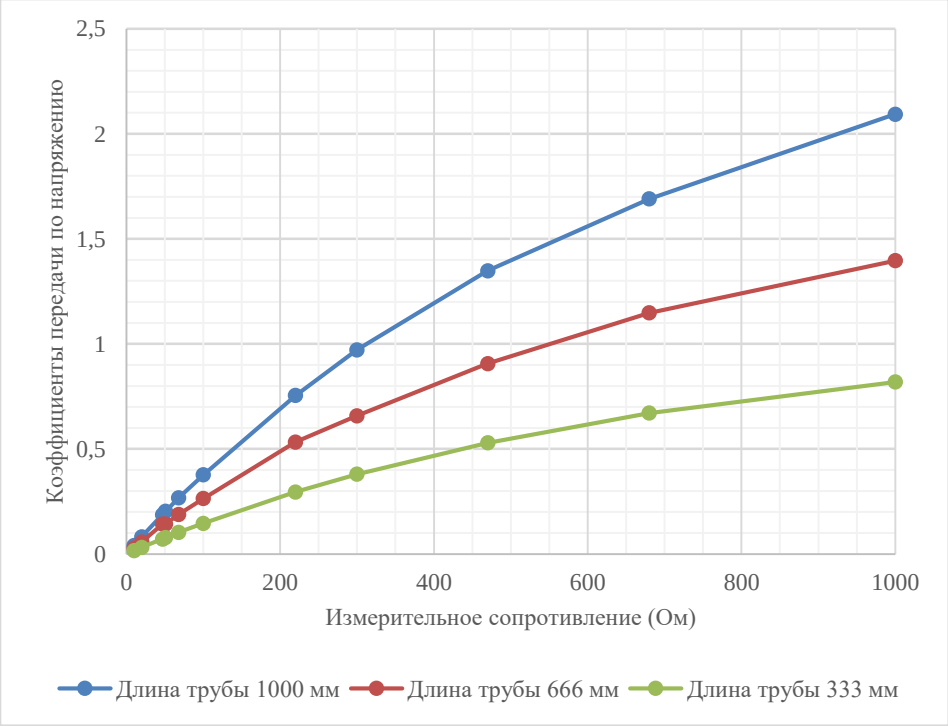


Рисунок 4 – График зависимости коэффициентов передачи от величины измерительного сопротивления и длин труб

Выводы.

1. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что в случае подачи напряжения на внешнюю трубу (труба 2) независимо от изменений измерительных сопротивлений и приложенного напряжения, падение напряжений практически не изменяется. Таким образом, целесообразным является способ измерения электрического потенциала при подаче напряжения на внутреннюю трубу (трубу 1).

2. Зависимость падения напряжения на измерительном сопротивлении имеет линейный характер от напряжения и увеличивается с ростом приложенного к трубе 1 напряжения, а также с ростом величины сопротивления измерительного резистора

3. В случае подачи напряжения на внутреннюю трубу изменение падений напряжений на измерительном сопротивлении пропорционально изменениям длины трубы.

4. Полученное значение коэффициента передачи по напряжению при изменении величины измерительного сопротивления имеет экспоненциальный характер.

Проведенные эксперименты подтверждают гипотезу о возможности получения информации об электрическом потенциале на проводнике, подключенном к источнику переменного напряжения.

Задача требует дальнейших исследований, таких как построение математических моделей системы гальванически связанных тел.

Список литературы / References:

1. Wetula A.; Bien A.; Parekh M. New Sensor for Medium and High-Voltage Measurement: Energies, 14, 4654, 2021.

2. Qiang Zhou, Wei He, SongnongLi andXingzhe Hou. Research and Experiments on a Unipolar Capacitive Voltage Sensor. Sensors 2015, 15, 20678-20697

3. Смокталь Н. Н. Эволюция средств измерения в электроэнергетических системах / Н. Н. Смокталь // Электроэнергетика: Семнадцатая всероссийская (девятая международная) научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых: материалы конференции. В 6-ти томах, Иваново, 11–13 мая 2022 года. – г. Иваново: Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, 2022. – С. 98.

INVESTIGATION OF A VOLTAGE MEASUREMENT SYSTEM BASED ON A SYSTEM OF GALVANICALLY COUPLED BODIES

Smoktal N. N.[1], Zavyalov V. M.[1], Uglova M.B.[1]
[1]SevastopolStateUniversity
Universitetskaya str., 33, Sevastopol, 299053, Russia

Abstract. The digitalization of distribution networks being implemented today, which includes the integration of new technical requirements for measuring devices, requires the creation of fundamentally new types of measuring devices. To date, the applied solutions in terms of high voltage measuring devices cannot always provide the required level of integration in voltage measurement systems. As a result, the problem arises of constructing a fundamentally new voltage measurement system. The paper presents the results of an experimental assessment of the possibility of creating a measuring device based on a system of galvanically coupled circuits, an assessment of the influence of the geometric parameters of the circuit, as well as the value of the measuring resistance on the accuracy of measuring the voltage in the circuit.

Key word. voltage measurement system, galvanically coupled circuits, high voltage, measuring resistance, voltage transfer coefficient.

СБОРКА КОМПЬЮТЕРНОЙ 3Д МОДЕЛИ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ LiCl-$PrCl_3$-KCl

Балданов В. Д. [1], Барлукова А. Б. [2], Воробьева В. П.[1], Зеленая А.Э. [1], Луцык В.И.[1,2], Парфенова М.Д. [1]
[1] Институт физического материаловедения СО РАН,
670047, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6
[2] Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова
670000, Россия, Республика Бурятия, г. Улан-Удэ, ул. Смолина 24 а
e-mail: vluts@ipms.bscnet.ru

Аннотация. Представлена пространственная компьютерная модель фазовой диаграммы системы LiCl-$PrCl_3$-KCl, полученная при помощи методологии сборки из фазовых областей и поверхностей. Рассчитаны изотермические разрезы при 673 К и 773 К и проведено сопоставление с имеющимися в литературе данными. Получены диаграммы вертикального материального баланса, показана возможность прогноза микроструктурного состава для двухмерных, одномерных и нульмерных концентрационных полей.
Ключевые слова: *фазовая диаграмма, компьютерное моделирование, система LiCl-$PrCl_3$-KCl, материальный баланс, микроструктура.*

Целью работы являлась разработка трехмерной (3D) компьютерной модели фазовой диаграммы системы LiCl-$PrCl_3$-KCl на основе методологии сборки из фазовых областей и поверхностей с использованием авторских программных продуктов [1].

Для разработки модели использовались данные, касающиеся строения бинарных систем и поверхностей первичной кристаллизации [2-5]. Две бинарные системы LiCl-$PrCl_3$ (A-B) и LiCl-KCl (A-C) являются простыми эвтектическими системами. В настоящее время система LiCl-KCl представляет интерес как низкотемпературный маловязкий электролит для электропитания и как среда для рафинирования металлов [4]. Наиболее сложное строение имеет бинарная система $PrCl_3$-KCl (B-C), включающая одно инконгруэнтно плавящееся соединение K_2PrCl_5 (R1) и одно соединение с конгруэнтным характером плавления K_3PrCl_6 (R2).

В силу того, что для рассматриваемой тройной системы LiCl-$PrCl_3$-KCl ограниченная растворимость исходных компонентов и образующихся соединений пренебрежимо мала, то происходит вырождение поверхностей солидуса и сольвуса на грани призмы, что затрудняет восприятие строения фазовой диаграммы. Чтобы избежать наложения и вырождения линий и поверхностей фазовой диаграммы, возможна разработка ее прототипа, в котором точки указаны с учетом состава и температур, а также с сохранением топологического строения диаграммы.

Ниже показано строение бинарной системы $PrCl_3$-KCl (B-C) согласно данным [2-3] (рис. 1) и ее прототип (рис. 2). Разработанный прототип дает возможность для более наглядного представления бинарной системы $PrCl_3$-KCl и понимания строения фазовых областей.

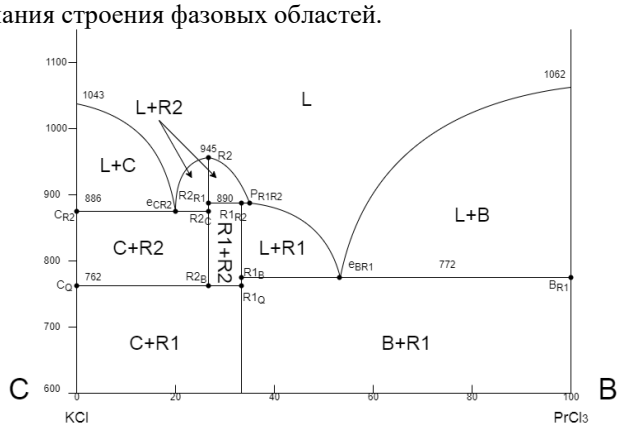


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма бинарной системы KCl-$PrCl_3$ (C-B) по данным [2-3]

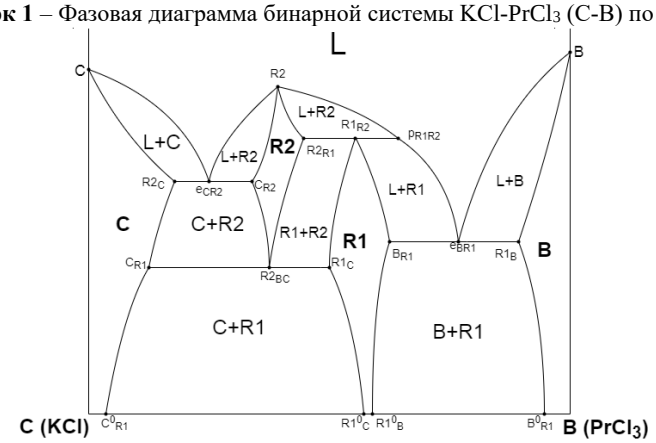


Рисунок 2 – Прототип фазовой диаграммы бинарной системы KCl-$PrCl_3$ (C-B) с учетом твердофазной растворимости

Согласно данным [2] в тройной системе LiCl-$PrCl_3$-KCl (A-B-C) протекает три нонвариантных процесса с участием расплава: один квазиперитектический $L+K_2PrCl_5 \rightarrow KCl+K_3PrCl_6$ и два эвтектических $L \rightarrow LiCl+KCl+K_3PrCl_6$, $L \rightarrow LiCl+PrCl_3+K_3PrCl_6$. Моновариантная линия ликвидуса, соединяющая тройные эвтектические точки, содержит точку Ван Рейна. На основе данных о строении бинарных систем и протекающих нонвариантных процессах, для данной тройной системы составлена первоначально схема Шейла (табл. 1), а затем схема моно- и нонвариантных состояний, представляющей собой схему Шейла, дополненную траекториями изменения составов фаз в трехфазных превращениях (табл. 2). Схемы составлены с учетом четырёхфазных превращений с расплавом.

Модель фазовой диаграммы системы LiCl-$PrCl_3$-KCl (A-B-C), построенная без учета твердофазной растворимости согласно данным [2] (R1 и R2 являются соединениями постоянного состава) и включает 5 поверхностей ликвидуса (соответствующие исходным компонентам и соединениям R1, R2), 17 линейчатых поверхностей и 3 горизонтальных комплекса при температурах нонвариантных точек, 6 двухфазных областей (L+A, L+B, L+C, L+R1, L+R2, A+R1) и 9 трёхфазных областей (L+A+B, L+A+C, L+A+R1, L+B+R1, L+C+R1, L+C+R2, L+R1+R2, A+B+R1, A+C+R1) (рис. 3). Фазовая область A+R1 представляет собой вертикальную плоскость, т.к. три линейчатые поверхности s^r_{AR1},$v^r_{AR1\text{-}E1}v^r_{AR1\text{-}E2}$ (одна солидусная и две сольвусных поверхности)на ее огранении (рис. 3*а*) имеют вырожденное строение.

Таблица 1– Схема Шейла для системы LiCl-$PrCl_3$-KCl

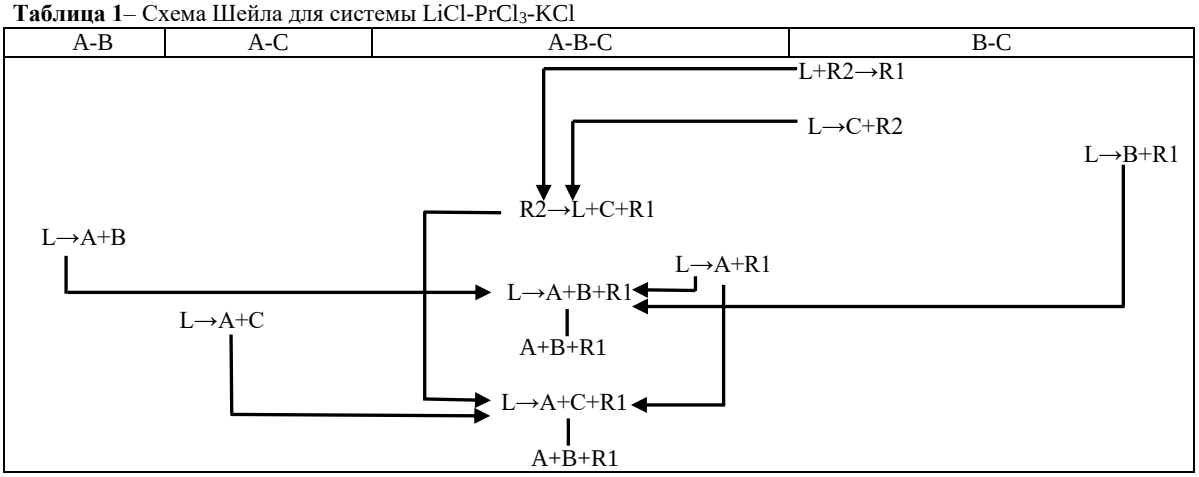
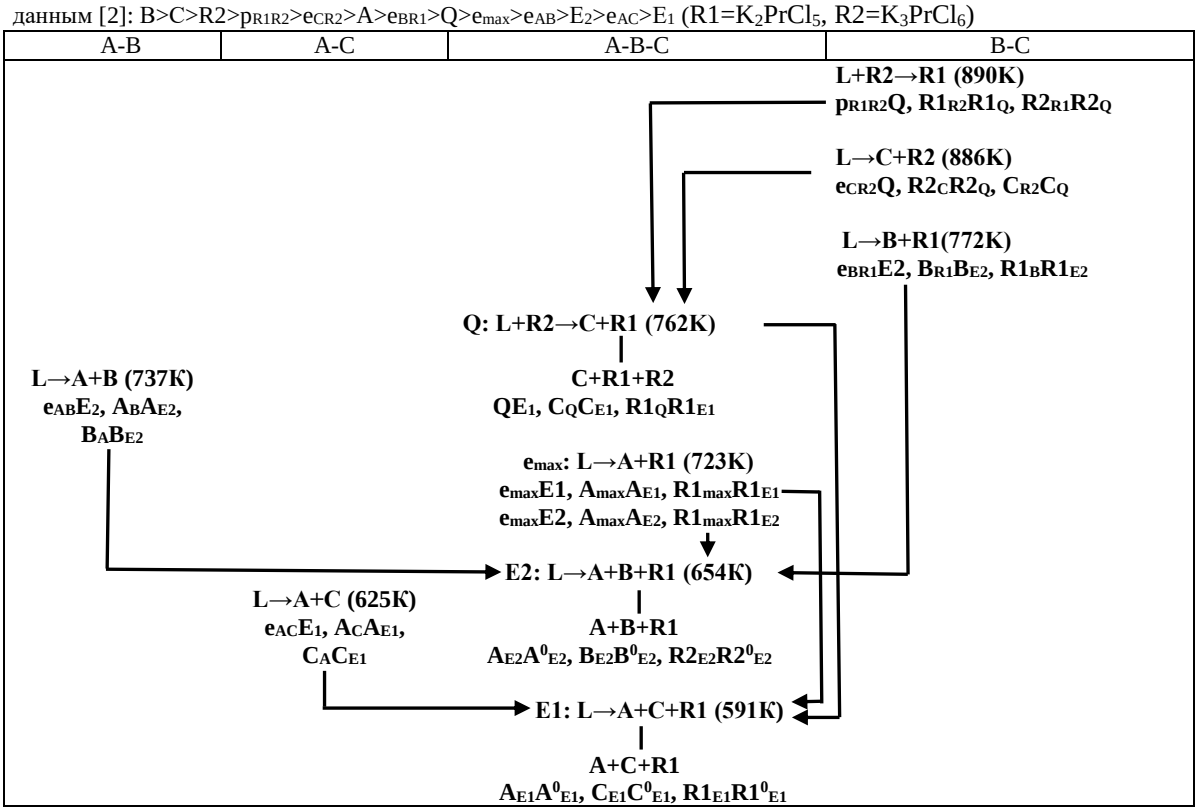


Таблица 2–Схема моно- и нонвариантных состояний системы LiCl-$PrCl_3$-KCl (A-B-C) с температурным рядом по данным [2]: $B>C>R2>p_{R1R2}>e_{CR2}>A>e_{BR1}>Q>e_{max}>e_{AB}>E_2>e_{AC}>E_1$ ($R1=K_2PrCl_5$, $R2=K_3PrCl_6$)



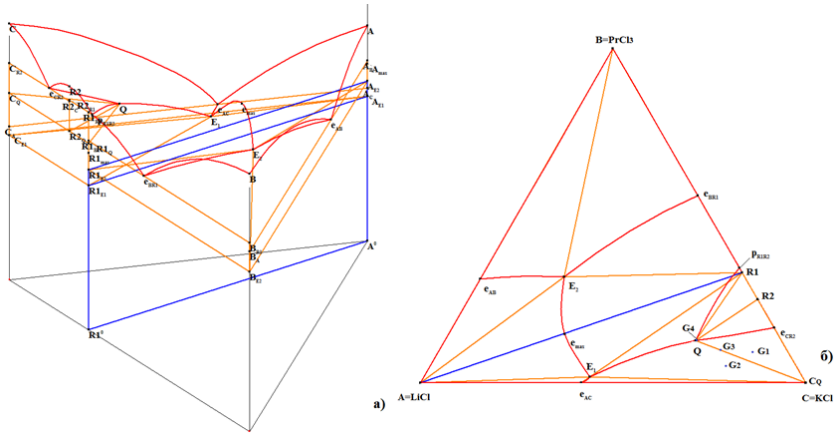


Рисунок 3 – 3D модель фазовой диаграммы системы LiCl-$PrCl_3$-KCl (а) и ее x-y проекция (б)

На основе полученной модели рассчитаны изотермические разрезы и проведено их сопоставление с разрезами, представленными в [2]. На разрезе 773 К (рис. 4) наблюдается значительная выпуклость на изотермах поверхностей q_A и q_{R1} на границах расплава с фазовыми областями L+A и L+R1 (рис. *4б*), что обусловлено наличием у них общей точки спуска-подъема e_{max}.

На изотермическом разрезе при 673 К, заданном ниже точки максимума, но выше температуры точек тройных эвтектик E_1 и E_2, фазовая область L+A+R1 разделена конодой LiCl-R1 на две части (рис. 5). При этом жидкая фаза L также представлена двумя фрагментами.

Для полученных модельных разрезов (рис. 4*б*, рис. 5*б*) имеется достаточно хорошее соответствие с изотермическими разрезами представленными авторами [2] (рис. 4*а*, рис. 5*а*).

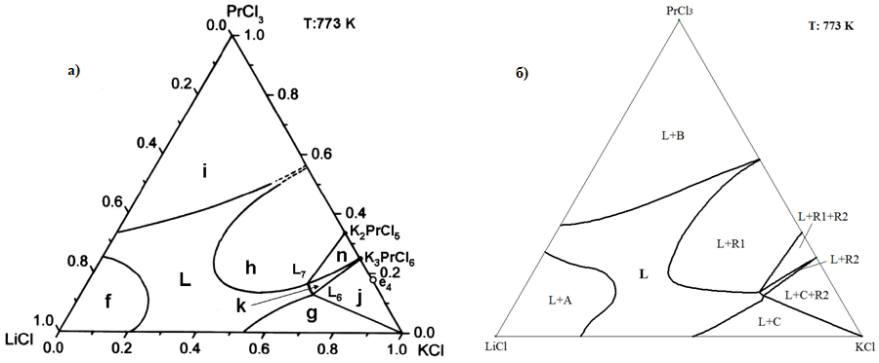


Рисунок 4 – Изотермический разрез при 773 К по данным [2] (а) и рассчитанный на основе модели (б)

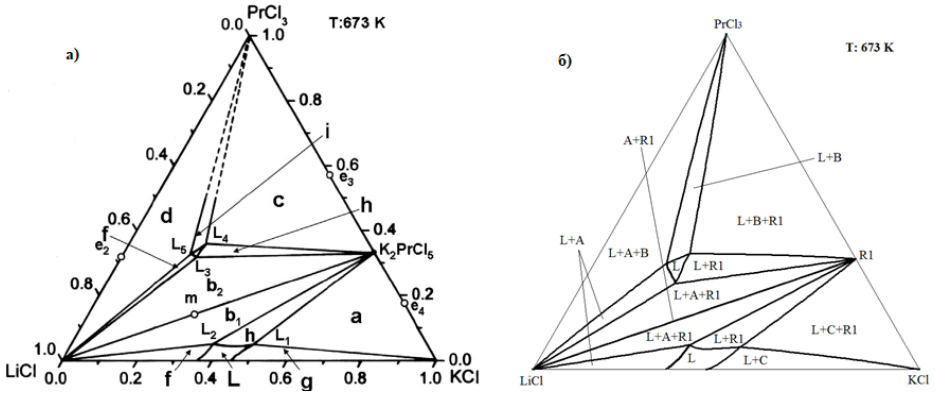


Рисунок 5 – Изотермический разрез при 673 К по данным [2] (а) и рассчитанный на основе модели (б)

Еще одной важной особенностью разработанной модели фазовой диаграммы системы LiCl-$PrCl_3$-KCl является возможность расчета диаграмм вертикального материального баланса (ДВМБ) (рис. 6).

В качестве примера ДВМБ рассчитаны для нульмерного, одномерного и двух двухмерных концентрационных полей. Центры масс G_1 и G_2 заданы в двух соседних полях C_QQE_1 и C_QQe_{CR2}, разделенные линией C_QQ (рис. 3*б*, рис. 6*а-б*). Для центра масс G_1 формируется более сложная цепочка фазовых превращений, т.к. он пересекает большое количество поверхностей и фазовых областей. Состав G_3 заданный на одномерном поле C_QQ (рис. 6*в*) совпадает ДВМБ, полученным для G_2, и поэтому формируемый микроструктурный состав не является уникальным. Центр масс G_4 совпадает с точкой Q, при пересечении элементов фазовой диаграммы, он сразу попадает в трехфазную область, поэтому для него отсутствует реакция первичной кристаллизации (рис. 6*г*).

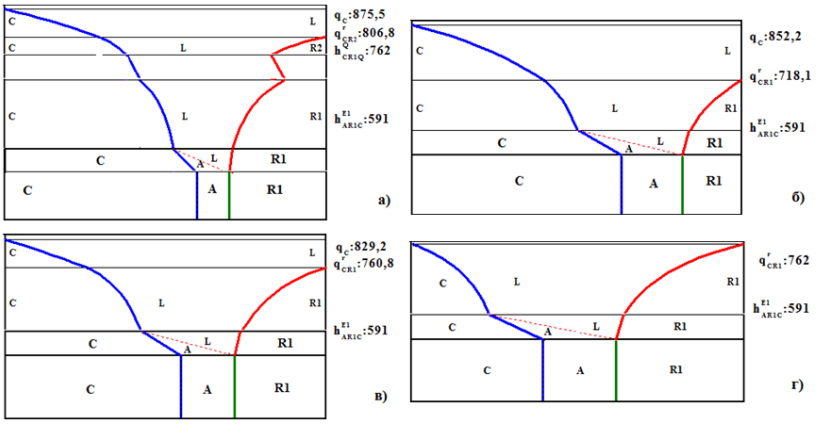


Рисунок 6 – Диаграммы вертикального материального баланса для центров масс G_1 (а), G_2 (б), G_3 (в), G_4 (г) (точки ранее указаны на рис. 3 б)

Пересекаемые поверхности и фазовые области, формируемые цепочки фазовых превращений и микроструктурный состав для каждого центра масс представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристика этапов кристаллизации для центров масс G_1-G_4 (точки указаны на рис. 3*б*)

Поверхности	Фазовые области	Этапы кристаллизации	Микроструктура
$G_1(0.1; 0.1; 0.8)$			
q_C, q^r_{CR2}, h^Q_{CR1Q}, h^{E1}_{AR1C}	L+C, L+C+R2, L+C+R1, A+C+R1	$L^1 \rightarrow C^1$, $L^e \rightarrow C^e + R2^e$, $L^{Q1} + R2 \rightarrow C^{Q1} + R1^{Q1}$ $L^{en} \rightarrow C^{en} + R1^{en}$ $L^{E1} \rightarrow A^{E1} + C^{E1} + R1^{E1}$	C^1, $C^{e(R2)}$, C^{Q1}, $R1^{Q1}$, C^{en}, $R1^{en}$, A^{E1}, C^{E1}, $R1^{E1}$
$G_2(0.185; 0.059; 0.756)$			
q_C, q^r_{CR1}, h^{E1}_{AR1C},	L+C, L+C+R1, A+C+R1	$L^1 \rightarrow C^1$, $L^e \rightarrow C^e + R1^e$, $L^{E1} \rightarrow A^{E1} + C^{E1} + R1^{E1}$	C^1, C^e, $R1^e$, A^{E1}, C^{E1}, $R1^{E1}$
$G_3(0.168; 0.094; 0.738)$			
q_C, q^r_{CR1}, h^{E1}_{AR1C},	L+C, L+C+R1, A+C+R1	$L^1 \rightarrow C^1$, $L^e \rightarrow C^e + R1^e$, $L^{E1} \rightarrow A^{E1} + C^{E1} + R1^{E1}$	C^1, C^e, $R1^e$, A^{E1}, C^{E1}, $R1^{E1}$
$G_4(0.221; 0.127; 0.652)$			
q^r_{CR1}, h^{E1}_{AR1C}	L+C+R1, A+C+R1	$L^e \rightarrow C^e + R1^e$, $L^{E1} \rightarrow A^{E1} + C^{E1} + R1^{E1}$	C^e, $R1^e$, A^{E1}, C^{E1}, $R1^{E1}$

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН, проект № 0270-2021-0002.

Список литературы / References:

1. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M. Multicomponent Systems Simulation by the Software of "Diagrams Designer". *J. Int. Sci. Publ.: Mater. Methods Technol.*, 2008, vol. 2, pp. 176-184.

2. Ghosh S., Ganesan R., Sridharan R., Gnanasekaran T. Study of phase equilibria in LiCl-KCl-$PrCl_3$ pseudo-ternary system. *Thermochimica Acta*, 2017, vol. 653, pp. 16-26.

3. Gaune-Escard M., Rycerz L. Thermodynamic Properties of Solid and Liquid $LnCl_3$ and $LnCl_3$-MCl Systems (Ln=Lanthanide; M= Alkali). *Proceedings of the 12th Intern. Symposium on Molten Salts*, 1999, vol.99-41, pp.333-340.

4. Басин А.С. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Уваров Н.Ф. Двойная система LiCl-KCl. *Журнал неорганической химии*, 2008, том. 53, № 9, с. 1611-1613.

5. Kim I. S., Okamoto Y. Phase diagrams for the binary systems $NdCl_3$-LiCl and $PrCl_3$-LiCl. *JAERI-RESEARCH. 99-033*. Japan Atomic Energy Research Inst., 1999.

ASSEMBLY OF A COMPUTER 3D MODEL OF THE LiCl-$PrCl_3$-KClPHASE DIAGRAM

Baldanov V. D. [1], Barlukova A. B.[2], Vorob'eva V. P.[1], Zelenaya A. E.[1], Lutsyk V. I.[1,2], Parfenova M. D.[1]

[1] Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences

6 Sakhyanova str., 670047, Ulan-Ude, Russia

[2] Buryat State University named after Dorzhi Banzarov

24 a Smolina str.,670000, Ulan-Ude, Russia

Abstract. A three-dimensional computer model of the phase diagram of LiCl-$PrCl_3$-KCl system obtained using the assembly methodology from phase regions and surfaces is presented. The isothermal sections at 673 K and 773 K are calculated and compared with the data available in the literature. The diagrams of vertical mass balance are obtained, the possibility of predicting the microstructural composition for two-dimensional, one-dimensional and zero-dimensional concentration fields is shown.

Key words: *phase diagram, computer simulation, LiCl-$PrCl_3$-KCl system, mass balance, microstructure.*

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ ГИБРИДНОЙ ФОТО-ВЕТРОВОЙ ЭНЕРГОСИСТЕМЫ, СВЯЗАННОЙ С СЕТЬЮ

Абдали Л. М.[1], Исса Х.А.[2],Аль-Малики М. Н.[3], Али К. А.[4], Якимович Б.А.[5],Кувшинов В. В.[6]
[1]University of Kufa, г. Говернорат Наджаф, Республика Ирак; laith_2210@yahoo.com
[2]University of Thi-Qar, Thi-Qar, г. Говернорат Thi-Qar, Республика Ирак
[3]Министерство высшего образования и научных исследований Ирака, Департамент проектов
[3]Санкт–Петербургский политехнический университет Петра Великого, г.Санкт–Петербург, 195251,РФ
[5,6]ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Институт ядерной энергии и промышленности, г. Севастополь, РФ)

Аннотация. Гибридные энергетические системы, состоят из двух или более установок на основе возобновляемых или невозобновляемых источников энергии. В настоящее время более интересны гибридные системы, в которых энергия ветра является одной из составляющих наряду с фотоэлектрической энергией. Основная цель таких гибридных энергетических систем –это устранение недостатков, связанных с неравномерностью генерации электроэнергии этими системами. В этой статье представлена гибридная система, подключенная к нагрузке постоянного тока. Гибридная система состоит из фотоэлектрического генератора (BP SX150S), ветряного генератора (Air X1,5 кВт), состоящего из турбины и синхронного генератора с постоянными магнитами, трехфазного неуправляемого выпрямительного преобразователя и повышающего преобразователя постоянного тока. Это оборудование управляется командой на основе метода инкрементная проводимости для каждого источника генерации отдельно. Цель контроля – извлечь максимальную мощность каждого источника из предложенной системы при различных вариациях входных параметров (солнечного излучения и скорости ветра). Наша система модулируется средой Matlab / Simulink.

Ключевые слова: *гибридная энергетическая система, фотоветроэлектрическая система (PV-wind), возобновляемые источники энергии, система преобразования ветровой генерации, фотоэлектрическая система.*

В связи с постепенным ростом и продолжающейся опасностью глобального потепления для человечества и истощением существующих запасов ископаемого топлива многие страны ищут решения по возобновляемой зеленой энергии для сохранения ресурсов для будущих поколений [1]. Энергия ветра и солнечная энергия считаются предпочтительными возобновляемыми источниками энергии, кроме гидроэнергетики и тепловой энергии, и они способны удовлетворить потребности в нагрузке [2]. Энергия ветра может обеспечить большое количество энергии, но она крайне ненадежна и зависит от географического положения и наличия высоких сооружений [3-5]. Солнечная энергия доступна в течение всего дня, но уровень солнечной радиации меняется в течение всего дня из-за переменной интенсивности Солнца и теней, отбрасываемых облаками, птицами, высокими зданиями и сооружениями, деревьями и т. д. Общими недостатками энергии ветра и Солнца являются периодическая природа, которая делает их ненадёжными [4]. Гибридная энергетическая система состоит из двух или более возобновляемых источников энергии, обычно энергии ветра и солнечной радиации. Основное достоинство такой гибридной системы генерации состоит в том, что при совместном использовании этих двух источников повышается надежность питания для нагрузки. Часто бывает высокая солнечная инсоляция, но бывает и сильный ветер [6,7]. Однако при объединении ветряных и солнечных систем можно эффективно повысить эффективность передачи энергии, возможности и надежность. Когда какой-либо из этих источников недоступен или недостаточен для удовлетворения требований нагрузки, другие источники энергии могут уравновесить это несоответствие [8]. Предлагаемая энергосистема состоит из ветряных турбин и солнечных фотоэлектрических модулей в качестве источников генерации. Выходная мощность фотоэлектрических и ветроэнергетических систем колеблется из-за случайности солнечного излучения и скорости ветра, что требует надлежащего размера аккумулирующего хранилища, эффективного MPPT и контроллера быстрой зарядки для обеспечения непрерывного энергоснабжения, когда система работает в режиме ожидания (одиночный режим и режим подключения к сети [9-11]).

Блок-схема предлагаемой гибридной системы поясняется на рис. 1.



Рисунок 1 – Схема гибридной ветро-солнечной электростанции

Система состоит из многоконтактного повышающего преобразователя постоянного тока, трехфазного инвертора постоянного тока в переменный ток и трехфазной нагрузки переменного тока, подключенной к сети, а также имеет понижающий преобразователь, подключенный к входной цепи постоянного тока с аккумулятором и осветительным блоком. Активная и реактивная составляющая мощности сети и гибридных источников обмениваются через управление амплитудой и фазой выходного напряжения в инверторе и коэффициентом заполнения повышающего преобразователя [12-14]. Система управления обеспечивает переключение сигналов путем управления питанием источников постоянного тока (DC).

1. Моделирование фотоэлектрического генератора. Упрощенная модель эквивалентной схемы фотоэлектрического элемента представлена на рисунке 2 и представлена в следующем уравнении:

$$I = I_L - I_d \quad (1)$$

$$I = I_L - I_S \left[exp\left(\frac{q \times (V_{pv} + 1) \times R_S}{A \times K \times T} \right) - 1 \right] - \left(\frac{V_{pv} + I \times R_S}{R_{Sh}} \right) \quad (2)$$

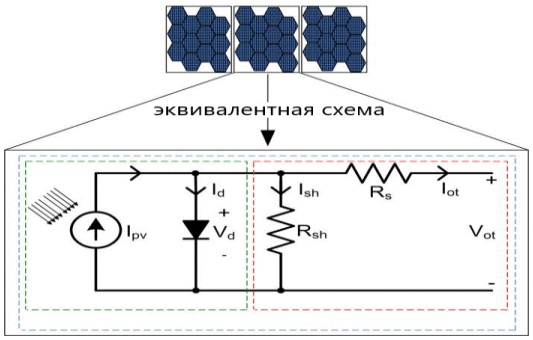


Рисунок 2 – Эквивалентная схема фотоэлемента.

Технические параметры фотоэлектрического генератора показаны в таблице 1 [15]:

Таблица 1 – Значения BPSX150S, используемые с системой MATLAB /SIMULINK (при стандартных условиях испытания: 1000 Вт /м² и 25 °C)

Солнечный модуль Параметр	модуль BP SX150S
Максимальная мощность (P_{max})	1500 Вт
Напряжение при Pmax (V_{mp})	34,5 В
Ток при Pmax (I_{mp})	4,35 А
Гарантированный минимум $P_{мин}$	140 Вт
Ток короткого замыкания (I_{sc})	4,75 А
Напряжение холостого хода (V_{oc})	43,5 В
Температура Коэффициент Isc	(0.065±0,015)%/ °C
Температура Коэффициент V_{oc}	-(160±20) mv/°C
Температура Коэффициент силы	-(0,5±0,05) %/°C
NOCT	47±2 ^{0}C
Количество серийных ячеек, Ns	72

2. Моделирование генераторов ветровой турбины. Система ветряного генератора состоит из ветряной турбины с лопастями, трехфазного неуправляемого выпрямителя и синхронной машины с постоянными магнитами для электромеханического преобразования. Технические параметры ветрогенератора представлены в таблице 2 [16,17]:

Таблица 2 – Технические характеристики ветровой турбины

Параметры	Значение
Напряжение	24 В
Диаметр ротора	1,15 м
Вес	5,85 кг
Начальная скорость ветра	7,5 м / с
Номинальная мощность	586 Вт при 12,5 м / с
Базовая частота вращения	1700 об / мин
Начальная частота вращения	500 об / мин
Момент инерции	0,001 м кг.м²

Принцип работы ветряной турбины заключается в преобразовании энергии ветра в механическую. Мощность, развиваемая ветряной турбиной, показана в [18]:

Аэродинамический крутящий момент определяется как:

$$T_r = \frac{P_{aero}}{W_{rotor}} \quad (3)$$

где P_{aero} - аэродинамическая мощность, развиваемая на главном валу ветротурбины с радиусом R при скорости ветра v_{eq}и плотности воздухаρ[19,20]Это выражается

$$P_{aero} = 0{,}5 * \rho\pi R^2 {v_{eq}}^3 C_p\left(\lambda, \theta_{pitch}\right) \quad (4)$$

$W_{rot} = (\lambda) \times (V_{eq}/R)$ - скорость вращения ротора:

$$T_r = \frac{P_{aero}}{W_{rotor}} = \frac{\frac{1}{2}(\rho\pi R^2 \left(v_{eq}\right)^3 C_p(\lambda, \theta_{pitch})}{(\lambda)\left(\frac{v_{eq}}{R}\right)} \quad (5)$$

Плотность воздуха ρ зависит от температуры и давления воздуха. Безразмерный коэффициент мощности $C_p(\lambda,\theta_{pitch})$ представляет эффективность ротора турбины. Этот коэффициент зависит от отношения скорости наконечника, выраженного как $\lambda = W_{rotor}\frac{R}{v_{eq}}$, и угла атаки$\theta_{pitch}$. W_{rot} – обозначает скорость ротора. Для турбины с постоянной скоростью вращения коэффициент мощности уменьшается, когда скорость ветра v_{eq} увеличивается (λ мала). Этот факт используется в пассивной ветровой турбин [21].

Коэффициент эффективности (C_p) изменяется при разных отрицательных значениях угла тангажа (0^0, -1^0, -2^0, -3^0), но наилучшая эффективность достигается при $\theta_{pitch} = 0^0$.

Стратегии управления фотоэлектрическим генератором – ветротурбинным генератором. Чтобы извлечь максимальную мощность из каждого источника в нашей системе, нам нужен контроллер MPPT - метод управления, который мы использовали, - Метод инкрементная проводимость [22].

Метод инкрементная проводимость MPPT (IC)

Алгоритм инкрементальной проводимости MPPT зависит от dP/dV, что эквивалентно нулю для целей MPP. Было предложено повысить точность отслеживания и динамическое выполнение в быстро меняющихся условиях. Блок-схема алгоритма инкрементной проводимости показана на рис. 3 [23]. Алгоритм начинается с цикла, находящего значение V(t) и I(t) в момент времени t. Сравнивая мгновенную проводимость с возрастающей проводимостью, отслеживается MPP [24–26]. На основе сравнения выходного сигнала регулируется управляющее напряжение (Vref). Соответствующее уравнение, используемое в этом методе, подробно описано в [27]. Преимущество инкрементальной проводимости заключается в лучшем исполнении в быстро меняющихся климатических условиях и дополнительно обеспечивает меньшие колебания вокруг MPP [28-30]. Следовательно, эффективность инкрементной проводимости для достижения MPP примерно такая же, как и у метода P&O [31-33]. Аппаратура управления инкрементной проводимостью сложна, что приводит к высокой стоимости системы.

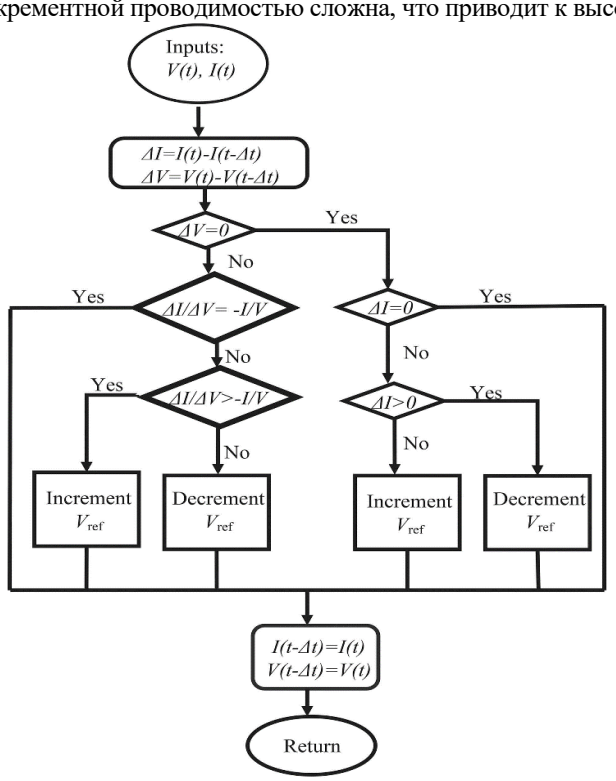


Рисунок 3 – Блок-схема метода MPPT инкрементная проводимость.

3. Моделирование гибридной системы. Гибридная система состоит из 4 фотоэлектрического генератора (BP SX150S) и ветряной турбины (Air X 1,5кВт), оба из которых связаны с нагрузкой постоянного тока через промежуточный преобразователь мощности (Boost), предназначенный для каждого источника как показано рис. 4.Прототип предлагаемой системы был построен и экспериментально протестирован, как показано на рис. 5. Они также управляются командой на основе метода инкрементная проводимостью. Наша система модулирует с использованием среды Matlab / Simulink.

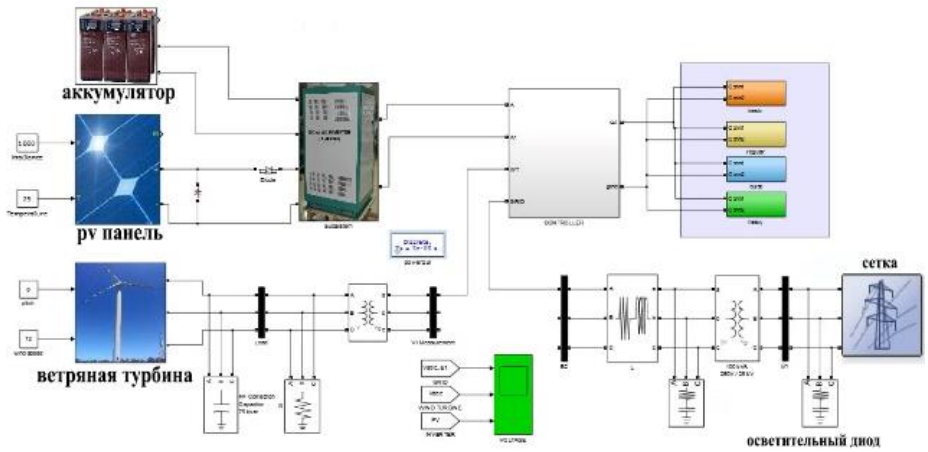


Рисунок 4 – структура гибридного фотоэлектрического ветра, подключенного к нагрузке постоянного тока с помощью Matlab/Simulink



Рисунок 5 – Ветер / солнечная гибридная система питания на полигоне Сев ГУ на турбазе Горизонт.

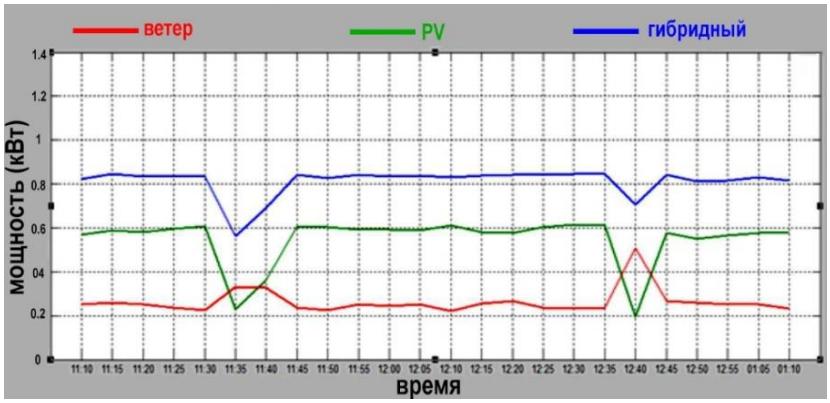


Рисунок 6 – Выходная мощность фотоэлектрического генератора, ветряного генератора и гибридной системы.

Результаты моделирования, показанные на рисунке 6, демонстрируют, что мощность ветро-фотоэлектрических систем является суммой фотоэлектрической энергии и энергии ветряной турбины. Очевидно, что метод инкрементная проводимости работает очень хорошо и обеспечивает отслеживание PPM при всех изменениях климатических условий, а также работает с хорошей точностью и скоростью.

Заключение. Наше исследование сосредоточено на гибридной фотоветроэлектрической системе (PV-wind), соединенной с нагрузкой постоянного тока. Мы предложили контроллер отслеживания PPM, основанный на методе инкрементная проводимости. Каждый источник адаптирован к климатическим условиям (солнечная радиация и скорость ветра). Кроме того, для каждого из них нам нужны датчик тока и датчик напряжения, которые обеспечивают максимальную передаваемую мощность независимо от климатических изменений. Комбинация этих двух источников, подключенных к нагрузке постоянного тока, обеспечивает автономность системы. Гибридная система выбрана по той причине, что использование двух связанных источников имеет более эффективную скорость, чем у традиционных систем, основанных только на одном источнике .Предлагаемая гибридная система может быть полезна для подачи электрической энергии в подключенную общую сеть.

Список литературы / References

1. Абдали Л. М. А., Кувшинов, В. В. (2019). генерация электрической энергии гибридной силовой установкой. In*научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов* (pp. 66-73).

2. Абд Али Лаит Мохаммед, Хайдер Абдулсахиб Исса. "Using tidal energy as a clean energy source to generate electricity." Молодой ученый 11 (2018): 62-69.

3. Абд Али Лаит Мохаммед, Хайдер Абдулсахиб Исса. "Разработка элементов Smart Grid для оптимизации режимов районных сетей."Молодой ученый 8 (2014): 117-120.

4. Kuvshinov, V.V., Abd Ali, L.M., Kakushina, E.G. et al. Studies of the PV Array Characteristics with Changing Array Surface Irradiance. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 223–228. https://doi.org/10.3103/S0003701X19040054.

5. Cheboxarov, V.V., Yakimovich, B.A., Lyamina, N.V. et al. Some Results of a Study of Wave Energy Converters at Sevastopol State University. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 256–259. https://doi.org/10.3103/S0003701X19040029.

6. Vologdin, S.V., Yakimovich, B.A., Kuvshinov, V.V. et al. Analysis of Various Energy Supply Scenarios of Crimea with Allowance for Operating Modes of Solar Power Planta. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 229–234. https://doi.org/10.3103/S0003701X1904008X.

7. Cheboxarov, V.V., Yakimovich, B.A., Abd Ali, L.M. et al. An Offshore Wind-Power-Based Water Desalination Complex as a Response to an Emergency in Water Supply to Northern Crimea. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 260–264. https://doi.org/10.3103/S0003701X19040030.

8. Guryev, V.V., Yakimovich, B.A., Abd Ali, L.M. et al. Improvement of Methods for Predicting the Generation Capacity of Solar Power Plants: the Case of the Power Systems in the Republic of Crimea and City of Sevastopol. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 242–246. https://doi.org/10.3103/S0003701X19040042.

9. Ahmed Mohmmed, H., Anssari, M.O.H., and Abd Ali, L.M., Electricity generation by using a hybrid system (photovoltaic and fuel cell), J. Eng. Appl. Sci., 2019, no. 14, pp. 4414–4418. https://doi.org/10.3923/jeasci.2019.4414.4418.

10. Layth Mohammed Abd Ali, Haider Ahmed Mohmmed and Husam Abdulhusein Wahhab,. A Novel Design of 7-Level Diode Clamped Inverter. Journal of Engineering and Applied Sciences, 2019, no.14, pp. 3666-3673. https://doi.org/10.36478/jeasci.2019.3666.3673.

11. Kuvshinov, V.V., Kolomiychenko, V.P., Kakushkina, E.G. et al. Storage System for Solar Plants. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 153–158. https://doi.org/10.3103/S0003701X19030046.

12. Мохаммед, АбдАлиЛаит, and ИссаХайдерАбдулсахиб. "использование ветроэлектростанций в электроэнергетических системах." ББК 72я431 Т 11 Редакционная коллегия: 86.

13. Abd Ali, L.M., Ahmed Mohmmed, H., and Anssari, M.O.H., Modeling and simulation of tidal energy, J. Eng. Appl. Sci., 2019, no. 14, pp. 3698–3706.https://doi.org/10.3923/jeasci.2019.3698.3706.

14. Kuznetsov, N. P., Abd Ali, M. L., Kuvshinov, V. V., Issa, A. H., Mohammed, J. H., & Al-bairmani,G. A.. Investigation of the losses of photovoltaic solar systems during operation under partial shading. *Journal of Applied Engineering Science*, 2020, Vol. 18, No. 3,pp. 313 - 320.doi :10.5937/jaes18-24460

15. Abd Ali, L. M., Al-Rufaee, F. M., Kuvshinov, V. V. et al. Study of Hybrid Wind–Solar Systems for the Iraq Energy Complex. Appl. Sol. Energy, 2020, vol. 56, no. 4, pp. 284–290. https://doi.org/10.3103/S0003701X20040027.

16. Абдали Л.М. Моделирование параметров управления интегрированной системой солнечной генерации и накопления энергии [Электронный ресурс]/ Л.М. Абдали, В.В. Кувшинов, Э.А. Бекиров, Ф.М. Аль-Руфаи // *Строительство и техногенная безопасность*. – 2020. – № 18(70). – с.133-142. – DOI: 10.37279/2413-1873-2020-18-133-142.

17. Абдали Л.М., Аль-Руфаи Ф.М., Якимович Б.А., Кувшинов В.В. Оптимизация аккумулирования энергии в гибридных системах ветроэнергетики и фотовольтаики // Вестник ИжГТУ имени М.Т. Калашникова. - 2020. - Т. 23. - №2 - С. 100-108. doi: 10.22213/2413-1172-2020-2-100-108

18. Абдали Л.М., Аль-Руфаи Ф.М., Якимович Б.А., Кувшинов В.В., Исса Х.А., Мохаммед Х.Д. Комбинированная энергетическая установки для преобразования солнечной и ветровой энергии, международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2020» – Севастополь: СевГУ, 2020. с.21-28

19. Исса Х.А., Абдали Л.М., Аль-Руфаи Ф.М., Мансор М.Ф., Мохаммед Х.Д., Моделирование фотоэлектрического модуля с помощью программы matlab, X Всероссийская научно-практическая конференция "Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов", Томск: ТПУ, 22-24 апреля 2020, с.116-122.

20. Issa H.A., Mohammed H.J., Abdali L.M., Al Bairmani A.G., Ghachim M. Mathematical Modeling and Controller for PV System by Using MPPT Algorithm. Vestnik IzhGTU imeni M.T. Kalashnikova, 2021, vol. 24, no. 1, pp. 96-101. DOI: 10.22213/2413-1172-2021-1-96-101

21. Интеллектуальная система управления, используемая при работе ветроэлектрических установок /Л. М. Абдали, Ф. М. Аль-Руфаи, Б. А. Якимович,В. В. Кувшинов // Вестник ИжГТУ имени М. Т. Калашникова. 2021. Т. 24, № 1. С. 102–112. DOI: 10.22213/2413-1172-2021-1-102-112.

22. Кувшинов В., Абдали Л., Морозова Н., Крит Б., Аль-Руфаи Ф., Исса Х. (2021). Экспериментальные исследования приемных поверхностей плоских солнечных коллекторов. *Электронная обработка материалов, 57*(1), 75-81.

23. Абдали Л. М., Аль-Руфаи Ф. М., Исса Х.А., Мохаммед Х.Д., Моделирование и контроль энергии ветра, X Всероссийская научно-практическая конференция "Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов", Томск: ТПУ, 22-24 апреля 2020, с.14-19.

24. АбдалиЛ. М. А., Аль-РуфаиФ. М. М. Simulation of a model photovoltaic power system to generate electricity. В сборнике: LinguaNet. Сборник материалов Всероссийской молодежной научно-практической конференции с международным участием «LinguaNet». 2019. С. 234-240.

25. Абдали Л. М., Аль-Руфаи Ф. М., Мохаммед Х. Д., Якимович Б. А., Кувшинов В. В. Моделирование гибридной фото-ветроэнергетической системы с сетевым подключением. В сборнике, Возобновляемые источники энергии. Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием и XII научной молодежной школы, 2020. С. 117-128.

26. Мохаммед Х.Д., Абдали Л.М., Исса Х.А., Аль-Руфаи Ф.М., Разработка обобщенной фотоэлектрической Модель с MATLAB использованием, X Всероссийская научно-практическая конференция "Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов", Томск: ТПУ, 22-24 апреля 2020, с.166-172.

27. Мохаммед Х.Д., Абдали,Л.М., Исса,Х.А., Кузнецов П.Н. Анализ производительности для pv-модуля с математическим алгоритмом. В сборнике: Возобновляемые источники энергии. Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием и XII научной молодежной школы, 2020, С.335-346.

28. Моделирование и управление системой ветроэнергетики, связанной с сетью с использованием синхронного генератора с постоянными магнитами (СГПМ) / Л. М. Абдали, Ф. М. Аль-Руфаи, Х. А. Исса, Б. А. Якимович // Актуальные проблемы электроэнергетики: Сборник научно-технических статей конференции, Нижний Новгород, 17 декабря 2021 года. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, 2021. – С. 299-308. – DOI: 10.46960/44170389_2021_299

29. Layth M. Abd Ali, L M., Ali, Q. A. et al. (2021) Developing a thermal design for steam power plants by using concentrating solar power technologies for a clean environment. Acta Montanistica Slovaca, Volume 26 (4), 773-783 DOI: https://doi.org/10.46544/AMS.v26i4.14

30. Абдали Л. М., Али К. А., Кувшинов и др. (2021). техника искусственного интеллекта для производства энергии и автоматизация управления гибридной солнечно-ветро-дизельной энергетической системой. Строительство и техногенная безопасность, (22 (74)), 91-100.

31. Моделирование режимов работы фотоэлектрической системы / Л. М. Абдали, Х. Д. Мохаммед,Б. А. Якимович, В. В. Кувшинов, Н. В. Коровкин, Д. Ф. Бордан // Вестник ИжГТУ имени М. Т. Калашникова. 2021. Т. 24, № 3. С. 78–87. DOI: 10.22213/2413-1172-2021-3-78-87

32. Kuvshinov V. V., Abd Ali L. M. et al. Experimental Studies on Receiving Surfaces of Flat Solar Collectors. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 57(6), 715-720.

33. Анализ производительности гибридных фото-ветроэлектрических установок / Абд Али, Лаит Мохаммед А., Ф. М. Аль-Руфаи, Б. А. Якимович, В. В. Кувшинов // Энергетические установки и технологии. 2019. Т. 5, № 2. С.61–68.

STUDY OF SIMULATION HYBRID PHOTO-WIND POWER SYSTEM CONNECTED WITH GRID

AbdAli L. M.[1],Issa H.A.[2], Al–Maliki M.N.[3], Ali Q.A.[4],Yakimovich B. A.[5],Kuvshinov V.V.[6]

[1]*University of Kufa, Najaf, 54001, Iraq*

[2]*University of Thi-Qar, Thi-Qar, 64001 Iraq*

[3]*Ministry of Higher education and scientific research of Iraq, Projects Department*

[4]*Peter the Great St.–Petersburg Polytechnic University, St.–Petersburg, 195251, Russia*

[5,6]*Federal State-Funded Educational Institution of Higher Professional Education "Sevastopol State University", Institute of Nuclear Energy and Industry, 7, Kurchatova st., Sevastopol, 299015, Russia*

Abstract. Hybrid energy systems consisting of two or more renewable or non-renewable energy sources. Currently, hybrid systems are more interesting, in which wind energy is one of the components along with photovoltaic energy. The main goal of such hybrid energy systems is to overcome the discontinuity and unpredictability of wind energy and make energy supply more natural. This article introduces a hybrid system connected to a DC load. The hybrid system consists of a photovoltaic generator (BP SX150S), a wind generator (Air X 1.5 KW), consisting of a turbine and a permanent magnet synchronous generator, a three-phase uncontrolled rectifier converter and a DC-DC boost converter. Dedicated to each source and managed by a team-based method incremental conductance. The purpose of the control is to extract the maximum power of each source from the proposed system for various variations of the input parameters (radiation and wind speed). The system modulated by using the Matlab / Simulink environment.

Keywords:*The hybrid system, PV-wind power system, renewable energy sources, wind generation system, photovoltaic system.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИБРИДНОЙ ВЕТРО-СОЛНЕЧНОЙ УСТАНОВКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА В КАЧЕСТВЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ИСТОЧНИКА ЭНЕРГОСИСТЕМЫ, СВЯЗАННОЙ С СЕТЬЮ

Абдали Л. М.[1], Исса Х.А.[2],Аль-Малики М. Н.[3], Мохаммед Х. Д.[4], Якимович Б.А.[5]
[1]UniversityofKufa, г. Говернорат Наджаф, Республика Ирак; laith_2210@yahoo.com
[2]Министерство высшего образования и научных исследований Ирака, Департамент проектов
[3]University of Thi-Qar, Thi-Qar, г. ГовернорatThi-Qar, РеспубликаИрак
[4]Санкт–Петербургский политехнический университет Петра Великого, г. Санкт–Петербург, 195251,РФ
[5]ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Институт ядерной энергии и промышленности, г. Севастополь, РФ)

Аннотация. В последние годы необходимость снижения воздействия на окружающую среду и повышения гибкости в энергетическом секторе привела к увеличению проникновения возобновляемых источников энергии и переходу от концентрированной к децентрализованной генерации. Топливный элемент – это прибор, который вырабатывает электричество в результате химической реакции. Топливные элементы являются многообещающей технологией для максимального преобразования энергии и производства энергии. Мы видим, что эта система интегрирована, где мы обнаруживаем, что ветровая и фотоэлектрическая энергетическая система дополняют друг друга, потому что не все дни солнечные, ветреные или ночные, поэтому мы видим, что эта система имеет более высокую надежность для обеспечения непрерывной генерации. В часы низкой нагрузки фотоэлектрические и электролизные установки производят дополнительную мощность. После сжатия водород хранится в резервуарах. В этой статье представлена идентификация и моделирование гибридной фотоэлектрической/ветровой/топливной энергетической системы. Идентификация каждой подсистемы была сделана, а затем предложенный метод моделируется и симулируется в пакете Matlab/Simulink. Управление мощностью гибридной системы осуществляется с помощью программного обеспечения Matlab. Топология математической модели и ее управление питанием глобальной системы с аккумуляторной батареей являются значительным вкладом в нашу работу. Предложенная стратегия управления была внедрена экспериментально, и практические результаты сравниваются с результатами, полученными путем моделирования в тех же метрологических условиях, что свидетельствует об эффективности предложенной гибридной системы.
Ключевые слова: *гибридная энергетическая система, фотоветроэлектрическая система (PV-wind), возобновляемые источники энергии, система преобразования ветровой генерации, фотоэлектрическая система.*

Забота об окружающей среде во всем мире привела к росту интереса к технологиям производства возобновляемой электроэнергии. Постоянно растущий спрос на традиционные источники энергии подтолкнул общество к необходимости исследований и разработок альтернативных источников энергии. Многие такие источники энергии, такие как энергия ветра, топливные элементы и фотоэлектрические элементы, в настоящее время хорошо развиты, рентабельны и широко используются. Эти источники предлагают преимущества переключения нагрузки, потребительского спроса, производства энергии экологически безопасными способами и аварийного резервного питания [1-3]. Эти генерирующие системы позволяют коммунальным предприятиям размещать небольшие блоки по производству или хранению энергии ближе к потребителю [4]. Эти источники сталкиваются со многими препятствиями, такими как стоимость, проблемы с сетевым интерфейсом и мощность. Сегодня, более чем когда-либо, экологические проблемы занимают видное место в сознании людей. Сочетание этого с быстрым прогрессом в области производства ветряных турбин сделало этот способ производства электроэнергии реалистичным вариантом в коммерческом масштабе. Становится все более и более возможным производить «зеленую» электроэнергию по разумным ценам, что приводит к прибыли, которая может стать более значительной [5-7]

Это может привести к значительному увеличению доходов в течение 15 или 30 лет эксплуатации. Разработчики небольших турбин (мощностью до 40 кВт) делают упор на простоту, а не на сложность, и машины спроектированы так, чтобы их обслуживание было минимальным или вообще не требовалось. Интегрированная конструкция ветрового ротора с горизонтальной осью, упрощенная для уменьшения количества движущихся частей, стала наиболее успешной общей конфигурацией [8]. Изменчивость и прерывистый характер возобновляемых ресурсов требуют, чтобы система имела возможность резервного производства и/или хранения энергии, последнее обычно представляет собой аккумуляторную батарею [9]. Номинальное напряжение аккумуляторной батареи обычно составляет 120 или 240 В. На зарядных станциях батареи соединяются последовательно и параллельно, и вся батарея заряжается через ветряную турбину [10-12].

Авторы представляют управление энергопотреблением в режиме реального времени автономной гибридной энергосистемы ветровой микротурбины с использованием оптимизации. Кроме того, [13], но имитационная модель для гибридной энергетической системы была разработана с использованием MATLAB/Simulink. Тем не менее, интеллектуальная система оптимального управления энергопотреблением для гибридных источников питания, включая топливные элементы и аккумуляторы, представлена авторами в работе. [14]. Кроме того, [15-17] представляют оптимизацию и анализ технико-экономической

осуществимости гибридных (фотоэлектрических/ветровых/топливных элементов) энергетических систем с учетом влияния электрической нагрузки и технологии накопления энергии, исследует динамическую работу и стратегии управления для микросетевой гибридной ветряной фотоэлектрической системы электроснабжения на основе топливных элементов с использованием интеллектуальных контроллеров для максимального [18].Блок-схема предлагаемой гибридной системы поясняется на рис. 1.

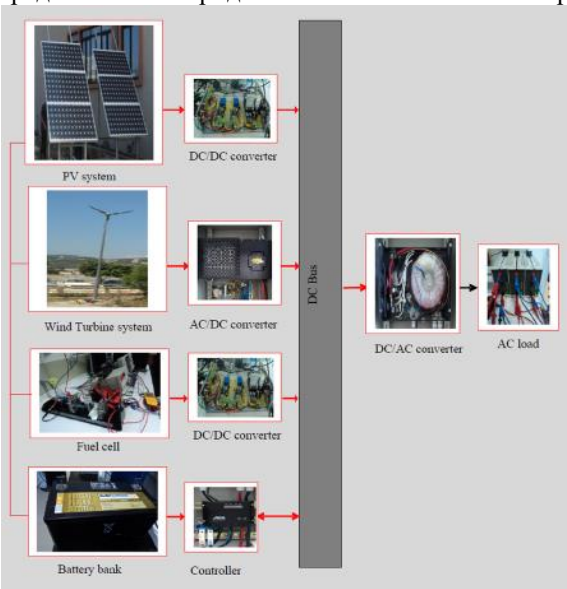


Рисунок 1 – Схема гибридной электростанции

1. Моделирование фотоэлектрического генератора. Солнечный элемент в основном представляет собой p-n-переход, изготовленный из тонкой пластины или слоя полупроводника. Электромагнитное излучение солнечной энергии может быть напрямую преобразовано в электричество посредством фотоэлектрического эффекта. Под воздействием солнечного света фотоны с энергией, превышающей энергию запрещенной зоны полупроводника, поглощаются и создают пары электрон-дырка, пропорциональные падающему облучению [10-12]. Фотоэлектрическая система, естественно, обладает нелинейными характеристиками I_V и P_V, которые зависят от интенсивности излучения и температуры ячейки. На рис.2 показаны схемы эквивалентной схемы фотоэлемент [13].

Поскольку типичный фотоэлемент вырабатывает менее 2 Вт при напряжении примерно 0,5 В, элементы должны быть последовательно соединены в модуле для получения достаточно высокой мощности. Фотоэлектрическая матрица представляет собой группу из нескольких фотоэлектрических модулей, которые электрически соединены последовательно и параллельными цепями для генерации необходимого тока и напряжения [14-16].

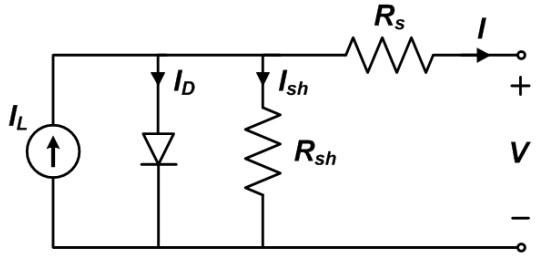


Рисунок 2 – Эквивалентная модель цепи фотоэлемента

Эквивалентная схема для солнечного модуля, расположенного в параллели NP и серии NS, показана на рис.2. Клеммою уравнение для тока и напряжения массива выглядит следующим образом [17].

$$I = N_P I_{PH} - N_P I_s \left[exp\left(\frac{q(V/N_s + IR_s)/N_P}{KT_q A} \right) - 1 \right] - (N_P V/N_s + IR_s)/R_{sH} \quad (1)$$

где I_{PH}– световой ток или фототок, I_S– насыщение ячейки темновым током, q (= 1,6 × 10–19C) - заряд электрона, k (= 1,38 × 10 - 23 Дж/К) – постоянная Больцмана, T_C– рабочая температура элемента, A – идеальный фактор, R_{SH}– сопротивление шунта, а R_S– последовательное сопротивление [18]. Фототок в основном зависит от солнечной инсоляции и рабочей температуры элемента, который описывается как

$$I_{PH} = [I_{SC} + K(T_C - T_{ref})]\lambda \quad (2)$$

где I_{SC} – это ток короткого замыкания элемента при 25^0C и 1 кВт/м^2, K_I –это температурный коэффициент тока короткого замыкания элемента, T_{Ref} – эталонная температура элемента, а при λ – это где I_{RS} – эталонный ток обратного насыщения элемента, температура и солнечное излучение, EG – энергия запрещенной зоны полупроводника, используемого в ячейке [19]. Идеальным фактором солнечной инсоляции является кВт/м^2.

С другой стороны, ток насыщения ячейки изменяется в зависимости от температуры ячейки, которая описывается как

$$I_s = I_{RS}(T_C/T_{ref})^3 exp\left[\frac{qE_G(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_C})}{KA}\right] \quad (3)$$

где I_{RS} – это ток обратной насыщенности ячейки при эталонной температуре и солнечном излучении, E_G– энергия запрещенной зоны полупроводника, используемого в ячейке[18-20].

2. Моделирование генераторов ветровой турбины. Система ветряного генератора состоит из ветряной турбины с лопастями, трехфазного неуправляемого выпрямителя и синхронной машины с постоянными магнитами для электромеханического преобразования.

Принцип работы ветряной турбины заключается в преобразовании энергии ветра в механическую. Мощность, развиваемая ветряной турбиной, показана в [21,22]:

Аэродинамический крутящий момент определяется как:

$$T_r = \frac{\boldsymbol{P_{aero}}}{\boldsymbol{W_{rotor}}} \quad (4)$$

где P_{aero}– аэродинамическая мощность, развиваемая на главном валу ветротурбины с радиусом R при скорости ветра v_{eq}и плотности воздухаρ[23],[24]. Это выражается

$$\boldsymbol{P_{aero}} = \mathbf{0,5} * \rho\pi R^2 {v_{eq}}^3 C_p(\lambda, \theta_{pitch}) \quad (5)$$

$W_{rot} = (\lambda) \times (V_{eq}/R)$ - скорость вращения ротора:

$$T_r = \frac{\boldsymbol{P_{aero}}}{\boldsymbol{W_{rotor}}} = \frac{\frac{1}{2}(\rho\pi R^2 (v_{eq})^3 C_p(\lambda, \theta_{pitch})}{(\lambda)\left(\frac{v_{eq}}{R}\right)} \quad (6)$$

Плотность воздуха ρ зависит от температуры и давления воздуха. Безразмерный коэффициент мощности $C_p(\lambda,\theta_{pitch})$ представляет эффективность ротора турбины. Этот коэффициент зависит от отношения скорости наконечника, выраженного как $\lambda = W_{rotor}\frac{R}{v_{eq}}$, и угла атаки$\theta_{pitch}$. W_{rot} – обозначает скорость ротора. Для турбины с постоянной скоростью вращения коэффициент мощности уменьшается, когда скорость ветра v_{eq} увеличивается (λ мала). Этот факт используется в пассивной ветровой турбин [25-27].

Коэффициент эффективности (C_p) изменяется при разных отрицательных значениях угла тангажа (0^0, -1^0, -2^0, -3^0), но наилучшая эффективность достигается при $\theta_{pitch} = 0^0$.

3. Топливные элементы. Топливный элемент — это электрохимический элемент, который преобразует химическую энергию топлива в электрическую энергию. Электричество вырабатывается в результате реакции между источником топлива и окислителем. Реагенты поступают в ячейку, а продукты реакции вытекают из нее, а электролит остается внутри нее. Топливные элементы могут работать непрерывно, пока поддерживаются необходимые потоки реагентов и окислителей [28].

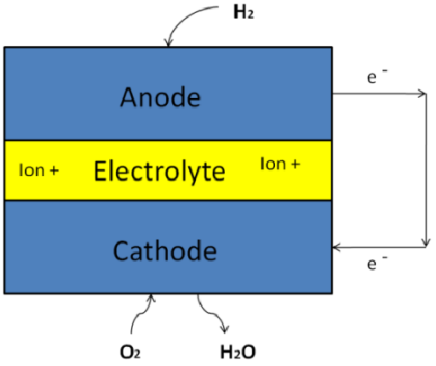


Рисунок 3 – Блок-схема топливного элемента

4. Моделирование гибридной системы. В гибридной системе с шиной постоянного тока мощность, подаваемая каждым источником, централизована на шине постоянного тока. Таким образом, система преобразования энергии для обеспечения мощности переменного тока должна преобразовываться непрерывно. Генераторы соединены последовательно с инвертором для питания альтернативных нагрузок. Инвертор должен питать переменные нагрузки от шины постоянного тока, а размеры батарей рассчитаны на питание пиковых нагрузок. Преимуществом этой топологии является простота эксплуатации и потребность в нагрузке удовлетворяется без перерыва, даже когда генераторы заряжают блоки кратковременного хранения. Различные источники могут быть фотоэлектрическими и ветровыми; топливные элементы как показано рисунке 4.

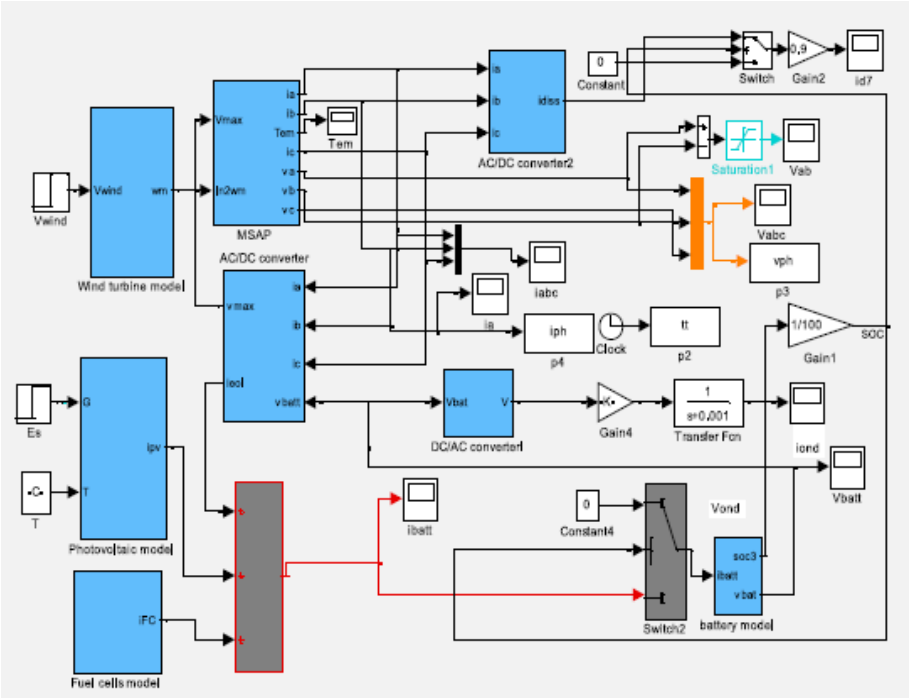


Рисунок 4 – Структура гибридного фотоэлектрического ветра, подключенного к нагрузке постоянного тока с помощью Matlab/Simulink

5. Результаты моделирование. В этом разделе приведены результаты моделирования из MATLAB 21b, чтобы убедиться, что предлагаемый каскад выпрямителя с несколькими входами может поддерживать как индивидуальную, так и одновременную работу. Спецификации для примера конструкции приведены в ТАБЛИЦЕ I. На рисунке 5 показана система в условиях, когда источник ветра вышел из строя, и только фотоэлектрический источник подает питание на нагрузку. На рис. 6 показана система, в которой только ветряная турбина вырабатывает энергию для нагрузки. Наконец, на рис. 7 показана одновременная работа двух источников с более длительным циклом проводимости.

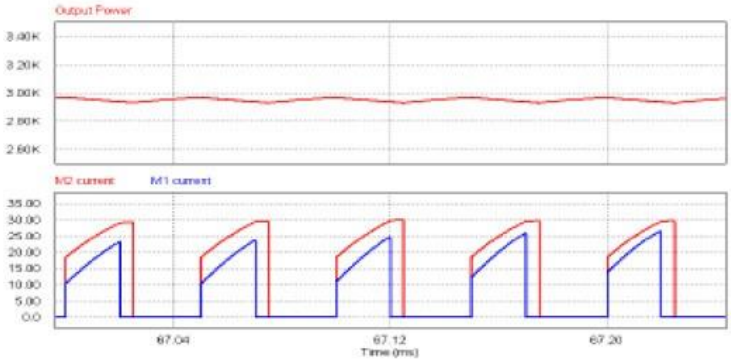


Рисунок 5 – Одновременная работа с ветровым и фотоэлектрическим источником выходной мощности. Внизу: переключаемые токи

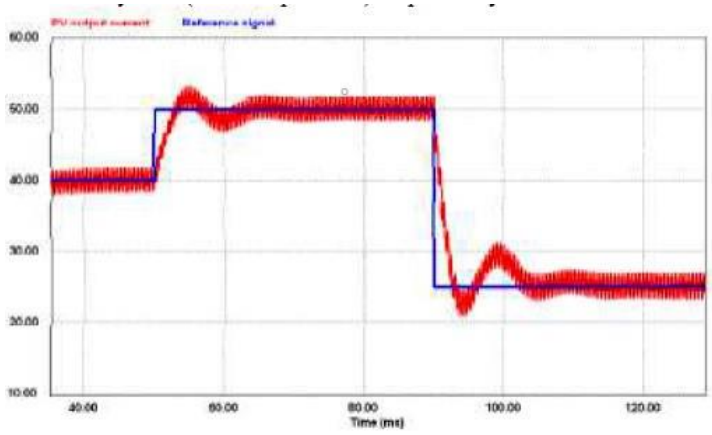


Рисунок 6 – Солнечная MPPT– выходной ток фотоэлектрических модулей

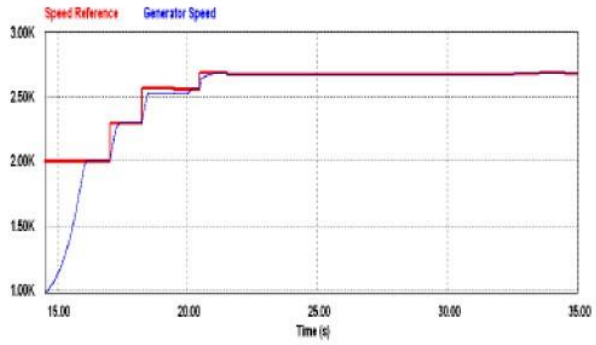


Рисунок 7 – Ветер MPPT – скорость генератора и опорный текущий сигнал скорости сигнала

Заключение. В этой статье было изучено моделирование гибридной системы фотоэлектрических/ветровых/топливных элементов с аккумуляторной батареей. Представлены идентификация и управление глобальной системой. Было использовано программное обеспечение Matlab, позволяющее получать электрические параметры в режиме реального времени. Предлагаемая система проста из-за уменьшенного количества компонентов и точна из-за точных электронных схем. Моделирование предлагаемой системы было разработано с использованием пакета Matlab/Simulink. Оригинальность нашей работы заключалась в выявлении различных параметров каждой подсистемы в отдельности перед ее установкой на объект. Это позволило получить реальную модель со всеми ее параметрами, подтвержденную экспериментально. проектирование и установка различных датчиков напряжения и тока, а также сбор данных в среде Matlab, что позволило нам получать данные в режиме реального времени, что позволило улучшить управление и обработку. Наконец, общая система может быть спроектирована и установлена для более высокой мощности и может рассматриваться в качестве прототипа для разработки систем возобновляемой энергии с несколькими источниками.

Список литературы / References

1. Анализ производительности гибридных фото-ветроэлектрических установок / Абд Али, Лаит Мохаммед А., Ф. М. Аль-Руфаи и др. // Энергетические установки и технологии. 2019. Т. 5, №2. С. 61–68.

2. Абдали Л.М. Анализ и моделирование автономной фотоэлектрической системы с использованием среды matlab/simulink / Л.М. Абдали, Х.А. Исса, К.А. Али, В.В. Кувшинов, Э.А. Бекиров // Строительство и техногенная безопасность. – 2021. – № 21(73). – с.97-105. DOI: https://doi.org/10.37279/2413-1873-2021-21-97-105.

3. Абдали Л.М., Аль-Руфаи Ф.М. и др. Комбинированная энергетическая установки для преобразования солнечной и ветровой энергии. Международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2020» – Севастополь: СевГУ, 2020. с.21-28

4. Интеллектуальная система управления, используемая при работе ветроэлектрических установок /Л. М. Абдали, Ф. М. Аль-Руфаи, Б. А. Якимович,В. В. Кувшинов // Вестник ИжГТУ имени М. Т. Калашникова. 2021. Т. 24, № 1. С.102–112. DOI:10.22213/2413-1172-2021-1-102-112

5. Kuvshinov V.V., Abdali L.M., Kakushina E.G. Studies of the PV Array Characteristics with Changing Array Surface Irradiance. *Appl. Sol. Energy*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 223-228. https://doi.org/10.3103/S0003701X19040054.

6. Kuvshinov V.V., Abd Ali L.M., Morozova N.V. et al. Experimental Studies on Receiving Surfaces of Flat Solar Collectors. Surf. Engin. Appl.Electrochem. vol. 57, no. 6, pp.715–720 (2021).https://doi.org/10.3103/S1068375521060089.

7. Cheboxarov V.V., Yakimovich B.A. Lyamina N.V. Some Results of a Study of Wave Energy Converters at Sevastopol State University. *Appl. Sol. Energy*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 256-259. https://doi.org/10.3103/S0003701X19040029.

8. Vologdin S.V., Yakimovich B.A., Kuvshinov V.V. Analysis of Various Energy Supply Scenarios of Crimea with Allowance for Operating Modes of Solar Power Planta. *Appl. Sol. Energy*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 229-234. https://doi.org/10.3103/S0003701X1904008X.

9. Cheboxarov V.V., Yakimovich B.A., Abd Ali L.M. An Offshore Wind-Power-Based Water Desalination Complex as a Response to an Emergency in Water Supply to Northern Crimea. *Appl. Sol. Energy*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 260-264. https://doi.org/10.3103/S0003701X19040030.

10. Guryev V.V., Yakimovich B.A., Abd Ali L.M. Improvement of Methods for Predicting the Generation Capacity of Solar Power Plants: the Case of the Power Systems in the Republic of Crimea and City of Sevastopol. *Appl. Sol. Energy*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 242-246. https://doi.org/10.3103/S0003701X19040042.

11. Ahmed Mohmmed H., Anssari M.O.H., Abd Ali L.M. Electricity generation by using a hybrid system (photovoltaic and fuel cell). *J. Eng. Appl. Sci*., 2019, no. 14, pp. 4414-4418. doi.org/10.3923/jeasci.2019.4414.4418.

12. Layth Mohammed Abd Ali, Haider Ahmed Mohmmed, HusamAbdulhuseinWahhab. A Novel Design of 7-Level Diode Clamped Inverter. *J.Engineering and Applied Sciences*, 2019, no. 14, pp. 3666-3673. doi.org/10.36478/jeasci.2019.3666.3673.

13. Kuvshinov V.V., Kolomiychenko V.P., Kakushkina E.G. Storage System for Solar Plants. *Appl. Sol. Energy*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 153-158. https://doi.org/10.3103/S0003701X19030046.

14. Kuznetsov N.P., Abd Ali M.L., Kuvshinov V.V. et al. Investigation of the losses of photovoltaic solar systems during operation under partial shading. *J. Applied Engineering Science*, 2020, Vol. 18, No.3, pp. 313-320. Doi:10.5937/jaes18-24460.

15. Abd Ali, L. M., Al-Rufaee, F. M., Kuvshinov, V. V. et al. Study of Hybrid Wind–Solar Systems for the Iraq Energy Complex. Appl. Sol. Energy, 2020, vol. 56, no. 4, pp. 284–290. https://doi.org/10.3103/S0003701X20040027.

16. Кувшинов В., Абдали Л. и др.(2021). Экспериментальные исследования приемных поверхностей плоских солнечных коллекторов. Электронная обработка материалов, 57(1), 75-81. DOI: 10.5281/zenodo.4456690

17. Оценка потенциала ветроэнергетических ресурсов на юге Ирака / Ф.М. Аль-Руфаи, Л.М. Абдали, В.В. Кувшинов, Б.А. Якимович//Вестник ИжГТУ имени М.Т. Калашникова. 2020. Т.23, №3. С.105–113.

18. Abd Ali L.M., Ahmed Mohmmed H., Anssari M.O.H. Modeling and simulation of tidal energy. *J. Eng. Appl. Sci*., 2019, no. 14, pp. 3698-3706. DOI: 10.36478/jeasci.2019.3698.3706

19. Абдали Л. М., Аль-Руфаи Ф. М., Исса Х.А., Мохаммед Х.Д., Якимович Б.А., Моделирование и контроль энергии ветра, X Всероссийская научно-практическая конференция "Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов", - Томск: ТПУ, 22–24 апреля 2020 г., с. 14-19.

20. Абдали Л.М. Моделирование параметров управления интегрированной системой солнечной генерации и накопления энергии / Л.М. Абдали, В.В. Кувшинов, Э.А. Бекиров, Ф.М. Аль-Руфаи // Строительство и техногенная безопасность. – 2020. – № 18(70). – с.133-142. – DOI: 10.37279/2413-1873-2020-18-133-142.

21. Issa H.A., Mohammed H.J. et al.Mathematical Modeling andController for PV System by Using TMMT Algorithm.VestnikIzhGTUimeni M.T. Kalashnikova, 2021,vol. 24, no. 1, pp. 96-101. DOI:10.22213/2413-1172-2021-1-96-101

22. Оптимизация аккумулирования энергии в гибридных системах ветроэнергетики и фотовольтаики / Л. М. Абдали, Ф. М. Аль-Руфаи, Б. А. Якимович, В. В. Кувшинов // Вестник ИжГТУ имени М. Т. Калашникова. 2020. Т. 23, № 2. С. 100–108. doi: 10.22213/2413-1172-2020-2-100-108.

23. Абдали Л.М., Аль-Руфаи Ф.М. и др. Моделирование гибридной фото-ветроэнергетической системы с сетевым подключением. В сборнике: Возобновляемые источники энергии. Материалы Всеросс. научн.конф. с междун. участием и XII научной молодежной школы, 2020, С.117-128.

24. Абдали Л. М., Али К. А. и др. (2021). Техника искусственного интеллекта для производства энергии и автоматизация управления гибридной солнечно-ветро-дизельной энергетической системой. Строительство и техногенная безопасность, (22 (74)), 91-100.

25. Моделирование режимов работы фотоэлектрической системы / Л. М. Абдали, Х.Д. Мохаммеди др // Вестник ИжГТУ имени М. Т. Калашникова. 2021. Т. 24, № 3. С. 78–87. DOI: 10.22213/2413-1172-2021-3-78-87

26. Моделирование и управление системой ветроэнергетики, связанной с сетью с использованием синхронного генератора с постоянными магнитами (СГПМ) / Л. М. Абдали, Ф. М. Аль-Руфаи, Х. А. Исса, Б. А. Якимович // Актуальные проблемы электроэнергетики: Сборник научно-технических статей конференции, Нижний Новгород, 17 декабря 2021 года. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, 2021. – С. 299-308. – DOI: 10.46960/44170389_2021_299

27. Layth M. Abd Ali, L M., Ali, Q. A.et.al. (2021) Developing a thermal design for steam power plants by using concentrating solar power technologies for a clean environment. Acta MontanisticaSlovaca, Vol.26 (4), 773-783 DOI: https://doi.org/10.46544/AMS.v26i4.14

28. Моделированиережимовработыфотоэлектрическойсистемы / Л. М. Абдали, Х. Д. Мохаммед и др// Вестник ИжГТУ имени М. Т. Калашникова. 2021. Т. 24, № 3. С. 78–87. DOI: 10.22213/2413-1172-2021-3-78-87

SIMULATION OF A HYBRID WIND-SOLAR INSTALLATION USING A FUEL CELL AS AN ADDITIONAL SOURCE OF A GRID-CONNECTED POWER SYSTEM

AbdAli L. M.[1], Al–Maliki M.N.[2], Issa H.A.[3],Mohammed H.J.[4], Yakimovich B. A.[5]

[1]*University of Kufa, Najaf, 54001, Iraq*

[2]*University of Thi-Qar, Thi-Qar, 64001 Iraq*

[3]*Ministry of Higher education and scientific research of Iraq, Projects Department*

[4]*Peter the Great St.–Petersburg Polytechnic University, St.–Petersburg, 195251, Russia*

[5] *Educational Institution of Higher Professional Education "Sevastopol State University", Institute of Nuclear Energy and Industry,7, Kurchatovast., Sevastopol, 299015, Russia*

Abstract. Increased penetration of renewable energy sources and the switch from concentrated to decentralized generation have occurred recently as a result of the desire to lessen environmental effects and boost flexibility in the energy industry. A fuel cell is a device that generates electricity through a chemical process. For the most effective energy conversion and energy generation, fuel cells are a promising technology. Given that not every day is sunny, windy, or night, we can see that this system is integrated and that the complimentary nature of the wind and photovoltaic energy systems enables it to give continuous generation. PV and electrolysis units generate extra power during times of low load. Hydrogen is compressed and then kept in tanks. The identification and modeling of a hybrid photovoltaic/wind/fuel cell power system are presented in this work. Each subsystem has been identified, and the proposed technique is then modelled and tested using the Matlab/Simulink package. Utilizing Matlab software, the hybrid system's power regulation is introduced. The global system with battery bank system's mathematical model topology and power management are key contributions to our work. The effectiveness of the suggested hybrid system is demonstrated by comparison of actual results produced by the proposed control strategy with those acquired by simulation under the same metrological settings.

Keywords :*The hybrid system, PV-wind power system, renewable energy sources, wind generation system, photovoltaic system.*

МЕХАНИЗМЫ СТАРЕНИЯ ИЗОЛЯЦИИ КАБЕЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Луговкин А.С.[1]
[1] Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская 33, 299053, Севастополь, Россия
e-mail:alugovkin98@mail.ru

Аннотация. На текущий момент во многих отраслях, для передачи электроэнергии, используется большое количество силовых кабельных линий. Качество работы кабельной линии в первую очередь характеризуется состоянием высоковольтной изоляции кабеля. Невооруженным взглядом невозможно оценить текущее состояние высоковольтной изоляции, а в случае пробоя, случившегося вследствие низкой электрической прочности возможен риск отключения большого количества потребителей, что в свою очередь чревато высокими коммерческими потерями. В данной статье рассматриваются различные методики оценки состояния изоляции кабельных линий.
Ключевые слова: *высоковольтная изоляция, Бумажная пропитанная изоляция, Диагностика изоляции, Кабельные линии, тангенс угла диэлектрических потерь, Частичные разряды.*

Основной текст. В настоящее время многие ученые занимаются проблемами диагностики состояния силовых кабельных линий. Методики диагностики различны, к примеру, в статье [1] бумажная изоляция силового кабеля среднего класса напряжения рассматривается как неоднородная структура, состоящая из слоёв бумаги относительно низкой проводимости, жидкого состава из маслоканифольной пропитки, затекающей между слоями бумаги и газовых включений, расположенных в слоях бумаги, в свою очередь, имеющие отличную от пропитанной бумаги проводимость.

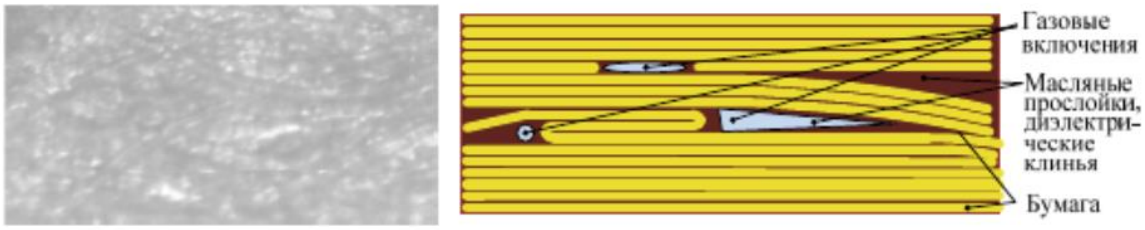


Рисунок 1 – Структура бумажной пропитанной изоляции высоковольтного кабеля

Данные включения, или как их еще называют «воздушные клинья» возникают в результате окисления маслоканифольной пропитки под воздействием температуры и находятся в местах, возле перегибов, или утолщений бумаги, возникающих вследствие брака на производстве БПИ. В статье также указывается, что количество данных дефектов, возникающих с течением времени, повышает вероятность возникновения частичных разрядов в толще диэлектрика, что ,соответственно, негативно влияет на состояние маслоканифольной пропитки.

В статье [2] также даётся информация о состоянии кабелей с бумажной-пропитанной изоляцией, но уже с точки зрения нагрева изоляции относительно внешних факторов, таких как короткие замыкания, пусковые токи, кратковременные перенапряжения и др. В данной научной работе образцами для изучения выступили кабели марки СБГ 3х185 возрастом 12 и 17 лет. Расчёт остаточного ресурса в зависимости от температурного режима проводился с учётом того что несмотря на круглосуточную работу кабельных линий, токовые нагрузки, а, следовательно, и температура нагрева, постоянно меняются а также в нормальном режиме циклически выполняется одна и та же работа, принято, что кабель эксплуатировался с температурой 50-60°С, что указано на рис. 2.

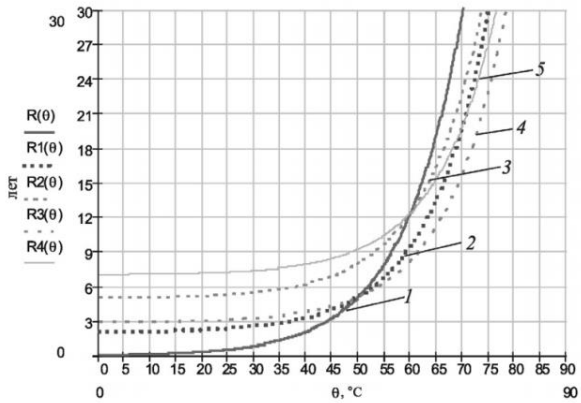


Рисунок 2 – Зависимости фактического сработанного ресурса кабеля (по Δϑ - градусному правилу) от температуры нагрева для неэксплуатировавшегося ранее кабеля (кривая *1*) и при времени нахождения кабеля в эксплуатации равном: *2, 3* - 12 лет (при температуре 50°С и 60°С соответственно); *4, 5* - 17 лет (при температуре 50°С и 60°С соответственно)

Проведенные в процессе исследования расчеты, показывают, что фактический остаточный ресурс силовых кабелей с бумажной пропитанной изоляцией, в значительной степени зависит от температуры нагрева жил кабеля как в процессе эксплуатации, так и при возникновении коротких замыканий. Кроме того, остаточный ресурс зависит также от длительности нахождения кабеля в эксплуатации.

В условиях же коротких замыканий фактический остаточный ресурс силовых кабелей зависит также и от длительности воздействия токов короткого замыкания, т.е от времени срабатывания защиты. Таким образом, на основании нормативно-технической документации, а также эксплуатационных параметров применяемых кабелей можно определить фактический остаточный ресурс используемых кабелей. Затем на основании расчетов принимать решения об их замене или продолжении эксплуатации. Оценка остаточного ресурса силовых кабелей, а также их диагностика является актуальной задачей для обеспечения надежности кабельных линий и, следовательно, поддержания работоспособного состояния электроэнергетического оборудования

Также стоит брать во внимание факт упрощенной для расчётов и изучения схемы замещения диэлектрика изоляции. Например, стоит обратить внимание на статью [3]. В ней описывается процедура определения качественной характеристики изоляции через тангенс угла диэлектрических потерь, а также дана схема замещения слоистого диэлектрика.

Так как изоляционная конструкция испытывает максимальные нагрузки момент перенапряжений, в статье было предложено ввести диагностическое тестирование, которое позволяет заблаговременно обнаруживать любые массивные повреждения. Поэтому для облегчения лучшего понимания стоит интерпретировать различные виды потерь, в основном подверженных какой-либо изоляции. Основные потери показаны на рис. 3

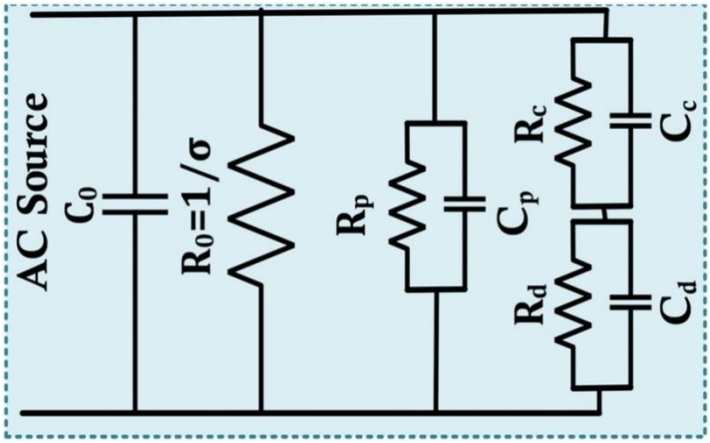


Рисунок 3 – Эквивалентная схема потерь в диэлектрике

Слой высоковольтной изоляции можно рассматривать как последовательное соединение ёмкостного и активного сопротивлений, в случае многослойности, к примеру, бумажной пропитанной изоляции, данные элементы должны быть расположены параллельно друг другу (см рис. 4).

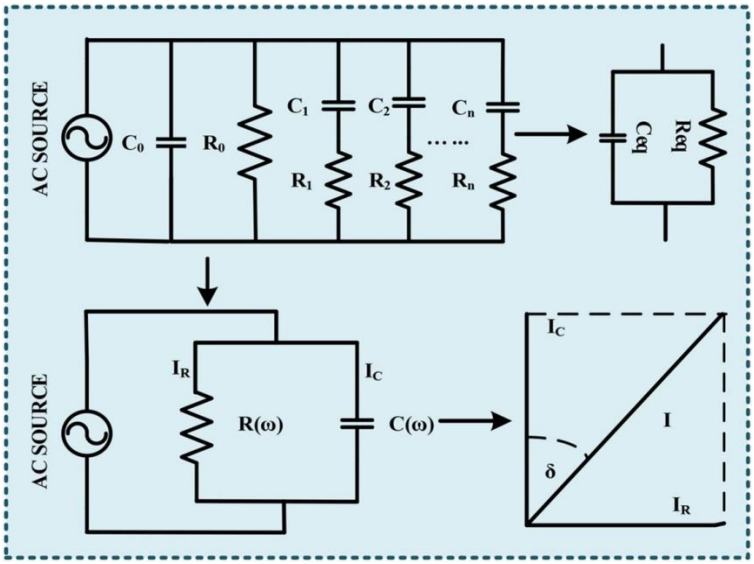


Рисунок 4 – Эквивалентная схема диэлектрика и его упрощенная форма

Их моделирование схемы замещения диэлектрика и связанные с ним пояснения приведены ниже:

- Ни один изолятор не идеален, у них есть омические потери. Эти потери проводимости

моделируются резистором R0, включенным параллельно основной емкости C0 .

- Ориентация диполей и захваченного заряда на границе или неравномерное формирование материала вызывает потерю поляризации. Помимо кондуктивных потерь, поляризованные потери приводят к току смещения. Следовательно, эти потери можно смоделировать параллельным сочетанием сопротивления Rp и конденсатора Cp. Однако в материале могут быть и другие поляризационные явления.
- После превышения определенного напряжения возникновения частичных разрядов (PDIV) наличие пустот или трещин внутри материала приводит к воспламенению частичных разрядов. За счет разряда поперек искрового промежутка образуется кратковременный проводящий канал. После разряда, компенсирующего падение напряжения на пустотном промежутке, часть зарядов сразу переносится из объемной изоляции в полость. Этот физический процесс моделируется последовательным расположением двух параллельных блоков. Один блок, образованный сопротивлением канала Rd и пустой емкостью Cd, представляет процесс разрядки, а другой блок для процесса зарядки состоит из сопротивления Rc и емкости Cc.

Список литературы / References:

1. Дубяго М.Н., Полуянович Н.К. Термодинамический способ выявления деструкции изоляции в задачах диагностики и прогнозирования ресурса кабельных систем // ИВД. 2017. №3 (46).

2. Старжинская Н.В., Халезин А.А. Оценка технического состояния силовых кабелей с пропитанной бумажной изоляцией в условиях эксплуатации и возникновения коротких замыканий // ТДР. 2015. №2.

3. Morsalin S., Phung T.B., Danikas M. and Mawad D. (2019), Diagnostic challenges in dielectric loss assessment and interpretation: a review. IET Sci. Meas. Technol., 13: 767-782. https://doi.org/10.1049/iet-smt.2018.5597

MECHANISMS OF AGING OF CABLE LINE INSULATION

Lugovkin A.S.[1]
[1]SevastopolStateUniversity
Universitetskaya str., 33, Sevastopol, 299053, Russia
e-mail:xxx@mail.ru

Abstract. At the moment, in many industries, a large number of power cable lines are used for the transmission of electricity. The quality of the cable line operation is primarily characterized by the state of high-voltage cable insulation. It is impossible to assess the current state of high-voltage insulation with the naked eye, and in the event of a breakdown due to low electrical strength, there is a risk of disconnecting a large number of consumers, which in turn is fraught with high commercial losses. This article discusses various methods for assessing the state of insulation of cable lines.

Key word*. High-voltage insulation, Paper impregnated insulation, Insulation diagnostics, Cable lines, dielectric loss angle tangent, Partial discharges.*

РАЗРАБОТКА ОБОБЩЕННОЙ ЦИФРОВОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Исса Х.А.[1], Абдали Л. М.[2], Аль-Малики М. Н.[3], Якимович Б.А.[4],Кувшинов В.В.[5]
[1]University of Thi-Qar, Thi-Qar, г. Говернорат Thi-Qar, РеспубликаИрак
[2]UniversityofKufa, г. Говернорат Наджаф, Республика Ирак; laith_2210@yahoo.com
[3]Министерство высшего образования и научных исследований Ирака, Департамент проектов
[4,5]ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Институт ядерной энергии и промышленности, г. Севастополь, РФ)

Аннотация. В этой работе представлена реализация обобщённой цифровой модели работы фотоэлектрической установки (PV). Модель разработана с использованием пакета прикладных программ Matlab и может быть использована для улучшения качества работы фотоэлемента, модуля и массива на цифровой платформе моделирования. Предлагаемая модель разработана с удобным для пользователя значком и диалоговым окном, характеристики моделируются и оптимизируются с использованием предложенной модели. Это позволяет легко моделировать, анализировать и оптимизировать динамику фотоэлектрической системы. Применение предложенной модули позволяет значительно упростить работу операторов фотоэлектрических станций, а также повысить эффективность использования солнечных батарей при различных нестационарных режимах работы .Внедрение цифровых технологий в управлении солнечными установками позволит значительно повысить их эффективность использования.
Ключевые слова: *Фотоэлектрический модуль, оценка параметров, излучение, солнечное излучение, моделирование, MPP-система, фотоэлектрические элементы.*

Учитывая реальный энергетический и экологический контекст классических энергоресурсов во всем мире, фотоэлектрическая система(PV) область обеспечивает один из наиболее эффективных способов производства энергии с реальными перспективами на будущее [1]. В 2014 году одной из доминирующих черт ландшафта возобновляемых источников энергии была технологическая стоимость [2]. Цены на фотоэлектрические модули упали почти на 50%. Эти изменения приблизили эту важную технологию использования возобновляемых источников энергии к конкурентоспособной альтернативе ископаемому топливу, такому как нефть, уголь и газ [3-5].

За последние два десятилетия область солнечной энергетики – фотовольтаика значительно расширилась благодаря широкому использованию от автономных до коммунальных интерактивных фотоэлектрических систем [6].

Фотоэлектрическая система (PV) напрямую преобразует солнечный свет в электричество. Полученная энергия зависит от солнечного излучения, температуры и напряжения, вырабатываемого в фотоэлектрическом модуле. Напряжение и ток, доступные на клеммах фотоэлектрического устройства, могут напрямую питать небольшие нагрузки [7]. Более сложные приложения требуют электронных преобразователей для обработки электроэнергии от фотоэлектрического устройства как показано на рисунке 1 [8-10].



Рисунок 1 – Блок-схема солнечной энергетической системы

Моделирование фотоэлементов. Фотоэлементы моделируются с использованием определенного типа эквивалентной схемы для развертывания уравнения математической модели. Любая модель PV основана на диодном поведении, которое придает солнечному элементу (PV) свою экспоненциальную характеристику [11]. В литературе есть несколько математических моделей, которые описывают операцию поведения фотоэлектрического генератора. Эти модели отличаются процедурой расчета, точностью и количеством параметров, участвующих в расчете вольтамперных характеристик[12-14].

Общее уравнение выходного тока солнечного элемента согласно моделирующей документации [15] имеет вид, представленный в (1):

$$I = I_{Ph} - I_S\left(e^{\frac{V+I.R_S}{N.V_1}} - 1\right) - I_{S2}\left(e^{\frac{V+I.R_S}{N_2.V_1}} - 1\right) - \frac{V + I.R_S}{R_P} \quad (1)$$

где: I_{ph}– ток, вызванный солнечной энергией, $I_{ph}= I_{ph0}.I_r/I_{r0}$, где I_r – излучение (интенсивность света) в Вт/м^2, падающих на ячейку, I_{ph0} - измеренный ток, генерируемый Солнцем для излучения I_{r0}.,I_s и I_{s2} – токи насыщения

первого и второго диода; N_1 и N_2 – добротность (коэффициент излучения) первого и второго диода; $V_t = kT/q$ – тепловое напряжение, (k – постоянная Больцмана, T – температура устройства); R_s и R_p – последовательное и параллельное (шунтирующее) сопротивление; V – напряжение на клеммах фотоэлемента [16-18].

Солнечные элементы состоят из p-n-перехода, изготовленного из тонкой пластины или слоя полупроводников, электрические характеристики которого очень мало отличаются от диода, представленного уравнением Шокли [19]. Таким образом, простейшая эквивалентная схема солнечного элемента представляет собой источник тока, параллельный диоду, как показано на рис. 2.

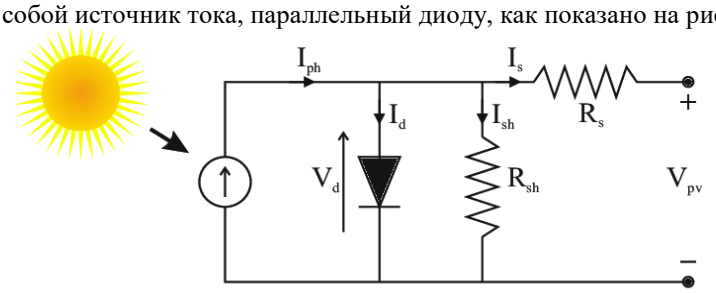


Рисунок 2 – Эквивалентная схема солнечного элемента.

Выход источника тока прямо пропорционален свету, падающему на ячейку (фототок I_{ph}) [20-22]. Таким образом, процесс моделирования этого солнечного элемента может быть разработан на основе уравнения (1).

Для фототока I_{ph} имеем:

$$I_{PH} = (I_{SCr} + K_i\,\Delta T) * \frac{S}{1000} \qquad (2)$$

Для тока насыщения I_s:

$$I_s = I_{rS}(T/T_r)^3 exp\left[\frac{qE_g}{A\,K(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T})}\right] \qquad (3)$$

Обобщенная PV модель

Результаты моделирования фотоэлемента и модуля. Для фотоэлемента с идеальной ВАХ его напряжение холостого хода и ток короткого замыкания даны как V_{OC} = 0,596 В и I_{SC} = 2,0 А соответственно. Кроме того, для фотоэлемента: $N_S = N_P = 1$. Выходные характеристики как V-I, так и P-V обобщенной PV-модели для ячейки показаны на рис. 3, 4, как показано на рисунках, Нелинейность характеристик фотоэлемента очевидна, то есть выходной ток и мощность фотоэлемента зависят от рабочего напряжения и температуры, а также от солнечной инсоляции. Мы находим из рис. 3 (*a*) и (*b*), что с увеличением рабочей температуры ток короткого замыкания фотоэлемента увеличивается, тогда как максимальная выходная мощность уменьшается. Поскольку увеличение выходного тока значительно меньше, чем снижение напряжения, полезная мощность уменьшается при высоких температурах.

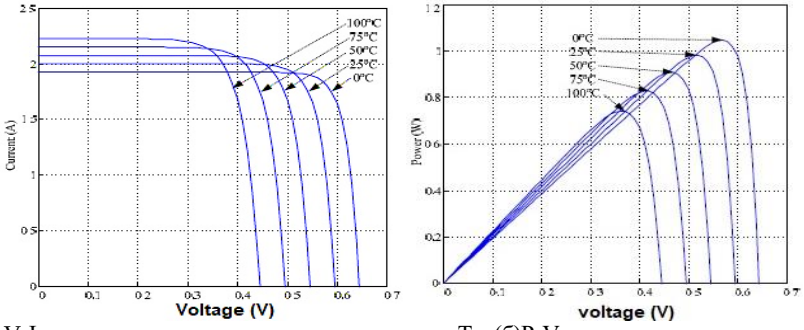


Рисунок 3 – (а) V-I выходные характеристики с различными Tc, (б)P-V выходные характеристики с различными Tc.

Мы наблюдаем из рис. 4(*a*) и *(b)*, что увеличивается ток короткого замыкания фотоэлектрического модуля с увеличением солнечной инсоляции, Причина в том, что напряжение холостого хода логарифмически зависит от солнечного излучения, но ток короткого замыкания прямо пропорционален интенсивности излучения.

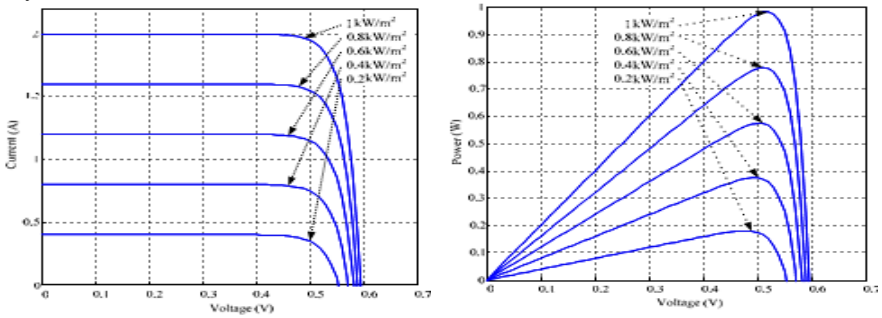


Рисунок 4 – (а) I-V выходные характеристики с различными λ, (б) P-V выходные характеристики с различными λ.

Возьмём для примера модуль Solarex MSX-64 PV. Основные технические характеристики которого перечислены в таблице 1, в которой номинальная температура рабочей ячейки (НТРЯ) – это температура, которую будут достигать ячейки, когда они работают в разомкнутом контуре при температуре окружающей среды 20 °C и при скорости ветра менее 1 м/с в условиях облучения AM 1,5. Выполняются как выходные характеристики V-I, так и характеристики P-V для фотоэлектрического модуля при различной инсоляции и температуре (результаты показаны на рис. 5, 6). Мы также видим из рис. 5 (*a*) и (*b*), что с увеличением рабочей температуры ток короткого замыкания фотоэлектрического модуля увеличивается, тогда как максимальная выходная мощность уменьшается. Увеличение тока короткого замыкания намного меньше, чем уменьшение напряжения холостого хода, и этот эффект приводит к уменьшению максимальной мощности примерно на 0,46%/°C при высоких температурах.

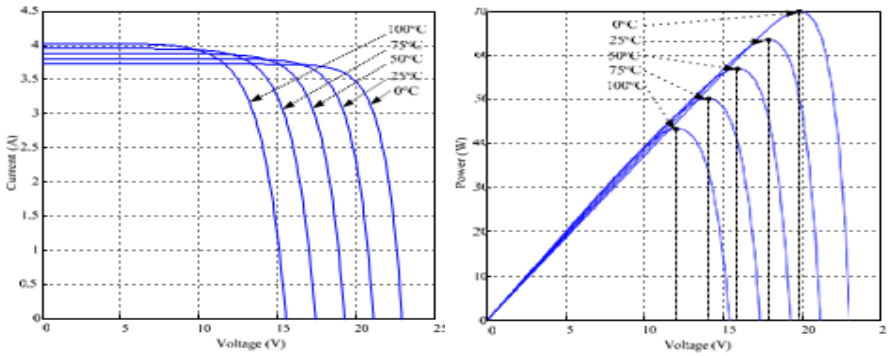


Рисунок 5 – (а) Вольтамперная (V-I) выходная характеристика с различными Tc.(б) Мощностная (P-V) выходная характеристика с различными Tc.

Мы также наблюдаем, что с увеличением солнечной инсоляции увеличивается максимальная выходная мощность и ток короткого замыкания фотоэлектрического модуля, как показано на рис.6(*a*) и (*б*). Причина в том, что напряжение холостого хода логарифмически зависит от солнечного излучения.

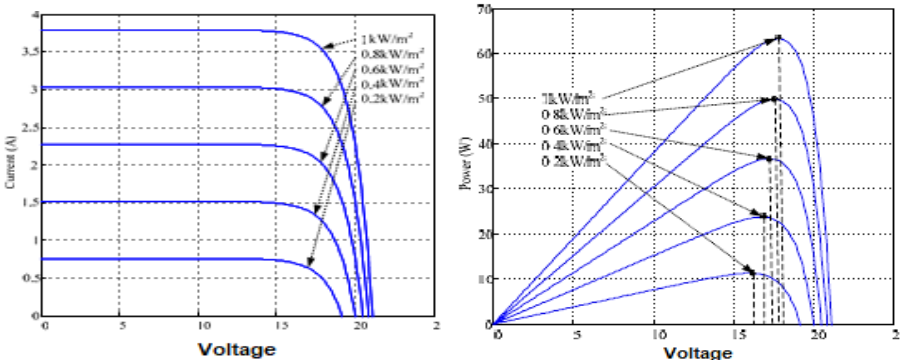


Рисунок 6 – (а) Вольтамперная (V-I) выходная характеристика. (б). Мощностная (P-V) выходная характеристика.

Таблица 1 – Характеристики SolarexMSX-64 (1кВт/м^2, 25 °C)

Параметры	**Значение**
Типичная пиковая мощность (P_p)	64**Вт**
Ток при пиковой мощности (Ipp)	3.66**А**
Напряжение при пиковой мощности (V_{pp})	17.5**В**
Напряжение холостого хода (V_{OC})	21.3**В**
Ток короткого замыкания (I_{SC})	4**А**
Температурный коэффициент напряжения холостого хода	-80mV/°C
Температурный коэффициент тока короткого замыкания (КИ)	3 мА /°C
Номинальная рабочая температура ячейки (NOCT)	47°C

Статистическое моделирование. Для простоты моделирования интенсивность солнечного излучения для определенного дня, представим функцией распределения Гаусса, которая определяется как:

$$\lambda\,(t) = \lambda_{max}\ exp\left[-\frac{(t-\ t_C)^2}{2\ \sigma^2}\right] \qquad (4)$$

где λ_{max} – максимальная интенсивность излучения в данный момент времени, t_C – время центра, а σ – стандартное отклонение функции Гаусса.

На рис.7 показан график функции Гаусса для интенсивности солнечного излучения для выборочного дня с условиями: λ_{max} = 1 кВт /м^2, t_C=12 и σ = 0,5. Пик интенсивности солнечного излучения наступает в полдень.

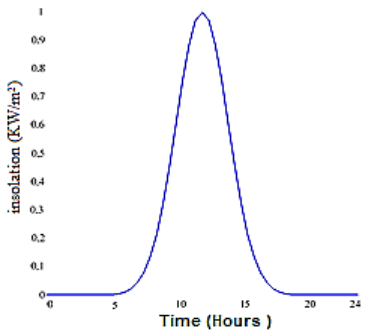


Рисунок 7 – Интенсивность солнечного излучения для дня выборки в виде функции Гаусса.

Для удобства сравнения среднеквадратичные значения выходной мощности (R.M.S.) для различных выходных напряжений для дня выборки рассчитываются, как показано на рис.8.

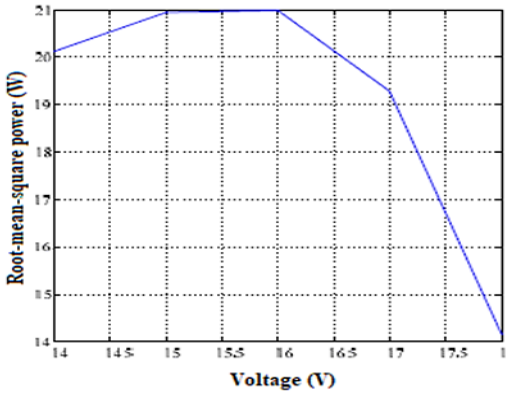


Рисунок 8 – Среднеквадратичные значения выходной мощности (R.M.S.) для различных выходных напряжений.

Максимальные значения выходной мощности(R.M.S.) в течение дня выборки имеют выходное напряжение в диапазоне 15-16 В.

Выводы. При проведении вышеописанных экспериментов моделирования работы фотоэлектрических установок были получены некоторые результаты, анализ которых позволяет сделать следующие выводы:

– Обобщенная PV-модель, представляющая все фотоэлементы, модули и матрицы, была разработана с помощью Matlab-симуляции и проверена с помощью солнечных элементов и фотоэлектрического модуляSolarexMSX-64.

– В настоящее время существующая обобщенная PV-модель, может использоваться для моделирования и анализа работы фотоэлектрических установок.

Список литературы / References:

1. Абдали Л. М. А., Кувшинов В. В. (2019). генерация электрической энергии гибридной силовой установкой. In *научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов*(pp. 66-73).

2. Абд Али Лаит Мохаммед, Хайдер Абдулсахиб Исса. "Using tidal energy as a clean energy source to generate electricity." Молодой ученый 11 (2018): 62-69.

3. Абд Али Лаит Мохаммед, ХайдерАбдулсахиб Исса. "Разработка элементов Smart Grid для оптимизации режимов районных сетей." Молодой ученый 8 (2014): 117-120.

4. Kuvshinov V.V., Abd Ali L.M., Kakushina E.G. et al. Studies of the PV Array Characteristics with Changing Array Surface Irradiance. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 223–228. https://doi.org/10.3103/S0003701X19040054.

5. Cheboxarov, V.V., Yakimovich, B.A., Lyamina, N.V. et al. Some Results of a Study of Wave Energy Converters at Sevastopol State University. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 256–259. https://doi.org/10.3103/S0003701X19040029.

6. Vologdin S.V., Yakimovich B.A., Kuvshinov V.V. et al. Analysis of Various Energy Supply Scenarios of Crimea with Allowance for Operating Modes of Solar Power Planta. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 229–234. https://doi.org/10.3103/S0003701X1904008X.

7. Cheboxarov V.V., Yakimovich B.A., Abd Ali L.M. et al. An Offshore Wind-Power-Based Water Desalination Complex as a Response to an Emergency in Water Supply to Northern Crimea. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 260–264. https://doi.org/10.3103/S0003701X19040030.

8. Guryev V.V., Yakimovich B.A., Abd Ali L.M. et al. Improvement of Methods for Predicting the Generation Capacity of Solar Power Plants: the Case of the Power Systems in the Republic of Crimea and City of Sevastopol. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 242–246. https://doi.org/10.3103/S0003701X19040042.

9. Ahmed Mohmmed H., Anssari M.O.H., Abd Ali L.M. Electricity generation by using a hybrid system (photovoltaic and fuel cell), J. Eng. Appl. Sci., 2019, no. 14, pp. 4414–4418. https://doi.org/10.3923/jeasci.2019.4414.4418.

10. Layth Mohammed Abd Ali, Haider Ahmed Mohmmed and HusamAbdulhuseinWahhab,. A Novel Design of 7-Level Diode Clamped Inverter. Journal of Engineering and Applied Sciences, 2019, no.14, pp. 3666-3673. https://doi.org/10.36478/jeasci.2019.3666.3673.

11. Kuvshinov V.V., Kolomiychenko V.P., Kakushkina E.G. et al. Storage System for Solar Plants. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 153–158. https://doi.org/10.3103/S0003701X19030046.

12. Мохаммед Абд АлиЛ аит, Исса Хайдер Абдулсахиб. "Использование ветроэлектростанций в электроэнергетических системах." ББК 72я431 Т 11 Редакционная коллегия: 86.

13. Abd Ali, L.M., Ahmed Mohmmed, H., and Anssari, M.O.H., Modeling and simulation of tidal energy, J. Eng. Appl. Sci., 2019, no. 14, pp. 3698–3706.https://doi.org/10.3923/jeasci.2019.3698.3706.

14. Kuznetsov N. P., Abd Ali M. L., Kuvshinov V. V., Issa A. H., Mohammed J. H., Al-bairmaniG. A. Investigation of the losses of photovoltaic solar systems during operation under partial shading. *Journal of Applied Engineering Science*, 2020, Vol. 18, No. 3,pp. 313 - 320.doi :10.5937/jaes18-24460

15. Abd Ali, L. M., Al-Rufaee, F. M., Kuvshinov, V. V. et al. Study of Hybrid Wind–Solar Systems for the Iraq Energy Complex. Appl. Sol. Energy, 2020, vol. 56, no. 4, pp. 284–290. https://doi.org/10.3103/S0003701X20040027.

16. Абдали Л.М. Моделирование параметров управления интегрированной системой солнечной генерации и накопления энергии [Электронный ресурс]/ Л.М. Абдали, В.В. Кувшинов, Э.А. Бекиров, Ф.М. Аль-Руфаи //*Строительство и техногенная безопасность*. — 2020. — № 18(70). — с.133-142. — DOI: 10.37279/2413-1873-2020-18-133-142.

17. Абдали Л.М., Аль-Руфаи Ф.М., Якимович Б.А., Кувшинов В.В. Оптимизация аккумулирования энергии в гибридных системах ветроэнергетики и фотовольтаики // Вестник ИжГТУ имени М.Т. Калашникова. - 2020. - Т. 23. - №2 - С. 100-108. doi: 10.22213/2413-1172-2020-2-100-108

18. Абдали Л.М., Аль-Руфаи Ф.М., Якимович Б.А., Кувшинов В.В., Исса Х.А., Мохаммед Х.Д. Комбинированная энергетическая установки для преобразования солнечной и ветровой энергии, международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2020» – Севастополь: СевГУ, 2020. с.21-28

19. Исса Х. А., Абдали Л. М., Аль-Руфаи Ф. М., Мансор М. Ф., Мохаммед Х.Д., Моделирование фотоэлектрического модуля с помощью программы matlab, X Всероссийская научно-практическая конференция "Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов", Томск: ТПУ, 22-24 апреля 2020, с.116-122.

20. Issa H.A., Mohammed H.J., Abdali L.M., Al Bairmani A.G., Ghachim M. Mathematical Modeling and Controller for PV System by Using MPPT Algorithm. VestnikIzhGTUimeni M.T. Kalashnikova, 2021, vol. 24, no. 1, pp. 96-101. DOI: 10.22213/2413-1172-2021-1-96-101

21. Интеллектуальная система управления, используемая при работе ветроэлектрических установок /Л. М. Абдали, Ф. М. Аль-Руфаи, Б. А. Якимович,В. В. Кувшинов // Вестник ИжГТУ имени М. Т. Калашникова. 2021. Т. 24, № 1. С. 102–112. DOI: 10.22213/2413-1172-2021-1-102-112.

22. Кувшинов В., Абдали Л., Морозова Н., Крит Б., Аль-Руфаи Ф., Исса Х. (2021). Экспериментальные исследования приемных поверхностей плоских солнечных коллекторов.*Электронная обработка материалов, 57*(1), 75-81.

23. Абдали Л. М., Аль-Руфаи Ф. М., Исса Х.А., Мохаммед Х.Д., Моделирование и контроль энергии ветра, X Всероссийская научно-практическая конференция "Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов", Томск: ТПУ, 22-24 апреля 2020, с.14-19.

24. АбдалиЛ. М. А., Аль-РуфаиФ. М. М. Simulation of a model photovoltaic power system to generate electricity. В сборнике: LinguaNet. Сборник материалов Всероссийской молодежной научно-практической конференции с международным участием «LinguaNet». 2019. С. 234-240.

25. Абдали Л. М., Аль-Руфаи Ф. М., Мохаммед Х. Д., Якимович Б. А., Кувшинов В. В. Моделирование гибридной фото-ветроэнергетической системы с сетевым подключением. В сборнике, Возобновляемые источники энергии. Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием и XII научной молодежной школы, 2020. С. 117-128.

26. Мохаммед Х. Д., Абдали Л. М., Исса Х. А., Аль-Руфаи Ф. М., Разработка обобщенной фотоэлектрической Модель с MATLAB использованием, X Всероссийская научно-практическая конференция "Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов", Томск: ТПУ, 22-24 апреля 2020, с.166-172.

27. Мохаммед Х. Д., Абдали Л. М., Исса Х. А., Кузнецов П. Н. Анализ производительности для pv-модуля с математическим алгоритмом. В сборнике: Возобновляемые источники энергии. Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием и XII научной молодежной школы, 2020, С. 335-346.

28. Моделирование и управление системой ветроэнергетики, связанной с сетью с использованием синхронного генератора с постоянными магнитами (СГПМ) / Л. М. Абдали, Ф. М. Аль-Руфаи, Х. А. Исса, Б. А. Якимович // Актуальные проблемы электроэнергетики: Сборник научно-технических статей

конференции, Нижний Новгород, 17 декабря 2021 года. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, 2021. – С. 299-308. – DOI: 10.46960/44170389_2021_299

29. Layth M. Abd Ali, L M., Ali, Q. A., Klačková, I., Issa, H. A., Yakimovich, B. A. and Kuvshimov, V. (2021) Developing a thermal design for steam power plants by using concentrating solar power technologies for a clean environment. Acta MontanisticaSlovaca, Volume 26 (4), 773-783 DOI: https://doi.org/10.46544/AMS.v26i4.14

30. Абдали Л. М., Али К. А., Кувшинов В. В., Бекиров Э. А., Коровкин Н. В. (2021). техника искусственного интеллекта для производства энергии и автоматизация управления гибридной солнечно-ветро-дизельной энергетической системой. Строительство и техногеннаябезопасность, (22 (74)), 91-100.

31. Моделирование режимов работы фотоэлектрической системы / Л. М. Абдали, Х. Д. Мохаммед,Б. А. Якимович, В. В. Кувшинов, Н. В. Коровкин, Д. Ф. Бордан // Вестник ИжГТУ имени М. Т. Калашникова. 2021. Т. 24, № 3. С. 78–87. DOI: 10.22213/2413-1172-2021-3-78-87

32. Kuvshinov V. V., Abd Ali L. M., Morozova N. V., Krit B. L., Al-Rufaee F. M., Issa H. A. (2021). Experimental Studies on Receiving Surfaces of Flat Solar Collectors. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 57(6), 715-720.

DEVELOPMENT OF A GENERALIZED DIGITAL MODEL FOR A PHOTOVOLTAIC SYSTEM

H.A. Issa[1], L. M. AbdAli[2], M. N. Al-Maliki[3], B.A. Yakimovich[4], V.V. Kuvshinov[5]

[1]*University of Thi-Qar, Thi-Qar, 64001 Iraq*

[2]*University of Kufa, Najaf, 54001, Iraq*

[3]*Ministry of Higher education and scientific research of Iraq, Projects Department*

[4,5]*Federal State-Funded Educational Institution of Higher Professional Education "Sevastopol State University", Institute of Nuclear Energy and Industry,*

7, Kurchatovast., Sevastopol, 299015, Russia

Abstract. In this study, a generic digital model for operating a photovoltaic installation is created (PV). The modelcanbe used to enhance the performance of the photocell, module, and array on a digital simulation platform. It was created using the Matlab application program. The proposed model is created with an intuitive icon and dialog box, and it models and optimizes the attributes. As a result, modeling, analyzing, and optimizing the dynamics of a solar system are made simple .The proposed module can be used to greatly simplify the work of photovoltaic station operators and improve the effectiveness of solar panel use in a variety of non-stationary operating modes .The administration of solar plants will become much more efficient once digital technologies are implemented.

Keywords: Photovoltaic module, parameter estimation, radiation, solar radiation, modeling, MPP-system, photovoltaic cells.

УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ИЗ ОРАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ: КАРБОНИЗАЦИЯ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА С ПОСЛЕДУЮЩИМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ МИНЕРАЛЬНОЙ ФАЗЫ

Гайдабрус М.А. [1], Табакаев Р.Б. [1], Елецкий П.М.[2]
[1]Тюменский государственный университет,
ул. Володарского 6, 625003, Тюмень, Россия
[2]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
пр. Ак. Лаврентьева 5, 630090, Новосибирск, Россия
e-mail: m.a.gajdabrus@utmn.ru

Аннотация. В работе исследована возможность получения пористых углей из растительной биомассы при помощи выщелачивания минеральной фазы. В качестве сырья выбраны пшеничные отруби и рисовая шелуха. Для сравнения исследованы торф и уголь. На первом этапе образцы подвергали окислительной карбонизации в реакторе с псевдоожиженном слоем катализатора с последующим кислотным выщелачиванием. Установлено, что такой подход позволяет получить пористые угли с удельной поверхностью до 370 м^2/г и объемом пор 0,28 см^3/г. Отмечено, что развитие пористости за счет удаления минеральной фазы эффективнее для растительного сырья, в то время как для угля и торфа текстурные свойства пористых углей изменились незначительно.
Ключевые слова: *углеродный адсорбент, пшеничные отруби, рисовая шелуха, карбонизация, псевдоожиженный слой катализатора.*

Введение. Производство энергии напрямую связано с негативным влиянием на экологию. При этом воздействие оказывается на всю планету в целом: загрязнение водоемов сточными водами, дымовые выбросы и т.д. [1]. Действующие нормативы регламентируют не только объемы выбросов, но и качество воды, используемой в процессе получения тепла и электричества [2]. На данный момент для решения этой проблемы используют различные адсорбенты [3]. Углеродные адсорбенты показывают высокую эффективность в очистке сточных вод и промышленных газов, однако производство эффективных материалов может быть трудоемким и ресурсозатратным, что в конечном итоге сказывается на стоимости продукции.

В качестве сырья для производства сорбентов можно привлечь те ресурсы, которые сами по себе не несут высокой ценности. Таким сырьем могут стать отходы сельского хозяйства. Такой подход поможет снизить нагрузку на окружающую среду за счет уменьшения количества отходов, а также позволит сократить стоимость конечного продукта.

Методика и материалы. В настоящей работе использованы следующие виды сырья: пшеничные отруби, рисовая шелуха, торф, каменный уголь марки Д. Все образцы предварительно высушены до воздушно-сухого состояния. Характеристики и состав исходного сырья представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики исследуемого сырья

Сырье	W^a, мас. %	A^d, мас. %	V^{daf}, мас. %	FC^{daf}, мас. %	Элементный состав, %				
					C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{daf}
Пшеничные отруби	8.6	6.9	81.0	12.1	49.14	6.66	3.30	0.07	40.83
Рисовая шелуха	5.0	19.5	65.0	15.5	51.55	6.83	0.06	0.02	41.54
Торф	9.9	22.8	74.8	2.4	52.06	6.31	3.58	0.20	37.85
Уголь	14.9	8.3	35.8	55.9	77.09	5.43	1.98	0.95	14.55

Для окислительной карбонизации сырья использована лабораторная установка (рис. 1), оснащенная реактором с псевдоожиженным слоем катализатора [4].

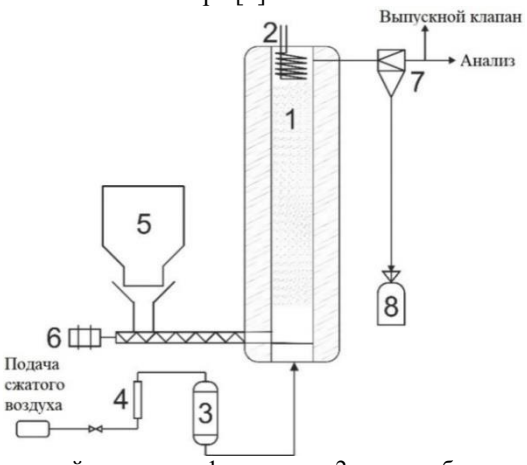


Рисунок 1 – Схема лабораторной установки: 1 – реактор; 2 – теплообменник; 3 – калорифер электрический; 4 – расходомер; 5 – сырьевой бак; 6 – шнек; 7 – циклон; 8 – емкость для сбора пористых углей

Установка включает загрузочный бункер сырья, из которого при помощи шнека образец подается в реактор с псевдоожиженным слоем. Катализатор, использованный в экспериментах, изготовлен Институтом катализа им. Борескова.

В процессе работы установки измельченное сырье подавали в реактор вместе с подогретым воздухом. Расчетное время контакта составило 1,0 – 1,5 с. Эксперименты проводили при температурах 465, 550 и 600°С. Нагрев и поддержание температуры осуществляли внешними электронагревателями. После выхода из реактора карбонизированное сырье отделяли от выхлопных газов в циклоне и подавали в сборную ёмкость.

Далее полученное карбонизированное сырье подвергали выщелачиванию минеральной фазы. Для пшеничных отрубей и торфа выщелачивание проводили в одну стадию. Количество стадий определялось содержанием кремнезема, значения которого значительно выше для рисовой шелухи и угля [4]. В ходе эксперимента 250 мл концентрированной соляной кислоты наполовину разводили деионизированной водой, погружали 5 г образца и выдерживали в течение 1 часа, при непрерывном перемешивании. Затем образец промывали деионизированной водой до нейтрального pH с последующей сушкой в течение ночи при 120°С.

Пшеничные отруби и торф промывали соляной кислотой по той же методике, а затем дополнительно обрабатывали концентрированным раствором плавиковой кислоты (HF), взятом в количестве 50 мл на 5 г образца. Промывку плавиковой кислотой проводили аналогично. Основную часть плавиковой кислоты смывали деионизированной водой, затем образцы промывали концентрированной соляной кислотой, с последующим смывом деионизированной водой до нейтрального pH. Образцы также сушили в течение ночи при температуре 120°С.

Измерение пористой структуры продуктов, полученных выщелачиванием, проведено методом низкотемпературной адсорбции азота при температуре 77 К.Измерения проводили на анализаторе удельной поверхности и размера пор Autosorb 6B (QuantachromeInstruments, США). Удельную поверхность рассчитывали стандартным методом БЭТ [5], объем микропор определяли методом αS-plot с использованием непористого углерода Cabot BP 280 в качестве эталонного материала. [6].

Результаты и обсуждения. Результаты измерений представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Текстурные характеристики сырья после процесса карбонизации, а также после последующего выщелачивания минеральной фазы

Сырье	S_{BET}, $м^2 \cdot г^{-1}$	$V\Sigma$, $см3 \cdot г^{-1}$	Сырье после выщелачивания	S_{BET}, $м^2 \cdot g^{-1}$	$V\Sigma$, $см3 \cdot г^{-1}$
Пшеничные отруби					
465	43	0.04	465	175	0.16
550	91	0.05	550	231	0.18
600	68	0.04	600	250	0.19
Рисовая шелуха					
465	87	0.13	465	28	0.04
550	117	0.17	550	207	0.17
600	99	0.18	600	369	0.28
Торф					
465	11	0.05	465	10	0.04
550	9	0.06	550	27	0.11
600	7	0.05	600	56	0.16
Уголь					
465	133	0.07	465	102	0.06
550	126	0.07	550	117	0.06
600	172	0.09	600	189	0.10

Как видно из табл. 2, удельная поверхность адсорбентов, полученных из растительной биомассы, возрастает после процесса выщелачивания. Для ископаемых видов сырья удельная поверхность возрастала только при определённых температурах карбонизации. Так, удельная поверхность у торфа начала увеличиваться при температурах свыше 550°С, а у угля – при 600°С. Максимальных значений S_{BET} удалось достичь для пшеничных отрубей и рисовой шелухи, что составило 250 $м^2/г$ и 370 $м^2/г$ соответственно.

Порообразование оказалось более эффективным для образцов с низким содержанием кремнезема: при исследовании пшеничных отрубей удалось достичь увеличения значений $V\Sigma_в$ 3,6 – 4,75 в зависимости от температуры карбонизации. Для торфа при температурах 550 и 600°С эти значения возросли в 1,8 – 3,2 раза.

Полученные адсорбенты могут быть использованы для водоподготовки, очистки сточных вод, а также в других областях, где необходимы дешевые пористые угли.

Заключение. В работе изучена возможность получения адсорбентов путем развития пористости за счет выщелачивания минеральной фазы из карбонизированного сырья. Проведено сравнение эффективности метода для биомассы (пшеничные отруби и рисовая шелуха) и ископаемых топлив (торф и каменный уголь). Карбонизацию проводили в реакторе с псевдоожижженым слоем в присутствии катализаторе глубокого окисления.

В результате установлено, что развитие пористости более эффективно в применении к растительному сырью. Удельная поверхность адсорбентов, полученных из пшеничных отрубей при температуре 600°С,

составила 250 м^2/г. В случае рисовой шелухи (при аналогичной температуре) удалось достичь значения 370 м^2/г. Отличие в развитии пористости может быть обусловлено разницей механизма накопления минеральной фазы: растительное сырье поглощает минеральные вещества в процессе роста, что приводит к более равномерному распределению минералов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-19-00410).

Список литературы / References:

1. Николаева Л.А., Айкенова Н.Е., Демин А.В. Очистка сточных вод промышленных предприятий от фенолов модифицированным отходом энергетики. Вестник РУДН. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности, 2021, Т. 29, № 2, с. 174–181.

2. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации: РД 34.20.501-95. - М.: СПООРГРЭС, 1996.

3. Олонцев В.Ф., Фарберова Е.А., Минькова А.А., Генералова К.Н., Белоусов К.С. Оптимизация пористой структуры активированных углей. ВЕСТНИК ПНИПУ. Химическая технология и биотехнологи, 2015, №4, с. 9–23.

4. Eletskii P.M., Yakovlev V.A., Kaichev V.V., Yazykov N.A., Parmon V.N. Texture and surface properties of carbon-silica nanocomposite materials prepared by the carbonization of high-ash vegetable raw materials in a fluidized catalyst bed, Kinetics and Catalysis, 2008, vol. 49. № 2. pp. 305-312.

5. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem, 2015, vol. 87 pp. 1051–1069.

6. Kruk M., Jaroniec M., Gadkaree K.P. Nitrogen Adsorption Studies of Novel Synthetic Active Carbons, J. Colloid Interface Sci., 1997, vol. 192, pp. 250–256.

CARBON SORBENTS FROM ORGANIC RAW MATERIALS: CARBONIZATION IN A FLUIDIZED CATALYST BED FOLLOWING BY LEACHING OF THE MINERAL PHASE

Gajdabrus M.A.[1], Tabakaev R.B.[1], Yeletsky P.M.[2]
[1]University of Tyumen
Volodarskogo St., 6, Tyumen, 625003, Russia
[2]Federal Research Center Boreskov Institute of catalysis SB RAS
Acad. Lavrentiev av., 5, 630090, Novosibirsk, Russia
e-mail: m.a.gajdabrus@utmn.ru

Abstract. In this work, the possibility of obtaining porous coals from plant biomass by leaching the mineral phase was studied. Wheat bran and rice husk were chosen as raw materials. Peat and coal were used for the exchange. At the first stage of the manifestation of oxidative carbonization in the reactor with a fluidized bed of catalyst, followed by acid leaching. It has been found that this approach makes it possible to obtain porous surfaces with a specific surface area ofup to 370 m^2/g and a pore volume of 0.28 cm^3/g. It is noted that the development of porosity due to the removal of the mineral phase is more efficient for vegetable raw materials, while for coal and peat, the textural properties of porous coals have changed insignificantly.

Key word*.Carbon adsorbent, wheat bran, rice husk, carbonization, fluidized catalyst bed.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ В КАЧЕСТВЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТЕРМОДАТЧИКА ДЛЯ УСКОРИТЕЛЬНЫХ ТРУБОК ИМПУЛЬСНОГО ГЕНЕРАТОРА НЕЙТРОНОВ

Плешакова Р.П.[1], Шиканов А.Е.[1]
[1]Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, РФ
[1]115409 Каширское ш., 31, Москва, Россия
e-mail: pl.regina@yandex.ru

Аннотация. Представлены результаты исследований возможности использования кристаллов синтетического полупроводникового алмаза (СПА) в качестве чувствительных элементов (ЧЭ) термодатчиков в качестве мониторов степени нагрева мишеней малогабаритных ускорительных трубок (УТ) для импульсных генераторов нейтронов (ИГН). Приведено обоснование выбора базовой конструкции термодатчика и технологические особенности создания макетных образцов. Экспериментально установлено, что СПА-термодатчики могут быть использованы для управления температурным режимом мишени УТ, что позволило бы получить более стабильный поток нейтронов.

Ключевые слова: *синтетические полупроводниковые алмазы, термодатчик, нейтронно-образующая мишень, ускорительная трубка, импульсный генератор нейтронов*

Работа посвящена изучению возможности создания импульсного генератора нейтронов (ИГН) с отпаянными малогабаритными ускорительными трубками (УТ) с более высокой стабильностью нейтронного потока. При длительной работе трубки в составе ИГН происходит нагрев нейтронно-образующей мишени. Это приводит к значительному уменьшению концентрации трития в ней, и, соответственно, снижению потока нейтронов и срока службы [1]. По этой причине потребовалось разработать термодатчик для мониторинга температурного режима мишени УТ в составе ИГН. Тогда, с помощью «обратной связи» можно было бы управлять нейтронным потоком с целью его стабилизации. Однако, термодатчик должен обладать такими свойствами, как: радиационная стойкость, стойкость к агрессивным средам, высокая прочность, очень маленькие габариты, а также низкая стоимость. Всем этим требованиям отвечают монокристаллы полупроводникового синтетического алмаза (СПА), имеющих форму куба с размером грани всего (0,7 – 0,9) мм. Кристаллы столь маленького размера очень дешёвые. Они работают в диапазоне температур от 25 ^{o}C до (300-500) ^{o}C и обладают всеми выше перечисленными свойствами. Для дальнейших исследований именно они были выбраны в качестве чувствительных элементов (ЧЭ) термодатчика мишени. Тем более, что уже имелся опыт использования синтетических алмазов в качестве ЧЭ детекторов α-излучения в УТ [2].При разработке технологии изготовлении макетных образцов возникла проблема нанесения на противоположные грани кристалла двух контактов (инжектирующего и сигнального), которые влияют на воспроизводство и стабильность удельного сопротивления ЧЭ. Путем усовершенствования технологии изготовления контактов, а также выводов для монтажа в УТ, эта проблема была решена. Однако, возникла необходимость предварительного отбора кристаллов СПА: по габаритам (0,7 – 0,9) мм, по примесям (<100 ppm) и по проводимости более (10 – 100) кОм. Технологию создания контактов и выводов усовершенствовали в сторону уменьшения их стоимости: инжектирующий и запорный контакты получали при распылении таблеток, заранее спрессованных из набора металлов, с помощью лазера с длиной волны излучения 1,06 мкм, E = 10 Дж/импульс. Далее к выводам прикрепляли медные проволочки диаметром 80 мкм и распаивали в изолятор. Для лабораторных исследований был создан специальный стенд(рис.1), с помощью которого снимались вольтамперные характеристики в диапазоне температур (25 –500) ^{o}C.Регистрируемые токи от термодатчика были чрезвычайно малы, поэтому возникла необходимость в предварительном усилении и создании усилителей.

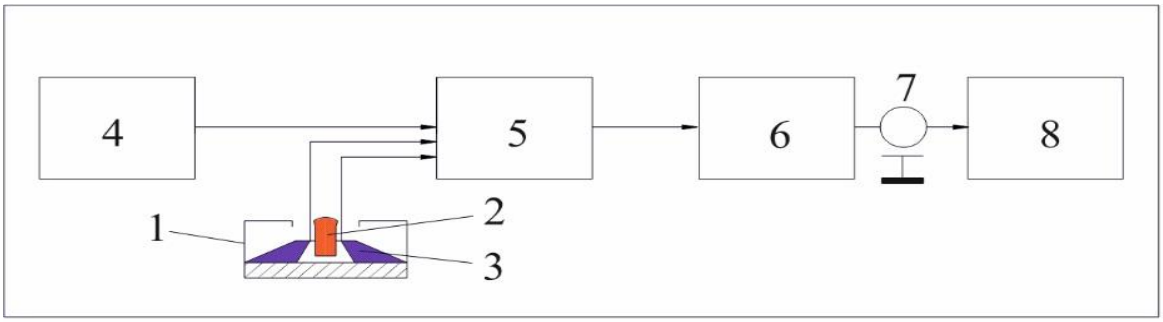


Рисунок 1 – Схематическое изображение стенда испытаний макетных образцов СПА-термодатчиков в лабораторных условиях:1-защитная камера; 2 - СПА-термодатчик; 3 - держатели кристалла; 4 - блок опорного напряжения; 5 - усилители;6- преобразователь низкой частоты;7-измеритель тока; 8 - пульт управления ИГН

В таблице приведены результаты исследований зависимости проводимости (R) от температуры для трёх серий макетных образцов. Четвёртую серию пришлось забраковать из-за нестабильности.

Таблица 1 – Зависимость проводимости (R) термодатчика на базе СПА от температуры Т

N серии	Номер макетного образца	T=25 °C	T=50 °C	T=100 °C.	T=150 °C.	T=200 °C	T=300 °C	T=450 °C	T=500 °C
Н24А-2	11	8,90 к	6,06 к	3,09 к	2,10	1,82 к	0,97 к	0,36 к	0,308 к
	12	42,1 к	35,7 к	26,2 к	20,5 к	15,06 к	7,98 к	3,29 к	0,31 к
Н24Г-7	3	36,5 к	28,5 к	16,75к	11,15 к	7,17 к	3,83 к	1,21 к	0,941 к
	4	11,5 к	7,50 к	4,05 к	2,48 к	1,47 к	0,85 к	0,29 к	0,245 к
	6	11,7 к	7,45 к	4,10 к	2.69 к	1,48 к	0,67 к	0,288 к	0,231 к
	8	35,5 к	27,1 к	16,8 к	11,3 к	7,25 к	3,85 к	1,22 к	0,946 к
Н24А-1	4	10,4 к	8,00 к	6,35 к	5,13 к	4,10 к	2,78 к	0,87 к	0,628 к
	1	7.80 к	6,10 к	4,70 к	3,72	2,81 к	1,73 к	0,82 к	0,46 к

Для дальнейших исследований были отобраны 2 образца с R_{min}и R_{max}:Н24А2 №12 и Н24А1№4. Результаты измерений приведены на рис. .2.

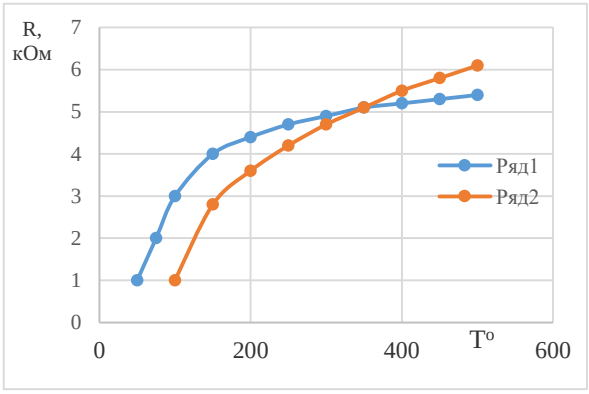


Рисунок 2 – Зависимости СПА-термодатчиков от температуры для макетных образцов разной проводимостью: ряд 1 – R_{min} =10,4кОм, ряд 2 –R_{max} = 42,1 кОм.

Экспериментальные исследования показали, что макетные образцы могут работать достаточно стабильно до 300 °С, но могли работать и до 500 °С. Как видно из рисунка, зависимости СПА-термодатчиков от температуры в диапазоне (50 –300) °С характеристики имеют почти линейный характер (в пределах погрешности измерений ~ 20%), достаточно пригодный для дальнейших исследований.

Однако, для того, чтобы передавать полученные сигналы от СПА-термодатчика на пульт управления ИГН для осуществления обратной связи», необходимо было преобразовать их в электрические сигналы в определённом частотном диапазоне, для чего был создан преобразователь частоты и проведена градуировка. Далее исследования в лабораторных условиях для трех лучших макетных образцов были продолжены. На рис.3 приведены зависимости показаний СПА-термодатчика, преобразованные в частоту, от температуры. Для экспериментальных измерений был добавлен третий термодатчик из другой серии Н24Г-7 №3 (Rср= 36,5 кОм, но перед этим была проведена градуировка.

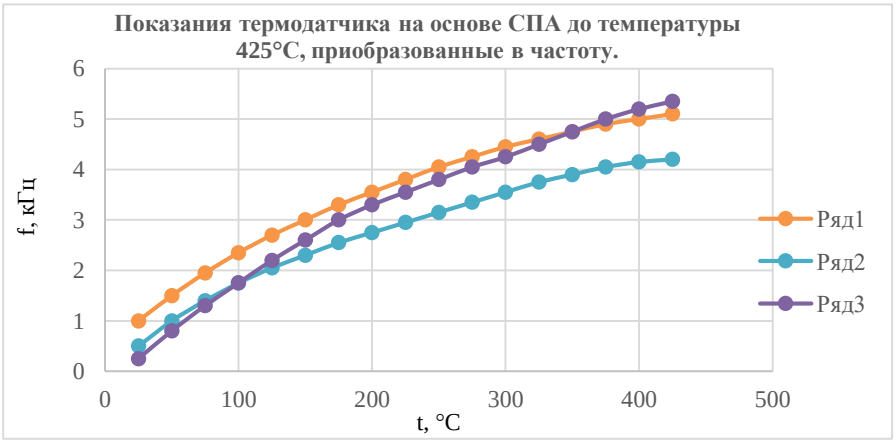


Рисунок 3 – Зависимости сигналов СПА-термодатчиков в виде частоты от температуры: ряд 1 –R = 42,1 кОм, ряд 2 – R = 10,4 кОм, ряд 3 –R=36,5кОм,

Анализ полученных зависимостей частоты от температуры при различных R термодатчиков показывает, что участки графиков в диапазоне (25 – 300) °С являются примерно линейными, но после 300 °С переходят в плавное снижение и далее в «насыщение», что более заметно для ряда 2, т.е. при минимальном значенииR. В общей сложности было проведено 30 измерений, по которым были определены среднеквадратичные отклонения и построены графики.

Принципиальная электрическая схема для лабораторных испытаний УТ с СПА-термодатчиком в составе ИГН и «обратной связью» приведена на рисунке 4, который является примером осуществления применения СПА-термодатчиков для контроля температуры мишени УТ с целью увеличения стабильности нейтронного потока ИГН на базе отпаянной УТ при длительной работе в импульсно-периодическом режиме. Как видно из рисунка, часть вакуумно-герметичной оболочки УТ (1), которая одновременно является металлической подложкой мишени с нанесенным на нее активным слоем, заземлена. В этом случае проблем с подачей питания (блок 6) на СПА-термодатчик (2) не возникает, т.к. дополнительный электрод, являющийся защитным экраном, также заземлен и с инжектирующим выводом имеет один потенциал. С другого вывода (изолированного) сигнал, преобразованный с помощью преобразователя низкой частоты (7), подается на пульт управления ИГН, т.е. на блок высоковольтного питания (8), от которого заряжаются конденсаторы ионного источника и ускоряющей системы УТ. Зависимость нейтронного потока от энергии дейтронов, ускоренных к нейтронно-образующей мишени (ускоряющего напряжения), создаваемого ИГН, позволяет управлять нейтронным потоком ИГН, чему способствует контроль температуры мишени с помощью термодатчика на основе СПА.

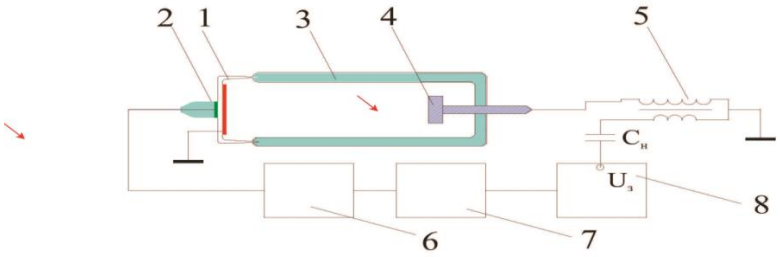


Рисунок 4 – Схематическое изображение конструкции УТ с СПА-термодатчиком в составе ИГН: 1 –металлическая часть вакуумной оболочки УТ с мишенью; 2 - СПА –термодатчик в защитном экране;3 – изоляционная часть вакуумной оболочки УТ; 4 – источник дейтронов; 5 – высоковольтный трансформатор; 6 – источник питания СПА-термодатчика; 7 –преобразователь низкой частоты; 8 – блок зарядки

Таким образом, результаты экспериментальных исследований, созданных макетных образцов, показали принципиальную возможность применения синтетических полупроводниковых алмазов в качестве чувствительных элементов термодатчиков для контроля температуры мишени ускорительных трубок, что приведет к большей стабильности нейтронного потока ИГН.

Список литературы / References:

1. Вовченко Е.Д., Дерябочкин О.В., Козловский К.И., Плешакова Р.П., Шиканов А.Е., Яковлев О.В. Оценка термоустойчивости мишени лазерного генератора нейтронов. Сборник тезисов VIIIМеждународной конференции ЛАПЛАЗ-2022, г. Москва, С.390.

2. Плешакова Р.П. Исследование возможности создания частотных ускорительных трубок с альфа-детекторами на основе синтетических алмазов. Научная сессия МИФИ – 2004. Сборник научных трудов, Москва, 2004, т. 7, С.166.

3. Гулько В.М., Ключников А.А., Коломиец Н.Ф., Михайлов М.В., Шиканов А.Е. Ионно-вакуумные приборы для генерации нейтронов в электронной технике. Киев,«*Техника»,* 1988, С. 137.

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY APPLICATIONS OF SYNTHETIC DIAMONDS AS SENSITIVE ELEMENTS OF A THERMAL SENSOR FOR ACCELERATING TUBES OF A PULSED NEUTRON GENERATOR

Pleshakova R. P.[1], Shikanov A.E[1]
[1]NationalResearchNuclearUniversityMEPhI, Moscow, Russi*a*
31,Kashirskoe sh., 115409, Moscow, Russia
e-mail: pl.regina@yandex.ru

Abstract. The results of studies to clarify the possibility of using, synthetic semiconductor diamond (SSD)crystals as sensitive elements of thermal sensors for monitoring the heating of targets of accelerating tubes (AT) are presented The AT with SSD-thermal sensorscan be used to control the temperature regime of pulse neutron generators (PNG). The rationale for choosing the basic design of the SSD-thermal sensors and the technological features of creating mock-up samples are given. The results of laboratory experiments on PNG with such AT would make it possible to obtain a more stable neutron flux.

Keywords: *synthetic semiconductor diamonds, thermal sensor, neutron-forming target, accelerator tube, pulsed neutron generator*

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПАЙКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Чернавская Е.Р., Иванников А.А., Федотов И.В., Сучков А.Н., Севрюков О.Н.
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
Каширское ш., 31, Москва, Россия
e-mail: ekat_rom_form@mail.ru

Аннотация. В работе проведено исследование паянных соединений SiC/SiC для последующего создания оболочечной трубы ТВЭЛ, толерантной к авариям типа LOCA. В качестве припоев использовались: аморфный сплав $Zr_{35}Ti_{25}Cu_{12}Be_{28}$, Al, а также некоторые тугоплавкие металлы и их комбинации. Выявлено, что припой $Zr_{35}Ti_{25}Cu_{12}Be_{28}$ хорошо смачивает поверхность керамики образуя контактный угол в 23,0˚ при температуре 810 ˚С. Прочность паянного соединения, полученного с использованием этого припоя достигает 200 МПа. Методами EDX, EBSD, XRD установлено, что паянный шов содержит интерметаллид $(Zr,Ti)_2Cu$ и бериллиды $ZrBe_2$, $TiBe_2$. Также это соединение выдерживает нагрев до 1450 ˚С с изменением микроструктуры. С использованием чистых металлов Nb, Zr, Mo, а также эвтектических сплавов Mo-Zr не удалось получить неразъемное соединение SiC/SiC при температурах пайки 1500–1650 ˚С. Соединение карбида кремния с использованием алюминия без приложения давления возможно только при температуре свыше 1600 ˚С. Пайка карбида кремния с использованием таких металлов как Ti, V и эвтектическим сплавом Zr-V позволяет получить неразъёмное соединение. Однако, термодинамический анализ показывает, что в паяном шве возможно происходит образование тугоплавких фаз Ti_5Si_3, V_5Si_3, Zr_5Si_3 с КТРЛ, отличным от КТРЛ чистого карбида кремния, что может привести к образованию трещин как в SiC так и паяном шве.
Ключевые слова: *керамика, пайка, карбид кремния, ТВЭЛ, припой.*

Введение. Альтернативным материалом ТВЭЛов, толерантным к авариям типа LOCA является карбид кремния. Отличные теплофизические и механические свойства делают этот материал перспективным для высокотемпературного применения. Однако, получение изделий сложной геометрии из карбидокремниевой керамики возможно только при разработке технологии её соединения. Анализ литературных данных показал, что для получения качественного соединения SiC/SiCнеобходимо стремиться к уменьшению разницы между коэффициентами теплового линейного расширения (КТЛР) SiC и паяного шва, а также снижать температуру пайки для уменьшения остаточных термических напряжений. Также немаловажным фактором является стабильность и термостойкость образующихся в паяном шве фаз. В предыдущих работах было установлено, что в системе Ti-Zr-Cu-Be существует сплав состава $Zr_{35}Ti_{25}Cu_{12}Be_{28}$ (ат. %) с T_S = 673 ˚C и T_L = 711,4 ˚C [1]. Аморфные сплавы-припои на основе системы Ti-Zr-Be хорошо зарекомендовали себя для получения соединений разнородных материалов и керамик и могут применяться в атомной промышленности. Однако литературных данных по применению таких сплавов для изготовления элементов ЯЭУ из карбида кремния очень мало.

Поэтому целью данной работы было изучение возможности применения припоев $Zr_{35}Ti_{25}Cu_{12}Be_{28}$ и тугоплавких металлов для пайки карбида кремния.

Методика эксперимента и материалы. Исходным материалом для проведения исследования являлся горячепрессованный карбид кремния (α-SiC) с чистотой не менее 99%, степенью пористости менее 15% и прочностью на изгиб более 100 МПа. Выбраны следующие припои для пайки SiC: припой $Zr_{35}Ti_{25}Cu_{12}Be_{28}$ (ат. %) получен в виде ленты путем быстрой закалки на установке Кристалл-702. Средняя толщина ленты (I) находится в диапазоне 50±10 мкм. В качестве припоев для пайки карбида кремния также были использованы металлы: Ti, V, Al, Nb, сплав Э110 и Mo, полученные в виде фольг толщиной 30–60 мкм. Пайка проводилась как чистыми металлами, так и композициями из 2–3х фольг разных металлов, в том числе соответствующих эвтектическому составу, при температуре пайки от 1500 °С до 1650 °С и времени выдержки от 10 до 60 минут. Составы припоев и режимы пайки указаны в таблице 1.

С использованием припоя $Zr_{35}Ti_{25}Cu_{12}Be_{28}$ (ат. %) проведено измерение угла смачивания в соответствии с ГОСТ 23904–79. Фольгу припоя общим весом 50±2 мг размещали на поверхность SiC и затем загружали в вакуумную печь СШВЭ-1.25/25. Образцы нагревали до температуры 720, 750, 780 и 810°С с выдержкой 10 минут. Пайку проводили при аналогичных условиях с приложением к образцу нагрузкой в 2,7 Н. Изображение микроструктуры паяных соединений SiC/SiC были получены в режиме обратного рассеяния электронов на РЭМ Carl Zeiss EVO 50. Элементный анализ был проведен с использованием анализатора INCA X-Act методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) при ускоряющем напряжении 5 кВ для точного определения содержания углерода. Для определения фазового состава паяного шва проведена дифракция обратного рассеяния электронов (EBSD) с использованием детектора NORDLYS. Окончательная идентификация фаз паяного соединения была произведена методом рентгеновской дифракции (XRD) с помощью дифрактометра Bruker D8 (излучение Cu-α) после механических испытаний на срез. Исследование механических характеристик паяного шва проводили путем измерения микротвердости по Виккерсу на испытательной машине HVS-1000 и путем

испытаний на срез в специальной оснастке. Всего было изготовлено и испытано 5 образцов для каждой температуры пайки. Для соединения SiC/SiC, спаянного при температуре 810°C, был проведен анализ изменения микроструктуры шва при повторном нагреве. Нагрев паяного соединения SiC/SiC до температуры 1450°C выдержкой 10 мин. проводили при растягивающей нагрузке 0,353 Н (36 г), что соответствует ГОСТ 21547–76.

Пайка карбида кремния с использованием чистых металлов проведена также под нагрузкой в 2,7 Н. Однако сперва была определена возможность получения неразъемного соединения. Результаты указаны в таблице 1. Исследование микроструктуры паяных соединений проводился с помощью микроскопа МЕТАМ РВ-21-2. Термодинамические расчеты проводились с использованием программы HSC 6.1.

Таблица 1 – Результаты пайки соединений SiC-припой-SiC

№	Припой	Режим пайки (h-толщина фольги припоя, d-глубина рисок на SiC, l-шаг рисок)	Массовое соотношение	Результат
1	Ti	h=60мкм, 1600°C-30 мин	-	Образец спаялся. Обнаружены трещины в SiC и продольные поры в шве.
2	Ti	h=50мкм, 1600°C-60 мин	-	Образец спаялся. Обнаружены трещины в SiC и поры в шве.
3	Ti	h=50мкм, 1500°C-60 мин	-	Образец спаялся. Обнаружены трещины в SiC и поры в шве.
4	Ti	h=40мкм, 1600°C-60 мин	-	Образец спаялся. В сечении шлифа в паяном шве недостаток припоя.
5	V	h=50мкм, 1600°C-30 мин	-	Образец спаялся. В сечении шлифа в паяном шве недостаток припоя.
6	V	h=45мкм, 1600°C-60 мин	-	Образец спаялся. В сечении шлифа в паяном шве недостаток припоя.
7	V	h=40мкм, 1600°C-60 мин	-	Образец спаялся. В сечении шлифа в паяном шве недостаток припоя.
8	Э110-V-Э110	h_1(Zr)=45мкм, h_2(Zr)=44мкм, h(V)=72мкм, 1650°C-10 мин-с рисками	Zr:V≈ ≈2,39:1	Образец разрушился после нагрева при приготовлении микрошлифа. Вдоль границы между SiC и паяным швом присутствует обширная пора, а в шве наблюдается реакционный слой. Небольшие трещины в SiC параллельны шву.
9	Э110-V-Э110	h_1(Zr)=40мкм, h_2(Zr)=44мкм, h(V)=70мкм, 1450°C-10 мин – с рисками	Zr:V≈ ≈2,33:1	Образец разрушила по шву при подготовке мирошлифа. Вдоль границы между SiC и паяным швом присутствует пора, а в шве наблюдается реакционный слой.
10	Al	h=40мкм, 1600°C-60 мин	-	Образец спаялся. Паяный шов на микрошлифе не обнаружен.
11	Al	h=30мкм, 1500°C-60 мин	-	Образец не спаялся (нет смачивания)
12	Nb	h=35мкм, 1650°C-10 мин	-	Образец не спаялся (нет смачивания)
13	Nb	h=50мкм, 1500°C-60 мин	-	Образец не спаялся (нет смачивания)
14	V-Э110	h(V)=55мкм, h(Э110) = 55 мкм, 1600°C-30 мин	Zr:V≈ ≈1,94:1	Образец разрушился после пайки
15	Э110	h=50мкм, 1500°C-60 мин	-	Образец разрушился после пайки
16	Э110	h=50мкм, 1600°C-60 мин	-	Образец разрушился после пайки
17	Mo	h=40мкм, 1650°C-10 мин	-	Образец не спаялся (нет смачивания)
18	Э110-Mo	h(Zr)=50мкм, h(Mo)=50 мкм 1600°C-30 мин	Mo:Zr≈ ≈1,57:1	Образец не спаялся (нет смачивания)
19	Э110-Mo-Э110	h_1(Zr)=92мкм, h_2(Zr)=90мкм, h(Mo)=50мкм, d_1=220 мкм, d_2=209 мкм, l=1 мм, 1650°C-10 мин	Zr:Mo≈ ≈2,32:1	Образец не спаялся (нет смачивания)
20	Э110-Mo-Э110	h_1(Zr)=85 мкм, h_2(Zr)=85 мкм, h(Mo)=55мкм, d_1=220 мкм, d_2=209 мкм, l=1 мм, 1650°C-10 мин	Zr:Mo≈ ≈1,97:1	Образец не спаялся (нет смачивания)

Результаты исследований и обсуждение. Сперва было исследовано смачивание керамики припоем $Zr_{35}Ti_{25}Cu_{12}Be_{28}$. Начальный краевой угол смачивания при температуре, близкой к температуре ликвидуса припоя (720 °C), составил 35,0 ± 0,9 ˚ и уменьшился до 23,0 ± 0,7˚ при повышении температуры до 810 ˚C. Полученные значения указывают на очень хорошее смачивание карбида кремния припоем $Zr_{35}Ti_{25}Cu_{12}Be_{28}$.

Микроструктура соединений SiC/SiC для каждой температуры пайки была схожей. Однако, реакционный слой не был обнаружен. При температуре 720 ˚C средняя толщина шва составила 20,5 мкм и уменьшалась до 15,1 мкм при температуре пайки 810 ˚C. Наиболее характерная микроструктура паяного соединения показана на рисунке 1 Д. Припой проникает в открытую пористость и поверхностные дефекты

керамики, обеспечивая прочное соединение. Всего в паяном соединении было обнаружено четыре фазы. Для определения фазового состава проведен EBSD- и EDX-анализ паяного шва, результаты показаны в таблице 2.

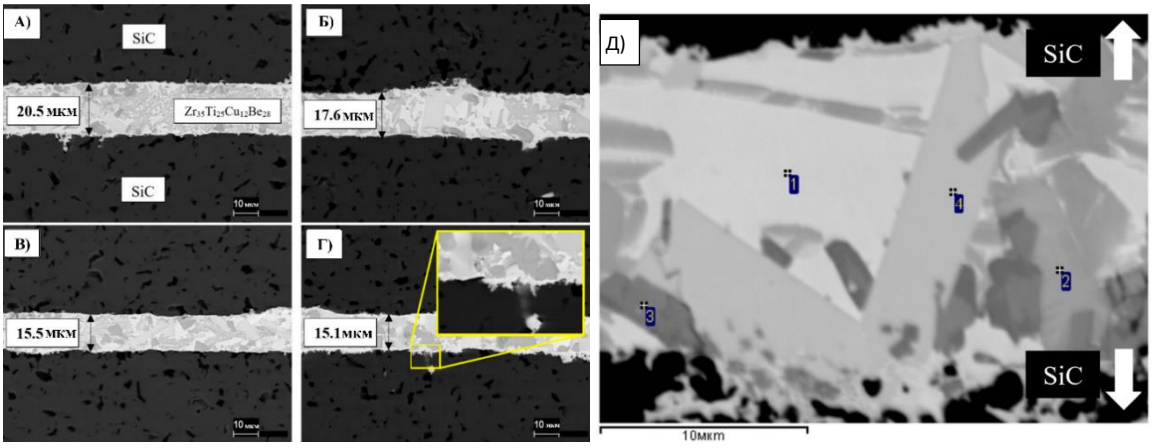


Рисунок 1 – Микроструктура соединений SiC / SiC, спаянных при 720 ˚С (А); (Б, Д)750 ° С; (В)780 ˚С; (Г)810˚С при выдержке 10 мин.

С использованием метода дифракции обратно-отраженных электронов установлено, что кристаллиты матричной фазы (точка 1 на рис. 1) имеют тетрагональную решетку, а включения (точки 2 и 3) имеют гексагональную и кубическую решетку соответственно. Чтобы установить точный фазовый состав, был проведен рентгенофазовый анализ. Рентгеновский анализ подтвердил присутствие интерметаллидов $ZrBe_2$ и $TiBe_2$ (точки 2 и 3 на рис. 1) в паяном шве, а также соединения Zr_2Cu.

Таблица 2 – Результаты EDX анализа в точках 1-4 рисунка 1

Фаза № на рисунке	Элементный состав, ат. %					Возможная фаза
	C	Si	Ti	Cu	Zr	
1	–	–	16,4	33,9	49,7	$(Zr, Ti)_2Cu$
2	–	0,2	15,1	1,5	82,2	$ZrBe_2$
3	2,9	0,4	68,5	14,5	13,7	$ZrBe_2$, $TiBe_2$
4	2,7	14,4	2,8	7,9	72,2	Zr_3Si

Результаты испытания на прочность приведены в таблице 3.Микротвердость соединения варьировалась от 3,6 до 3,9 ГПа и слабо зависела от режима пайки. Увеличение значений прочности на сдвиг с повышением температуры, возможно, связано с уменьшением толщины шва, что снижает вероятность образования микротрещин в карбиде кремния из-за несоответствия КТРЛ припоя и SiC.

Таблица 3 – Результаты механических испытаний SiC/ $Zr_{35}Ti_{25}Cu_{12}Be_{28}$/SiC

Температура пайки, ° С	720	750	780	810
Толщина паяного соединения, мкм	20,5	17,6	15,5	15,1
Твердость по шкале Виккерса, ГПа	3,8±0,6	3,7±0,5	3,9±0,4	3,6±0,4
Предел прочности на сдвиг, МПа	153±54	164±50	–	201±57

Фрактографический анализ изображения скола показал наличие четырех зон распространения трещин в соединении: расслоение на границе раздела $(Zr,Ti)_2Cu$/SiC, скачек трещины от одной граничной стороны соединения к другой. Трещина также распространялась через карбид кремния. Установлено, что разрушение паяных соединений SiC/$Zr_{35}Ti_{25}Cu_{12}Be_{28}$/SiC происходит хрупко. Возможная причина - наличие дефектов в виде пористости в карбиде кремния, а также образование хрупких фаз в шве.

Исследование термостойкости соединения SiC/$Zr_{35}Ti_{25}Cu_{12}Be_{28}$/SiC осуществлено путем нагрева до температуры 1450 ˚С с выдержкой в течение 10 минут. Это не привело к распайке соединения, но микроструктура шва сильно изменилась. Толщина соединения увеличилась до 60 мкм, в нем образовались обширные поры. После повторного нагрева паяный шов состоял из матрицы из силицида циркония (ZrSi) с вкраплениями карбидов (TiC и ZrC). Фазы, образовавшиеся в соединении после нагрева до 1450 ˚С, имеют высокую температуру плавления ($T_{пл}$ (ZrSi)=2210˚С, $T_{пл}$ (TiC)=3060˚С, $T_{пл}$ (ZrC)=3540 ˚С), что предпочтительно для использования при высоких температурах. Паяное соединение после нагрева содержит большие трещины, что может негативно повлиять на прочностные свойства. Изменение фазового состава паяного соединения после нагрева показало, что температурный режим является важным стимулом для взаимодействия компонентов припоя с карбидом кремния.

В таблице 1 представлены результаты пайки карбида кремния с использованием чистых металлов и их композиций при различных режимах. Как видно из таблицы 1 такие металлы как ниобий (№ 12, 13), цирконий (№ 14, 15) и молибден (№ 17) не могут использоваться для пайки карбида кремния при исследуемых режимах пайки. При пайке карбида кремния алюминием неразъемное соединение образуется при повышении температуры пайки до 1600 °С (№ 10). Пайка титаном (№ 1–4) и ванадием (№ 5–7) дает

положительные результаты при всех выбранных режимах пайки, микроструктура показана на рисунке 2 *А*. При пайке композицией циркония с ванадием неразъёмное соединение образуется только при эвтектическом соотношение компонентов (№ 8, 9). С использованием комбинированного припоя из фольг Zr и Mo эвтектического состава (№ 19,20) не удалось получить паяные соединения карбида кремния.

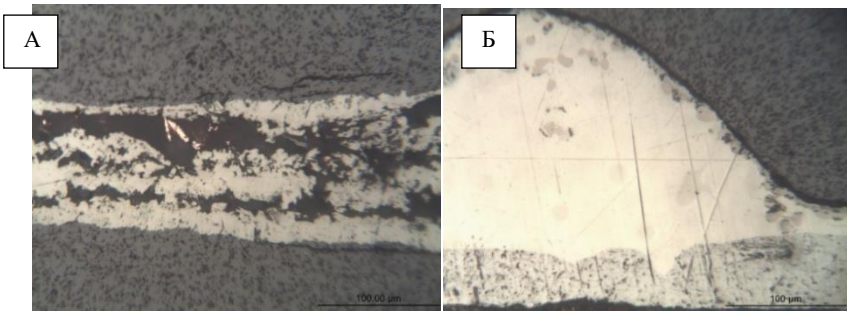
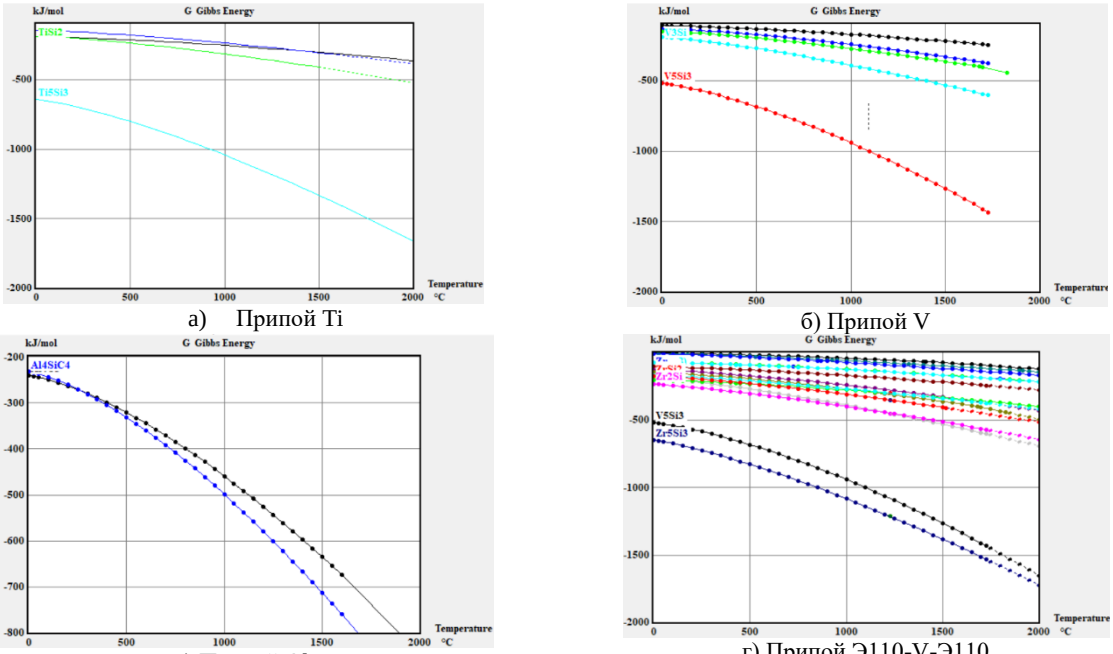


Рисунок 2 – Микроструктура спаянных образцов: А – Ti (№3), Б – Э110-V-Э110 (№8)

При пайке SiC комбинированным припоем Э110-V-Э110 (№ 8, 9) образуется эвтектика Zr-V с температурой плавления ~ 1250 °С, которая при высоких температурах может взаимодействовать с SiC с образованием реакционного слоя, который виден на рисунке 2 *Б*. Чтобы определить примерный состав образующихся в паянных швах фаз был проведен термодинамический анализ возможных реакций. С помощью программы HSC определены энергии Гиббса образования различных силицидов и карбидов. Таким образом, построены зависимости свободных энергий Гиббса от температуры. Графики этих зависимостей показаны на рисунке 2, из них видно, что наиболее термодинамически стабильными фазами являются силициды Ti_5Si_3, V_5Si_3, Zr_5Si_3 и карбиды Al_4C_3, Al_4SiC_4.



а) Припой Ti б) Припой V

в) Припой Al г) Припой Э110-V-Э110

Рисунок 3 – Графики температурных зависимостей от свободной энергии Гиббса возможных фаз

В таблице 4 приведены температуры плавления и среднее значение КТЛР образующихся фаз [2–4]. Как видно из таблицы, в процессе пайки образуются стабильные тугоплавкие фазы. Но из-за отличия КТЛР карбида кремния и продуктов его взаимодействия с Ti, V, Zr могут возникать термические напряжения, приводящие к образованию трещин в SiC. Отсутствие материала внутри паянного шва вблизи плоскости шлифа можно объяснить тем, что в процессе охлаждения спаянного образца в шве также образуются трещины. При подготовке микрошлифа происходит разрушение материала и его последующее выкрашивание из образца.

Таблица 4 – Свойства возможно образующихся фаз в паяном шве

Фаза	$T_{плав}$, °С	КТЛР, 10^{-6} $К^{-1}$
SiC	2800	4,0 – 4,5
Ti_5Si_3	2120	~11,3
V_5Si_3	2147	~9,7
Al_4C_3	2156	~5
Al_4SiC_4	2069	~7,2
Zr_5Si_3	~2200	~11,5

Выводы. В работе проведено исследование возможности применения припоя $Zr_{35}Ti_{25}Cu_{12}Be_{28}$ в виде аморфной ленты, а также тугоплавких металлов и алюминия для создания неразъемных соединений карбида кремния. Изучено смачивание припоем $Zr_{35}Ti_{25}Cu_{12}Be_{28}$ поверхности керамики и проведена высокотемпературная пайка. Угол смачивания припоя $Zr_{35}Ti_{25}Cu_{12}Be_{28}$ на карбидокремниевой керамике составил от 35 до 23˚ при увеличении температуры от 720 ˚С до 810 ˚С. Паяный шов SiC/SiC содержал четыре фазы: интерметаллид $(Zr,Ti)_2Cu$, бериллиды $ZrBe_2$, $TiBe_2$ и, возможно, силицид Zr_3Si. В паяном соединении не обнаружен реакционный слой. Разрушение паяных соединения SiC/SiC происходит по хрупкому механизму, преимущественно, через границу SiC/$(Zr,Ti)_2Cu$. Прочность на срез составила от 153 до 201 МПа при увеличении температуры пайки от 720 ° С до 810 ° С. Значения микротвердости изменялись в диапазоне 3,6–3,9 ГПа и не зависели от режима пайки. Соединение SiC/SiC выдержало нагрев до 1450°С при растягивающей нагрузке 0,353 Н без разрушения, однако при этом произошло изменением его микроструктуры и фазового состава.

Пайка карбида кремния при температуре 1500–1650 ˚С фольгами чистых металлов (Nb, Zr, Mo) а также эвтектическими сплавами Mo-Zr не привела к созданию неразъемного соединения. Соединение карбида кремни алюминием без приложения давления возможно только при температуре пайки выше 1600 ˚С. Пайка карбида кремния металлами Ti, V и эвтектическим сплавом Zr-V при температуре 1600 ˚С и 1450 ˚С соответственно позволяет получить неразъёмное соединение. Расчет энергии Гиббса образования силицидов и карбидов показывает на возможность образования тугоплавких фаз Ti_5Si_3, V_5Si_3, Zr_5Si_3 в паяном шве с КТРЛ, отличающими от КТРЛ SiC, что может привести к образованию напряжений и трещин как в карбиде кремния, так и паяном шве.

Список литературы / References:

1. Wiest A., Duan G., Demetriou M.D. Zr-Ti-based Be-bearing glasses optimized for high thermal stability and thermoplastic formability. Acta Mater., 2008, vol. 56, pp. 2625–2630.

2. Rodriguesa G., Nunes C.A., Suzuki P.A. Thermal expansion of the V_5Si_3 and T_2 phases of the V–Si–B system investigated by high-temperature X-ray diffraction. Intermetallics, 2009, Vol. 17, pp. 792-795

3. Baisong Guo, Biao Chen, Xinming Zhang. Exploring the size effects of Al_4C_3 on the mechanical properties and thermal behaviors of Al-based composites reinforced by SiC and carbon nanotubes. Carbon, 2018, Vol. 135, pp. 224-235.

4. Nie Y.Z., Xie Y.Q., Peng H.J., Li X.B. Elastic and thermal properties of Zr_5Si_3 and $Zr_3Ti_2Si_3$. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007.

APPLICATION OF BRAZING TECHNOLOGY TO OBTAIN JOINTS FROM SILICON CARBIDE

Chernavskaya E.R., Ivannikov A.A., Fedotov I.V., Suchkov A.N., Sevrukov O.N.
National Research Nuclear University "MEPhI",
Kashirskoye shosse, 31, Moskow, Russia
e-mail: ekat_rom_form@mail.ru

Annotation. In this article, brazed joints made of silicon carbide SiC/SiC were studied. As filler metals were used: amorphous alloy $Zr_{35}Ti_{25}Cu_{12}Be_{28}$, Al, some refractory metals, and their combinations. Filler metal $Zr_{35}Ti_{25}Cu_{12}Be_{28}$ wets the ceramic surface well forming an angle of 23,0° at a temperature of 810 C°. The strength of the brazed joint with this filler metal reaches 200 MPa. By the EDX, EBSD, XRD, it was found that the brazed seam contains intermetallide $(Zr,Ti)_2Cu$ and beryllides $ZrBe_2$, $TiBe_2$. Also, this compound withstands heating simulating LOCA conditions with a change in microstructure. Brazing with Nb, Zr, Mo as well as Mo-Zr eutectic alloys did not lead to the creation of an SiC/SiC joint at brazing temperatures of 1500-1650 C°. The joint of silicon carbide with aluminum without pressure is possible only at temperatures above 1600 C°. Brazing with metals such as Ti, V and eutectic alloy Zr-V leads to the creation of permanent joints. Thermodynamic analysis made by Gibbs energy calculation shown the possibility of the formation of refractory phases Ti_5Si_3, V_5Si_3, Zr_5Si_3 with CTE that differ from CTE SiC, which can lead to the formation of cracks in both SiC and brazed seam.

Keywords*: ceramics, brazing, silicon carbide, fuel rods, filler metal*.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ СМЕСЕЙ ДЛЯ ОБРАТНОЙ ЗАСЫПКИ ЗАЗЕМЛЕНИЯ В РАЙОНАХ С НИЗКОЙ СРЕДНЕГОДОВОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ

Павлович И.А., Барайшук С.М.
[1] Белорусский Государственный Аграрный Технический Университет,
пр. Независимости 99, 220023, Минск, Республика Беларусь
e-mail: mrChesel20@gmail.com

Аннотация. В данной статье рассмотрена возможность использования композиционной смеси для обратной засыпки заземляющего устройства на основе гидролизованного полиакрилонитрила. Проведено экспериментальное исследование температурной зависимости удельного электрического сопротивления данной смеси в сравнении с обычным грунтом. Обоснована возможность применения данной смеси в районах с низкой среднегодовой температурой.
Ключевые слова: *заземление, смесь, гидрогель, графит, бентонитовые глины.*

Надежное заземление, является важным фактором бесперебойной работы электроустановок и безопасности обслуживающего персонала[1]. Обеспечение необходимого значения сопротивления контура заземления, указанного в нормативных актах [2], возможно несколькими способами. Одним из этих способов является формирование электролитической среды вокруг электродов при помощи добавления солей, применение смесей для засыпки заземлителей с низким удельным сопротивлением, в том числе на основе углеродистосодержащих порошков (графита), искусственное увлажнение мест монтажа заземления.

Для районов с низкими удельными температурами и глубоким промерзанием грунта, в местах монтажа контуров заземления важной характеристикой смесей для обратной засыпки является ее морозостойкость, а так же сохранение высокой удельной проводимости и возможное снижение температуры замерзания.

Относительно эффективным и дешевым способом снижения сопротивления грунта является обработка грунта поваренной солью. Соль также может быть размещена на глубине рядом с заземляющим проводником или на небольшом расстоянии от него. Соль со временем вымывается, а продолжительность обработки почвы ограничена, и через 2-4 года ее необходимо повторить. Эффективность обработки варьируется и меняется со временем. В первый год, когда соль не успевает растекаться по заземляющему проводнику, сопротивление уменьшается сравнительно незначительно. Оптимальные условия наступают на второй-третий год, а затем начинают ухудшаться. К недостаткам способов с использованием солей относятся: необходимость возобновления пропитки грунта примерно через 2-4 года и возможность разрушения заземляющих устройств от химического воздействия на них солей или солевых растворов, в результате чего их необходимо заменить на новые заземляющие устройства.

Для решения проблемы, использования соли в качестве грунтзамещающей смеси для обратной засыпки контура заземления, предлагается использование, так называемых, электролитических заземлителей, конструкция которых представлена на рис.1.

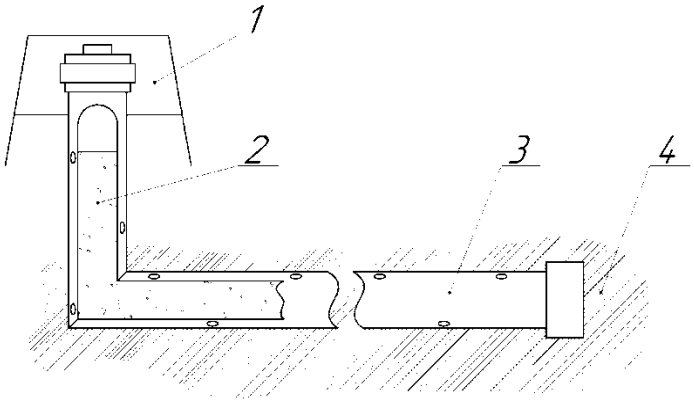


Рисунок 1 – Электролитическое заземление. 1 – колодец для обслуживания, 2 – минеральный заполнитель, 3 – электрод, 4 – околоэлектродный заполнитель.

Данный тип заземлителей позволяет решить проблему быстрой коррозии, однако использование нержавеющей стали ведет к удорожанию монтажных работ.

Наиболее перспективным методом является использование электропроводящего состава неагрессивного к материалу заземлителя стабилизирующего влажность [3] непосредственно в околоэлектродном пространстве. В таком случае обеспечивается как уменьшение температуры замерзания несвязанной влаги в грунте за счет ее связывания, так и уменьшения сопротивления грунта, за счет формирования связанных электролитических растворов. Введение гидростабилизирующих веществ на основе гидролизованного полиакрилонитрила эффективно при снижении высоких сопротивлений заземлений (порядка 400-600 Ом) и малоэффективен при величинах сопротивлений менее100 Ом, в таком случае он может давать сколь либо заметный эффект только в сочетании с углеродосодержащими порошками, аналогично известным ранее способам оптимизации заземления.

На основе нормативных документов и мирового опыта на кафедре практической подготовки студентов БГАТУ проводятся разработка и исследование таких смесей и их отдельных компонентов, которые показали, что введение таких смесей способно уменьшить удельное сопротивление грунта и сопротивление растеканию заземляющего устройства от 24,7 до 70,5%, в зависимости от состава смеси и объема ее введения [4].

В проводимых нами исследованиях мы была разработана грунтозамещающая смесь на основе гидрогеля, бентонитовых глин, графита. Использование гидрогелей обусловлено его способностью связывать воду в околоэлектродном пространстве, способствуя поддержанию стабильной влажности. Поддерживая одинаковую, в течение года, влажность почвы позволяет стабилизировать количество растворенных в почве минеральных солей, что положительно сказывается на сопротивлении растеканию электрического тока в почве.

Лабораторные исследования морозостойкости проводились, на установке собранной согласно ГОСТ 9.602–2016, по схеме, представленной на рис. 2.

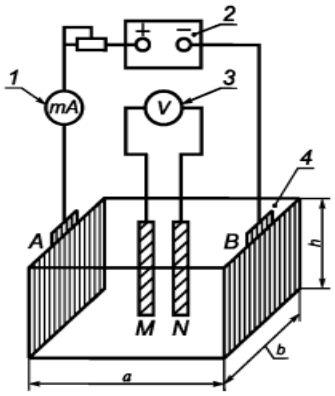


Рисунок 2 – Схема установки для определения удельного электрического сопротивления грунта и смесей в лабораторных условиях. 1 – миллиамперметр: 2 – источник тока; 3 – вольтметр; 4 – измерительная ячейка размерами a, b, h; A и B – внешние электроды; M и N – внутренние электроды

Для проведения опытов

- источник постоянного тока, стабилизированный Union Test HY 3005d;
- миллиамперметр Victor класса точности 1.5 с диапазоном 100 и 500 мА;
- вольтметр Victor с входным сопротивлением не менее 1 МОм,
- ячейка прямоугольной формы внутренними размерами: a = 100 мм; b = 45 мм, h = 45 мм (рисунок 3) из диэлектрического материала (Стекло);
- электроды внешние (A, B) размером 44*40 мм (40 мм — высота электрода) в виде прямоугольных пластин (из нержавеющей стали) с ножкой, к которой крепят проводник-токопровод, при этом одну сторону каждой пластины, которая примыкает к торцовой поверхности ячейки, изолировали;
- электроды внутренние (M, N) из медной проволоки диаметром 2 мм и длиной на 60 мм больше высоты ячейки.

При расчёте, произведенном по методике [5], были получены следующие значения, которые показаны на графиках зависимости удельного сопротивления на рисунке 3.

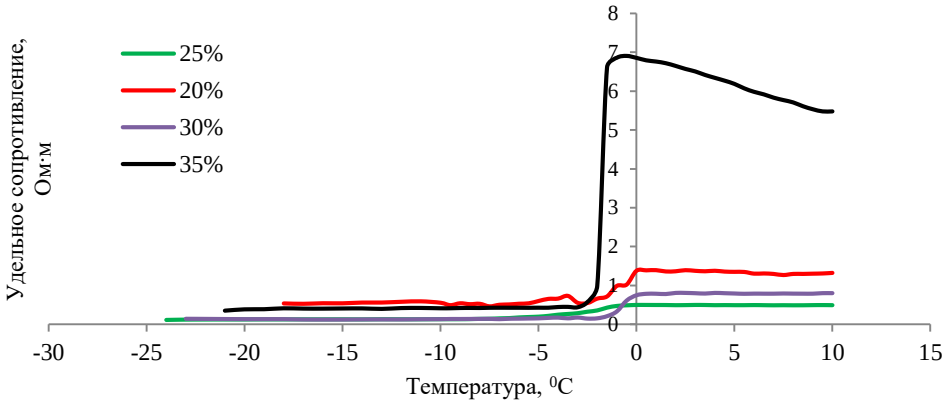


Рисунок 3 – Зависимость удельного сопротивления смеси от температуры, при различной влажности

Так же в качестве эталонного значения было проведено исследование температурной зависимости удельного сопротивления обычного грунта(суглинка), которая представлена на рис.4.

Если провести сравнение удельного сопротивления смеси и обычного грунта можно заметить, что достигнуто существенное снижение удельного сопротивления при всех температурах, что благоприятно влияет на сопротивление контура заземления. Полученные данные позволяют судить о том, что данная

смесь сохраняет свои проводящие свойства даже при достаточно низких температурах.

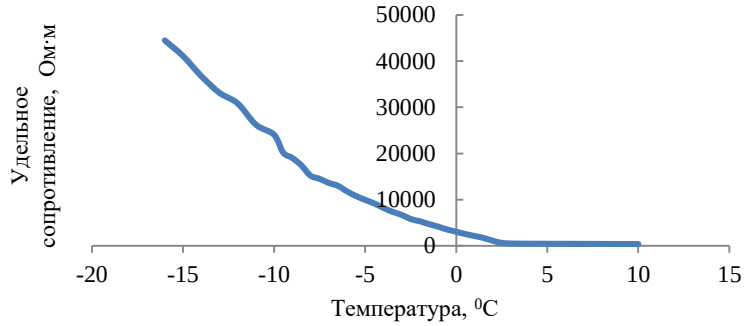


Рисунок 4 – Зависимость изменения удельного сопротивления грунта от температуры при влажности 35%.

Особенный интерес вызывают значения сопротивления смеси при температурах около -5ºС. Полученные значения сопротивления имеют более низкое значение, чем при более высоких температурах (0…3ºС), что объясняется присутствием в составе композиционной смеси дисперсного углерода, который при замерзании смеси переходит в связанное состоянии, что и увеличивает проводимость смеси при отрицательных температурах. При росте температуры происходит скачкообразное увеличение сопротивления, обратное тому, что мы видим для сопротивления грунта, что объясняется переходом влаги в другое агрегатное состояние, и последующее плавное снижение сопротивления до его полной стабилизации в районе 5Ом·м.

Вывод. Использование композиционной смеси позволяет упростить монтаж контуров заземления в районах с низкими среднегодовыми температурами, избегая высоких затрат при монтаже ЗУ, что позволяет сделать вывод о большой прикладной значимости проводимых исследований. Композиционная смесь является неагрессивной к металлу, что позволяет использовать электроды из обычной стали, в отличие от электролитических заземлителей, выполненных их нержавеющей стали. Кроме того, в следствие того, что в смеси наблюдается обратная температурная зависимость сравнение с грунтом, можно обеспечить отсутствие скачкообразных изменений и в области температур около 0ºС.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № Т22УЗБ-057 «Разработка способа оптимизации параметров заземляющих устройств применением не активирующих коррозию, стабилизирующих влажность минеральных смесей»

Список литературы / References:

1. ТКП 339-2011(02230) Электроустановки на напряжение до 750 кВ. Линии электропередачи воздушные и токопроводы, устройства распределительные и трансформаторные подстанции, установки электросиловые и аккумуляторные, электроустановки жилых и общественных зданий. Правила и защитные меры электробезопасности. Учет электроэнергии. Нормы приемосдаточных испытаний. – Введ. 23.08.2011. – Минск: Министерство энергетики республики Беларусь, 2011. – 593с.

2. СН 4.04.03-2020 Молниезащита зданий, сооружений и инженерных коммуникаций. - Введ. 21.04.2021. – Минск: Министерство архитектуры и строительства Республики Беларусь, 2020. – 161с.

3. Драко М.А., Барайшук С.М., Павлович И.А. О разработке смеси на основе гидролизованного полиакрилонитрила для уменьшения удельного электрического сопротивления грунта // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики 23 (1), с. 80-92.

4. Барайшук С.М., Павлович И. А., Кахоцкий М. И. Снижение сезонных колебаний сопротивления растеканию тока заземляющих устройств применением смесей для стабилизации влажности грунта // Междуронадный научно-практический журнал «Эпоха науки».– 2020. – №24 (2020).– С. 87 –93.

5. Единая система защиты от коррозии и старения. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии. Межгосударственный стандарт: ГОСТ 9.602-2016 Введ. 12.06.2017. – Минск: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2017. – 100 с.

EFFICIENCY OF MIXTURES FOR GROUND BACKFILLING IN AREAS WITH LOW AVERAGE ANNUAL TEMPERATURE

Pavlovich I.A., Barayshuk S.M.
[1] Belarusian State Agrarian Technical University,
99 Nezalezhnosti Ave., 220023, Minsk, Republic of Belarus
e-mail: mrChesel20@gmail.com

Abstract. This article considers the possibility of using a composite mixture for backfilling a grounding device based on hydrolyzed polyacrylonitrile. An experimental study of the temperature dependence of the specific electrical resistance of this mixture was carried out in comparison with ordinary soil. The possibility of using this mixture in areas with low average annual temperature is substantiated.

Key word*.grounding, mixture, hydrogel, graphite, bentonite clays.*

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЕ КОМБИНИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ГЕЛИОУСТАНОВОК

Кувшинов В. В.[1]
[1]Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская 33, 299053, Севастополь, Россия

Аннотация. Системы солнечного теплоснабжения применяются для частных потребителей и, в большинстве случаев для нагрева горячей воды, а их применение для систем теплоснабжения позволяет при определенных режимах достигать высоких энергетических показателей. Гелиоустановки можно использовать в многих южных районах Российской Федерации, с их помощью возможно обеспечение автономных потребителей теплом и горячей водой, при этом происходит значительная экономия органического топлива и сокращение вредных выбросов в атмосферу. В Крымском регионе предложенные системы наиболее эффективно использовать в весенне-летне-осенний период, т. е. с мая по сентябрь, что значительно позволит улучшить экологическую обстановку. Для оптимального энергообеспечения автономного потребителя солнечными энергетическими установками, необходимо использовать высокоэффективные системы солнечного преобразования с высоким суммарным коэффициентом преобразования энергии. В таких установках могут использоваться комбинированные рабочие поверхности (например, комбинированные абсорберы), позволяющие одновременно получать тепловую и электрическую энергию с одной приёмной поверхности. Испытания показали, что солнечные установки по прямому преобразованию потока излучения в тепловую энергию обладают значительным коэффициентом преобразования по сравнению с солнечными электрогенерирующими системами.
Ключевые слова: *система солнечного энергоснабжения, фотоэлектрический преобразователь, солнечный коллектор, термофотоэлектрическая установка, комбинированный абсорбер.*

Введение. В этой статье рассматривается комплексный подход к проектированию комбинированных автономных энергосистем индивидуального жилого дома на основе возобновляемых источников энергии с полной заменой традиционных энергоносителей. Однако, для полного энергообеспечения автономного потребителя предложенными солнечными установками, необходимо использовать высокоэффективные системы солнечного преобразования с высоким суммарным КПД. В таких установках могут использоваться комбинированные рабочие поверхности (комбинированные абсорберы), позволяющие одновременно получать тепловую и электрическую энергию с одной приёмной поверхности. Предлагаемое решение позволяет значительно повысить эффективность преобразования солнечной энергии и обеспечить полную автономность системы.

Крымский полуостров является одним из районов Российской Федерации с наибольшим приходом солнечной радиации. Солнечные установки могут обеспечивать потребителей Крыма практически в течение всего календарного года. Но при работе любой солнечной установки существует ряд проблем с энергетическим обеспечением различных объектов.

В настоящее время российские и зарубежные специалисты проявляют большой интерес к развитию нетрадиционной и возобновляемой энергетики. В частности, проводиться исследование в области гелиотехники и возможности использования солнечных водонагревательных установок [1]. Установки для прямого преобразования потока солнечной радиации в тепловую энергию значительно превосходят по своему коэффициенту полезного действия фотоэлектрические установки, служащие для преобразования солнечной энергии в электрический ток. Альтернативой могут служить только термофотоэлектрические установки для комбинированной выработки тепловой и электрической энергии [2,3]. Однако для нужд современных потребителей такие типы установок пока не используются в массовом порядке и в основном на данном этапе жилые, и нежилые строения оснащаются отдельно фотоэлектрическими модулями и тепловыми гелиосистемами для электро- и теплоснабжения. При этом солнечные тепловые установки используются в большинстве случает для обеспечения потребителей горячей водой и меньшем количестве для нужд теплоснабжения [4-6].

Постановка задачи исследования. Для эффективной работы приемных поверхностей энергетических установок для прямого преобразования потока солнечной радиации в тепловую энергию необходимо использовать абсорберы с высокой степенью поглощения. Это достигается при использовании специальных технологий при нанесении светопоглощающих покрытий на основной элемент гелиоколлектора – поглощающую поверхность абсорбера. В настоящее время для нанесения селективных покрытий используются устаревшие технологии, при использовании которых абсорберы имеют не высокие энергетические показатели и быстро деградируют. При внедрении в производство новых высокотехнологичных процессов возможно значительно поднять коэффициент преобразования потока солнечной радиации в тепловую энергию и значительно увеличить срок службы гелиоколлекторов.

В данной работе приводятся результаты тестирования гелиоколлекторов, служащих для нагрева теплоносителя, используемого в основном для нужд горячего водоснабжения автономных индивидуальных потребителей [7]. На сегодняшний момент используются два основных типа установок использующие

плоские или вакуумные солнечные коллекторы. При этом плоские гелиоколлекторы имеют значительное разнообразие собственных конструкций, а их абсорберы изготавливаются из различных материалов [8]. Установки производятся различными частными компаниями, при этом фирмы дают высокие значения характеристик своих устройств, что зачастую не совсем верно. Проведенные на кафедре «Возобновляемые источники энергии и электрические системы и сети» (ВИЭЭСС) Севастопольского государственного университета в Институте Ядерной энергии и промышленности исследования позволят более полно использовать возможности того или иного гелиоколлектора в зависимости от режима работы всей системы солнечного горячего водоснабжения (УСГВ), а также указать направления их конструктивного улучшения для повышения эффективности работы солнечных водонагревательных установок [9-10].

Исследуя расход теплоносителя в зависимости от времени в период наблюдения, нами были установлены этапы выхода на номинальный режим работы солнечного коллектора. С 10:00 до 10:15 происходит первичный нагрев теплоносителя, а затем в течение часа с 10:15 до 11:15 устанавливается номинальный режим работы. То есть гелиоколлектор вышел на номинальный режим за 1 час 15 минут, что явилось хорошим показателем, даже для июня. На графике (рис.1) приведена зависимость полезной мощности гелиоустановки от времени суток.

Мощность солнечной энергии, преобразованная гелиоколлектором, резко повысилась впервые 15 минут работы, а к 11 ч 15 мин вышла на пиковый режим.

График на рисунке 2 – показывает зависимость коэффициента преобразования коллектора от времени. На нем мы ясно видим, что этот коэффициент у коллектора изменяется, так же, как и полезная мощность. Т.е. максимум приходиться на 11ч 15 мин, т.е. на время выхода коллектора на номинальный режим.

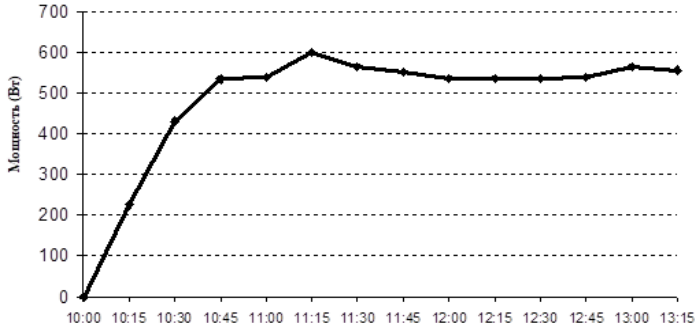


Рисунок 1 – Зависимость выходной мощности от времени



Рисунок 2 – Зависимость коэффициента преобразования от времени

Из зависимостей температуры теплоносителя на входе и выходе из гелиоколлектора (показания 10-го и 9-го термодатчика), мы можем исследовать температурный режим работы системы, а также разность температур на входе и выходе.

Из анализа всех графиков и таблицы можно сделать вывод. Что для данного коллектора оптимальными температурами теплоносителя на выходе являются температуры в пределах 60-70^{o}C, при этом разность температур (ΔT) изменяется от 30 до 50^{o}C.

При постоянном отборе теплоносителя снижение коэффициента преобразования (после 11 ч 15 мин на рис. 2) наблюдаться не будет. При этом выходная мощность коллектора может составлять 500-600 Вт (см. график на рис.1), а температура теплоносителя на выходе достигать 70^{o}C. На рис. 4 показано расположение термосопротивлений, по значениям температур можно судить о характеристиках абсорбера. Как было сказано выше, температура на выходе из коллектора составляет 60-70 ^{o}C, что делает возможным применение солнечных коллекторов данного типа для систем отопления индивидуальных потребителей, например, на южном берегу Крыма. Однако не очень удачным в конструкции коллектора (рис 3), является то, что теплоноситель в дальних трубках абсорбера (термодатчики 4 и 8) проходит больший путь, чем в ближних (термодатчики 2 и 5). Этим объясняется разность температур на трубках (рис.3). Тем не менее,

гелиоколлектор, который был описан выше, зарекомендовал себя как достаточно качественная установка, имеющая высокие показатели.

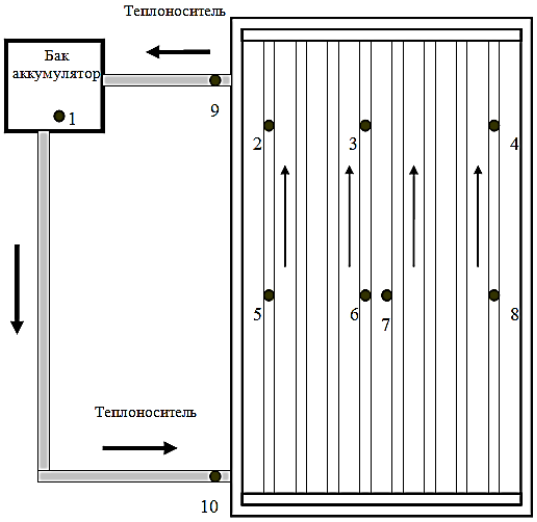


Рисунок 3 – Схема расположения термодатчиков для изменения температуры

Проведенные исследования показали, что кроме горячего водоснабжения в осенне-весенний и летний период вышеописанная система может использоваться и для отопления. Для этого надо увеличить приемную площадь солнечного коллектора. Основой для гелиополя подобного типа могут служить описанные нами гелиоколлектора, которые производятся различными фирмами. Причём абсорбер из приёмной поверхности – листа меди толщиной 0,5 мм и медных трубок малого диаметра 10 мм, является эффективной системой для нагрева воды в весенне-осенний период до достаточно высоких температур (порядка 60-70 ºС).

Использование описанных выше установок для теплообеспечения индивидуальных потребителей позволяет снизить использование природного газа и другого органического топлива, а также позволяет существенно сократить вредные выбросы в атмосферу, образующиеся в результате сгорания различных видов топлив.

При этом гелиоколлекторы могут иметь достаточно долгий срок службы (при хорошем качестве исполнения их срок службы сравним со сроком службы водяных труб и батарей системы отопления в индивидуальных жилых домах). Цены на сами коллектора также сравнительно небольшие. Все это позволяет сделать вышеописанные системы конкурентоспособными на рынке теплооборудования.

Выводы. Приведенные экспериментальные данные показали, что системы, использующие солнечное излучение для нагрева воды в условиях Крыма и Севастополя, имеют реальный коэффициент преобразования около 40 % (при рекламируемых фирмами 60 %) и температуру на выходе из системы 70 ºС (при рекламируемых 90 ºС), эти системы способны преобразовывать за сутки с одного квадратного метра гелиополя до 20 тыс. кДж тепла летом, 6-8 тыс. кДж в весенне-осенний период и до 4 тыс. кДж зимой, системы позволяют при увеличении гелиополя до 100 м^2 за один месяц экономить до 800 кг условного топлива в весенний период и до 2000 кг у. т. летом.

Хотя реальные характеристики представленного гелиоколлектора при проведении натурных испытаний бывают обычно немного ниже заявляемых производителем, тем не менее они способствуют внедрению в нашу жизнь и в наш повседневный быт экологически чистых систем теплообеспечения, использующих в качестве источника энергии солнечное излучение, при этом они также значительно экономят органическое топливо.

Солнечные установки по прямому преобразованию потока излучения в тепловую энергию обладают значительным коэффициентом преобразования по сравнению с солнечными электрогенерирующими системами, потом для нужд теплоснабжения их применение оправданно, как с точки зрения энергетики, так и экономически. Гелиоустановки можно использовать в многих южных районах Российской Федерации, поэтому для обеспечения автономных потребителей горячей водой с их помощью возможно значительно сэкономить органическое топливо, сократить вредные выбросы и улучшить в целом экологическую обстановку в регионах.

Список литературы / References:

1. Кувшинов В.В. Потенциал развития тепловой солнечной энергетики для нужд коммунального хозяйства // Бордан Д.Ф., Какушина Е.Г., Олейников А.М., Гхашим М. / Энергетические установки и технологии. 2021. Т. 7. № 1. С. 46–52.

2. Guryev V.V., Yakimovich B.A., Abd Ali L.M. et al. Improvement of Methods for Predicting the Generation Capacity of Solar Power Plants: the Case of the Power Systems in the Republic of Crimea and City of Sevastopol. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 242–246.

3. Layth Mohammed Abd Ali, Haider Ahmed Mohmmed and Husam Abdulhusein Wahhab,. A Novel Design of 7-Level Diode Clamped Inverter. Journal of Engineering and Applied Sciences, 2019, no.14, pp. 3666-3673.

4. Кувшинов В.В. Некоторые результаты исследования характеристик тепловой гелиоустановки с фотоэлектрическим источником питания // Жиганов И.Г., Какушина Е.Г., Сперанский М.Ю., Лавренчук А.А. / Энергетические установки и технологии. 2021. Т. 7. № 2. С. 67–72.

5. Кувшинов В.В. Использование солнечных установок для обеспечения энергетической безопасности региона // Сборник статей по материалам научно-практической конференции с международным участием. Под редакцией Ю.А. Омельчук, Н.В. Ляминой, Г.В. Кучерик. / Севастополь, 11-15 сентября, 2017. С. 715–718. С.

HIGH PERFORMANCE COATING COATINGS FOR SOLAR INSTALLATIONS

Kuvshinov V.V.[1]
[1]Sevastopol State University
Universitetskaya str., 33, Sevastopol, 299053, Russia

Abstract. Solar heat supply systems are used for private consumers and, in most cases, for heating hot water, and their use for heat supply systems allows, under certain conditions, to achieve high energy performance. Solar power plants can be used in many southern regions of the Russian Federation, with their help it is possible to provide autonomous consumers with heat and hot water, while there is a significant saving of organic fuel and a reduction in harmful emissions into the atmosphere.

In the Crimean region, the proposed systems are most effectively used in the spring-summer-autumn period, i.e. from May to September, which will significantly improve the environmental situation. For optimal energy supply of an autonomous consumer with solar power plants, it is necessary to use highly efficient solar conversion systems with a high total energy conversion coefficient. In such installations, combined working surfaces (for example, combined absorbers) can be used, which make it possible to simultaneously receive thermal and electrical energy from one receiving surface.

Key word*. Solar power supply system, photovoltaic converter, solar collector, thermophotovoltaic installation, combined absorber*.

ПРОЕКТИРОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С АККУМУЛЯТОРОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУНАПРАВЛЕННОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ПОСТОЯННОГО ТОКА В ПОСТОЯННЫЙ

Аль-Малики М. Н.[1], Абдали Л. М.[2], Исса Х.А.[3],Якимович Б.А.[4]
[1]Министерство высшего образования и научных исследований Ирака, Департамент проектов
[2]University of Kufa, г. Говернорат Наджаф, Республика Ирак; laith_2210@yahoo.com
[3]University of Thi-Qar, Thi-Qar, г. Говернорат Thi-Qar, РеспубликаИрак
[4]ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Институт ядерной энергии и промышленности, г. Севастополь, РФ)

Аннотация: Для удовлетворения растущего спроса на электроэнергию наблюдается значительный рост использования фотоэлектрической энергии, в отличие от ископаемого топлива, потребление которого приводит к серьезным глобальным проблемам, таким как нехватка энергии и изменения климата, и эти проблемы могут быть решены путем эффективного использования возобновляемых источников энергии. Производство фотоэлектрической энергии быстро расширяется из-за растущего интереса к возобновляемым источникам энергии. Повышение эффективности характеристик фотоэлектрических модулей требует, чтобы некоторые алгоритмы MPPT отслеживали максимальное напряжение и максимальный ток на IV.В этой статье детальная фотоэлектрическая система разработана с использованием Matlab/Simulink. Комбинация фотоэлектрической матрицы и двунаправленного преобразователя постоянного тока в постоянный. Батарейный блок или другие источники будут подключены в качестве резерва на случай чрезвычайных ситуаций. Основная цель - разработать такую систему, которая обеспечивает постоянное питание нагрузки переменного тока, учитывая различные изменения в условиях работы фотоэлектрической батареи с помощью системного инструментария SimPower программного обеспечения Simulink/Matlab.

Ключевые слова, *Фотоэлектрический модуль, повышающий преобразователь, инвертор, моделирование в Matlab, преобразователь постоянного тока в постоянный, MPPT, моделирование и моделирование.*

Введение. Использование фотоэлектрической энергии для производства электроэнергии стало важным благодаря повышению эффективности и снижению затрат. Среди других возобновляемых источников, фотоэлектрическая энергия более полезна, так как она в изобилии, чиста, экологична и бесплатно распределяется по большей части Земли [1]. Солнечная фотоэлектрическая энергия - это область использования солнечной энергии, в которой солнечное излучение преобразуется в электричество или электрическую энергию посредством фотоэлектрического эффекта [2-4]. Солнечные элементы должны быть соединены последовательно, чтобы сформировать солнечный модуль, и эти модули дополнительно подключаются последовательно или параллельно, чтобы сформировать массив фотоэлектрических [5], как показано на рис.1. В фотоэлектрических технологиях для производства электричества используется как прямой, так и рассеянный солнечный свет [6]. Солнечная энергия во многих странах мира - это энергия будущего, она вносит свой вклад в экологию и экономику [7]. Однако количество энергии, генерируемой фотоэлектрической системой в конкретном месте, зависит от того, сколько солнечного излучения достигает этой области, и эти метрологические данные можно оценить, зная широту и долготу этого конкретного места [8-10]. Как автономная система, фотоэлектрические не будут обеспечивать непрерывное питание из-за непостоянного солнечного света [11]. Следовательно, необходимо, чтобы солнечная энергия сочеталась с системой хранения энергии или другой технологией производства энергии, позволяющей ей выдерживать периоды низкой солнечной активности [12-14]. Основной причиной развертывания системы возобновляемых источников энергии являются их преимущества, такие как надежность энергоснабжения, снижение выбросов углерода, а также улучшение качества электроэнергии, надежности и возможностей трудоустройства для местного населения [15].

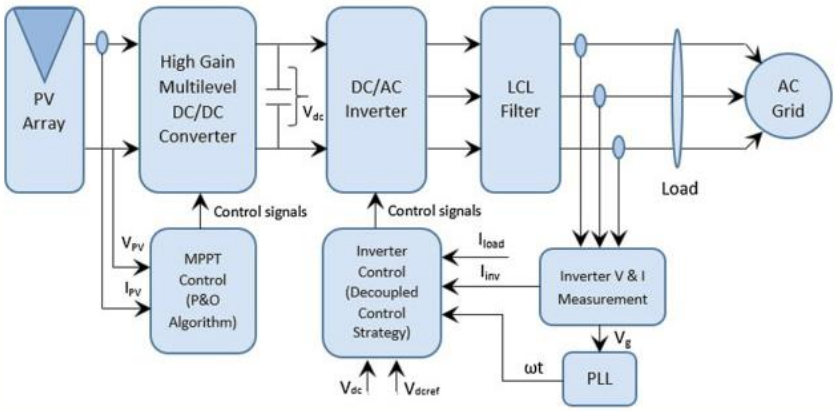


Рисунок 1 – Based controller in PV system

Моделирование фотоэлектрической матрицы. В некоторых случаях освещенность и температура элемента рассматриваются как входные параметры, а некоторые предлагали модель фотоэлектрической батареи на основе базовой электрической схемы солнечного элемента с учетом влияния различных параметров [16-18]. При этом конструкция модели основана на эквивалентной схеме солнечного элемента и эквивалентном уравнении базовой схемы для параметров, включая влияние излучения на характеристики солнечного элемента [18,20] как показано на рис.2

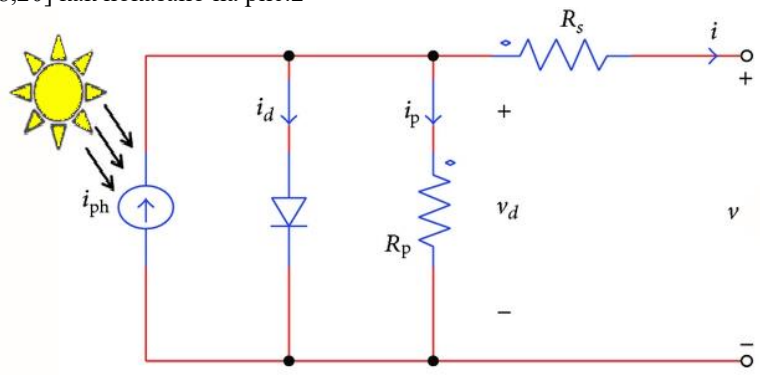


Рисунок 2 – Эквивалентная схема солнечного элемента

Эквивалентная схема солнечного элемента состоит из управляемого источника тока, диода, последовательного сопротивления (Rs) и шунтирующего сопротивления (Rp). Антипараллельный диод модифицируется на внешний управляемый источник тока, который размещается антипараллельно исходному источнику [21-23].

Согласно действующему закону Кирхгофа,

$$I = I_{ph} - I_d - I_p \tag{1}$$

$$I = I_{Ph} - I_0\left[e^{\frac{q(v+IRS)}{n\mathrm{KT}}} - 1\right] - \frac{V + IRs}{R\mathrm{P}} \tag{2}$$

где I_{ph}– фототок или энергетическая освещенность, линейно изменяющаяся в зависимости от излучения при определенной температуре ячейки; Io – ток насыщения встречно-параллельного диода ;Постоянная Больцмана (K = 1,3806503 × 10^{-23} Дж/К); n, – коэффициент идеальности или коэффициент излучения.

N_S, №, ячеек, соединенных последовательно, чтобы сформировать фотоэлектрический модуль, и, следовательно, уравнение, полученное таким образом, выглядит следующим образом [24]:

$$I\mathrm{p} = I_{Ph} - I_0\left[e^{\frac{q(v+IRS)}{Ns\ n\mathrm{KT}}} - 1\right] - \frac{V + INs\ Rs}{NP\ RP} \tag{3}$$

Модель фотоэлектрической системы была разработана в Matlab / Simulink на основе эквивалентной схемы, представленной на рис. В этом случае I_{ph} является входным параметром, применяемым к источнику тока, и его можно оценить с помощью отношения I-V массива, указанного в приведенном выше уравнении [25-27].

Моделирование с использованием алгоритма инкрементной проводимости и результата. Точка максимальной мощности отслеживается алгоритмом инкрементной проводимости, как показано на рис.3, посредством сравнения мгновенных ВАХ модуля и его инкрементной проводимости. Этот алгоритм может определить расстояние до точки максимальной мощности и, таким образом, остановить процедуру возмущения и отслеживания после того, как она достигнет точки максимальной мощности [14]. Модель Simulink фотоэлектрической системы с контролем MPPT можно увидеть на рис.4.

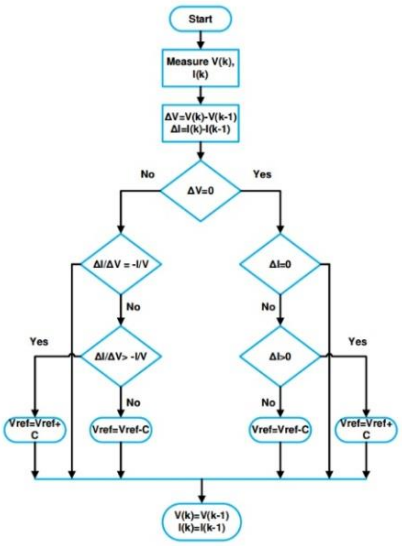


Рисунок 3 – Блок-схема алгоритма инкрементной проводимости

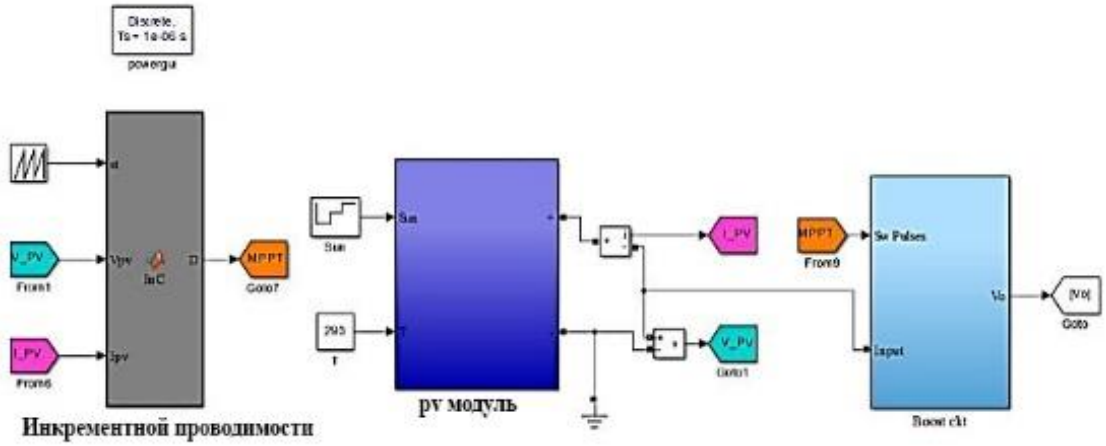


Рисунок 4 – Модель PV Simulink с контроллером MPPT на основе алгоритма инкрементной проводимости

Результаты моделирования представлены на рис.5. Из рисунка 5 видно, что точка максимальной мощности отслеживается контроллером MPPT на основе алгоритма инкрементной проводимости с высокой скоростью. При t = 2,2 с уровень r излучение было увеличено с 750 до 850 Вт · м$^{-2}$, и алгоритм также быстро реагировал и достиг максимальной мощности.

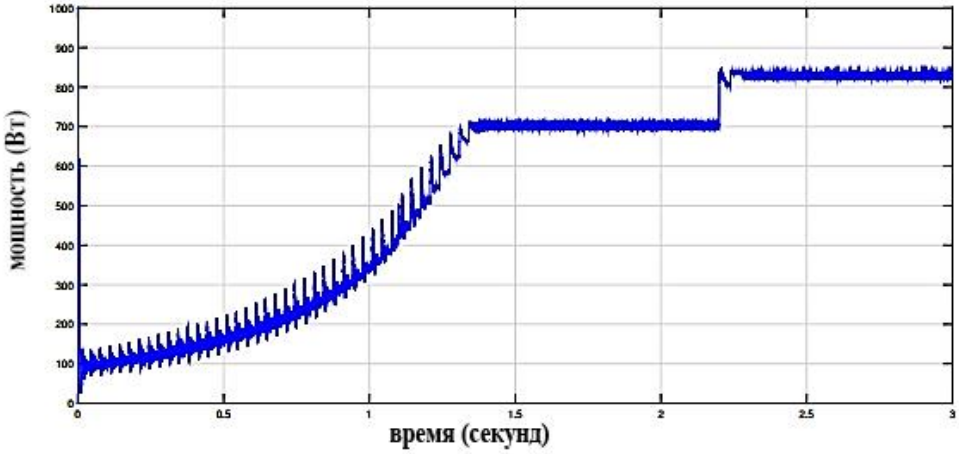


Рисунок 5 – Выходная мощность фотоэлектрических модулей с контроллером максимальной точки мощности на основе алгоритма инкрементной проводимости

На рис. 6. показаны Выходное напряжение PV и повышенное напряжение. Волны в установившемся состоянии также очень малы, но все еще есть возможности для улучшения, чтобы уменьшить количество пульсаций в установившемся состоянии.

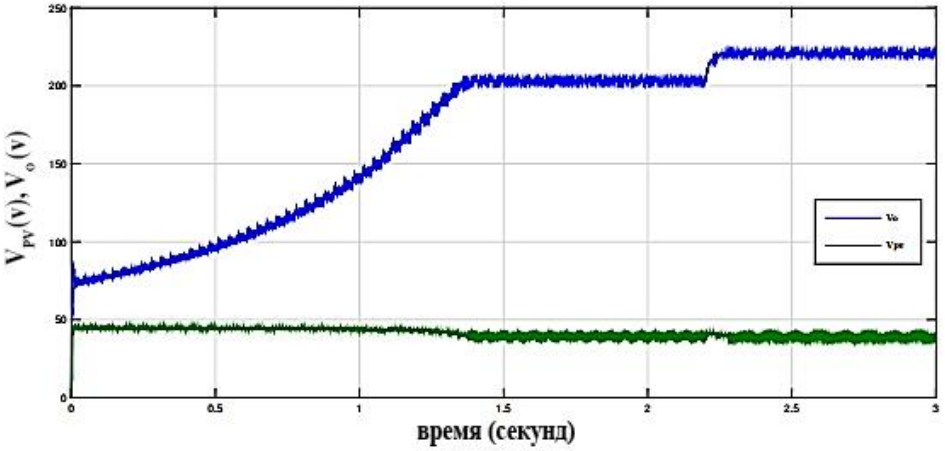


Рисунок 6 – Фотоэлектрическое усиленное напряжение и выходное напряжение

Выводы. В этой статье имитационная модель разработана путем интеграции, регулируемой и управляемой фотоэлектрической системы с аккумуляторной системой хранения энергии с использованием двунаправленного преобразователя постоянного тока в постоянный ток в программном обеспечении Matlab/Simulink с помощью системного инструментария SimPower. Условия окружающей среды, такие как температура, инсоляция, влияют на производительность фотоэлектрической панели и могут быть

проанализированы с помощью характеристик модуля. Работа фотоэлектрической батареи в режиме MPP позволяет максимально использовать солнечную энергию, но из-за флуктуирующего характера входного параметра производительность системы ухудшается, и, следовательно, для этого в будущем будут реализованы контроллеры другого типа с преобразователем. выравнивание переменного предложения. Фотоэлектрическая система не только состоит из фотоэлектрических модулей, но также включает в себя большое количество силовой электроники в качестве интерфейса между фотоэлектрическими модулями и нагрузкой для эффективного и действенного использования естественно доступной солнечной энергии. Более подробный анализ необходим для достижения лучшего режима зарядки и разрядки батарей с использованием двунаправленного преобразователя постоянного тока в постоянный.

Список литературы / References:

1. Абдали Л. М. А., Кувшинов В. В. (2019). Генерация электрической энергии гибридной силовой установкой. in *научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов* (pp. 66-73).

2. Абд Али Лаит Мохаммед, Хайдер Абдулсахиб Исса. "Using tidal energy as a clean energy source to generate electricity." Молодой ученый 11 (2018): 62-69.

3. Абд Али Лаит Мохаммед, Хайдер Абдулсахиб Исса. "Разработка элементов Smart Grid для оптимизации режимов районных сетей." Молодой ученый 8 (2014): 117-120.

4. Kuvshinov V.V., Abd Ali L.M., Kakushina, E.G et al. Studies of the PV Array Characteristics with Changing Array Surface Irradiance. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 223–228. https://doi.org/10.3103/S0003701X19040054.

5. Cheboxarov V.V., Yakimovich B.A., Lyamina N.V. et al. Some Results of a Study of Wave Energy Converters at Sevastopol State University. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 256–259. https://doi.org/10.3103/S0003701X19040029.

6. Vologdin S.V., Yakimovich B.A., Kuvshinov V.V. et al. Analysis of Various Energy Supply Scenarios of Crimea with Allowance for Operating Modes of Solar Power Planta. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 229–234. https://doi.org/10.3103/S0003701X1904008X.

7. Cheboxarov, V.V., Yakimovich, B.A., Abd Ali, L.M. et al. An Offshore Wind-Power-Based Water Desalination Complex as a Response to an Emergency in Water Supply to Northern Crimea. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 260–264. https://doi.org/10.3103/S0003701X19040030.

8. Guryev, V.V., Yakimovich, B.A., Abd Ali, L.M. et al. Improvement of Methods for Predicting the Generation Capacity of Solar Power Plants: the Case of the Power Systems in the Republic of Crimea and City of Sevastopol. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 242–246. https://doi.org/10.3103/S0003701X19040042.

9. Ahmed Mohmmed, H., Anssari, M.O.H., and Abd Ali, L.M., Electricity generation by using a hybrid system (photovoltaic and fuel cell), J. Eng. Appl. Sci., 2019, no. 14, pp. 4414–4418. https://doi.org/10.3923/jeasci.2019.4414.4418.

10. Layth Mohammed Abd Ali, Haider Ahmed Mohmmed and Husam Abdulhusein Wahhab,. A Novel Design of 7-Level Diode Clamped Inverter. Journal of Engineering and Applied Sciences, 2019, no.14, pp. 3666-3673. https://doi.org/10.36478/jeasci.2019.3666.3673.

11. Kuvshinov, V.V., Kolomiychenko, V.P., Kakushkina, E.G. et al. Storage System for Solar Plants. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 153–158. https://doi.org/10.3103/S0003701X19030046.

12. Мохаммед, АбдАлиЛаит, and ИссаХайдерАбдулсахиб. "использование ветроэлектростанций в электроэнергетических системах." ББК 72я431 Т 11 Редакционная коллегия: 86.

13. Abd Ali, L.M., Ahmed Mohmmed, H., and Anssari, M.O.H., Modeling and simulation of tidal energy, J. Eng. Appl. Sci., 2019, no. 14, pp. 3698–3706. https://doi.org/10.3923/jeasci.2019.3698.3706.

14. Kuznetsov, N. P., Abd Ali, M. L., Kuvshinov, V. V. et al. Investigation of the losses of photovoltaic solar systems during operation under partial shading. *Journal of Applied Engineering Science*, 2020, Vol. 18, No. 3,pp. 313 - 320.doi :10.5937/jaes18-24460

15. Abd Ali, L. M., Al-Rufaee, F. M., Kuvshinov, V. V. et al. Study of Hybrid Wind–Solar Systems for the Iraq Energy Complex. Appl. Sol. Energy, 2020, vol. 56, no. 4, pp. 284–290. https://doi.org/10.3103/S0003701X20040027.

16. Абдали Л.М. Моделирование параметров управления интегрированной системой солнечной генерации и накопления энергии [Электронный ресурс]/ Л.М. Абдали, В.В. Кувшинов, Э.А. Бекиров, Ф.М. Аль-Руфаи //*Строительство и техногенная безопасность*.–2020.–№ 18(70).–с.133-142.–DOI:10.37279/2413-1873-2020-18-133-142.

17. Абдали Л.М., Аль-Руфаи Ф.М., Якимович Б.А., Кувшинов В.В. Оптимизация аккумулирования энергии в гибридных системах ветроэнергетики и фотовольтаики // Вестник ИжГТУ имени М.Т. Калашникова. - 2020. - Т. 23. - №2 - С. 100-108. doi: 10.22213/2413-1172-2020-2-100-108

18. Абдали Л.М., Аль-Руфаи Ф.М., Якимович Б.А., Кувшинов В.В., Исса Х.А., Мохаммед Х.Д. Комбинированная энергетическая установки для преобразования солнечной и ветровой энергии, международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2020» – Севастополь: СевГУ, 2020. с.21-28

19. Исса Х. А., Абдали Л. М., Аль-Руфаи Ф. М., Мансор М. Ф., Мохаммед Х.Д., Моделирование фотоэлектрического модуля с помощью программы matlab, X Всероссийская научно-практ. конференция "Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов", Томск: ТПУ, 22-24 апреля 2020, с.116-122.

20. Issa H.A., Mohammed H.J., Abdali L.M., Al Bairmani A.G., Ghachim M. Mathematical Modeling and Controller for PV System by Using MPPT Algorithm. Vestnik IzhGTU imeni M.T. Kalashnikova, 2021, vol. 24, no. 1, pp. 96-101. DOI: 10.22213/2413-1172-2021-1-96-101

21. Интеллектуальная система управления, используемая при работе ветроэлектрических установок /Л. М. Абдали, Ф. М. Аль-Руфаи, Б. А. Якимович,В. В. Кувшинов // Вестник ИжГТУ имени М. Т. Калашникова. 2021. Т. 24, № 1. С. 102–112. DOI: 10.22213/2413-1172-2021-1-102-112.

22. Кувшинов, В., Абдали, Л., Морозова, Н., Крит, Б., Аль-Руфаи, Ф., & Исса, Х. (2021). Экспериментальные исследования приемных поверхностей плоских солнечных коллекторов. *Электронная обработка материалов*, *57*(1), 75-81.

23. Абдали Л. М., Аль-Руфаи Ф. М., Исса Х.А., Мохаммед Х.Д., Моделирование и контроль энергии ветра, X Всероссийская научно-практическая конференция "Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов", Томск: ТПУ, 22-24 апреля 2020, с.14-19.

24. Абдали, Л. М. А., Аль-Руфаи, Ф. М. М. Simulation of a model photovoltaic power system to generate electricity. В сборнике: LinguaNet. Сборник материалов Всероссийской молодежной научно-практической конференции с международным участием «LinguaNet». 2019. С. 234-240.

25. Абдали, Л. М., Аль-Руфаи, Ф. М., Мохаммед, Х. Д., Якимович, Б. А., & Кувшинов, В. В. Моделирование гибридной фото-ветроэнергетической системы с сетевым подключением. В сборнике, Возобновляемые источники энергии. Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием и XII научной молодежной школы, 2020. С. 117-128.

26. Мохаммед Х. Д., Абдали и др. Разработка обобщенной фотоэлектрической Модель с MATLAB использованием, X Всероссийская научно-практ. конференция "Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов", Томск:ТПУ, 22-24 апреля 2020, с.166-172.

27. Мохаммед Х. Д., Абдали Л. М., Исса Х. А., Кузнецов П. Н. Анализ производительности для pv-модуля с математическим алгоритмом. В сборнике: Возобновляемые источники энергии. Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием и XII научной молодежной школы, 2020, С. 335-346.

28. Моделирование и управление системой ветроэнергетики, связанной с сетью с использованием синхронного генератора с постоянными магнитами (СГПМ) / Л. М. Абдали, Ф. М. Аль-Руфаи, Х. А. Исса, Б. А. Якимович // Актуальные проблемы электроэнергетики: Сборник научно-технических статей конференции, Нижний Новгород, 17 декабря 2021 года. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, 2021. – С. 299-308. – DOI: 10.46960/44170389_2021_299

29. Layth M. Abd Ali, L M., Ali, Q. A., Klačková, I., Issa, H. A., Yakimovich, B. A. and Kuvshimov, V. (2021) Developing a thermal design for steam power plants by using concentrating solar power technologies for a clean environment. Acta Montanistica Slovaca, Volume 26 (4), 773-783 DOI: https://doi.org/10.46544/AMS.v26i4.14

30. Абдали, Л. М., Али, К. А., Кувшинов, В. В., Бекиров, Э. А., & Коровкин, Н. В. (2021). техника искусственного интеллекта для производства энергии и автоматизация управления гибридной солнечно-ветро-дизельной энергетической системой. Строительство и техногенная безопасность, (22 (74)), 91-100.

31. Моделирование режимов работы фотоэлектрической системы / Л. М. Абдали, Х. Д. Мохаммед,Б. А. Якимович, В. В. Кувшинов, Н. В. Коровкин, Д. Ф. Бордан // Вестник ИжГТУ имени М. Т. Калашникова. 2021. Т. 24, № 3. С. 78–87. DOI: 10.22213/2413-1172-2021-3-78-87

32. KuvshinovV.V., AbdAliL.M., MorozovaN.V., KritB.L., Al-RufaeeF. M., IssaH.A. (2021). Experimental Studies on Receiving Surfaces of Flat Solar Collectors. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 57(6), 715-720.

DESIGN AND SIMULATION OF A PHOTOVOLTAIC SYSTEM WITH A BATTERY USING A BIDIRECTIONAL DC-DC CONVERTER

M. N. Al-Maliki[1], L. M. AbdAli[2], H.A. Issa[3], B.A. Yakimovich[4]

[1]Ministry of Higher education and scientific research of Iraq, Projects Department
[2]University of Kufa, Najaf, 54001, Iraq
[3]University of Thi-Qar, Thi-Qar, 64001 Iraq
[4]Federal State-Funded Educational Institution of Higher Professional Education "Sevastopol State University", Institute of Nuclear Energy and Industry, 7, Kurchatova st., Sevastopol, 299015, Russia

Abstract. To fulfill the increasing demand for electricity there is substantial growth in photovoltaic utilization, unlike fossil fuels which consumption leads to major global problems such as shortage of energy and climate changes and these problems can be solved by efficient use of renewable energy resources. Photovoltaic power generation is expanding rapidly because of the growing interest in renewable energy resources. Increasing the efficiency of PV module characteristics demands some MPPT algorithms to track the maximum voltage and maximum current in the IV curve. A comprehensive photovoltaic system is developed using Matlab/Simulink in this paper. The PV array is paired with a bidirectional dc-dc converter. In the event of an emergency, the battery bank or other sources would be attached as a backup. The main goal is to use the SimPower system toolbox of the Simulink/Matlab program to develop a system that provides a constant supply to the ac load while taking into account different changes in the operating conditions of the PV array.

Keywords: *Photovoltaic module, step-up converter, inverter, Matlab simulation, DC to DC converter, MPPT, simulation and modeling*

ГАФНИЙ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РФ

Ожерельев О.А., Софронов В.Л., Лохтина Л.Л.
Северский технологический институт НИЯУ «МИФИ»
Пр.Коммунистический,65, Северск,636036,РФ
E-mail:oaozherelyev@mephi.ru

Аннотация. Существующая зависимость российской экономики и промышленности от импорта редких и редкоземельных элементов и продукции на их основе несет серьезную угрозу национальной безопасности. Гафний входит в перечень основных видов стратегического минерального сырья, утвержденный распоряжением Правительства Российской Федерации. В статье обсуждается необходимость получения российского гафния для атомной промышленности РФ, а также металлургии. Для достижения данной цели в статье рассматриваются последовательно основные химические и физические свойства редкого металла и его применение преимущественно ГК «Росатом».

Ключевые слова: *Гафний, технологические свойства, ядерная промышленность.*

Российская атомная отрасль – одна из наиболее передовых в мире по научно-техническим разработкам в области проектирования реакторов, по компетенциям и технологиям в ядерном топливном цикле и эксплуатации атомных станций. На текущий момент Госкорпорация «Росатом» является крупнейшим мировым игроком по количеству подтвержденных проектов сооружения АЭС – в портфель зарубежных заказов входит 36 энергоблоков.

Поэтому в стратегических государственных документах и программах в 2014-18 гг. [1-5] констатируется, что важнейшим приоритетом государственной политики Российской Федерации в редкометалльной отрасли является импортозамещение и создание производств полного цикла на основе национальной минерально-сырьевой базы. Существующая зависимость российской экономики и промышленности от импорта редких (РМ) и редкоземельных металлов (РЗМ) и продукции на их основе несет серьезную угрозу национальной безопасности. Цирконий и гафний входят в перечень основных видов стратегического минерального сырья, утвержденный распоряжением Правительства Российской Федерации от 16 января 1996 года № 50-р [2].

В России единственным источником сырья для производства циркония и гафния является бадделеитовый концентрат. Цирконовый концентрат в России не добывается. Циркон занимает около 95% производства цирконовых концентратов, бадделеит занимает около 5% [3,4]. Производство этих металлов не обеспечивает внутреннюю потребность РФ. Добываемый бадделеитовый концентрат (ZrO_2) полностью экспортируется и в собственном производстве не используется в связи с высокой стоимостью. Проект «Туганский ГОК (Томская обл.) - создание производства на базе титан-циркониевых россыпей Туганского месторождения» стал первым шагом промышленной разработки титанцирконовых россыпей страны и попыткой запустить полный замкнутый цикл производственной цепочки: добыча сырья – его переработка – получение высоколиквидной продукции. В целом, по Стратегии [5] к 2035 г. российская отрасль РМ и РЗМ должна быть трансформирована в конкурентоспособную отрасль на международном уровне.

Целью настоящего обзора является привлечение внимания к необходимости получения российских циркония и гафния для атомной промышленности РФ, а также ракетостроения, металлургии. Для достижения данной цели в статье рассматриваются последовательно основные химические и физические свойства металла и их применение преимущественно ГК «Росатом».

Статья будет полезна инженерам и исследователям, работающим с РМ и РЗМ, а также студентам технических ВУЗов.

Гафний является ближайшим аналогом циркония. Оба металла нашли применение в атомной энергетике благодаря химической стойкости, физико-механических свойствам и резко отличающимся друг от друга и большинства тугоплавких металлов сечением захвата тепловых нейтронов (0,18 и 105 барн соответственно).

Гафний в природных минералах всегда сопутствует цирконию. Известно более 20 минералов, содержащих цирконий и гафний, причём наибольшее промышленное значение из них имеют циркон и бадделеит. Содержание диоксида гафния (HfO_2) в указанных минералах соответственно 0,5-2,0 и 1,0-3,0 % (по массе). Цирконы, содержащие 2-20% гафния, называют “гафнонами” [6].

Разработанные способы вскрытия циркона позволяют создать на их основе универсальные технологические схемы, пригодные для производства металлических циркония и гафния и их химических соединений. Предприятия, на которых реализована такая технология, имеют характер химико-металлургических не только по существу технологических операций, но и по номенклатуре продукции. Некоторые способы вскрытия относятся к специфичным, целенаправленно предназначенным для производства определенных видов продукции. Например, схемы, основанные на вскрытии циркона фторсодержащими реагентами [7], или способы прямого получения диоксида гафния методами, предусматривающими селективное взаимодействие реагентов с кремнием, который содержится в цирконе[8].

Известно, что содержание гафния в цирконии, не подвергнутом специальной очистке, составляет приблизительно 1–2 %. Присутствие в цирконии такого количества гафния увеличивает поперечное сечение захвата нейтронов с 0,18 примерно до 1 *барн*. Поскольку по химическим и кристаллографическим свойствам соединения циркония и гафния чрезвычайно близки между собой, проблема их разделения является одной из сложнейших в неорганической химии и по трудности приближается к проблеме разделения изотопов. Долгое время поискам эффективных способов разделения не уделялось должного внимания, однако с нахождением новых областей применения циркония и гафния и их соединений в атомной технике возрос интерес к химии этих элементов и усилились поиски более рациональных методов их разделения [9]. В настоящее время предложено много методов, которые можно объединить в следующие группы: дробная кристаллизация солей циркония и гафния; дробное осаждение различных соединений; методы фракционной дистилляции и термического разложения; экстракционные методы; ионный обмен и адсорбция; электролитические методы.

Атомный номер гафния 72, атомная масса 178,49 а.е.м., атомный объем $13{,}42 \cdot 10^{-6}$ м^3/моль. Атомный (металлический) радиус 0,159 нм, ионный радиус Hf^{4+} 0,082 нм, ковалентный радиус 0,1442 нм. Конфигурация внешних валентных электронных оболочек атома гафния $6s^2 5d^2$. Значения потенциалов ионизации J (эВ): (7,5±0,5); (15±12); (23,3±0,1); (33,3±0,1), электроотрицательность - 1,3 [10].

Гафний существует в виде шести стабильных изотопов и получены 9 нестабильных изотопов (табл. 1,2).

Таблица 1 – Стабильные изотопы гафния

Массовое число	Содержание изотопа в естественной	Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов·10^{23}, м^2	Массовое число	Содержание изотопа в естественной	Эффективное поперечное сечение захвата тепловых
174	0,18	1500 ± 1000	178	27,08	75±10
176	5,15	15 ± 15	179	13,78	65±15
177	18,39	380 ± 30	180	35,44	14±5

Наиболее ценным их ядерным свойством является большое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов. Изотопы с массовыми числами 179, 180 относятся к изометрическим состояниям, из которых образуются стабильные изотопы гафния той же массы. Работа выхода электронов для α-модификации равна 3,20 эВ, для β-модификации - 3,53 эВ.

Таблица 2 – Нестабильные изотопы гафния

Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полураспада	Массовое число	Период полурасп
170	1,87 ч	173	23,6 ч	180	5,5 ч
171	16 ч	175	70 дней	181	46 дней
172	5 лет	179	19 с	183	64 мин

«Лантаноидное сжатие» приводит к близости атомных и ионных радиусов переходных элементов V и VI периодов периодической системы. Этим вызывается значительное сходство химических и физических свойств аналогичных соединений таких элементов. Особо резкое влияние лантаноидного сжатия проявляется у циркония и гафния, сходство свойств соединений которых больше, чем у других аналогов. Вследствие этого фторидные соединения гафния систематизируются по тем же типам, что и фторидные соединения циркония. В то же время у фторидных соединений циркония и гафния наблюдаются некоторые различия их химических свойств. В связи с этими различиями отдельные представители соединений гафния отличны от циркониевых соединений и относятся к тому же типу.

При обычных условиях гафний имеет гексагональную кристаллическую решетку (α-модификация) с периодами a = 0,3197 нм, c = 0,5057 нм, c/a = 1,582. При (1740 ± 5)°C происходит полиморфное превращение α → β. Экстраполяция значения периода β-гафния на комнатную температуру дает значение периода a = 0,35 нм. Плотность гафния в значительной степени зависит от содержания в нем циркония [10,11]. Принято считать, что изменение содержания циркония в гафнии на 1 % (по массе) изменяет плотность на 1 %. Наиболее достоверным является значение плотности гафния при (298 ± 2) К, равное (13,09 ± 0,01) г/см^3 при содержании 0,72 % (по массе) Zr.

В соединениях, например, солях, гафний проявляет степень окисления (+4) и гораздо реже (+3) или (+2), причём две последние степени окисления для него не характерны. В обычных условиях гафний стоек по отношению к горячей воде, паровоздушной смеси, щелочам, азотной кислоте, разбавленной соляной кислоте, жидкому натрию и в значительной степени растворяется только в плавиковой кислоте и царской водке. Скорость коррозии гафния при обычных условиях: в 10% H_2SO_4, 10% HNO_3 и 10% HC1 равна (8,9-9,0) $\cdot 10^{-3}$ мм/г., в 37% HC1 – $3{,}3 \cdot 10^{-2}$ мм/г.; в 50% NaOH – $4{,}6 \cdot 10^{-4}$ мм/г.; в 20% NaCl –$2{,}2 \cdot 10^{-3}$ мм/г[12].

Взаимодействие гафния с водяным паром начинается выше 375°C с образованием диоксида и гидрида. При этих же температурах в результате сорбции водорода образуется гидрид HfH_2 (δ-фаза). Гидрид гафния – фаза переменного состава и, как правило, содержание водорода в ней всегда ниже отвечающего стехиометрическому составу. Гидрид гафния устойчив при содержании в нем 34,5-57 % (ат.) Hf.

Растворимость водорода в α-Hf при 1052 К достигает 8,67% (ат.). С кислородом гафний образует диоксид HfO_2 – очень тугоплавкое соединение, устойчивое по отношению к химическому воздействию. Температура плавления $HfO_2 t_{пл}$ = 2905°С, температура кипения $t_{кип}$ = 5400°С. Моноклинная модификация этого соединения устойчива до 1600°С. Удельная теплота образования HfO_2 из элементов при 298,15 К $\Delta H_{обр}$ = (-958,78) кДж/моль.

При высоких температурах гафний взаимодействует с углеродом, образуя карбид HfC, имеющий кристаллическую решетку типа NaCI и плавящийся при 3890°С. Карбид гафния хорошо проводит электрический ток, при нагреве взаимодействует с кислородом, азотом и галоидами. Теплота образования HfC $\Delta H_{обр}$ = (-187,06) кДж/моль [13].

Гафний является полиморфным металлом и образует с рядом элементов твердые растворы. Непрерывные ряды твердых растворов он дает с металлами, имеющими структуру, изоморфную одной из его полиморфных модификаций или двум модификациям. Так, при взаимодействии гафния с титаном и цирконием (аналоги гафния) образуются непрерывные α- и β- твердые растворы, с ниобием и танталом - непрерывные β-твердые растворы и ограниченные α-растворы. Это объясняется тем, что кристаллическая структура последних двух элементов изоморфна структуре β-гафния, кроме того, по своей кристаллохимической природе эти элементы близки к гафнию. С элементами, в значительной степени отличающимися от гафния по своим металлохимическим свойствам, он образует интерметаллические соединения, при этом наблюдается ограниченная растворимость элементов в полиморфных модификациях гафния. Гафний не образует интерметаллических соединений с металлами более электроположительными, чем он сам.

Переходя к рассмотрению влияния примесей на механические свойства гафния, следует отметить сильную зависимость этих свойств от содержания в нем, в первую очередь, газов. При нагреве он энергично взаимодействует с кислородом и азотом воздуха, поэтому нежелателен нагрев в газовых или пламенных печах, работающих на жидком топливе. Целесообразнее нагревать металл в расплавленных солевых ваннах. Обычно используют хлоридные солевые ванны, состав которых зависит от требуемой температуры нагрева. Рекомендуется одноразовый нагрев металла для осуществления технологической операции во избежание сильного загрязнения газовыми примесями. Гафний – тугоплавкий металл, однако сравнительно легко подвергается горячей пластической деформации, включая ковку, протяжку, вытяжку [14]. Пластическую деформацию гафния проводят в области температур устойчивого состояния α-фазы. Рекомендуемые температуры нагрева прутков для ковки 1080-1090°С, а прокатку выполняют после нагрева заготовки до 1000°С. При горячей прокатке удается получить степень обжатия 15-20 % при каждом проходе, после чего необходим 15– минутный подогрев металла. Скорость прокатки в среднем 0,5-0,8 м/с. Гафний хорошо поддается холодной прокатке, при этом не снижаются его коррозионные характеристики.

Гафний удовлетворительно сваривается методами дуговой сварки в атмосфере гелия с вольфрамовым электродом. Учитывая широкое применение гафния в атомной энергетике, разработана технология его сварки с циркалоем–2. Ударная вязкость сварных образцов при комнатной температуре обычно выше, чем исходных материалов, а при испытании на разрыв сварные образцы равнопрочные составляющим этот образец материалам.

Промышленное получение гафния в основном осуществляется магниетермическим методом путем восстановления тетрахлорида гафния магнием. Перспективным является также электролиз фторгафната калия в хлоридно-фторидном электролите с получением металлического порошка [8].

Металлургическое производство гафния бурно развилось в последние 80 лет в связи с созданием атомной энергетики [15-16]. В частности, разработаны методы очистки циркониевого сырья от гафния, так как последний – сильнейший поглотитель тепловых нейтронов. При этом было обнаружено, что гафний – превосходный материал для регулирующих стержней атомных реакторов на тепловых нейтронах, а кроме того, обладает высокой коррозионной стойкостью в горячей воде и хорошими механическими свойствами.

Гафний обладает совокупностью свойств, которая делает его предпочтительным материалом для органов регулирования ядерных реакторов [17-18]:

1) высокая поглощающая способность, меняющаяся незначительно в процессе эксплуатации, т.к. образующиеся при облучении изотопы гафния также имеют высокое значение поперечного сечения захвата нейтронов;

2) высокое сопротивление коррозии, позволяющее использовать гафний в контакте с водяным теплоносителем без защитной оболочки;

3) высокий уровень механических (прочностных и пластических) свойств, обеспечивающий требования, предъявляемые к регулирующим стержням;

4) высокий уровень термической и радиационной стойкости.

Неустойчивые изотопы ^{178}Hf и ^{180}Hf при радиоактивном распаде превращаются в стабильные изотопы той же массы. Присутствие этих изотопов способствует тому, что эффективность гафния как контрольно-стержневого материала не только высокая, но и мало изменяется на протяжении всей работы реактора, т. е. гафний является долгоживущим поглотителем нейтронов. В этом состоит одно из преимуществ металлического гафния и его соединений перед такими высокопоглощающими нейтроны материалами, как бористая легированная сталь, содержащие оксиды европия или диспрозия, сплав серебра, индия и кадмия, карбид бора и др. Срок службы регулирующих элементов из этих материалов намного меньше срока

службы гафниевых регулирующих элементов. Изучение влияния нейтронного облучения на механические свойства гафния показало, что при комнатной температуре сопротивление ударным нагрузкам облученного образца составляло примерно 60% от необлученного [19]. Твердость облученных образцов на 35% выше, чем необлученных. Предел прочности облученного образца возрастает, а удлинение несколько уменьшается.

Поэтому последним часто отдают предпочтение, несмотря на более высокую их стоимость. Другим очень ценным свойством гафния является его способность поглощать не только тепловые нейтроны (с энергией ~0,0253 эВ), но и быстрые нейтроны с энергией выше тепловой.

На свойства гафния, как и циркония существенное влияние оказывают содержащиеся в нем примеси. В табл. 3 показан химический состав металла ядерной чистоты по требованиям производителей и потребителей.

Таблица 3 – Химический состав гафния ядерной чистоты по требованиям производителей и потребителей

№ п/п	Элемент	ГОСТ22517-77 Иодидный ГФИ-1	ТУ 95.1624-87* Кальциетер-мический ГФЭ-1	ASTMB 737-84	Hitachi Spec. KP-OG-029 1992.	Hitachi High yield strength hafnium Spec.
		Массовая доля, %				
1	Алюминий	0,005	0,005	0,01	0,01	0,01
2	Ванадий	-	-	0,005	0,005	0,005
3	Водород	-	-	0,0025	0,0025	0,0025
4	Железо	0,04	0,04	0,025	0,05	0,025-0,05
5	Марганец	0,0005	0,0005	-	-	-
6	Медь	-	0,005	0,01	-	0,01
7	Молибден	0,1	0,1	0,002	0,002	0,002
8	Ниобий	-	0,01	0,01	0,01	0,005
9	Титан	0,005	0,005	0,01	0,01	0,01
10	Углерод	0,01	0,01	0,015	0,015	0,008
11	Уран-235	-	_	0,000007	0,0000075	0,000007
12	Хром	0,003	0,003	0,01	0,02	0,01
13	Цирконий	1,0	1,0	4,0	4,5%	<4,5%

Пластичный гафний синтезирован одновременно с пластичным цирконием иодидным способом. Осаждение гафния осуществляют на нагретую молибденовую проволоку. Массовая доля молибдена в гафнии за счет проволоки не должна превышать 0,1-0,2 %. В небольших количествах, согласно ГОСТ 22517-77 выпускают иодидный гафний двух марок: ГФИ 1 и ГФИ 2 [15].

Химический состав гафния ГФИ 1, %: >99,8 Σ (Hf+Zr); 1,0 Zr; 0,005 N; 0,04 Fe; 0,005 Si; 0,05 Ni; 0,005 Ti; 0,005 Al; 0,01 Ca; 0,004 Mg; 0,0005 Mn; 0,01 C; 0,003 Cr.

Химический состав гафния ГФИ 2, %: >99,5 Σ (Hf+Zr); 1,0 Zr; 0,01 N; 0,1 Fe; 0,01 Si; 0,05 Ni; 0,01 Ti; 0.005 Al; 0,01 Ca; 0,004 Mg; 0,0005 Mn; 0,01 C; 0,003 Cr.

Гафний используется не только в ядерных технологиях. Уже освоенные и возможные виды использования гафния включают в себя производство поглощающих элементов для органов регулирования и аварийной защиты ядерных реакторов, производство суперсплавов, оптических стекол и эмалей, в лазерной технологии. Перспективной областью применения гафния является производство тугоплавких и твердых его соединений [20-21].

Сплавы гафния с танталом и с ниобием считаются перспективными для высокотемпературных химических реакторов. Гафний входит в составы многих молибденовых жаростойких сплавов в качестве легирующего элемента от сотых процента до 15%. Жаропрочные сплавы на основе гафния предназначены для реактивных двигателей и имеют высокую прочность и сопротивление коррозии. Определенное количество гафния расходуется в электротехнической промышленности для изготовления нитей ламп накаливания и электродов для газонаполненных разрядных трубок [22].

Для нужд российской промышленности ежегодно импортируется около 8 тыс. тонн цирконового концентрата. Основным потребителем цирконового концентрата импортного производства является АО «Чепецкий механический завод» ТК «ТВЭЛ» ГК Росатом [23]. В рамках Дорожной карты развития в РФ высокотехнологической области с участием ООО «Объединённые урановые предприятия» Уранового холдинга «АРМЗ» горнорудного дивизиона Госкорпорации «Росатом» и АО «ТГОК «Ильменит» реализуется проект «Туганский ГОК-создание производства на базе титан-циркониевых россыпей Туганского месторождения». Туганское месторождение титан-циркониевых песков (Томская обл.) лучше всех аналогичных месторождений в России готово к промышленному освоению, обладает развитой инфраструктурой, логистикой, отработана технология. Кроме основной продукции - циркониевых и титановых концентратов - предприятие планирует выпускать большое количество стекольных и

фракционированных песков. После выхода на проектную мощность Туганский ГОК обеспечит к 2026 г. удовлетворение внутреннего спроса циркония и гафния и займёт около 3% мирового рынка [24].

Список литературы / References:

1. Указ Президента Российской Федерации от 07 мая 2018 г. № 204 «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года».
2. Основные направления деятельности Правительства Российской Федерации на период до 2024 года, утвержденные Правительством Российской Федерации 29 сентября 2018 г.
3. Стратегия экономической безопасности Российской Федерации до 2030 года, утвержденной Указом Президента Российской Федерации от 13 мая 2017 г. № 208.
4. Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации, утвержденной Указом Президента Российской федерации от 1 декабря 2016 г. № 642.
5. Государственная программа Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности», утвержденная постановлением Правительства Российской Федерации от 15 апреля 2014 г. № 328, подпрограмма «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов».
6. Зеликман А.Н. Металлургия редких металлов *М.:Металлургия*, 1980, 328с
7. Борышников Н.В,Гегер Н.Д.,Нехамкин Л.Г. Металлургия циркония и гафния *М.: Металлургия,* 1979, 208с
8. Ожерельев О.А., Федин А.С., Софронов В.Л. Цирконий для ядерной промышленности России. *Сборник статей IX международная конференция «Science & Education in the modern world»:* Нур-Султан, Казахстан. 2021. с. 30-35
9. Дробот Д.В., Лысакова Е.И., Резник А.М. Избранные главы ХиТРРЭ. Химия и технология циркония и гафния. *Учебное пособие*. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2013., 88с.
10. Бобылев А.В. Механические и технологические свойства металлов. – *М.:Металлургия,* 1980.
11. Коцарь М.Л., Лавриков С.А., Никонов В.И. и др. Высокочистые титан, цирконий и гафний в ядерной энергетике *Атомная энергия*.2011. т.11, вып.2. С.72-77.
12. Солонин М.И., Коновалов И.И. Требования к новым материалам и технологиям для ядерной техники.*М.:ВАНТ,* 2004,ч. 1, вып. 1(62).
13. Веллер В.Л.,Ольхов Н.П.,Румянцев М.В. Основы металлургии. Редкие металлы-*М.: Металлургия,*1967,643с.
14. Барышников Н.В., Гегер В.Э., Денисова Н.Д. Металлургия циркония и гафния *М.:Металлургия,*1979,298с.
15. Ефимова З.И. Добыча и переработка циркониевого сырья за рубежом. *Информационный выпуск №1,ЦНИИ атоминформ,*1978,52с
16. Быховский Л.З.,Тигунов Л.П.,Зубков Л.Б. и др. Цирконий и гафний России: современное состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы. *М.:ВИМС*,2007,127с.
17. Большаков К. А. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч. 2. *М.: Высш. шк.,* 1976
18. Иванов А.В. Некоторые вопросы химии и фторидной технологии гафния. Аналит.обзор *М.:* 1982, 90с
19. Шиков А.Н., Бочаров О.К. Что может гафний: о состоянии и перспективах его использования. *Металлы Евразии* 2005. № 5. с.50-54.
20. Томас Д.Е., Хейс Е.Т. Металлургия гафния. *Пер. с англ. М.:Металлургия", 1967. 308 с.*
21. Шека И.К.,Карлышева К.Ф. Химия гафния. *Киев*:*Наукова Думка* ,1974,447 с.
22. Калин В.И.Физическое материаловедение,т.6, *М.:МИФИ,*2008,608 с.
23. Публичный годовой отчет «Итоги деятельности Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» за 2018 год
24. Кабанов А.А., Ахмадщин Н.Ю. Туганское месторождение – первенец промышленной разработки титанциркониевых россыпей России. *Горный журнал, №10,* 2021, с.25-29.

THE NUCLEAR GRADE HAFNIUM FOR ROSATOM

Ozherelyev O.A.,Sofronov V.L.,Lohtina L.N.
Seversk Technological Institute «National Research Nuclear University «MEPhI»
Communistic prospectus,65 Seversk, Tomsk Region,636035,Russia
e-mail: oaozherelyev@mephi.ru

Abstract. The existing dependence of the Russian economy and industry on imports of rare and rare earth elements and products based on them poses a serious threat to national security. Hafnium is included in the list of the main types of strategic mineral raw materials, approved by the order of the Government of the Russian Federation. The article-review draws attention to the need to obtain Russian hafnium for the nuclear industry of the Russian Federation, as well as rocket engineering, metallurgy. To achieve this goal, the article deals sequentially with the basic chemical and physical properties of a rare metal and its application mainly by Rosatom State Corporation.

Key word*.Chemistry and technology of hafnium,the nuclear industry*

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ СИСТЕМ РАСПРЕДЕЛЕННОЙ ГЕНЕРАЦИИ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

Кувшинов В. В.[1], Гхашим М. М.[1], Нашев Р.А.[1], Аль Баирмани А. М.[1], Бордан Д.Ф.[1]
[1]Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская 33, 299053, Севастополь, Россия

Аннотация. Представлен комплекс предложений и мероприятий по развитию возобновляемых источников электроэнергии в энергосистеме Республики Крым и г. Севастополя в целях повышения устойчивости энергосистемы и снижения дефицита электропотребления региональной экономики в Республике Крым и г. Севастополь. Обосновано приоритетное использование альтернативных источников электроэнергии: солнечной радиации и энергии ветра. В работе раскрыты возможности расширения ветроэнергетики на Крымском полуострове. Представлены методологические основы построения моделей внедрения возобновляемых источников энергии для обеспечения экономической модернизации и устойчивого развития энергосистемы. Рассмотрена модель участия ВИЭ в структуре потребления Крымской энергосистемы. Выделены изменения в нормативной базе регулирования ВИЭ энергетики. Смоделирован предстоящий рост ВИЭ в энергосистеме на уровне 407 МВт. Отмечено, что реализация экономически эффективного управления энергосбережением и использованием возобновляемых источников энергии особенно актуальна для экологической безопасности полуострова, поскольку данная составляющая является одной из наиболее приоритетных сфер на Крымском полуострове. Системы распределенной генерации на основе возобновляемых источников энергии применяются как для работы на общую энергосеть, так и для частных потребителей и, в большинстве случаев для обеспечения электрической энергией.
Ключевые слова: *возобновляемые источники электроэнергии, ветроэлектрические станции, режимы работы энергосистемы, фотоэлектрические модули, солнечные электрические станции, общее первичное регулирование частоты.*

Введение. Во время перебоев с энергоснабжением в 2014 году работоспособность системы энергоснабжения удалось поддержать во многом благодаря солнечным и ветровым электростанциям. Суммарная выработка ВИЭ составляла порядка 200 МВт, что в свою очередь позволяло обеспечить минимальные потребности в электроэнергии потребителей [1].

Развитие возобновляемой энергетики в различных регионах Российской Федерации на данный момент имеет приоритетный характер над другими энергетическими системами, связанными с традиционными источниками энергии. Однако при работе параллельно с сетью некоторых типов генерирующих мощностей на основе альтернативных и возобновляемых источников энергии (ВИЭ), например, солнечных и ветровых электрических установок (ВЭУ) и ветроэлектрических станций (ВЭС), имеются некоторые проблемы связанные с неравномерностью выработки электрической энергии. Из-за этого происходит процесс торможения внедрения установок на основе ВИЭ в энергетическую систему. Устранение этих недостатков будет способствовать быстрейшему развитию возобновляемой энергетики в России [2].

При рассмотрении ветроэнергетических установок можно сказать, что мощность генератора ветроэнергетической установки зависит от двух основных факторов: высоты башни над землей и размера лопастей ВЭС. С увеличением количества лопастей также увеличивается генерируемая мощность, но также увеличивается шумовое загрязнение, поэтому более целесообразно строить эти генерирующие установки в прибрежной зоне или на значительном расстоянии от жилых районов с дополнительными расходами, связанными с передачей энергии. энергия. Сегодня строительство ВЭС мощностью до 15 кВт, объединенных в так называемую «ветряную ферму», экономически целесообразно. Однако создание такой «ветряной электростанции» требует большого количества конструкционных материалов, прежде всего алюминия, производство которого требует значительных финансовых затрат и является экологически небезопасным (шумовое загрязнение и вибрация) [3].

Себестоимость электроэнергии, производимой на ВЭС напрямую зависит от скорости ветра: 7,16 м/с – 3,04 руб за кВт/ч; 8,08 м/с – 2,3 руб за кВт/ч; 9,32 м/с – 1,65 руб за кВт/ч.

Основные проблемы ВИЭ в Крыму, дающие повод для сдержанных высказываний в вопросах развития отрасли заключаются в отсутствии необходимых мощностей линий электропередач и подстанций, принимающих генерируемые мощности объектов ВИЭ [4].

«Зеленая» энергетика нуждается в резервных базовых мощностях способных мгновенно загружаться и разгружаться в зависимости от потребления и режима работы энергосистемы, в связи с чем требуются новые подходы к организации и управлению сетями. Если в Европе для этого успешно применяют технологии «smart-grid» (умные сети) и их аналоги, то в России они не так сильно распространены поскольку отсутствуют меры государственной поддержки и регулирования в этой сфере [5].

Вместе с тем «зеленая» энергетика Крымского полуострова должна учитывать значительные возможности для использования ВИЭ. Это предполагает стимулирование производства энергии на основе ВИЭ и поддержку производителей необходимого оборудования. Это направление развития не противоречит, а только укрепляет современные позиции полуострова в энергетике, обеспечивает энергетическую безопасность и перспективы дальнейшего социально-экономического развития [6].

В ближайшей перспективе использование объектов ВИЭ в Крыму имеет высокий потенциал и в этой связи возобновляемая энергетика может занять достойное место в энергобалансе Крыма. Развитие технологий использования ВИЭ на Крымском полуострове позволит развить отрасль на базе возобновляемых источников энергии на основе совершенствования методик планирования режимов работы энергосистемы, достичь наиболее оптимального выбора состава генерирующего оборудования на предстоящие сутки, произвести демонстрацию возможностей интеграции ВИЭ в энергосистему, заложить основу экологической безопасности региона, показать, что внедрение ВИЭ в энергосистему не окажет существенного влияния на устойчивость энергосистемы, улучшит экологическую ситуацию, будет способствовать снижению вероятности техногенных катастроф, созданию более благоприятного социального климата [7].

Постановка задачи исследования. Крымская область является одной из наиболее перспективных регионов России для развития ветроэнергетики и имеет один из наиболее высоких ветропотенциалов на юге страны.

Рассмотрим направления развития энергокомплекса республики Крым в области ветроэнергетики и связанные с этим проблемы и пути их решения [8]. Ветроэнергетика в Республике Крым представлена семью электростанциями: Донузлавская ВЭС (10,4 МВт), Судакская ВЭС (6,3 МВт), Сакская ВЭС (19 МВт), Пресноводненская ВЭС (6 МВт), Тарханкутская ВЭС (15,5 МВт), Восточно-Крымская ВЭС (5 МВт) и Останинская ВЭС (24,55 МВт) с суммарной установленной мощностью 88,563 МВт. Расположение ветроэлектрических станций по территории республики Крым представлено на рис. 1.

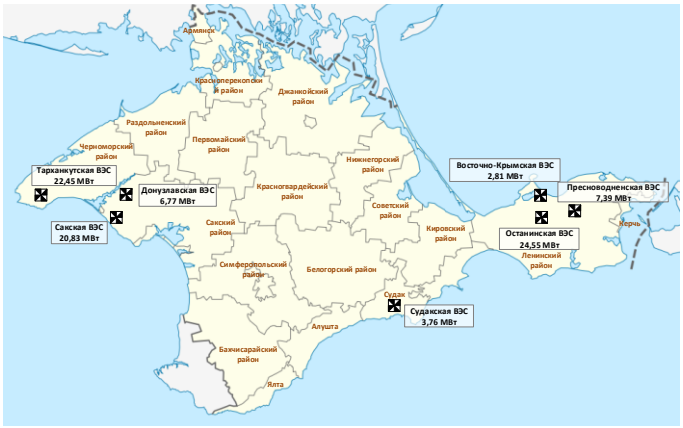


Рисунок 1 – Месторасположение ВЭС на территории Республики Крым

На сегодняшний день существующие ВЭС установлены в Восточной, Западной и Юго-Западной части Крымского полуострова, что обусловлено направлением ветра. В течение года в Республике Крым преобладают ветры Северо-Восточного, Юго-Западного и Северо-Западного направлений. Зимой повторяемость Северо-Восточных ветров составляет 45%, Юго-Западных — 25%, Южных — до 20%. В течение поздней осени и зимы нередко очень сильные Северо-Восточные ветры продолжаются порядка 270-325 часов в месяц [9].

Исследования, проводимые по определению ветрового потенциала Крыма, способствуют более точному прогнозированию мест установки СЭВ и дальнейшему распределению ветропарков по территории полуострова [17].

Установка ВЭС экономически целесообразна в районах со среднегодовой скоростью ветра более 3 м/с. Показания средней скорости ветра на высоте 10-12 метров по данным метеостанций Республики Крым, рассчитанной за период с октября 2005 года по октябрь 2019 года, представлены на рисунке2 [10].

Как показано на рисунке 2, территории с наиболее высоким показателем ветроэнергетического потенциала полуострова располагаются в большей степени в прибрежной зоне: Северное, Северо-Западное, Восточное и Юго-Западное побережья.

Результаты исследований. Для изучения карты распространения ветрового потенциала по территории республики Крым необходимо исследовать многолетние данные по метеорологическим справочникам, данные по измерениям на метеостанциях Крымского региона за последние годы и данные результатов измерений, проводимых на работающих ветростанциях. По результатам сравнения полученных характеристик преобладающих скоростей ветра можно делать прогнозы по размещению ветроэлектрических станций в том или ином регионе Крыма. При этом необходимо учитывать данные энергетиков по определению степени возможности увеличения доли генерирующих установок, но основе ВИЭ в общем энергобалансе полуострова. Также необходимо учитывать техническую пропускную возможность линий электропередач и распределительных сетей по возможности подключения новых источников генерации на основе ветроэлектрических и солнечных станций.

Изучение данных, приведенных на рисунке 2 о среднемноголетних скоростях ветра территорий Республики Крым показало, что города: Армянск, Евпатория, Керчь, Саки, Судак, а также территории районов: Ленинского, Раздольненского, Сакского, Советского, Кировского, Черноморского и территория горной местности Ай-Петри имеют огромный потенциал, необходимый для работы ВЭУ.

В таблице 1 предоставлены данные по ВЭС, которые предположительно могут быть введены в эксплуатацию на территории Республики Крым в соответствии с «дополнительными вводами генерирующих объектов» проектом СиПР ЕЭС России на 2020–2026 гг.



Рисунок 2 – Средняя скорость ветра по данным метеостанций Республики Крым за период с октября 2005 года по октябрь 2019 года

Увеличение доли ВИЭ обязывает разрабатывать нормативную документацию в части регулирования данной отрасли, в связи с чем Правительство Российской Федерации своим постановлением от 13 августа 2018 г. № 937 утвердило Правила технологического функционирования электроэнергетических систем (ПТФ ЭЭС) – комплексный документ, в котором сформулированы основные принципы и требования к работе энергосистемы как единого технологически сложного объекта.

Так же выпущены регламентирующие документы в части показателей способности ВИЭ на оптовом рынке электроэнергии и мощности. Это регламент определения объемов фактически поставленной на оптовый рынок мощности (Приложение № 13 к Договору о присоединении к торговой системе оптового рынка) – разделы 2, 3, 5, 6, технические требования к генерирующему оборудованию участников оптового рынка (раздел 7), порядок установления соответствия генерирующего оборудования участников оптового рынка техническим требованиям (раздел 7). Определена степень возможности увеличения доли ВИЭ (ввод в работу новых ВЭС мощностью 407 МВт) в энергосистеме Республики Крым и г. Севастополя. С учетом строительства маневренной базовой генерации способной за несколько минут набирать или сбрасывать вырабатываемую мощность, маневренность энергосистемы увеличилась, а вместе с ней и увеличился запас мощности, на которую можно увеличить долю ВИЭ. По результатам расчетов выбрана самая мощная ПГУ энергосистемы, которой является ПГУ-1 Балаклавской ТЭС с установленной мощностью 251 МВт. С учетом роста генерирующей мощности на полуострове и имеющегося запаса перетока мощности из Кубанской энергосистемы, возможен вывод в резерв полной мощности ПГУ-1 Балаклавской ТЭС для регулирования перепадов мощности в энергосистеме, либо работа ПГУ-1 Балаклавской ТЭС в минимальном режиме с запасом 50% от располагаемой мощности

На основании вышеизложенного необходимо учесть маневренные характеристики энергосистемы и возможность увеличения качества прогнозирования способного предугадывать количество вырабатываемой энергии на ВИЭ, можно сделать предварительный расчет по пределу увеличения доли ВИЭ в энергосистеме.

Можно сделать вывод, что на сегодняшний день сильное увеличение доли ВИЭ в энергосистеме невозможно без принятия значительных мер по компенсации влияния оказываемого на энергосистему. В данном случае установлено, что пределом является увеличение мощности ВИЭ не более чем на 400 МВт, с учетом выделенной в резерв ПГУ для компенсации влияния вырабатываемой мощности на энергосистему.

В результате, после введения Балаклавской ТЭС, Таврической ТЭС, ПГУ-120 Сакской ТЭЦ будет покрывать только текущие потребности. Так что дефицит в энергосистеме будет присутствовать. Другое дело, что после введения большой генерации, у которой технические показатели будут выше, чем у нынешней генерации появляется задел для развития ВИЭ в энергосистеме. Ввод ВИЭ обеспечит экологическую безопасность региона и с учетом взаимодействия с базовой генерацией не окажет существенного влияния на режимы работы энергосистемы.

Об этом свидетельствуют не только многочисленные электростанции, которые успешно работают на территории страны, но и тот факт, что новые проекты по развитию энергетики полуострова постоянно разрабатываются и создаются при поддержке иностранных компаний. Конечно, у многих недоброжелателей есть альтернативная энергетика в Крыму и Севастополю. Некоторые говорят, что такие электростанции требуют больших площадей для размещения, другие - что ими трудно управлять. Атомная электростанция также сложна в управлении. А какой аргумент, скажем, о больших площадях? Ветряные турбины в Крыму можно расположить в неподходящих для сельского хозяйства районах, солончаках, песке и даже на мелководье. Гелиос и ветряные турбины не только не ухудшают условия для Крыма, но и улучшают их: они затеняют почву, снижают скорость ветра - улучшается увлажнение, растет растительность. В этих районах можно пасти скот, выращивать и собирать сено. И самое главное, они не приведут к техногенной катастрофе. Это большой плюс в будущем.

Установка генерирующих систем на основе ветроэлектрических и солнечных станций возможна в течение короткого времени (несколько лет). При этом, за столь короткий срок, возможно установить значительное количество мощностей, но всей территории Крыма и значительно поднять выработку электрической энергии не использую органическое топливо, которое также поставляется на полуостров с материка.

Выводы. Предложенные методы прогнозирования потенциала развития энергетических установок на основе возобновляемых источников позволяют обеспечить альтернативную генерацию на территории республики Крым и города Севастополя замещая использование традиционных источников энергии экологически частыми генерирующими мощностями. при этом значительно снижая вредные выбросы в атмосферу.

Использование ветровых и солнечных электростанций малой мощности с системами аккумулирования энергии для обеспечения автономных потребителей полуострова способствует снижению потерь при передачи электрической энергии и значительно сокращает расходы на установку линий электропередач.

Все предложенные меры способствуют внедрению в энергетический комплекс Республики Крым и города Севастополя систем на основе альтернативной и возобновляемой энергетики, что особенно важно для курортно-рекреационной системы полуострова и сохранения экологически чистого лечебного воздуха.

Список литературы / References:

1. Abd Ali L.M., Issa H.A. Hybrid power generation using solar and wind energy, Molod. Uchen., 2018, n_o.7, pp. 19–26.

2. Абд Али, Лаит Мохаммед А., Ф. М. Аль-Руфаи, Б. А. Якимович, В. В. Кувшинов. "Анализ производительности гибридных фото-ветроэлектрических установок." Энергетические установки и технологии 5, no. 2, с. 61-68, 2019.

3. Kuvshinov, V.V., Abd Ali, L.M., Kakushina, E.G. et al. Studies of the PV Array Characteristics with Changing Array Surface Irradiance. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 223–228.

4. Guryev, V.V., Yakimovich, B.A., Abd Ali, L.M. et al. Improvement of Methods for Predicting the Generation Capacity of Solar Power Plants: The Case of the Power Systems in the Republic of Crimea and City of Sevastopol. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 242–246.

5. Ю.В. Даус, И.В. Юдаев, Г.В. Степанчук, "Снижение затрат на оплату потребленной электрической энергии за счет утилизации солнечной энергии",Гелиотехника,No. 4, с. 51-56, 2017.

6. Cheboxarov, V.V., Yakimovich, B.A., Lyamina, N.V. et al. Some Results of a Study of Wave Energy Converters at Sevastopol State University. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 256–259.

7. Cheboxarov V.V., Yakimovich B.A., Abd Ali L.M. et al. An Offshore Wind-Power-Based Water Desalination Complex as a Response to an Emergency in Water Supply to Northern Crimea. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 260–264.

8. О.Ф. Тукфатуллин, Выбор оптимального угла наклона фотоэлектрических панелей с однопозиционной фиксацией стационарных фотоэлектрических систем в зависимости от географической широты и инсоляции в течение года. Гелиотехника. № 4. С.17-20, 2016.

9. Ahmed Mohmmed, H., Anssari, M.O.H., Abd Ali, L.M., Electricity generation by using a hybrid system (photovoltaic and fuel cell), J. Eng. Appl. Sci., 2019, no. 14, pp. 4414–4418.

10. Кувшинов В.В. Использование солнечных установок для обеспечения энергетической безопасности региона // Сборник статей по материалам научно-практической конференции с международным участием. Под ред.Ю.А. Омельчук, Н.В. Ляминой, Г.В. Кучерик. / Севастополь, 11-15 сентября, 2017. С. 715–718. С.

ALTERNATIVE TECHNOLOGIES FOR DISTRIBUTED GENERATION SYSTEMS BASED ON RENEWABLE ENERGY SOURCES

Kuvshinov V.V.[1], Ghachim M. M.[1], Nashev R.A.[1], Al Bairmani A.G.1, Bordan D. F.[1]
[1]Sevastopol State University
*Universitetskaya str., 33, Sevastopol, 299053, Russi*a

Abstract. The article presents a set of proposals and measures for the development of renewable energy sources in the power system of the Republic of Crimea and the city of Sevastopol in order to increase the stability of the power system and reduce the deficit of power consumption in the regional economy in the Republic of Crimea and the city of Sevastopol. The priority use of alternative sources of electricity is justified: solar radiation and wind energy. In addition, this paper reveals the possibilities of expanding wind energy on the Crimean Peninsula. The methodological foundations of constructing models for introducing renewable energy sources to ensure economic modernization and sustainable development of the energy system are presented. A model of the participation of renewable energy sources in the structure of consumption of the Crimean energy system is considered. The changes in the regulatory framework for the regulation of renewable energy sources are highlighted. The forthcoming growth of renewable energy in the energy system at the level of 407 MW is simulated. It was noted that the implementation of cost-effective management of energy conservation and the use of renewable energy sources is especially relevant for the environmental safety of the peninsula since this component is one of the highest priority areas on the Crimean Peninsula. Distributed generation systems based on renewable energy sources are used both for work on the general power grid and for private consumers and, in most cases, to provide electrical energy.

Keywords. *renewable energy sources, wind power stations, photovoltaic converter, power system operating modes, solar power stations, primary frequency regulation.*

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК ИЗ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Салиев А.Н., Демченко С.С., Тимохина М.А., Посемейнова А.С., Яковенко Р.Е.
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
Новочеркасск,
e-mail: saliev.aleksei@yandex.ru

Аннотация. Исследован процесс конверсии углекислого газа по обратной реакции водяного газа в синтез-газ, который может быть использован для энергетических установок. Посредством экспериментальных исследований определено влияние основных технологических параметров (температура, объемная скорость газа, соотношение H_2/CO_2) на основные показатели процесса конверсии углекислого газа (степень конверсии CO_2, содержание CO и H_2, производительность по CO и теплотворная способность синтез-газа).
Ключевые слова: *конверсия углекислого газа, катализатор, синтез–газ, теплотворная способность*

В настоящее время крайне актуальным является решение проблемы глобального потепления, вызванное нарушением замкнутости углеродного цикла. Стремительный рост населения и технического прогресса способствовали увеличению антропогенных выбросов парниковых газов в атмосферу, в первую очередь углекислого газа. Доля последнего от всех выбросов парниковых газов составляет около 76 % [1]. В этой связи, согласно Киотскому протоколу и Парижскому соглашению снижение выбросов углекислого газа является наиболее важной задачей для предотвращения последствий глобального потепления [2,3].

В целях снижения негативного влияния углекислого газа предложены различные способы его утилизации, известные как *carbon capture and utilization* (CCU) [4-6]. Технологиям CCU уделяется повышенный интерес среди исследователей, чему обязывает возможность превращения углекислого газа в ценные химические вещества [7]: карбамид, метан, жидкие углеводороды, монооксид углерода, метанол, а также синтез-газ (смесь CO и H_2).

Трансформация углекислого газа в синтез-газ является наиболее перспективным направлением, что позволяет в дальнейшем использовать полученный продукт в качестве сырья для синтезов метанола и синтетических углеводородов. Однако следует заметить, что синтез-газ можно использовать также и в энергетических целях. Например, синтез-газ, полученный посредством газификации твердых углеродсодержащих веществ (уголь, торф, биомасса) используется как газообразное топливо в газотурбинных установках (ГТУ) малой мощности в целях преобразования химической энергии синтез-газа в тепловую и электрическую. В данном случае обычно говорят не о синтез-газе, а о генераторном газе, который кроме CO и H_2 содержит инертные компоненты, например, азот (до 50%). Один из недостатков генераторного газа – это низкая теплотворная способность. Например, теплотворная способность генераторного газа, полученного газификацией угля или биомассы, составляет 4,0–7,0 МДж/м^3 [1]. Кроме того, за счет сжигания генераторного газа образуется углекислый газ, который выбрасывается в атмосферу. В данном случае можно говорить о том, что использование генераторного газа, полученного газификацией твердых углеродсодержащих веществ, для ГПУ генерирует выбросы новых порций углекислого газа в атмосферу, что приводит к нарушению замкнутого углеродного цикла. В свою очередь использование синтез-газа, полученного из углекислого газа, не будет приводить к дополнительным выбросам CO_2 в атмосферу, т.к. CO_2, образовавшийся в результате сжигания, будет выбрасываться в атмосферу в том же количестве, в котором был изъят из нее, что в итоге не приводит к нарушению углеродного цикла. Помимо этого, по мнению авторов, синтез-газ, полученный из CO_2, будет обладать более высокой теплотворной способностью, чем генераторный газ.

Получить синтез-газ из углекислого газа можно посредством восстановления последнего в избытке водорода по обратной реакции водяного газа (RWGS):

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O - Q$$

Продуктами реакции являются CO и H_2O, однако учитывая, что реакция является равновесной, то кроме продуктов реакции в полученном газе будут также находиться и часть реагентов – CO_2, H_2. После конденсации воды и очистки газа от CO_2 получается смесь CO и H_2, т.е. синтез-газ. За счет вариации технологических параметров процесса можно добиться различного состава получаемого газа.

Для ускорения достижения равновесия реакции RWGS используются катализаторы. В качестве активного компонента катализаторов были предложены следующие металлы [8]: медь, никель, кобальт, а также благородные металлы (платина, золото, рутений и т.д.). Среди вышеперечисленных металлов медь обладает существенными преимуществами: относительно низкая стоимость, высокая степень конверсии CO_2 (близкая к равновесной), высокая селективность по CO даже при относительно низких температурах.

Таким образом, в цели исследования входило изучение влияния технологических параметров (температура, объемная скорость газа (ОСГ), соотношение H_2/CO_2) на показатели процесса восстановления углекислого газа на медном катализаторе.

В качестве катализатора восстановления углекислого газа был выбран промышленный катализатор НИАП 06-06 (ООО «НИАП-катализатор») с массовым содержанием оксида меди – 37%. Исследование влияния технологических параметров на показатели процесса восстановления углекислого газа проводили в проточном режиме в диапазоне температур 500–800 °С, при соотношении H_2/CO_2=1–2, ОСГ=8000–32000 $ч^{-1}$ в условиях атмосферного давления. Результаты исследований представлены в таблицах 1 и 2, а также на рисунке.

Таблица 1 – Зависимость степени конверсии CO_2, содержания CO и H_2, теплотворной способности синтез-газа от температуры (*H_2/CO_2=2, ОСГ=8000 $ч^{-1}$*)

Температура, °С	Степень конверсии CO_2, %	Содержание CO и H_2, %	Производительность по CO, $м^3/(м^3_{кат}·ч)$	Теплотворная способность, $МДж/м^3$
500	42,8	77,8	1120	8,7
600	50,8	79,7	1330	9,0
700	59,1	83,0	1540	9,4
800	66,2	85,1	1740	9,7

Согласно представленным данным в таблице 1 можно сделать вывод, что увеличение температуры благоприятно влияет на показатели процесса восстановления CO_2. Наблюдается рост степени конверсии CO_2 от 43 до 66%, при этом содержание CO и H_2 в полученном газа увеличивается, что способствует повышению его теплотворной способности. Максимальные значения причисленных показателей достигаются при температуре процесса 800 °С: степень конверсии CO_2 равна 66%, содержание CO и H_2 – 85%, теплотворная способность синтез-газа – 9,7 $МДж/м^3$.

Изменение ОСГ не оказывает существенного влияния на показатели процесса. В таблице 2 представлена часть полученных данных при температуре 800 °С. Увеличение ОСГ от 8000 до 32000 $ч^{-1}$ приводит к незначительному уменьшению степени конверсии CO_2 до 63%. Содержание CO и H_2 в среднем находится на уровне 85%, теплотворная способность синтез-газа равна 9,7 $МДж/м^3$. Однако, несмотря на не существенные изменения значений перечисленных выше показателей процесса, увеличение нагрузки по газу способствует повышению производительность по CO от 1740 до 6480 $м^3/(м^3_{кат}·ч)$.

Таблица 2 – Влияние объемной скорости газа (ОСГ) на показатели процесса восстановления CO_2 (*H_2/CO_2=2, T=800 °C*)

ОСГ, $ч^{-1}$	Степень конверсии CO_2, %	Содержание CO и H_2, %	Производительность по CO, $м^3/(м^3_{кат}·ч)$	Теплотворная способность, $МДж/м^3$
8000	66,2	85,1	1740	9,7
16000	65,9	85,2	3400	9,7
32000	62,7	84,3	6480	9,6

Более существенное влияние на показатели процесса конверсии CO_2, наряду с температурой, оказывает изменение соотношения H_2/CO_2 (рисунок). Проведение процесса при соотношении H_2/CO_2=1 характеризуется меньшими значениями степени конверсии CO_2, чем при соотношении H_2/CO_2=2. В интервале температур 500–800 °С степень конверсии CO_2 изменяется от 10 до 40 %, что приводит к уменьшению содержания CO и H_2 в полученном газе и, как следствие, к снижению его теплотворной способности. Например, при температуре 800 °С степень конверсии CO_2 равна 40 %, содержание CO и H_2 – 65%, теплотворная способность синтез-газа – 7,5 $МДж/м^3$. Представленные показатели явно уступают аналогичным, полученным при соотношении H_2/CO_2=2 (табл. 1, рис.1).

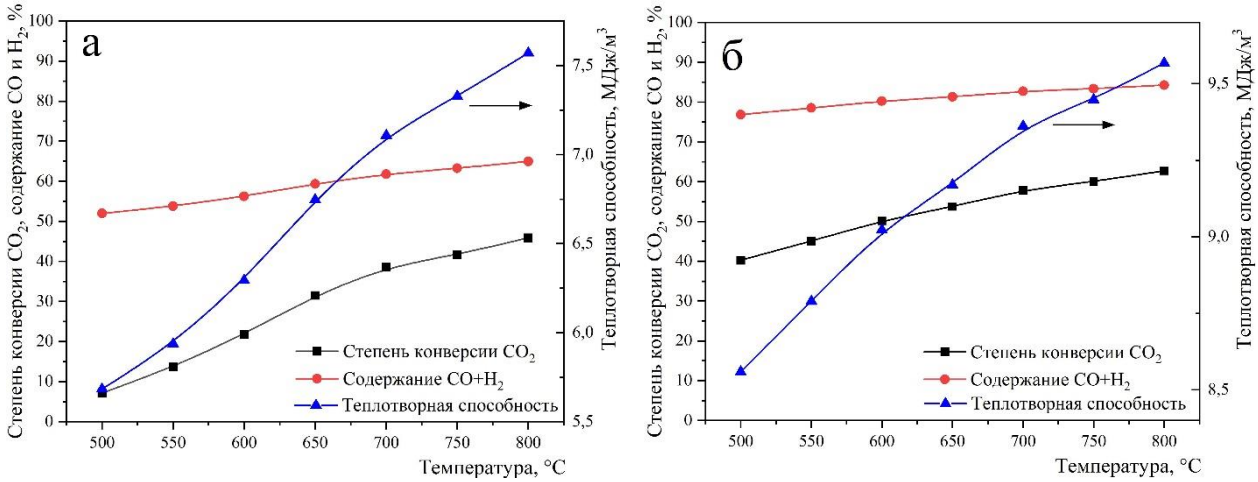


Рисунок 1 – Зависимость степени конверсии CO_2, содержания CO и H_2, теплотворной способности синтез-газа от температуры (*ОСГ=32000 $ч^{-1}$*): а – соотношение H_2/CO_2=1; б – соотношение H_2/CO_2=2

На основании вышеизложенного можно заключить, что изменение технологических параметров оказывают влияние на показатели процесса восстановления CO_2 в синтез-газ. Увеличение температуры способствует повышению степени конверсии CO_2 и содержанию CO и H_2 в полученном газе, что оказывает

благоприятное влияние на его теплотворную способность. В свою очередь снижение соотношения H_2/CO_2 оказывает негативное влияние на показатели процесса – наблюдается уменьшение значений всех его основных показателей. Объемная скорость газа практически не оказывает влияния на такие показатели процесса как: степень конверсии CO_2, содержание CO и H_2, теплотворная способность синтез-газ. Однако на фоне сохранения основных показателей за счет повышения ОСГ можно добиться увеличения производительности по CO.

Таким образом, в работе изучено влияние основных технологических параметров на процесс восстановления CO_2. Определены оптимальные технологические параметры, обеспечивающие достижение максимальных значений показателей процесса восстановления CO_2 в синтез-газ. Показана принципиальная возможность трансформации CO_2 в синтез-газ. По значению теплотворной способности синтез-газ превосходит генераторный газ, что позволяет его рассматривать в качестве газообразного топлива для газотурбинных установок.

Исследование выполнено в рамках реализации национального проекта «Наука и университеты» при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-03-2021-016/4 в лаборатории «Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами».

Список литературы / References:

1. Жуйков А.В., Матюшенко А.И. Способы получения и практического применения синтез-газа (обзор) // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. 2020. Т. 13. С. 383-405

2. Secretariat U. Kyoto protocol reference manual on accounting of emissions and assigned amounts //Kyoto Protocol Reference Manual. 2007.

3. Klein D. et al. (ed.). The Paris Agreement on climate change: Analysis and commentary. Oxford University Press. 2017.

4. Das S. et al. Core–shell structured catalysts for thermocatalytic, photocatalytic, and electrocatalytic conversion of CO_2 // Chemical Society Reviews. 2020. V. 49. P. 2937-3004.

5. Miao E. et al. Experimental study and kinetics on CO_2 mineral sequestration by the direct aqueous carbonation of pepper stalk ash //Fuel. 2021. V. 303. №. 121230.

6. Baena-Moreno F. M. et al. Towards emission free steel manufacturing–Exploring the advantages of a CO_2 methanation unit to minimize CO_2 emissions // Science of The Total Environment. 2021. V. 781. №. 146776.

7. Jarvis S. M., Samsatli S. Technologies and infrastructures underpinning future CO_2 value chains: A comprehensive review and comparative analysis // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018. V. 85. P. 46-68.

8. Jangam A. et al. Conversion of CO_2 to C_1 chemicals: catalyst design, kinetics and mechanism aspects of the reactions //Catalysis Today. 2020. V. 358. P. 3-29.

PRODUCTION OF SYNTHESIS GAS FROM CARBON DIOXIDE FOR POWER INSTALLATION

Saliev A.N., Demchenko S.S., Timokhina M.A., Posemeinova A.S., Yakovenko R.E.
Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk
e-mail: saliev.aleksei@yandex.ru

Abstract. The process of carbon dioxide conversion by the reverse water gas shift reaction into synthesis gas has been studied. Synthesis gas can be used for power installation. Through experimental studies, the influence of the main technological parameters (temperature, volume velocity of a gas, H_2/CO_2 ratio) on the main indicators (CO_2 conversion rate, CO and H_2 content, CO productivity and heat of combustion of synthesis gas) of the carbon dioxide conversion process was determined.

Keywords: *carbon dioxide conversion, catalyst, synthesis gas, heat of combustion*

НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КРЕМНИЕВЫХ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Кувшинов В.В.[1], Крит Б.Л.[2], Морозова Н.В.[2], Березняк В.А.[1], Тиман Д.И.[1]
[1] Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская 33, 299053, Севастополь, Россия
[2]Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
г. Москва, 125993, Россия
e-mail: VVKuvshinov@sevsu.ru

Аннотация. В этой статье рассматривается комплексный подход к увеличению эффективности работы кремниевых фотоэлектрических элементов и повышению их коэффициента преобразования. В частности, для хорошего энергообеспечения потребителей предложенными солнечными батареями, необходимо использовать высокоэффективные элементы солнечного преобразования с высоким КПД. В таких установках могут использоваться нано-модифицированные рабочие поверхности (кремниевые фотопреобразователи с поверхностью, модифицированной наночастицами серебра), позволяющие эффективно получать электрическую энергию с приёмной поверхности. Предлагаемое решение позволяет значительно повысить эффективность преобразования солнечной энергии и обеспечить качественную работу электросистемы. Представлены результаты изучения мощностных электрических характеристик фотоэлектрической панели, приёмная поверхность фотоэлементов которой модифицирована нанесением плазменно-электролитного электрофоретического покрытия из наночастиц серебра, полученных импульсно-искровым методом диспергирования. Установлено улучшение функциональных свойств (КПД и мощности) модифицированных фотоэлектрических преобразователей, работающих в составе комплексной термофотоэлектрической установки.
Ключевые слова: *солнечный коллектор, фотоэлектрические преобразователи, наночастицы, модифицирование, солнечная батарея.*

Введение. Основным трендом современного развития альтернативной энергетики является использование потока солнечной радиации для преобразования его в электрическую и тепловую энергию. Современные энергетические станции и установки ориентированы на производство либо только электроэнергии (фотоэлектрические конверторы), либо нагрев теплоносителей (гелиотепловые преобразователи). Очевидно, что более полное использование солнечной энергии возможно при совместной генерации тепловой и электрической энергии с помощью солнечных энергоустановок [1-3]. В этом смысле комплексное термофотоэлектрическое преобразование солнечной энергии (то есть одновременную выработку тепловой и электрической энергии с одной приёмной поверхности) можно считать перспективным научно-прикладным направлением, объединяющим фотовольтаику и гелиотехнику.

Эффективность существующих преобразователей солнечной энергии в электрическую недостаточно высока, что является одним из важнейших факторов, сдерживающих прогресс в данной области. Одна из причин состоит в том, что КПД наиболее распространённых кремниевых солнечных элементов не превышает 25% [4]. Кроме того, снижение выработки электрической энергии происходит в результате таких причин, как изменение угла падения солнечных лучей и нагрев поверхности модулей. Негативное влияние перечисленных факторов аналогичным образом сказывается и на тепловой эффективности гелиотермопреобразователей [5]. В силу этого активно ведутся работы по повышению технико-экономических показателей подобных устройств [6].

Повышение мощности фотоэлектрических преобразователей возможно, в частности, путём формирования на приёмной поверхности солнечных элементов плазмонных покрытий [7,8]. В работе [9] приведены данные, демонстрирующие повышение на 20% мощностных характеристик фотоэлементов в результате модифицирования их поверхности наночастицами серебра. Также отмечено увеличение выработки электроэнергии за счёт более полного преобразования потока падающей солнечной радиации даже при малых углах падения солнечных лучей на приёмную поверхность.

Исследования влияния температуры на энергетические характеристики фотоэлектрических преобразователей показали, что уменьшение КПД доходит до 21% при нагреве их рабочей поверхности до температуры 70^0C [10]. В случае монокристаллических и поликристаллических фотопанелей, температурный коэффициент мощности достигает величины -0,45%, то есть происходит снижение мощности на 0,45% на каждый градус прироста температуры. В этой связи актуальной становится задача охлаждения фотоприёмных поверхностей.

Постановка задачи. В данной работе проведено тестирование комбинированного термофотоэлектрического солнечного коллектора (рис. 1) на основе фотоэлектрического модуля с системой охлаждения, способного одновременно вырабатывать тепловую и электрическую энергию [11].

Принцип действия солнечного гибридного водо-воздушного фотогелиоколлектора (рис. 1) основан на экспонировании солнечным излучением фотоприёмной и теплопоглощающей поверхности гелиопрофиля, в нижней части которой находятся солнечные элементы, занимающие 1/2-1/3 часть общей рабочей площади. Теплота от приёмника передается воздушному и жидкостному теплоносителям, находящимся в специальных каналах внутри гелиопрофиля.

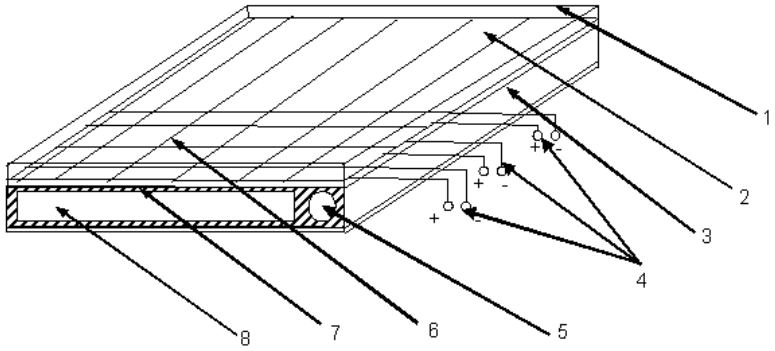


Рисунок 1 – Термофотоэлектрический солнечный коллектор: 1 – верхнее защитное остекление; 2 – теплопоглощающая поверхность; 3 – стенка корпуса с тепловой изоляцией; 4 – выходные электрические контакты солнечных элементов; 5 – канал для жидкого теплоносителя; 6 – фотоэлектрические преобразователи; 7 – стенки поглощающей поверхности гелиопрофиля; 8 – канал для воздуха или теплоаккумулирующего материала

Фотоэлектрические элементы преобразуют солнечную радиацию в диапазоне длин волн солнечного спектра, отличном от диапазона, преобразовываемого теплопоглощающей поверхностью [12]. С целью повышения поглощающей способности поверхности комбинированного фотогелиоколлектора и достижения лучшего теплового КПД обычно используется чёрная основа фотоэлектрических модулей. Однако наряду с нагревом теплоносителя происходит нежелательный нагрев и даже перегрев кремниевых элементов, поэтому солнечные элементы расположены в нижней части рабочей поверхности гелиопрофиля, там, где происходит ввод воздушного и водяного теплоносителей и температура гелиоколлектора минимальна. За счёт циркуляции теплоносителя происходит охлаждение солнечных элементов, что улучшает их рабочие характеристики и увеличивает КПД, который падает с ростом температуры.

В качестве фотопреобразователей были использованы серийно выпускаемые поликремневые элементы (номинальный КПД 17%), используемые в фотоэлектрических модулях PS-250, которыми оснащено большинство крымских сетевых фотоэлектрических станций [2]. Модифицирование приёмной поверхности фотопреобразователей проводили методом плазменно-электролитного электрофоретического осаждения наночастиц серебра, полученных импульсно-искровым диспергированием [9]. Исследования гранулометрического состава, диспергированного Ag проводили методом динамического рассеивания света (DLS) на приборе Photocor Compact-Z. Распределение частиц по размерам достаточно узкое, условный диаметр более 80% наночастиц лежит в диапазоне 20-45 нм (рис.2).

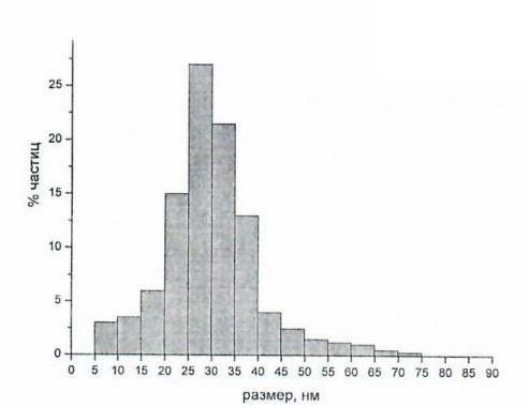


Рисунок 2 – Распределение по размерам наночастиц серебра, полученных импульсно-искровым диспергированием

Помимо метода DLS для подтверждения распределения наночастиц по размерам были использованы снимки, полученные на просвечивающем электронном микроскопе LEO-912 AB OMEGA (рис.3). На снимках видно, что большинство частиц обладают формой близкой к сферической и имеют размеры от 20 до 45 нм.

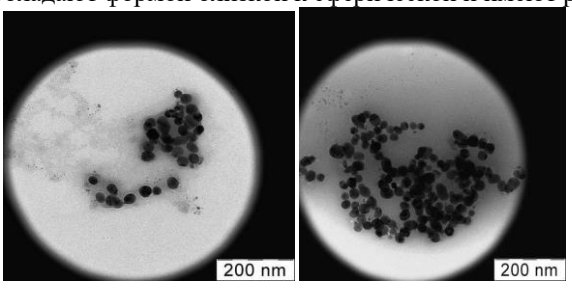
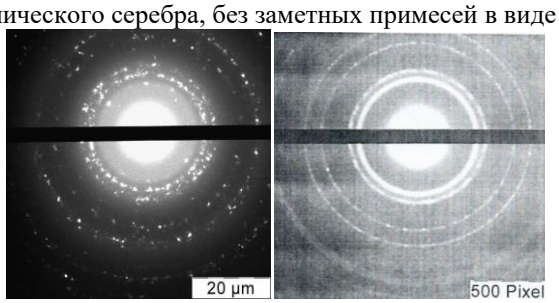


Рисунок 3 – ПЭМ полученных наночастиц серебра

Сравнение электронограмм полученных наночастиц и эталонных серебряных образцов показали, что наночастицы состоят из кристаллического серебра, без заметных примесей в виде окислов или солей (рис.4).



а б

Рисунок 4 – Электронограммы полученных наночастиц (а) и кристаллического серебра (б)

Как известно, общая мощность (*P)* комбинированного термофотоэлектрического коллектора определяется суммой вырабатываемой тепловой(P_T) и фотоэлектрической (P_E) энергии [3]:

$$P = P_T + P_E = S{\cdot}E{\cdot}(\eta_T + \eta_E) = S{\cdot}E{\cdot}\{G{\cdot}c_p{\cdot}(T_2\text{-}T_1)/E + f{\cdot}\eta_0{\cdot}[(1\text{-}k{\cdot}(T_s\text{-}T_{s0})]\}, \quad (1)$$

где:*S* – площадь рабочей приёмной поверхности панели ($м^2$); *E* – освещённость рабочей поверхности ($Вт/м^2$);η_T – тепловой и η_E – электрический КПД преобразователя; η_0– КПД фотоэлементов при температуре $T_{s0}=25^oC$; *G*и c_p – расход (*кг/с*) и теплоёмкость (*Дж/кг·К*) теплоносителя, соответственно; T_1 иT_2– температура (^oC) теплоносителя на входе и выходе, соответственно; *f*– коэффициент заполнения приёмной поверхности солнечными элементами; T_s – температура (^oC) фотоэлементов при работе установки; *k* – температурный коэффициент изменения КПД фотоэлементов (*%/К*).

Из формулы (1) следует, что фотоэлектрическая мощность составляет:

$$P_E = S{\cdot}E{\cdot}\eta_E = S{\cdot}E{\cdot}\{f{\cdot}\eta_0{\cdot}[(1\text{-}k{\cdot}(T_s\text{-}T_{s0})]\}, \quad (2)$$

Согласно формуле (2), электрическая мощность фотоэлектрического модуля пропорционально соответствует изменению КПД фотоэлементов, что подчёркивает важность этого показателя. По данным, приведённым в работе [10], величина снижения *k*составляет 0,45 % на каждый 1^{o}C нагрева приёмной поверхности. Изучение характеристик фотоэлектрических преобразователей проводили в натурных условиях на открытой площадке, при естественном постоянном солнечном освещении ($E\approx$ 950 Вт/м^2). Использовали метод прямых измерений по току и напряжению при переменном нагрузочном сопротивлении [13]. Результаты измерений представлены на рис. 5 и 6.

Результаты исследований. Из полученных характеристик видно, что мощность фотопреобразователей уменьшается с повышением температуры под действием солнечной радиации и увеличивается при более низких температурах рабочей поверхности фотоэлементов, достигаемых действием системы охлаждения термофотоэлектрического преобразователя.

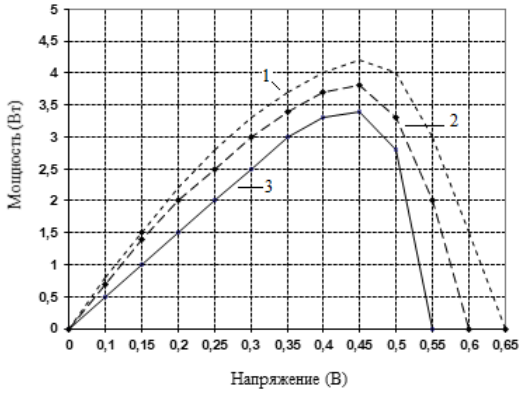


Рисунок 5 – Зависимость мощностных электрических характеристик фотоэлементов от температуры приёмной поверхности: 1 – +15 ^{o}C; 2 – +35 ^{o}C; 3 – +55^{o}C

При температуре рабочей поверхности солнечного элемента T_s=+15^{o}C (кривая 1), его мощность составляла 4,2 Вт (при номинальной мощности 4 Вт для T_0 =+25^{o}C), т.е. мощность возросла на 5%. Кривая 2 свидетельствует о максимальном зафиксированном значении мощности 3,8 Вт при температуре +35^{o}C, что соответствует падению мощности на 5% относительно номинальной. При температуре +55^{o}C (кривая 3) мощность поликремниевого фотоэлемента составила 3,4 Вт, что отражает падение на 15%. Результаты измерений мощностных характеристик для наномодифицированных фотоэлектрических преобразователей приведены на рис. 6.

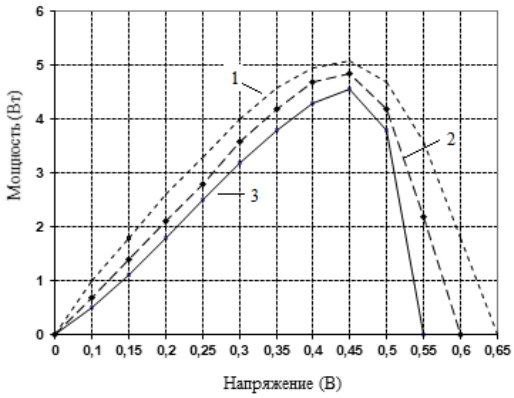


Рисунок 6 – Зависимость мощностных электрических характеристик фотоэлементов с нанокластерными покрытиями от температуры приёмной поверхности: 1 – +15 ºС; 2 – +35 ºС; 3 – +55ºС

Как видно, уменьшение их мощности с ростом температуры также имеет место, однако это происходит в сравнении с более высоким начальным уровнем. Согласно данным [9], при температуре +25ºС фотоэлементы с нанокластерными покрытиями демонстрируют мощность 5 Вт (на 20% больше, чем без покрытий). При температуре T=+15ºС (кривая 1) мощность составила 5,15 Вт, т.е. повышение для модифицированных преобразователей составило 3%. Кривая 2 свидетельствует о максимальном значении мощности 4,85 Вт при температуре +35ºС, что соответствует снижению выработки на 3%. При температуре +55ºС (кривая 3) мощность кремниевого фотоэлемента достигала 4,55 Вт, т.е. падение составило 9%. Приведённые результаты показывают, что наномодифицированные фотоэлементы значительно меньше теряют в мощностных характеристиках при нагреве. Сравнение показателей падения мощности относительно номинального значения при температуре $T_{s0}=25^oC$ для исходных и модифицированных фотоэлектрических преобразователей показывает, что различия в снижении КПД и мощности доходят до 40% (5% и 3% при T_s=+35ºС, 15% и 9% при T_s=+55ºС, соответственно). При охлаждении до T_s=+15ºС выработка повышается на 3% относительно номинальной (измеренной при $T_{s0}=25^oC$) для модифицированных и на 5% для немодифицированных преобразователей. При этом средняя величина температурного коэффициента изменения КПД модифицированных фотоэлементов составляет 0,3% на 1 ºС, в отличие от 0,5% для поликремниевых элементов без нанокластерного покрытия.

Выводы. Полученные экспериментальные данные показывают, что в термофотоэлектрических установках гораздо эффективнее применение поликремневых фотоэлектрических преобразователей, особенно – с рабочей поверхностью, модифицированной нанокластерами серебра. При использовании модифицированных элементов, обладающих значительной стойкостью к перегреву, становится возможным покрытие всей плоскости (а не только нижней части) теплового абсорбера, тем самым обеспечивая ещё большее увеличение выработки электроэнергии модулем солнечной установки. Кроме того, поверхностный нанокластерный слой позволит отказаться от применения дорогостоящего селективного покрытия, обычно используемого на теплопоглощающей поверхности. С учётом замедления темпа падения КПД фотоэлементов при нагреве приёмной поверхности, может быть значительно повышена энерговыработка термофотоэлектрического солнечного коллектора в целом, а внедрение достигнутых результатов способно более, чем на 25% повысить мощностные электрические характеристики гелиостанций.

Список литературы / References:

1. Увеличение суммарного коэффициента преобразования за счет комбинированной выработки тепловой и электрической энергии / Кувшинов В.В., Какушина Е.Г. //Электрооборудование: эксплуатация и ремонт. 2017. № 2. С.61-67.

2. Даффи Дж.А., У.А. Бекман Тепловые процессы с использованием солнечной энергии / – М: Мир, 1988. – 413 с.

3. Фотоэлектрические приборы из кристаллического кремния. Методика коррекции результатов измерения вольтамперной характеристики (МЭК 891-87): ГОСТ 28976-91. – [Введ. 19.04.91]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 42 с. – (Национальный стандарт России).

4. Кувшинов В.В.,Крит Б.Л., Морозова Н.В., Кукушкин Д.Ю., Савкин А.В.Возможности повышения мощности фотоэлектрических преобразователей модификацией их поверхностей нанокластерами серебра // Вектор науки Тольяттинского государственного университета, 2018. № 1(43). С.36-42.

5. Кувшинов В.В. Потенциал развития тепловой солнечной энергетики для нужд коммунального хозяйства // Бордан Д.Ф., Какушина Е.Г., Олейников А.М., Гхашим М. / Энергетические установки и технологии. 2021. Т. 7. № 1. С. 46–52.

6. Guryev V.V., Yakimovich B.A., Abd Ali L.M. et al. Improvement of Methods for Predicting the Generation Capacity of Solar Power Plants: the Case of the Power Systems in the Republic of Crimea and City of Sevastopol. Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 242–246.

7. Layth Mohammed Abd Ali, Haider Ahmed Mohmmed and Husam Abdulhusein Wahhab, A Novel Design of 7-Level Diode Clamped Inverter. Journal of Engineering and Applied Sciences, 2019, no.14, pp. 3666-3673.

8. Кувшинов В.В. Некоторые результаты исследования характеристик тепловой гелиоустановки с фотоэлектрическим источником питания // Жиганов И.Г., Какушина Е.Г., Сперанский М.Ю., Лавренчук А.А. / Энергетические установки и технологии. 2021. Т. 7. № 2. С. 67–72.

NANOMODIFIED COATINGS FOR SILICON PHOTOCONVERTERS

Kuvshinov V.V.[1], Krit B.L.[2], Morozova, N.V.[2], Bereznyak V.A.[1], Timan D.I.[1]
[1]Sevastopol State University
Universitetskaya str., 33, Sevastopol, 299053, Russia

Abstract. This article discusses an integrated approach to increasing the efficiency of silicon photovoltaic cells and increasing their conversion ratio. In particular, for a good energy supply of consumers with the proposed solar panels, it is necessary to use highly efficient solar conversion elements with high efficiency. In such installations, nano-modified working surfaces (silicon photoconverters with a surface modified by silver nanoparticles) can be used, which make it possible to efficiently obtain electrical energy from the receiving surface. The proposed solution can significantly increase the efficiency of solar energy conversion and ensure high-quality operation of the electrical system. The results of studying the power electrical characteristics of a photovoltaic panel, the receiving surface of the photocells of which is modified by applying a plasma-electrolyte electrophoretic coating of silver nanoparticles obtained by the pulse-spark dispersion method, are presented. An improvement in the functional properties (efficiency and power) of modified photovoltaic converters operating as part of a complex thermophotovoltaic installation has been established.

Key word*. Solar collector, photoelectric converters, nanoparticles, modification, solar battery.*

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА С ПОМОЩЬЮ ТЕПЛООБМЕННИКА

Аль-Малики М. Н., Абдали Л. М.[2], Исса Х.А.[3],Якимович Б.А.[4],Кувшинов В. В.[5], Аль-Руфаи Ф. М.[6]
[1]Министерство высшего образования и научных исследований Ирака, Департамент проектов
[2]University of Kufa, г. Говернорат Наджаф, *Республика Ирак*; laith_2210@yahoo.com
[3]University of Thi-Qar, Thi-Qar, г. Говернорат Thi-Qar, *РеспубликаИрак*
[4,5]ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Институт ядерной энергии и промышленности, *г. Севастополь, РФ*
[6]Васитский университет, *Республика Ирак, 52000, г. Васит*

Аннотация: Одной из проблем, возникающих при производстве возобновляемой энергии (с использованием солнечных батарей) в Ираке (Багдад), являются высокие температуры наружного воздуха. Из-за свойств кристаллического кремния, используемого при изготовлении солнечных элементов, на электрические характеристики солнечных панелей сильно влияет рабочая температура кремниевых солнечных элементов, что приводит к снижению энергии, вырабатываемой этими элементами, и повышает их температуру. Кроме того, чтобы контролировать это снижение энергии, солнечные панели охлаждались с помощью теплообменника, который использует воду в качестве охлаждающей жидкости. В этом исследовании медный теплообменник использовался для охлаждения солнечного элемента и изучения влияния этого метода охлаждения на температуру и эффективность фотоэлектрической системы. Мы использовали источник света и тепла. С галогенной лампой результаты показали ускоряющийся характер, по мере увеличения температуры солнечного элемента напряжение холостого хода уменьшалось, но при использовании теплообменника температура элемента повышалась медленно, поэтому напряжение холостого хода снижалось медленнее по сравнению с первым случаем в течение того же период, и это приводит к тому, что фотоэлектрическая система работает с более высокой эффективностью при тех же условиях.
Ключевые слова: *Солнечные элементы, Охлаждение, Теплообменник, теплопередача*

Введение. На фотоэлектрическую энергию очень сильно влияет температура внешней среды и, таким образом, напрямую отражается на мощности фотоэлектрической системы [1-3], поскольку тепло обменивается с окружающей средой путем получения или потери тепла из-за проводимости частиц элемента и их способности проводить тепло и их способности на него влияют условия окружающей среды, такие как температура, скорость и направление ветра, а наука о теплопередаче объясняет методы теплопередачи, которые заключаются в излучении, конвекции и проводимости тепловых нагрузок, скорость потока внутри (используйте воду в качестве охлаждающей жидкости) труб теплообменника для снижения температуры [4-6], что снижает температуру окружающего воздуха и обеспечивает подходящую среду для работы солнечного элемента, чтобы обеспечить максимально возможную выработку выходной мощности фотоэлектрической энергии, поскольку высокая температура вызывает снижение напряжения разомкнутой цепи[7-9]. Это одна из важных величин, которая непосредственно влияет на эффективность фотоэлектрической системы[12-10]

Теория. Повышение температуры солнечного элемента (T_C) отрицательно влияет на напряжение холостого хода (V_{OC}) в солнечном элементе, а также интенсивность солнечного излучения [13-15], поскольку ЛОС зависит от температуры солнечного элемента и интенсивности солнечного излучения [16-18]:

$$V_{OC} = f\,(S, T_C) \quad (1)$$

где, T_C – PV температура C °; S –Солнечное излучение W/m^2

Температура берется из средней температуры поверхности верхней поверхности и температуры нижней поверхности для расчета температуры солнечного элемента (T_C) [19-21]

$$T_c = T_{av} = (T_{bottom} + T_{top}) / 2 \quad (2)$$

Датчик тепла был размещен на нижней поверхности солнечного элемента, и из-за наличия источника тепла наверху датчик не был установлен на поверхности элемента, и таким образом работа была одобрена. Что касается теплообменника с медной трубкой, в котором вода циркулирует с постоянной скоростью (1 м / с) для теплообмена от солнечного элемента к внешней среде, см. рис. 1, используя контакт между солнечным элементом и теплообменником, [22-24] высокая нагрузка на теплообмен приводит к снижению температура ячейки и, следовательно, увеличение ее электрической мощности.[27-25]

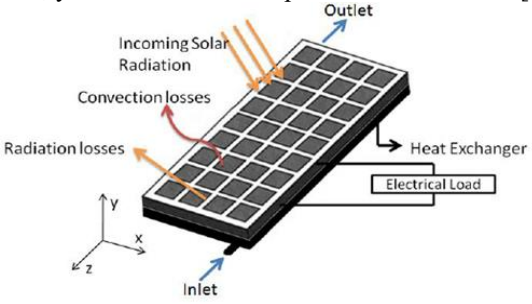


Рисунок 1 – Принципиальная схема теплообменника с солнечным элементом [28]

Практическое исследование. В этом исследовании для получения напряжения использовалась солнечная панель, и соответствия были показаны на рис. 1 показан способ установки солнечного элемента (10 * 5,0) $см^2$ и толщиной (3,0 см) на теплообменнике, а также расположение источника тепла, который представляет собой лампу мощностью 500 Вт, на 60 см выше фотоэлектрического элемента, который представляет собой тепловой и источник света для фотоэлектрического элемента [29], что приводит к повышению температуры элемента во время исследования [30]. Два конца фотоэлектрического элемента также были подключены к вольтметру для регистрации напряжения разомкнутой цепи с термометром на расстоянии 1 метра от верхней части фотоэлемента.

Считывание и запись температуры нижней поверхности элемента и значений напряжения разомкнутой цепи, V_{oc}, каждые три минуты в течение 30 минут. Поскольку источник света включен, как показано в табл. 1.

Таблица 1 – Изменение температуры и напряжения холостого хода за раз без теплообменника

PV без теплообменника		
The time (min)	Voltage	Temperature C^0
3	6.49	7
6	6.25	14
9	6.12	22
12	5.95	27.5
15	5.88	29.5
18	5.82	34
21	5.81	35.5
24	5.79	37.5
27	5.77	38
30	5.76	39

Был установлен теплообменник, который был специально разработан для охлаждения солнечного элемента, а также датчик, который был описан ранее, был установлен под фотоэлектрическим элементом для обеспечения хорошей теплопередачи. Запишите значения напряжения разомкнутой цепи (V_{oc}), а также температура нижней поверхности фотоэлектрического элемента, и результаты были записаны в таблице (2) и на рисунке (1), на нем показан фотоэлектрический элемент, установленный на теплообменнике.

Таблица 2 – Изменение температуры и напряжения холостого хода за раз с теплообменником

PV с теплообменником		
The time (min)	Voltage V	Temperature C^0
3	6.61	7
6	6.52	11
9	6.48	13
12	6.43	16.5
15	6.38	17.5
18	6.34	18.2
21	6.33	18.4
24	6.29	18.5
27	6.28	22
30	6.27	22.1

Результаты и обсуждения. Отметим, что при отсутствии теплообменника повышение температуры фотоэлектрической системы приводит к снижению напряжения холостого хода, и это падение напряжения происходит из-за быстрого повышения температуры фотоэлектрической системы. В случае установки теплообменника мы отмечаем (рис. 3), что снижение напряжения холостого хода происходит медленно из-за медленного повышения температуры фотоэлектрического элемента. Повышение температуры солнечного элемента при этом меньше, чем при использовании теплообменника и без его использования, см. рисунок 2.

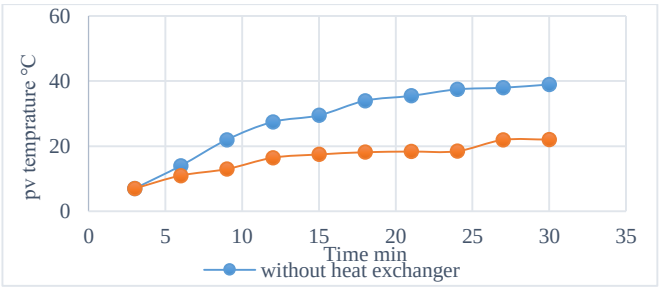


Рисунок 2 – Изменение температуры в солнечном элементе за единицу времени (с теплообменником и без него)

Улучшение производительности фотоэлектрического элемента показано на рис. 3, на котором показана скорость увеличения напряжения и поддержания его значения за тот же период при использовании теплообменника, и эта производительность появляется при сравнении разницы в температурах ΔT и напряжения ΔVoc в этих двух случаях. С теплообменником: ΔT=1.67 ℃, ΔVoc = 0.037 v. Без теплообменника: ΔT= 3.55 ℃, ΔVoc = 0.081 v

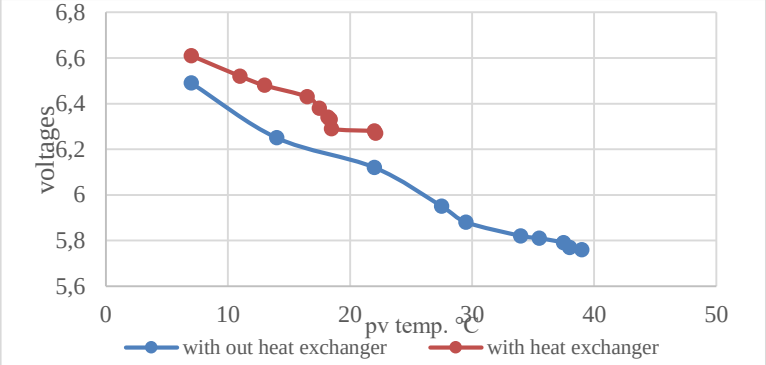


Рисунок 3 – Изменение напряжения в зависимости от температуры солнечного элемента (с теплообменником и без него)

Выводы.

1. Когда теплообменник используется для охлаждения солнечного элемента, элемент работает более эффективно, чем если бы он был без теплообменника при тех же условиях.

2. Если теплообменник спроектирован в соответствии со спецификациями солнечного элемента или добавлен источник воздуха (эффективное охлаждение)

Мы получаем более высокую эффективность и достигаем состояния теплового равновесия, что означает, что они много работают при постоянной температуре солнечного элемента и стабильности напряжения в разомкнутой цепи.

Список литературы / References:

1. Анализ производительности гибридных фото-ветроэлектрических установок / Абд Али, Лаит Мохаммед А., Ф. М. Аль-Руфаи и др. //Энергетические установки и технологии. 2019. Т.5, №2. С.61-68.

2. Абдали Л.М. Анализ и моделирование автономной фотоэлектрической системы с использованием среды matlab/simulink / Л.М. Абдали, Х.А. Исса, К.А. Али, В.В. Кувшинов, Э.А. Бекиров // Строительство и техногенная безопасность. – 2021. – № 21(73). – с.97-105. – DOI: https://doi.org/10.37279/2413-1873-2021-21-97-105.

3. Абдали Л.М., Аль-Руфаи Ф.М., Якимович Б.А. и др. Комбинированная энергетическая установки для преобразования солнечной и ветровой энергии. Международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2020» – Севастополь: СевГУ, 2020. с.21-28

4. Интеллектуальная система управления, используемая при работе ветроэлектрических установок /Л. М. Абдали, Ф. М. Аль-Руфаи, Б. А. Якимович,В. В. Кувшинов // Вестник ИжГТУ имени М. Т. Калашникова. 2021. Т. 24, № 1. С.102–112. DOI*: 10.22213/2413-1172-2021-1-102-112*

5. Абд Али Лаит Мохаммед, ХайдерАбдулсахибИсса. Разработка элементов SmartGrid для оптимизации режимов районных сетей // Молодой ученый. 2014. № 8. С. 117–120.

6. Kuvshinov V.V., Abdali L.M., Kakushina E.G. Studies of the PV Array Characteristics with Changing Array Surface Irradiance. *Appl. Sol. Energy*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 223-228. https://doi.org/10.3103/S0003701X19040054.

7. Kuvshinov V.V., Abd Ali L.M., Morozova N.V. et al. Experimental Studies on Receiving Surfaces of Flat Solar Collectors. Surf. Engin. Appl.Electrochem. vol. 57, no. 6, pp.715–720 (2021).https://doi.org/10.3103/S1068375521060089.

8. Cheboxarov V.V., Yakimovich B.A. Lyamina, N.V. Some Results of a Study of Wave Energy Converters at Sevastopol State University. *Appl. Sol. Energy*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 256-259. https://doi.org/10.3103/S0003701X19040029.

9. Vologdin S.V., Yakimovich B.A., Kuvshinov V.V. Analysis of Various Energy Supply Scenarios of Crimea with Allowance for Operating Modes of Solar Power Planta. *Appl. Sol. Energy*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 229-234. https://doi.org/10.3103/S0003701X1904008X.

10. Cheboxarov V.V., Yakimovich B.A., Abd Ali L.M. An Offshore Wind-Power-Based Water Desalination Complex as a Response to an Emergency in Water Supply to Northern Crimea. *Appl. Sol. Energy*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 260-264. https://doi.org/10.3103/S0003701X19040030.

11. Guryev V.V., Yakimovich B.A., Abd Ali L.M. Improvement of Methods for Predicting the Generation Capacity of Solar Power Plants: the Case of the Power Systems in the Republic of Crimea and City of Sevastopol. *Appl. Sol. Energy*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 242-246. https://doi.org/10.3103/S0003701X19040042.

12. Ahmed Mohmmed H., Anssari M.O.H., Abd Ali L.M. Electricity generation by using a hybrid system (photovoltaic and fuel cell). *J. Eng. Appl. Sci*., 2019, no. 14, pp. 4414-4418. doi.org/10.3923/jeasci.2019.4414.4418.

13. Layth Mohammed Abd Ali, Haider Ahmed Mohmmed and Husam Abdulhusein Wahhab. A Novel Design of 7-Level Diode Clamped Inverter. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2019, no. 14, pp. 3666-3673. doi.org/10.36478/jeasci.2019.3666.3673.

14. Kuvshinov V.V., Kolomiychenko V.P., Kakushkina E.G. Storage System for Solar Plants. *Appl. Sol. Energy*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 153-158. https://doi.org/10.3103/S0003701X19030046.

15. Kuznetsov, N. P., Abd Ali et al. Investigation of the losses of photovoltaic solar systems during operation under partial shading. Journal of Applied Engineering Science, 2020, Vol. 18, No. 3,pp. 313 - 320. Doi :10.5937/jaes18-24460.

16. Abd Ali, L. M., Al-Rufaee, F. M., Kuvshinov, V. V. et al. Study of Hybrid Wind–Solar Systems for the Iraq Energy Complex. Appl. Sol. Energy, 2020, vol. 56, no. 4, pp. 284–290. https://doi.org/10.3103/S0003701X20040027.

17. Кувшинов, В., Абдали, Л., Морозова, Н., Крит, Б., Аль-Руфаи, Ф., Исса, Х. (2021). Экспериментальные исследования приемных поверхностей плоских солнечных коллекторов. Электронная обработка материалов, 57(1), 75-81. DOI: 10.5281/zenodo.4456690

18. Оценка потенциала ветроэнергетических ресурсов на юге Ирака / Ф. М. Аль-Руфаи, Л. М. Абдали, В. В. Кувшинов, Б. А. Якимович // Вестник ИжГТУ имени М. Т. Калашникова. 2020. Т. 23, № 3. С. 105–113. DOI: 10.22213/2413-1172-2020-3-105-113

19. Abd Ali L.M., Ahmed Mohmmed H., Anssari M.O.H. Modeling and simulation of tidal energy. *J. Eng. Appl. Sci*., 2019, no. 14, pp. 3698-3706. DOI: 10.36478/jeasci.2019.3698.3706

20. Абдали Л. М., Аль-Руфаи Ф. М., Исса Х.А., Мохаммед Х.Д., Якимович Б.А., Моделирование и контроль энергии ветра, X Всероссийская научно-практическая конференция "Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов", - Томск: ТПУ, 22–24 апреля 2020 г., с. 14-19.

21. Абдали Л.М. Моделирование параметров управления интегрированной системой солнечной генерации и накопления энергии / Л.М. Абдали, В.В. Кувшинов, Э.А. Бекиров, Ф.М. Аль-Руфаи // Строительство и техногенная безопасность. – 2020. – № 18(70). – с.133-142. – DOI: 10.37279/2413-1873-2020-18-133-142.

22. Issa H.A., Mohammed H.J., Abdali L.M., Al BairmaniA.G., Ghachim M. Mathematical Modeling andController for PV System by Using TMMT Algorithm.Vestnik IzhGTU imeni M.T. Kalashnikova, 2021,vol. 24, no. 1, pp. 96-101.

23. Оптимизация аккумулирования энергии в гибридных системах ветроэнергетики и фотовольтаики / Л. М. Абдали, Ф. М. Аль-Руфаи, Б. А. Якимович, В. В. Кувшинов // Вестник ИжГТУ имени М. Т. Калашникова. 2020. Т. 23, № 2. С. 100–108. doi: 10.22213/2413-1172-2020-2-100-108.

24. Абдали Л. М., Аль-Руфаи Ф. М. и др. Моделирование гибридной фото-ветроэнергетической системы с сетевым подключением. В сборнике: Возобновляемые источники энергии.Материалы Всеросс. науч. Конфер. с междун. участием и XII науч. молодежной школы,2020, С.117-128.

25. Исса Х. А., Абдали Л. М., Аль-Руфаи Ф. и др. Моделирование фотоэлектрического модуля с помощью программы matlab, X Всероссийская научно-практическая конференция "Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов", Томск: ТПУ, 22-24 апреля 2020, с.116-122.

26. Мохаммед Х. Д., Абдали, и др. Разработка обобщенной фотоэлектрической Модель с MATLAB использованием, X Всероссийская научно-практическая конференция "Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов", Томск: ТПУ, 22-24 апреля 2020,с.166-172.

27. Абдали Л. М., Али К. А., Кувшинов В. В., Бекиров Э. А., Коровкин Н. В. (2021). техника искусственного интеллекта для производства энергии и автоматизация управления гибридной солнечно-ветро-дизельной энергетической системой. Строительство и техногенная безопасность, (22 (74)), 91-100.

28. Моделирование режимов работы фотоэлектрической системы / Л. М. Абдали, Х. Д. Мохаммед,Б. А. Якимович, В. В. Кувшинов, Н. В. Коровкин, Д. Ф. Бордан // Вестник ИжГТУ имени М. Т. Калашникова. 2021. Т. 24, № 3. С. 78–87. DOI: 10.22213/2413-1172-2021-3-78-87

29. Моделирование и управление системой ветроэнергетики, связанной с сетью с использованием синхронного генератора с постоянными магнитами (СГПМ) / Л. М. Абдали, Ф. М. Аль-Руфаи, Х. А. Исса, Б. А. Якимович // Актуальные проблемы электроэнергетики: Сборник научно-технических статей конференции, Нижний Новгород, 17 декабря 2021 года. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, 2021. – С. 299-308. – DOI: 10.46960/44170389_2021_299

30. Layth M. Abd Ali, L M., Ali et al. (2021) Developing a thermal design for steam power plants by using concentrating solar power technologies for a clean environment. Acta Montanistica Slovaca, Volume 26 (4), 773-783 DOI: https://doi.org/10.46544/AMS.v26i4.14

UTILIZING A HEAT EXCHANGER TO INCREASE SOLAR CELL EFFICIENCY

M. N. Al-Maliki[1], L. M. AbdAli[2], H.A. Issa[3], B.A. Yakimovich[4], V.V. Kuvshinov[5], F. M. Al-Rufaee[6]
[1]Ministry of Higher education and scientific research of Iraq, Projects Department
[2]University of Kufa, Najaf, *54001, Iraq*
[3]University of Thi-Qar, *Thi-Qar, 64001 Iraq*
[4,5]Federal State-Funded Educational Institution of Higher Professional Education “Sevastopol State University”, Institute of Nuclear Energy and Industry,*7, Kurchatova st., Sevastopol, 299015, Russia*
[6]Wasit University, Wasit, Iraq

Abstract. High outdoor temperatures are one issue that comes up while producing renewable energy (using solar panels) in Iraq (Baghdad). The operating temperature of silicon sun cells, which decreases the energy provided by these cells and increases their temperature, has a significant impact on the electrical performance of solar panels due to the characteristics of crystalline silicon utilized in the construction of solar cells. Additionally, a heat exchanger that uses water as the coolant was used to cool the solar panels in order to control this energy loss. Using a copper heat exchanger to cool a solar cell, this study looked at how this cooling technique affected the temperature and effectiveness of a photovoltaic system. We made use of a heat and light source. When using a halogen lamp, the results showed an accelerating pattern, with the open circuit voltage decreasing as the solar cell temperature increased. However, when using a heat exchanger, the cell temperature increased gradually, and as a result, the open circuit voltage decreased more gradually than in the first case during the same period, resulting in higher photovoltaic system efficiency under the same circumstances.

***Keywords**: Solar Cells, Refrigeration, Heat Exchanger, Heat Transfer*

ТЕХНОЛОГИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТРЕКЕРНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ УСТАНОВОК

Власов Н.А.[1], Кувшинов В.В.[1], Коломийченко В.П.[2], Чепенюк А.А.[1],Березняк В.А.[1]
[1]Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская 33, 299053, Севастополь, Россия
[2]Черноморское высшее военно-морское училище имени П.С. Нахимова,
ул. Павла Дыбенко, 1А, 299028, г. Севастополь, Россия
e-mail: VVKuvshinov@sevsu.ru

Аннотация.В этой работе приведены результаты экспериментальных исследований солнечных фотоэлектрических установок с принудительной системой ориентации на направление потока солнечной радиации. В предложенной работе были исследованы трекерные системы ориентации на направление потока солнечной радиации рабочих поверхностей фотоэлектрических панелей. В основе конструкции данных установок была использована домкратная системы подъёма фотоэлектрических панелей с целью установки их рабочей поверхности перпендикулярно направлению падения солнечных лучей. В работе было показано, что метод слежения и ориентации солнечной панели относительно солнца повышает вырабатываемую энергию до 40 %. Исследования установок на основе возобновляемых источников энергии были проведены кафедрой Возобновляемых источников энергии и электрических систем и сетей на Севастопольском полигоне высокотехнологичных технологий, расположенном на площадке базы отдыха «Горизонт» в Севастопольском государственном университете. Площадка расположена на открытом месте с высокой солнечной инсоляцией, что позволяет с высокой эффективностью проводить исследования солнечных установок. Проведенные исследования показали, что использование систем ориентации для солнечных установок энергоснабжения, позволяет значительно повысить выработку электрической энергии.
Ключевые слова. *Система ориентации, энергетическая система, фотоэлектрическая батарея, солнечная установка, трекерная система.*

Введение. Одним из перспективных направлений использования солнечной энергетики является применения фотоэлектрических систем (ФЭС) - систем прямого преобразования световой энергии солнечного излучения в электричество. Преимущества ФЭС прямого преобразования состоят в том, что они не имеют движущихся механических частей, не нуждаются в воде или другом теплоносителе. В зависимости от конструктивного исполнения практически не нуждаются в обслуживании [1].

В настоящее время в результате использования новых полупроводниковых материалов, повышения их коэффициента полезного действия, удешевления стоимости и качественного улучшения характеристик стало возможным более широкие применение фотоэлектрических преобразователей и реализованных на их основе солнечных батарей [2].

Вопрос о направлении рассеянного излучения является более сложным, потому что это излучение (по определению) исходит из разных частей неба, в зависимости от состояния атмосферы. Наиболее точные данные о соотношении прямого и рассеянного излучения содержат метеорологические пособия для различных географических районов мира или путем практических измерений. При отсутствии этих данных представляется возможным использовать приближенные методы [3].

Используются среднемесячные значения суточных поступлений солнечной радиации на горизонтальную поверхность, которые можно найти в справочной литературе. Как правило, коллекторы устанавливаются стационарно с фиксированным оптимальным углом наклона плоскости коллектора. Угол установки приемной поверхности составляет: $S=\varphi\pm15^o$ где φ – это широта места установки коллектора [4]. На рисунке 1 приведена система измерений, определяющая углы установки приемных панелей для энергетических солнечных установок планарной конструкции.

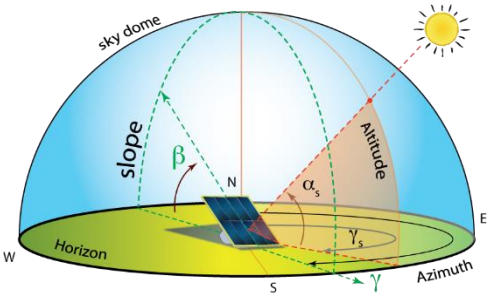


Рисунок 1 – Угол солнечной высоты и азимут поверхности для наклонной солнечной панели

Как видно из рисунка расположение платформы, на которой крепятся, фотоэлектрические панели определяется несколькими углами установки, такими как азимутальный, часовой и угол наклона.

Для повышения эффективности при генерации электроэнергии были разработаны платформы, имеющие возможность поворота по одной или по двум осям за счет использования трекеров. При использовании таких систем возможно значительно увеличить выработку солнечной электрогенерирующей установки. Однако реализация этих проектов сталкивается со значительными трудностями, особенно при проектировании технических деталей следящей платформы, с установленными на ней фотоэлектрическими модулями. При увеличении площади пластины солнечных панелей появились препятствия, требующие технического решения. В данной работе будет предложена система с использованием идеи домкрата [5].

Постановка задачи исследования. При постановке задачи выбора наиболее подходящей конструкции солнечной установки с системой ориентации на Солнце акцент был сделан на выбор оптимального угла наклона платформы с установленными на ней фотоэлектрическими модулями (панелями) [6].

На практике широко применяются солнечные панели, установленные на неподвижной конструкции в фиксированном положении. Данная конструкция проста и легка в реализации. Для продуктивной работы такой установки необходимо выбрать оптимальный угол наклона, относительно щерены земного пояса. Угол наклона – угол между горизонтальной плоскостью и солнечной панелью [7].

Но солнечные панели на статичной основе не могут следить за положением солнца в течение дня. От того оптимальный угол, составляющий 90 градусов, не выдерживается во время генерации в течение всего светового дня, из-за чего появляются потери при увеличении угла падения лучей на платформу [1].

Вследствие движения Земли вокруг Солнца, имеют место также сезонные вариации. В зимнее время солнце не достигает того же угла, как в летний сезон. Оптимально в летний период будет солнечные панели располагать горизонтально, а в зимний приподнимать вертикально с подъёмом на несколько градусов. Угол наклона для работы летом выбирается меньше, чем для работы зимой. Если нет возможности менять угол наклона дважды в год, то панели должны располагаться под оптимальным углом, значение которого лежит примерно посередине между оптимальными углами для летнего периода и зимнего. Для каждой широты есть свой оптимальный угол наклона панелей. Только для местностей около экватора солнечные панели должны располагаться почти горизонтально, но даже и там они устанавливаются под небольшим углом, чтобы дать дождям смывать грязь с солнечной батареи [5-7].

Обычно для весны и осени оптимальный угол наклона принимается равным значению широты местности. Для зимы к этому значению прибавляется, а летом отнимается 10-15 градусов. Поэтому обычно рекомендуется менять дважды в год угол наклона с «летнего» на «зимний» (рисунок 2). Если такой возможности нет, то угол наклона выбирается примерно равным широте местности [3].

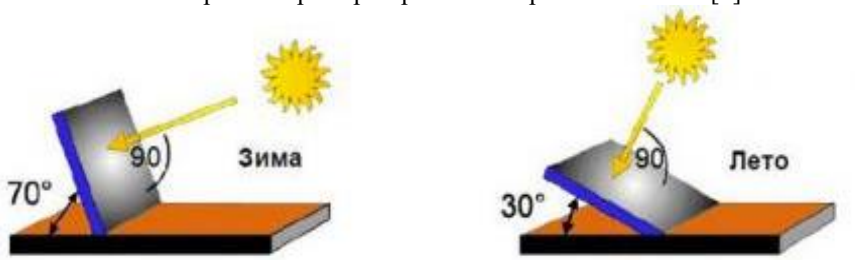


Рисунок 2 – Ориентирование панели в зимний и летний период

Экспериментальный стенд с трекерной системой расположен на площадке базы отдыха «Горизонт» в Севастопольском государственном университете. Внешний вид экспериментального стенда показан на рис.3.



Рисунок 3 – Трекерная система для фотоэлектрических панелей (СевГУ)

Угол берётся из таблицы, в которой указаны приемлемые значения, а именно при какой широте, необходимо взять оптимальный угол наклона (таблица 1) [1].

Таблица 1 – Оптимальные углы наклона солнечных батарей для различных широт

Широта местности	Угол наклона
0° - 15°	15°
15° - 20°	Угол наклона равен широте
25°- 30°	+ 5° к широте местности
30° - 35°	+ 10° к широте местности
35° - 40°	+ 15° к широте местности
Больше 40°	+ 20° к широте местности

Существует различное множество методов поворота полотна солнечной панели для сохранения перпендикулярно положения относительно падения солнечных лучей. Одним из таких методов является использование трекеров, которые делятся на одноосевые и двухосевые. Рациональное использования тех или иных зависит только от местности, в которой будут устанавливаться солнечные панели [5].

С одной осью полярные средства отслеживания — горизонтальные средства отслеживания. Отслеживающие системы с одной осью перемещаются только в один угол. Таким образом, солнце перпендикулярно модулю только в одной плоскости. Лучшие условия для систем отслеживания с одной осью достигаются, если ось параллельна оси Земли. Чтобы поддерживать точность, эти солнечные системы отслеживания регулируются вручную, чтобы компенсировать сезонные эклиптические сдвиги, которые происходят осенью, зимой, весной и летом. В отслеживающих системах с двумя осями, солнце всегда перпендикулярно батарее. Также средства отслеживания используют двигатели для управления перемещениями посредством программируемых контроллеров, микропроцессоров или контролирующих устройств GPS. Они обеспечивают точное отслеживание солнечного перемещения. Программы в пределах блока управления используют комбинацию солнечных алгоритмов перемещения, которые регулируют вращательное перемещение оси в направлениях, которые постоянно поддерживают минимальный угол в течение всех сезонов [4-6].

Установка трекерной системы позволяет добиться увеличения выработки электроэнергии на 30 — 40 % по сравнению с солнечными электростанциями, использующими неподвижно закрепленные солнечные батареи. Рисунок 4 наглядно иллюстрирует, как изменяется типовой дневной график генерации электроэнергии при переходе со стационарных опорных металлоконструкций для солнечных батарей на подвижные двухосевые трекерные системы [21].

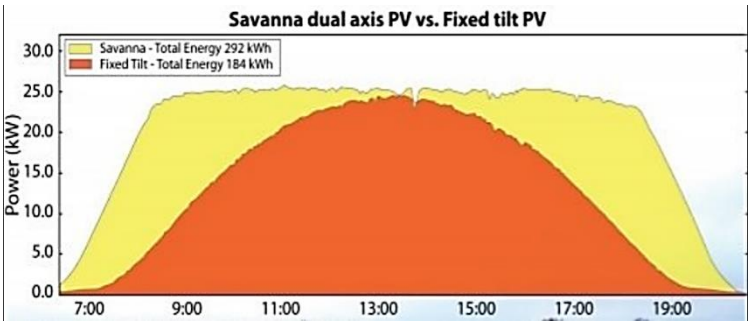


Рисунок 4 – График соотношения вырабатываемой энергии, статичной и динамичной панели

Для проведения экспериментов требовалось провести разработку поворотной системы солнечной панели.

Несмотря на все достоинства системы отслеживания, существуют следующие проблемы:

– Создание крепкой платформы, способной выдержать вес панелей, а также повышение устойчивости при сильных порывах ветра.

– Создание механизма поворота тяжелой платформы с высокой парусностью.

Большие солнечные батареи из-за повышенной парусности подвержены деформации, что приводит к изменению угла падения, а значит к ухудшению генерации электроэнергии. В крайних случаях к поломке платформы.

Для повышения устойчивости солнечной панели к сильным порывам ветра предлагается поместить опору по четырем углам каркаса (рис. 5). Каждая из которых будет иметь возможность подниматься и опускаться. При умной, взаимной системе ориентирования, опоры будут располагать панель под нужным углом по отношению к солнечному свету, а именно под углом 90 градусов.

В качестве генератора постоянного тока на платформе устанавливался фотоэлектрических модуль KV-260, номинальной мощностью 260 Вт. Аналогичные модули используются на Севастопольской солнечной электростанции, работающей параллельно с сетью и поставляющей электрическую энергию в общую энергосистему города Севастополя.



Рисунок 5 – Предлагаемая платформа с фотоэлектрическим модулем KV-260

При большей массе платформы можно увеличить количество опор. Таким образом, достигается максимальная надежность, что обезопасит платформу от деформаций и выхода из строя. В результате проведенных исследований был получены данные анализа потерь мощности.

Пользуясь таблицей 2, рассчитаем количество потерь вырабатываемой мощности солнечной панели в летний период времени.

Таблица 2 – Потери мощности при отклонении солнечного света относительно панели

Градус отклонения	Потери
9 °	1,2 %
18 °	4,9 %
40 °	19,0 %
45 °	29,0 %

На рисунке 4 показана траектория солнца, указана рабочая площадь на протяжении года в виде красного окна.

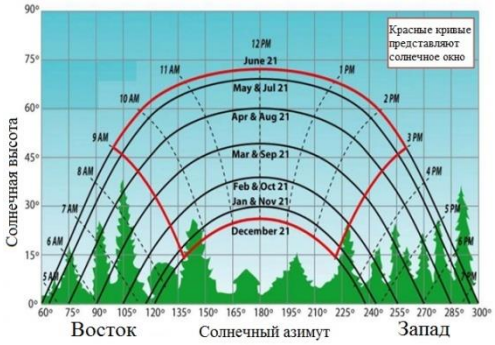


Рисунок 4 – Рассчитанная траектория передвижения солнца

Расчет будет проводиться с учетом лучших показаний, которые можно получить от установки только в летний период времени. Работа солнечной панели в летний сезон составляет от 8 до 10 часов, возьмем 9 часов как за среднюю величину. Пусть установка будет постоянно ориентирована под оптимальным углом относительно широты своего места расположения, максимальная вырабатываемая мощность 260 Вт. Проводится расчет солнечной панели в статическом положении, рабочий угол падения составляет 90°. Вычисляемое время работы 5 часов. Полученные результаты запишем в таблицу 3.

Таблица 3 – Идеальная модель вычисления потери солнечной панели при фиксированной модели

Градус отклонения	Потери, Вт	Мощность, Вт	Средняя мощность, Вт
0 ° — 9 °	3,12	256,88	224,84
9 ° — 18 °	12,74	247,26	
18 ° — 40 °	49,4	210,6	
40 ° — 45 °	75,4	184,6	

В результате экспериментальных расчётов за всё время выработка солнечной установки составит 1,29 кВт*ч. Произведем расчет потери мощности солнечной установки при использовании трекерной системы с возможностью ориентирования панель перпендикулярно Солнцу. Рабочий угол будет составлять 180° при учете, что при угле 90° установка будет вырабатывать полную мощность, а именно 260 Вт. Полученные результаты запишем в таблицу 4.

Таблица 4 – Идеальная модель вычисления потери солнечной панели с использованием трекеров

Время суток	Градус отклонения	Потери, Вт	Мощность, Вт	Средняя мощность, Вт
Утро/вечер	0 ° — 9 °	3,12	256,88	231,84
	9 ° — 18 °	12,74	247,26	
	18 ° — 40 °	49,4	210,6	
	40 ° — 45 °	75,4	184,6	
День	0 °	0	260	

В результате имеем, что при использовании системы ориентации на Солнце, выработка фотоэлектрической панели составит 2,07 кВт*ч. Это на 37,7% больше чем при использовании солнечной установки с фиксированной опорой.

Выводы. При анализе полученных результатов было выявлено несколько проблем с конструкторскими особенностями солнечных панелей. А именно с надежностью системы позиционирования при отслеживании солнечного света.

Для решения поставленных проблем был предложен механизм, позволяющий повысить устойчивость и надежность системы солнечных панелей, а также позволяющий увеличить получение электроэнергии. При расчете было подтверждено, что метод слежения и ориентации солнечной панели относительно солнца повышает вырабатываемую энергию на 40 %.

Предложенные системы ориентации возможно использовать в системах солнечного электроснабжения малой мощности, которые используются для автономных потребителей в минигостиницах, на дачных

участках, а также в малых фермерских хозяйствах. Электрическая мощность установок, используемых на этих объектах обычно не превышает 30 кВт, что дает возможность использовать не энергоёмкие системы аккумулирования, расположенные в подсобных помещениях жилых строений. При использовании предложенных установок возможно значительно снизить нагрузку на существующие электрические сети и сэкономить традиционные энергоресурсы.

Для территории Севастополя, на которой расположено значительное количество малых жилых и курортно-рекреационных объектов, предложенные солнечные системы электроснабжения могут значительно дополнить генерирующие мощности, использующие традиционные источники энергии, что способствует улучшению энергетической и экологической обстановки в регионе.

Список литературы / References:

1. Kuvshinov V.V., Al-Rufaee F.M. The Use of Solar Power Plants to Provide Energy Security of the Crimean Region, Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4,pp 252–255.

2. Layth Mohammed Abd Ali, Haider Ahmed Mohmmed and Husam Abdulhusein Wahhab, A Novel Design of 7-Level Diode Clamped Inverter. Journal of Engineering and Applied Sciences, 2019, no.14, pp. 3666-3673.

3. Zondag, H., PVT ROADMAP, A European guide for the development and market introduction of PV-Thermal technology, PV Catapult - Contact n° 502775 (SES6) / H. Zondag, M. Bakker, W. van Helden, Energy Research Centre of the Netherlands ECN, 2006.

4. Abd Ali L.M., Ahmed Mohmmed H., and Anssari M.O.H. Modeling and simulation of tidal energy, J. Eng. Appl. Sci., 2019, no. 14, pp. 3698–3706.

5. Уббиниязов Ж. К., Максудова Н. А. Моделирование систем солнечных батарей панельного типа с трекерной системой и без на базе программного обеспечения «Systemadvisermodel», а также сравнение их эффективности // Молодой ученый, 2018. No.19, С. 166-170.

6. Guryev V.V., Yakimovich B.A., Al-Rufaee F.M. The Development of the Optimal Model of Energy Resources Management in Energy Systems of the Republic of Crimea and the Middle East, Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 3, pp 189–194.

7. Фотоэлектрические приборы из кристаллического кремния. Методика коррекции результатов измерения вольтамперной характеристики (МЭК 891-87): ГОСТ 28976-91. – [Введ. 19.04.91]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 42 с. – (Национальный стандарт России).

TECHNOLOGIES FOR USING TRACKER SYSTEMS FOR SOLAR INSTALLATIONS

Vlasov N.A.[1], Kuvshinov V.V.[1], Kolomiychenko V.P.[2], Chepenyuk A.A.[1], Bereznyak V.A.[1]
[1] Sevastopol State University, st. Universitetskaya 33, 299053, Sevastopol, Russia
[2] Black Sea Higher Naval School named after P.S. Nakhimov,
st. Pavel Dybenko, 1A, 299028, Sevastopol, Russia
e-mail: VVKuvshinov@sevsu.ru

Abstract. This paper presents the results of experimental studies of solar photovoltaic installations with a forced system of orientation to the direction of the solar radiation flow. In the proposed work, tracker systems of orientation to the direction of the flow of solar radiation of the working surfaces of photovoltaic panels were studied. At the heart of the design of these installations, a jacking system for lifting photovoltaic panels was used to install their working surface perpendicular to the direction of incidence of sunlight.

Key word*. Orientation system, energy system, photovoltaic array, solar installation, tracker system.*

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕСПЕРЕБОЙНОЙ РАБОТЫ ЭЛЕКТРООБОРУДОВАНИЯ МАЛОЙ МОЩНОСТИ

Березняк В.А.[1], Кувшинов В.В.[1], Бордан Д.Ф.[1], Власов Н.А.[1], Жильцов А.С.[1]
[1]Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская 33, 299053, Севастополь, Россия

Аннотация. В этой статье рассматривается комплексный подход к увеличению эффективности работы кремниевых фотоэлектрических элементов и использованию их в качестве зарядных устройств малой мощности. Проведены экспериментальные исследования и получены характеристики фотоэлектрической панели, используемой для обеспечения бесперебойной работы ESM-аппарата электро-мышечной стимуляции. В качестве солнечной батареи использовались фотоэлектрические преобразователи с нано-модифицированной поверхностью. В частности, для хорошего энергообеспечения потребителей предложенными солнечными батареями, необходимо использовать высокоэффективные элементы солнечного преобразования с высоким КПД. В таких установках могут использоваться нано-модифицированные рабочие поверхности (кремниевые фотопреобразователи с поверхностью, модифицированной наночастицами серебра), позволяющие эффективно получать электрическую энергию с приёмной поверхности. Предлагаемое решение позволяет значительно повысить эффективность преобразования солнечной энергии и обеспечить качественную работу электросистемы. Установлено улучшение функциональных свойств (КПД и мощности) модифицированных фотоэлектрических преобразователей, работающих в составе комплексной зарядной фотоэлектрической установки с бесперебойным источником питания.
Ключевые слова. *Солнечные элементы, фотоэлектрический модуль, нано-модифицированные элементы преобразователь солнечной энергии, EMS-технологии, блок источника резервного питания, электрический генератор, фотоэлектрические преобразователи, альтернативная энергия, солнечные модули.*

Введение. Солнечный свет – возобновляемый и неисчерпаемый источник, который используется для получения как тепловой, так и электрической энергии. Кроме того, солнечная энергетика является наиболее экологически чистой, практически не имеющей вредных выбросов. Полное количество солнечной энергии, поступающей на поверхность Земли за неделю, превышает энергию всех мировых запасов нефти, газа, угля и урана [1],

В настоящее время преобразование солнечной энергии в электрическую является одним из самых перспективных направлений [2], Генерация электрической энергии осуществляется с помощью фотоэлектрических преобразователей (ФЭП), которые широко используются для энергообеспечения населения, объектов производства, космических станций. Работа ФЭП основана на фотовольтаическом эффекте, который возникает в неоднородных полупроводниковых структурах при воздействии на них солнечного излучения [3]. Однако главной проблемой для их широкомасштабного использования является низкий мощностной КПД, невысокая плотность и непостоянство потока естественной солнечной радиации, преобразовываемой в электрическую энергию, и, как следствие, – сравнительно высокая себестоимость на единицу мощности [4].

Наибольшее распространение получили полупроводниковые ФЭП на основе монокристаллического либо поликристаллического кремния. При этом коэффициент преобразования солнечной радиации в электрическую энергию современными серийными кремниевыми фотоэлектрическими модулями не превышает 15–20%. Фотоэлементы на основе поликристаллического кремния имеют самый дешёвый ватт электроэнергии, но их выработка ещё ниже. Всё это стимулирует поиски повышения эффективности ФЭП [3-5]. Таким образом, недостаточная эффективность существующих гелиотехнических материалов является одной из главных причин, препятствующих развитию солнечной энергетики. В этом смысле задача повышения характеристик промышленно выпускаемых фотоэлементов безусловно является актуальной.

Постановка задачи исследования. Для работы современной медицинской техники используется большое множество различных систем электропитания. Одна часть этих установок работает исключительно от сети переменного тока, другая использует встроенные элементы питания. Однако наиболее эффективно использовать комбинированные системы электроснабжения, в которых предусмотрены аккумуляционные блоки бесперебойного питания с возможностью подзарядки от общей энергосистемы. Но что делать при длительном отсутствии централизованного электропитания в течении длительного времени. Наиболее логично использовать какие-либо подручные средства, которые могут генерировать электричество малой мощности и обеспечивать бесперебойную работу. Такие системы должны удовлетворять определенным требованиях и при их работе качество и срок службы вспомогательного и основного электрооборудования не должен уменьшаться.

Для курортно-рекреационной системы (бальнеология, курортология, лечебная физкультура, массаж и др.) используется различное оборудование, которое имеет определенные технические характеристики. В частности, существует так называемые EMS-технологии (EMS-аппараты), используемые в медицинских (реабилитационных) целях. Цель работы является обеспечение качественной работы медицинского оборудования с использованием энергосберегающих технологий и солнечных элементов для бесперебойной работы EMS аппарата. Для достижения поставленной цели в качестве зарядной батареи для бесперебойного

источника питания были использованы солнечные преобразователи. Однако постоянное использование для работы в не стационарных условиях и перемещение вне студий и медицинских салонов может привести к поломкам оборудования. Поэтому для решения этой проблемы были выбраны фотопреобразователи с повышенными энергетическими характеристиками. Одной из целей работы являлось создание зарядной энергоэффективной солнечной панели на основе фотоэлектрического преобразователя с нано модифицированной приёмной поверхностью [5-7], которую можно было использовать для обеспечения бесперебойной работы EMS аппарата. Внедрение EMS-технологий с источниками резервного питания (БИРП) для курортно-рекреационных объектов является перспективным направлением.

Результаты исследования. При разработке электроэнергетической установки для обеспечения бесперебойной работы EMS-аппарата были использовании кремниевые фотопреобразователи с рабочей поверхностью, нано модифицированной ионами серебра. Работы были выполнены методом ионного резонанса в лаборатории искрового плазменного спекания, находящийся в МГТУ «Станкин» в г. Москва [5-7]. Полученные солнечные элементы обладают высоким коэффициентом преобразования, повышенной твердостью и эффективностью работы. Их мощностные характеристики приведены на рис. 1.

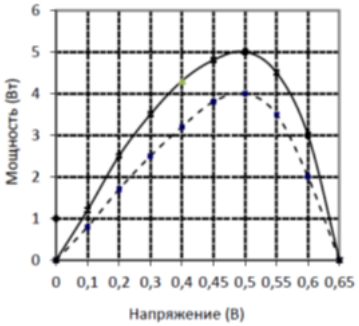


Рисунок 1 – Мощностные характеристики кремниевых элементов (сплошная линия – с модифицированной поверхностью, пунктирная линия – заводские характеристики)

Как видно из графиков (рис. 1), имеет место увеличение на 20 % мощностных характеристик фотоэлектрических преобразователей при нанесении на их рабочую поверхность нанопокрытий. В натурных условиях изменения угла падения лучей на приемную поверхность фотоэлектрического модуля на определенную величину приводят к соответствующему изменению освещенности рабочей поверхности модуля *EO*, что, в свою очередь, влияет на работу фотоэлектрического модуля [8-10]. Смоделировать ситуацию изменения освещенности рабочей поверхности при движении солнца по горизонту можно, изменяя в течение короткого времени положение угла установки фотоэлектрического модуля к горизонту и проводя при этом прямые измерения тока и напряжения модуля при изменении нагрузочного сопротивления [7]. На рис. 2 показаны теоретические и экспериментальные характеристики

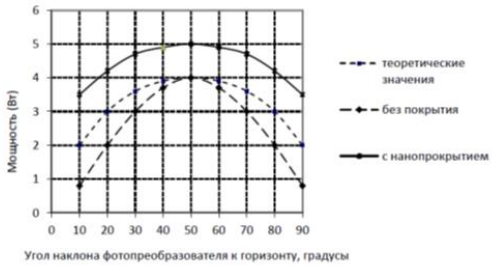


Рисунок 2 – Мощностные характеристики фотопреобразователей при изменении угла падения солнечных лучей на рабочую поверхность

Как видно из графиков солнечные элементы с наномодифицированной поверхностью более эффективно преобразовывают поток солнечной радиации при критических углах падания [10].

Увеличение преобразования фотоэлементов при малых углах падения солнечных лучей способно значительно поднять выработку электроэнергии солнечными модулями. На графиках (рис. 1 и 2) видно существенное увеличение мощностных характеристик фотоэлементов, используемых в заводских модулях, при нанесении на них покрытий из наночастиц серебра и сохранение их мощностных характеристик при малых углах падения солнечной радиации [4, 7],

Использование фотоэлементов с нанопокрытиями позволяет увеличить выработку электроэнергии фотоэлектрическими установками за счет более полного преобразования потока падающей солнечной радиации даже при малых углах падения солнечных лучей на приёмную поверхность [5-7],

Полученные данные будут способствовать росту мощностных характеристик различных типов солнечных элементов, увеличению их коэффициента преобразования, повышению эффективности фотоэнергетических установок и устройств различного назначения, не увеличивая при этом площадь их приемной поверхности, что существенно расширит сферу использования солнечных энергетических установок [10].

Использование поликремневых фотоэлементов с нано-модифицированной поверхностью для заряда систем аккумулирования, используемых для EMS-аппарата. Использование БИРП систем с фотоэлементами для работы EMS-аппаратов вне центров в "полевых условиях", при отсутствии доступа к общей энергосети.

Результаты проведенной работы расширяют представления о процессах формирования функциональных поверхностей, функционирования фотоэлектрических преобразователей энергии, влияния микропримесей на эффективность работы фотоэлектрических преобразователей. Установленные закономерности позволяют оценивать эффективность модифицирования фотоэлектрических преобразователей.

Выводы. Использование EMS-технологий для курортно-рекреационного комплекса санаторных учреждений республики Крым и города Севастополь способствует увеличению эффективности работы реабилитационных центров и выздоровлению людей, страдающих такими заболеваниями как мышечная атрофия, заболевания опорно-двигательного аппарата и т. д. Расширение использования предложенных EMS-аппаратов с истопниками бесперебойного питания и зарядными блоками из солнечных панелей способствует более качественному лечению.

В ходе выполнения работы было выявлено, что модифицирование поверхности фотоэлементов наночастицами серебра приводит к повышению мощностных характеристик на 20 % за счёт инициирования эффекта поверхностного плазмонного резонанса.

Использование фотоэлементов с повышенными характеристиками способствует увеличению срока их эксплуатации и увеличению коэффициента преобразования.

Внедрение солнечных установок в EMS-технологии способствует более высокой эффективности использования медицинского оборудования за счет работы в натурных условиях в местах отдыха в различные периоды времени года.

Список литературы / References:

1. Сибикин Ю.Д., Сибикин М.Ю., Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии, М.: КНОРУС, 2010. 232 с.

2. Кувшинов В.В., Морозова Н.В. / Возможности повышения мощностных характеристик солнечных установок для использования в энергетике Крыма // М.: Спутник+, 2017. 175 с.

3. Фотоэлектрические приборы из кристаллического кремния. Методика коррекции результатов измерения вольтамперной характеристики (МЭК 891-87): ГОСТ 28976-91. – [Введ. 19.04.91]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 42 с. – (Национальный стандарт России).

4. Колтун М.М. Оптика и метрология солнечных элементов. М.: Наука, 1985. 300 с.

5. Васильев А.М., Кукушкин Д.Ю., Трофимов В.В. Осаждение нанокластеров металлов из коллоидных растворов на поверхность пористых рулонных материалов методом электрофореза // Известия ран. серия физическая, 2019 том, № 12(83), С. 1670–1674. DOI: 10.1134/S0367676519120305/

6. The application of nanoclaster coatngs for modification of image receiving surface of thermophotoelectric energy converters / Krit B.L., Kukushkin D.Y., Sleptsov V.V., Kuvshinov V.V., Omel'chuk Y.A., Morozova N.B., Revenok T.V. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2020. Т. 56. № 1. С. 100-104.

7. Слепцов В.В., Тянгинский А.Ю., Остроухов Н.Н., Церулев М.В. Электроимпульсная технология получения, диагностика и биологическое применение гидрозолей металлов. Физика и химия обработки материалов. 2013 г., №1, с. 77-82.

8. Раушенбах Г. Справочник по проектированию солнечных батарей. М.: Энергоатомиздат, 1983. 397 с.

9. Андреев В.М., Грилихес В.А., Румянцев В.Д. Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения. Л.: Наука, 1989. 405 с.

10. Возможности повышения мощности фотоэлектрических преобразователей модификацией их поверхностей нанокластерами серебра / Кувшинов В.В., Крит Б.Л., Морозова Н.В., Кукушкин Д.Ю., Савкин А.В. // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2018. № 1 (43). С. 36-42.

PROMISING TECHNOLOGIES TO ENSURE UNINTERRUPTED OPERATION OF LOW-POWER ELECTRICAL EQUIPMENT

Bereznyak V.A.[1], Kuvshinov V.V.[1], Bordan D.F.[1], Vlasov N.A.[1],Zhiltsov A.S.[1]
[1] Sevastopol State University,
st. Universitetskaya 33, 299053, Sevastopol, Russia

Abstract. This article discusses an integrated approach to increasing the efficiency of silicon photovoltaic cells and using them as low power chargers. Experimental studies have been carried out and the characteristics of the photoelectric panel used to ensure the smooth operation of the ESM-device for electro-muscular stimulation have been obtained. As a solar battery, photoelectric converters with a nano-modified surface were used. In particular, for a good energy supply of consumers with the proposed solar panels, it is necessary to use highly efficient solar conversion elements with high efficiency.

Key word. *Solar cells, photovoltaic module, nano-modified elements solar energy converter, EMS technology, backup power supply unit, electric generator, photovoltaic converters, alternative energy, solar modules*

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СУДОВЫХ УСТАНОВОК

Бордан Д.Ф.[1], Кувшинов В.В.[1], Власов Н.А.[1], Жильцов А.С.[1],Березняк В.А.[1]
[1]*Севастопольский государственный университет,*
ул. Университетская 33, 299053, Севастополь, Россия

Аннотация. Приведены результаты методик получения водорода для энергетических установок. Энергетические установки могут работать как на газе метан, так и на некоторых различных газах с особыми примесями, например пропан-бутан и др. Однако с учетом добавления в качестве присадок к топливу водорода значительно улучшается эффективность использования и происходит значительная экономия. Для получения водорода можно использовать различные методы. Самый простой и наиболее изученный метод – это электролиз, однако это и самый дорогой метод получения. Для этого метода необходимо значительное количество электрической энергии, цена на которую может превышать цену газа. Для использования этого метода электричество можно получать от ветровых или солнечных станций, причем эти станции могут не работать на общую энергосеть, а использоваться специально для получения водорода и не зависеть от потребителей энергии. Так как ветровые и особенно солнечные станции сильно зависят от погодных условий, генерирующим компаниям невыгодно закупать у них электричество. При использовании этих станций для получения водорода, существующая проблема в значительной мере решается. Особенно эффективно получение водорода из биомассы и различных отходов коммунальных хозяйств и производств в этой работе описаны различные методы такого получения.
Ключевые слова. *Электролиз, ветроэнергетическая система, фотоэлектрическая батарея, солнечная установка, биомасса.*

Введение. Водород не является первичным источником энергии. Накопитель водорода в техническом смысле подобен аккумуляторной батарее или бензобаку. Водород нужно произвести, сохранить и доставить к системам, использующим водород для получения электроэнергии. Сегодня основными способами получения водорода в мире являются следующие технологии. Технологии улавливания и хранения углерода CCS связаны с решением большого числа технических, экологических и финансовых вопросов. На первый взгляд захоронение двуокиси углерода может быть использовано для снижения концентрации, данного веществе в околоземном пространстве, что связывается в настоящее время с климатическими изменениями на нашей планете. При этом считается, что создание искусственных кладовых двуокиси углерода не приведет к отрицательным последствиям в дальнейшем. Эти утверждения представляются недостаточно убедительными. Имеющийся опыт позволяет нам постулировать, что безопасных влияний на естественные процессы на планете быть не может. Если увеличение концентрации двуокиси углерода в околоземном пространстве является вредным, то закачка данного вещества в подземные слои также приведет к отрицательным последствиям. Совсем недавно считались безопасными изменения, вносимые человеком в околоземное пространство. Теперь предлагается расширить область техногенного влияния, подчинив ей не только нижние слои атмосферы и поверхность земли, но и ее недра. Четвертый энергопереход предполагает полный отказ от использования ископаемых топлив и создание безуглеродной энергетики. Поэтому использование природного газа и каменного угля для получения водорода можно допустить только в течение достаточно ограниченного периода времени. По прогнозам, опубликованным в Глобальном отчете Центра REN21 о состоянии возобновляемой энергетики в мире, использование бурого угля будет практически прекращено на Земле к 2035 году, каменного угля – к 2045 году, нефти, газа, ядерного топлива – к 2050 году. В российских условиях, где разведанных запасов угля достаточно еще на 250…300 лет, в отличие от природного газа, запасы которого оцениваются всего в 50…60 лет, прогнозируемое время допустимого использования каменного угля составляет порядка двух-трех десятков лет.

Постановка задачи исследования. Использование биомассы и органических отходов для получения синтезгаза (и, далее, водорода) получило широкое распространение в странах Западной Европы, и, до 60-х годов 20-го века, в СССР. В странах Европы создаются специальные плантации по выращиванию быстрорастущих деревьев, которые используются в качестве возобновляемого энергетического топлива, а также в качестве сырья для получения водородосодержащего топливного газа. В России нет необходимости создавать подобные плантации, поскольку в нашей стране находится примерно 24% располагаемых мировых запасов древесины и около 50% торфа. И одних только отходов в процессах сельхозпроизводства, лесопереработки, деревообработки, а также торфоиспользования достаточно, чтобы покрыть значительную часть потребности в электрической и тепловой энергии в РФ. Именно данные ресурсы могут составить базу для существенной части альтернативной энергетики в нашей стране.

Выше уже говорилось, что к биомассе относят торф, древесные и сельскохозяйственные отходы, а также отходы жизнедеятельности различных видов. Энергетическая утилизация последних, в силу значительного урона, который наносят окружающей среде многочисленные хранилища данного вида отходов, рассматривается к настоящему времени в качестве одного из приоритетных направлений использования для энергетических целей различных видов биомассы. Как известно, ресурсы данного вида

сырья в стране значительны. Именно поэтому энергетическая утилизация является приоритетным направлением снижения нагрузки на природное равновесие от отходов жизнедеятельности. Высокоэффективных технологий получения электрической энергии из биомассы (в том числе из отходов жизнедеятельности) для нужд распределенной энергетики не существует ни у нас в стране, ни за рубежом [16]. В данном случае было бы более логичным использовать вместо понятия «отходы» термин «местные топливно-энергетические ресурсы». Эти ресурсы нерационально перевозить на большие расстояния. Они должны использоваться для целей местной распределенной энергетики. К настоящему времени известны две технологии получения энергетического газа при термической переработке биомассы: газификация и пиролиз. Наиболее распространен пиролиз. При пиролизе (нагреве перерабатываемого материала без доступа окислителя) возможно получение энергетического газа с теплотворной способностью до 5000 ккал/м^3. Побочными продуктами пиролиза являются твердая и жидкая фазы. Теплота сгорания получаемой газообразной фазы не превышает 25% от энергии, аккумулированной в перерабатываемой биомассе. Оставшаяся энергия распределяется между жидкой и твердой фазами. С экологической точки зрения жидкая фаза пиролиза небезопасна, ее переработка, либо утилизация связаны со значительным усложнением технологии и дополнительными затратами. Необходима разработка технологий получения сухого энергетического газа при термической конверсии биомассы. Недостатком всех автотермических технологий газификации являются низкие потребительские свойства получаемого газа: теплотворная способность не выше 1300 ккал/м^3, а адиабатная температура горения – 1400^{0}С. Получаемый при газификации газ примерно на 50–60% состоит из водорода и окиси углерода, остальное – азот. При парокислородном дутье показатели улучшаются, но значительно возрастают капитальные вложения и эксплуатационные расходы. Использование газа с низкой теплотворной способностью в современных энергетических агрегатах, рассчитанных на высокие тепловые нагрузки, нерационально. Для энергетического использования продуктов переработки биомассы необходимо осуществление процесса получения энергетического газа экологически безопасными методами, при этом получаемый газ не должен содержать жидкой фазы и иметь достаточный уровень теплотехнических параметров, обеспечивающий возможность его использования в современном высокоинтенсивном энергетическом оборудовании. Подобным требованиям соответствуют разработки ОИВТ РАН по новому процессу конверсии биомассы с получением энергетического газа с калорийностью на уровне 2500…3000 ккал/м^3 и адиабатной температурой горения 1900…2000^{0}С .

В работах [18,19] уже было представлено объяснение, что использование местных топливно-энергетических ресурсов с экономической точки зрения является более выгодным по отношению к централизованному энергоснабжению. Более подробно сравнение параметров технико-экономической эффективности централизованной и распределенной энергетики представлено в публикации [20]. Состав газов, получаемых по разрабатываемой в ОИВТ РАН технологии из различных видов биомассы, приведен в табл. 1.

Как следует из приведенных данных, суммарное содержание H_2 + CO в получаемом газе составляет порядка 80-95%. При этом отношение H_2 /CO для разных видов биомассы также различно.

По технологии ОИВТ РАН при переработке 1 кг биомассы различных видов производится порядка 1,2-1,4 м^3 смеси CO и H_2. По оценкам, выполненным в ОИВТ РАН на основании экспериментальной апробации данного метода получения водорода при термической переработке биомассы, собственное тепловое потребление данного процесса может быть обеспечено за счет использования в виде топлива 15-20% от того количества биомассы, которое перерабатывается в данном процессе.

Как следует из приведенных в табл. 1 данных, водород в максимальном соотношении к окиси углерода может быть получен из осадков сточных вод.

Таблица 1 – Отношение H_2 /CO для разных видов биомассы

Сырье для производства синтез-газа	Свойства синтез-газа	
	H_2 + CO, %	H_2 /CO
Древесные пеллеты	92	1,0
Торфяные пеллеты	90	1,2
Соломенные пеллеты	78	1,0
Пеллеты из лузги подсолнечника	80	1,2
Пометно-подстилочная масса	83	1,2
Осадки сточных вод	95	1.8
Опил (отходы целлюлозно-бумажного производства)	96	1,0

В данном случае решается две проблемы: получение водорода и утилизация осадков сточных вод. Переработка данного вида отходов жизнедеятельности является большой проблемой в настоящее время. Как известно, хранилища иловых осадков сточных вод занимают значительные территории в нашей стране и оказывают вредное влияние на экологию. Предлагаемый метод позволяет эту проблему решить. При этом производится водород, который может быть использован для создания установок распределенной генерации с получением экологически чистой электроэнергии. Соотношение водорода и окиси углерода, характерное для осадков сточных вод, является оптимальным для получения из данной газовой смеси искусственных жидких топлив. Полученные в ОИВТ РАН экспериментальные результаты по конверсии данной смеси газов показали,

что из одного кг осадков сточных вод при трехступенчатом синтезе может быть получено порядка 154 г биобензина с октановым числом. У нас в стране достаточно много регионов, в которых имеются определенные трудности со снабжением жидкими топливами. Как правило, в этих регионах имеются определенные ресурсы осадков сточных вод. Предлагаемые технические решения эту проблему позволяют решить. В табл.1 приведены показатели, полученные при переработке различных видов отходов, в том числе сельскохозяйственных. Именно при переработке таких отходов с использованием разрабатываемых технологий могут быть получены продукты, необходимые для решения проблем, связанных с переходом на безуглеродную энергетику. Это является главным трендом модернизации энергетических систем в настоящее время. Изменение свойств высококалорийных энергетических газов в зависимости от температуры процесса в разрабатываемой технологии представлено в табл.2. Основным достоинством данной технологии является высокая степень конверсии перерабатываемой биомассы в энергетический газ. В существующих технологиях эта величина не превышает 25%, в технологии ОИВТ РАН достигает 78%. Суммарный выход горючих газов составляет 1,4 м^3 на 1 кг биомассы, а средняя теплота сгорания – около 11,5 МДж/м^3. Предлагаемая ОИВТ РАН технология двухступенчатой термической конверсии отходов в синтез-газ (УСГ) может быть использована для переработки различных видов биомассы, а также органической части твердых коммунальных отходов (ТКО).

Таблица 2 – Параметры газовых смесей, получаемых при различных температурах процесса

Температура ведения процесса,^{O}C	Объемная доля горючих компонентов			Теплота сгорания, МДж/м^3		Удельный объем, м^3/кг	Эффективность конверсии,%
	H_2	CO	C_nH_m	Q_B	Q_H	V	η
850	0,40	0,27	0,08	11,7	10,6	0,76	42
950	0,43	0,40	0,02	11,3	10,4	1,10	60
1000	0,49	0,41	0,01	11,7	10,6	1,39	78
Стандартный пиролиз	0,23	0,19	0,13	10,4	9,6	0,29	15

Водородная энергетика подразумевает решение двух проблем. Первая – получение водорода, вторая – энергетическое использование водорода. В настоящее время, как уже говорилось выше, рассматриваются несколько методов получения водорода: «зеленого», «голубого», «желтого», «серого». Все эти методы имеют разную степень экологической безопасности. Далее, встает вопрос о возможных технологиях энергетического использования водорода. Это аккумулирование в системах с ВИЭ, т.е. в те времена, когда производимая электроэнергия превышает потребление, ее излишки используются для получения водорода электролизом воды. Когда ветер и солнце отсутствуют, то из этого водорода должна производиться электроэнергия, обеспечивающая непрерывность энергоснабжения потребителей.

Если особых проблем получения водорода за счет излишков производимой электроэнергии и последующего хранения нет, то его дальнейшее использование в электрогенерирующих установках малой энергетики тормозится отсутствием надежных установок для получения электроэнергии при использовании водорода в качестве топлива. Это могут быть парогенератор, работающий на водороде, либо водородный двигатель, используемый в качестве привода электрогенераторных устройств, либо электрохимические генераторы на топливных элементах. Но все эти методы получения энергии с использованием водорода в настоящее время находятся в стадии исследований и доработок. Готовых к использованию эффективных, долговечных, надежных и дешевых электропроизводящих агрегатов на водороде в настоявшее время не существует.

При использовании газового топлива для газопоршневых агрегатов по существующим нормам содержание жидкой фракции в нем не должно превышать 50 мг/м^3. В существующих процессах газификации это содержание не менее 250 мг/м^3. Очистка от жидкой фракции представляет собой сложную и затратную задачу. В силу этих причин газовая смесь, получаемая в существующих в настоящее время процессах газификации, не используется в виде топлив для двигателей внутреннего сгорания. При пиролизе получается смесь трех фаз: твердой, жидкой и газообразной. Отделять от получаемой смеси газовую фазу также не является оправданным с экономической точки зрения.

Газ, получаемый по технологии двухступенчатой термической конверсии биомассы, разработанной в ОИВТ РАН, имеет содержание жидкой фазы не выше 50 мг/м^3 (в среднем 35…40 мг/м^3) Т.е. этот газ соответствует существующим нормам по составу для использования в виде топлива для двигателей внутреннего сгорания. При переработке различных видов биомассы по данной технологии производится газ, который без дополнительной подготовки, непосредственно может быть использован в виде газового топлива, в том числе в электропроизводящем оборудовании.

По разрабатываемой в ОИВТ РАН технологии переработки биомассы производится смесь газов, которая может быть использована как в качестве газового топлива для двигателей внутреннего сгорания, так и для получения жидких моторных топлив. При этом для этих целей могут быть использованы уже существующие технологии получения жидких топлив из синтез-газа. Эти технологии использовались в Германии еще до Второй Мировой войны. В Южно-Африканской республике получение жидких топлив осуществляли в тот период, когда на эту страну было наложено эмбарго на поставку нефти. Использование получаемого биобензина не требует дополнительных исследований в отличие от использования водорода в

энергетических агрегатах. Поскольку основным энергетическим потенциалом данного топлива является водород, то, с точки зрения авторов, данный процесс также может быть отнесен к понятию «водородная энергетика».

Выводы. Перечисленные методы получения водорода на основе возобновляемой энергетики позволяют нам сделать следующие основные выводы:

– Обеспечение топлив для энергетических установок на основе водорода позволяет значительно повысить эффективность работы двигателей и уменьшить расход топлив;

– Производство водорода за счет возобновляемой энергетики позволяет обеспечить высокую экологическую составляющую и уменьшить потребление органических топлив;

– Использование водорода в качестве присадок к существующим видам топлив позволяет не нарушая технологического процесса использовать в существующих судовых силовых установках экологически и энергетически выгодные новые типы топлив.

Список литературы / References:

1. Kuvshinov V.V., Al-Rufaee F.M. The Use of Solar Power Plants to Provide Energy Security of the Crimean Region, Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4,pp 252–255.

2. Зайченко В.М., Цой А.Д., Штеренберг В.Я. Распределенное производство энергии. Москва, БуКос. 2008. Стр. 173.

3. Зайченко В.М., Лавренов В.А., Синельщиков В.А. Исследование характеристик газообразного топлива, получаемого методов двухстадийной пиролитической конверсии древесных отходов. Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2016. № 23-24. Стр. 42-50.

4. Layth Mohammed Abd Ali, Haider Ahmed Mohmmed and Husam Abdulhusein Wahhab,. A Novel Design of 7-Level Diode Clamped Inverter. Journal of Engineering and Applied Sciences, 2019, no.14, pp. 3666-3673.

5. Зайченко В.М., А.Ю. Крылова, Г.А. Сычев, А.Л. Шевченко Термические эффекты при торрефикации биомассы. Химия твердого топлива .2020. №4. Стр. 44-48.

6. Zondag, H., PVT ROADMAP, A European guide for the development and market introduction of PV-Thermal technology, PV Catapult - Contact n° 502775 (SES6) / H. Zondag, M. Bakker, W. van Helden, Energy Research Centre of the Netherlands ECN, 2006.

7. Зайченко В.М., Крысанова К.О., Лавренов В.А. Метод и устройство пиролитической переработки отходов целлюлозно-бумажного производства в высококачественный синтез газ. Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. №11. Стр. 4-9.

8. Abd Ali L.M., Ahmed Mohmmed H., Anssari M.O.H. Modeling and simulation of tidal energy, J. Eng. Appl. Sci., 2019, no. 14, pp. 3698–3706.

TECHNOLOGIES FOR PRODUCING HYDROGEN FOR POWER SHIP PLANTS

Bordan D.F.[1], Kuvshinov V.V.[1], Vlasov N.A.[1], Zhiltsov A.S.[1], Bereznyak V.A.[1]
[1] Sevastopol State University, st. Universitetskaya 33, 299053, Sevastopol, Russia

Abstract. The results of methods for obtaining hydrogen for power plants are presented. Power plants can operate both on methane gas and on some different gases with special impurities, such as propane-butane, etc. However, taking into account the addition of hydrogen as fuel additives, the efficiency of use is significantly improved and significant savings occur. Various methods can be used to produce hydrogen. The simplest and most studied method is electrolysis, but it is also the most expensive method of production.

K*ey word*. *Electrolysis, wind power system, photovoltaic array, solar plant, biomass.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК РЕКОМБИНАТОРОВ ВОДОРОДА ТИПА РВК 500/1000 И ОБОСНОВАНИЕ ИХ РАБОТОСПОСОБНОСТИ В УСЛОВИЯХ ПРОЕКТНЫХ И ЗАПРОЕКТНЫХ АВАРИЙ

Фиськов А.А.[1], Рышкевич И.А. [1], Варданидзе Т.Г. [1], Дитц А.А.[2]
[1]АО «Атомэнергопроект» г. Санкт-Петербург;
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический ун-т г. Томск

Аннотация. В статье представлена оценка различных физико-химических воздействий (аэрозоли и продукты деления, поступающие в контайнмент в режимах проектных и запроектных аварий на производительность рекомбинатора водорода. В ходе работы проведен сравнительный анализ производительности блоков рекомбинатора до и после воздействия, определено время выхода на номинальную производительность. В результате проведенных экспериментов выявлено, что после проведения физико-химического воздействия на блоки каталитического рекомбинатора не происходит значительного изменения их производительности. Фиксируемые изменения находятся в пределах 10 % и отличаются как в меньшую, так и в большую сторону и укладываются в диапазон суммарной погрешности определения производительности каталитического рекомбинатора водорода. Результаты измерения времени выхода на номинальную производительность блока рекомбинатора показывает превышение, указанного в исходных технических требованиях.

***Ключевые слова**: физико-химические воздействия, проектные аварии, запроектные аварии, рекомбинатор водорода, номинальная производительность.*

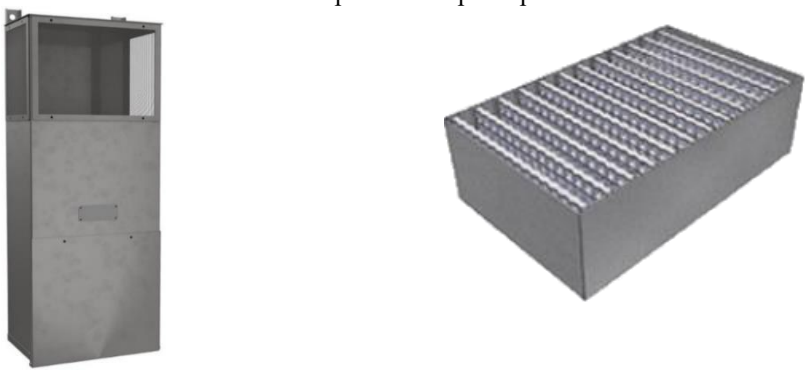
Введение. Водородная безопасность является важным элементом обеспечения безопасности атомной электростанции (АЭС) с водо-водяными реакторами. При возникновении проектной (далее ПА) или запроектной аварии (далее ЗПА) в атмосферу контайнмента поступает значительное количество водорода.

Образование взрывоопасной концентрации водорода в помещениях контайнмента может привести к взрыву, который угрожает его целостности.

Для предотвращения образования горючих и взрывоопасных смесей в защитной оболочке предусматривается пассивная система контроля и удаления водорода. Одной из функций системы является поддержание объемной концентрации водорода на безопасном уровне при ПА и ЗПА. Система функционирует при инициирующих событиях, связанных с достижением в контайнменте концентрации водорода в два объемных процента (2 % об.).

Элементами системы удаления водорода из защитной оболочки являются пассивные каталитические рекомбинаторы водорода (далее ПКРВ), распределенные по помещениям контайнмента. Принцип работы ПКРВ основан на каталитической реакции окисления водорода. ПКРВ состоит из металлического корпуса и блоков с каталитическими элементами, рисунки 1.

Распространение и накопление водорода по помещениям контайнмента рассчитывается с использованием интегрального кода «Купол-М». Выход водорода характеризуется как плавным нарастанием, так и залповыми выходами до 2,5 кг/с. Поэтому время выхода на номинальную производительность ПКРВ является очень важной рабочей характеристикой.



а) б)

Рисунок 1 – Пассивный каталитический рекомбинатор водорода типа РВК-500
а – металлический короб; б – каталитический элемент.

При ПА и ЗПА в атмосферу контайнмента поступают радиоактивные пары и аэрозоли продуктов деления, аэрозоли конструкционных материалов, которые могут оказывать негативное влияние на характеристики ПКРВ – отравление каталитических элементов.

Целью работы является оценка влияния на производительность ПКРВ различных физико-химических воздействий (аэрозоли и продукты деления, поступающие в контайнмент в режимах ПА и ЗПА), а также определение время выхода наноминальную производительность ПКРВ.

Для достижения поставленных целей было принято решение проводить испытания в три этапа:

1. Испытание на определение производительности и времени выхода на номинальную производительность каталитических элементов ПКРВ по водороду до воздействия аэрозолей имитаторов продуктов деления (далее ИПД);
2. Воздействие аэрозолей ИПД на поверхность каталитических элементов ПКРВ при создании в испытательной камере стационарных параметров (температура, давление, влажность, концентрация аэрозоля), соответствующих условиям ПА и ЗПА;
3. Испытание на определение производительности каталитических элементов ПКРВ по водороду после воздействия аэрозолей ИПД.

Методика проведения эксперимента по определению производительности ПКРВ и времени выхода на номинальную производительность. При определении производительности каталитических элементов ПКРВ производилась подача водородно-воздушной смеси на вход каталитического элемента 2,0 ± 0,1 об.% и фиксировались параметры при достижении стационарного режима. Испытания проводились при следующих параметрах анализируемой газовоздушной среды: температура 20÷45 ºС, давление 100÷105 кПа, концентрация H_2 2,0 ± 0,1 об.%, влажность 0÷100%.

Производительность каталитических элементов ПКРВ(количество прореагировавшего водорода в единицу времени) определялось по измеренным концентрациям водорода на входе и выходе из блока ПКРВ при фиксированном расходе водорода на входе. Стационарным участок измерения считается после того, как результаты измерения концентрации перестают отличаться друг от друга более, чем на 3 % в течение 120 с.

Для определения времени выхода каталитических элементов ПКРВ на номинальный режим производилась подача водородно-воздушной смеси на вход каталитического элемента 2 ± 0,1 об.%, соответствующей концентрации инициирующего события, и фиксация времени начала стационарного этапа.

Методика проведения эксперимента по физико-химическому воздействию аэрозолей продуктов деления и конструкционных материалов. Анализируя сценарий, протекания тяжёлой аварии на АЭС, было выделено четыре характерных стадии аварии, имеющих различные скорости конденсации, концентрации и составы аэрозолей. Массовый и компонентный состав радиоактивных паров и аэрозолей (имитаторов продуктов деления), а также паров и аэрозолей конструкционных материалов в экспериментах рассчитывали для аварии с разрывом трубопровода диаметром 346 мм и 25 мм с помощью кода СОКРАТ. На основании анализа сценариев тяжелых аварий и расчетных данных была составлена матрица экспериментов, представленная в таблице 1.

Таблица 1 – Матрица экспериментов.

Режим	**Стадия аварии**			
	I	**II**	**III**	**IV**
Пояснение к режиму	**Основной выход аэрозолей ПД**	**Выход аэрозолей из расплава на дне корпуса реактора**	**Выход аэрозолей из расплава в УЛР**	**Осаждение аэрозолей после прекращения их выхода в контайнменте**
Длительность осаждения аэрозолей, с	2000	6000	7000	35000
Концентрация аэрозолей, $\cdot 10^{-3}$, кг/м^3	5,7	8,3	15,3	15,3
Режим 1 (проектная авария)				
Номер эксперимента	1	2	3	4
Давление в контайнменте, МПа	0,4	0,24	0,17	0,20
Температура в контайнменте, °С	150	110	110	110
Плотность пара, кг/м^3,	0,614	0,438	0,314	0,825
ИПД	Cs_2MoO_4	Fe; Cr; Ni; Nd_2O_3; Zr; Mn	Fe; ZrO_2;MnO	
Режим 2 (запроектная авария)				
Номер эксперимента	5	6	7	8
Давление в контайнменте, МПа	0,45	0,4	0,17	0,20
Температура в контайнменте, °С	190 207 (пиковое)	150	110	110
Плотность пара, кг/м^3,	0,674	0,482	0,407	0,825
ИПД	Cs_2MoO_4	Fe; Cr; Ni; Nd_2O_3; Zr; Mn	Fe;ZrO_2;MnO	

Для экспериментов была разработана и смонтирована экспериментальная установка, которая позволяет исследовать осаждение аэрозолей из парогазовой фазы на поверхность катализатора.

Подробное описание методики и условий проведения экспериментов, а также технологической схемы ранее представлено в [1].

Анализ влияния физико-химического воздействия на каталитические элементы рекомбинаторов водорода типа РВК. Осаждение аэрозоля на поверхности каталитического элемента происходит неравномерно, локально, в виде единичных частиц или агломератов частиц переменного состава. Элементный состав осевшего аэрозоля (таблица 2) соответствует составу вводимых ИПД (таблица 1) и представлен в основном элементами Fe, Mn, Mo, Cs. В небольших количествах фиксируются вводимые и выделяющиеся на третьей стадии протекания аварии Zr, Cr. Ввиду малой концентрации аэрозоля Nd_2O_3, на исследованных участках поверхности его наличие не зафиксировано. При введении аэрозоля борной кислоты на поверхности каталитических элементов практически не наблюдается ее кристаллизация. После прекращения ввода аэрозолей, в экспериментах, имитирующих 4-ю стадию аварии, наблюдается снижение осевших на поверхности каталитических элементов аэрозолей (рис. 2 и 3).Можно сделать предположение, что основная масса аэрозоля смывается за счет конденсации пара во время проведения испытания, что говорит об отсутствии адгезии аэрозолей к поверхности катализатора. На основании вышеуказанного можно сделать вывод, что признаков химического взаимодействия между аэрозолем и поверхностью каталитических элементов не наблюдается.

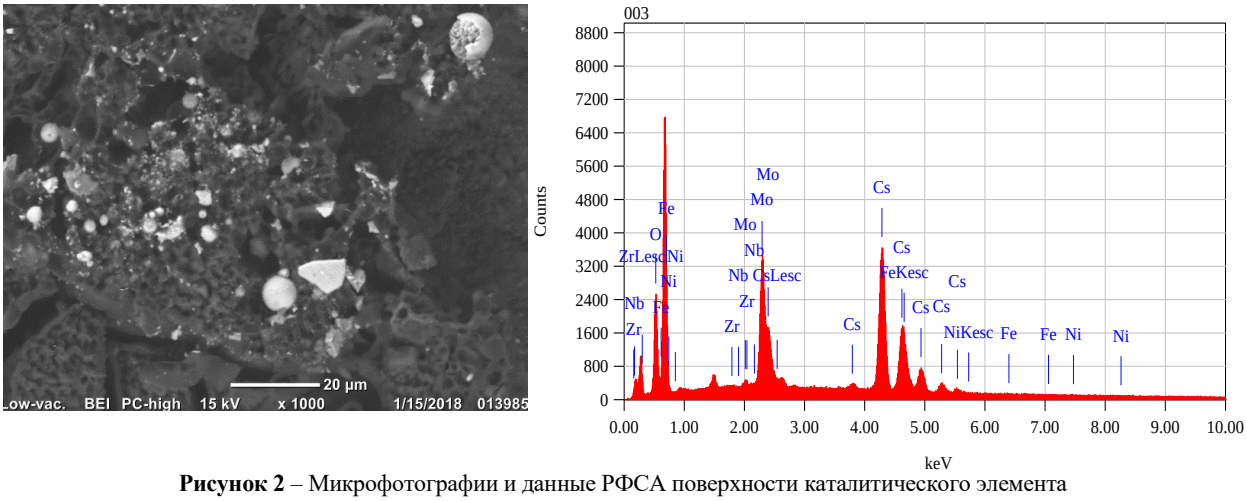


Рисунок 2 – Микрофотографии и данные РФСА поверхности каталитического элемента после эксперимента № 3 (см. табл.2).

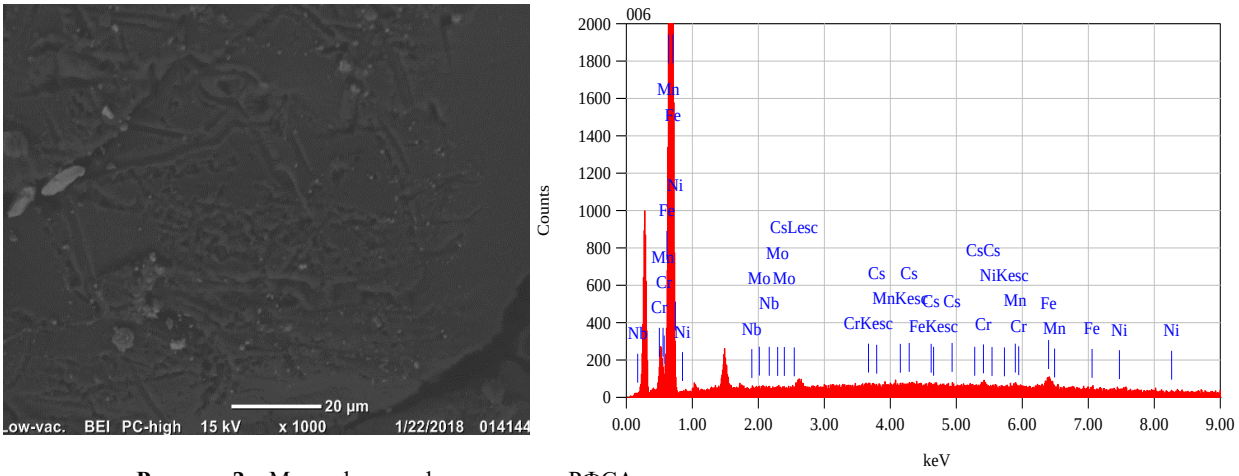


Рисунок 3 – Микрофотографии и данные РФСА поверхности каталитического элемента после эксперимента № 4 (см. табл. 2).

В таблице 2 приведены данные по элементному составу аэрозоля с поверхности каталитических элементов.

Таблица 2 – Состав аэрозоля на поверхности каталитического элемента

Условия физико-химического воздействия	Стадия аварии			
	1	2	3	4
Режим 1 (ПА)	Cs, Mo, Al*, O*, F*	Cs, Mo, Mn, Fe, Al*, O*, F*	Cs и Mo, Mn, Fe, Al*, O*, F*; Zr**, Ni**	Mn, Fe, Al*, O*, F*,Cr**
Режим 2 (ЗПА)	Cs, Mo, Al*, O*, F*	Cs, Mo, Mn, Fe, Al*, O*, F*	Cs и Mo, Mn, Fe, Al*, O*, F*, Zr**, Ni**	Mn, Fe, Al*, O*, F*, Ni**, Cr**
Режим 1 (ПА)(H_3BO_3)	Al*, O*, F*	Al*, O*, F*,B**	Al*, O*, F*, B**	Al*, O*, F*, B**

** – входит в состав каталитического элемента; ** - следы элементов.*

Определение производительности каталитических элементов рекомбинаторов водорода типа РВК до и после физико-химического воздействия. Определение производительности и времени выхода на номинальную производительность каталитических элементов ПКРВ типа РВК проводили по методике, описанной выше. На стенде размещалось 2 каталитических блока ПКРВ, на блоках измерялась производительность. После химико-физического воздействия, воспроизводящего условия, возникающие в контайнменте при аварии, снова определяли производительность каталитических элементов ПКРВ. Результаты расчета производительности представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты расчета производительности каталитических элементов ПКРВ типа РВК до и после проведения физико-химического воздействия.

Номера блоков	Производительность до физико-химического воздействия, $П \pm \Delta$, (г/с)·10^{-3}	Производительность после физико-химического воздействия, $П \pm \Delta$, (г/с)·10^{-3}	Номера блоков	Производительность до физико-химического воздействия, $П \pm \Delta$, (г/с)·10^{-3}	Производительность после физико-химического воздействия, $П \pm \Delta$, (г/с)·10^{-3}
1,2	32±7	30±6	13,14	28±6	28±6
3,4	27±5	25±5	15,16	32±6	32±8
5,6	30±6	29±6	17,18	30±6	29±6
7,8	29±6	29±7	19,20	31±6	31±6
9,10	29±6	30±6	21,22	30±6	30±7
11,12	31±6	31±6	23,24	29±6	32±8

Анализ результатов экспериментов подтверждает, что после физико-химического воздействия в режимах проектной и запроектной аварий в результате осаждения аэрозолей на каталитической поверхности ПКРВ, происходит частичная блокировка поверхности. Вследствие этого производительность блоков в проектной аварии снижается на 8-10 %. С течением времени аварии, очевидно часть оксидов блокированных поверхностей катализатора восстанавливаются водородом, температура катализатора в результате реакции увеличивается. Измерения показали, что начальная и конечная производительность блоков в разных экспериментах изменяется и составляет 25 – 32 (г/с)·10^{-3}, что в соответствии с [2] указывает на температуру катализаторов в интервале 100 – 150 °С.

Начальная производительность катализаторов в каждом из экспериментов отражает степень блокировки части каталитической поверхности ПКРВ, используемого в данном эксперименте.

Изменение в производительности катализаторов после физико-химического воздействия происходит в две стадии: 1 – деблокировка каталитической поверхности, 2 – повышение производительности за счет разогрева и увеличения потока паровоздушной смеси в результате тепловыделения реакции окисления водорода. Снижение производительности – результат вторичной блокировки за счет воздействия высокой температуры на источник аэрозолей при запроектной аварии.

Результат времени выхода каталитических элементов ПКРВ на номинальную производительность представлен на рисунке 4.

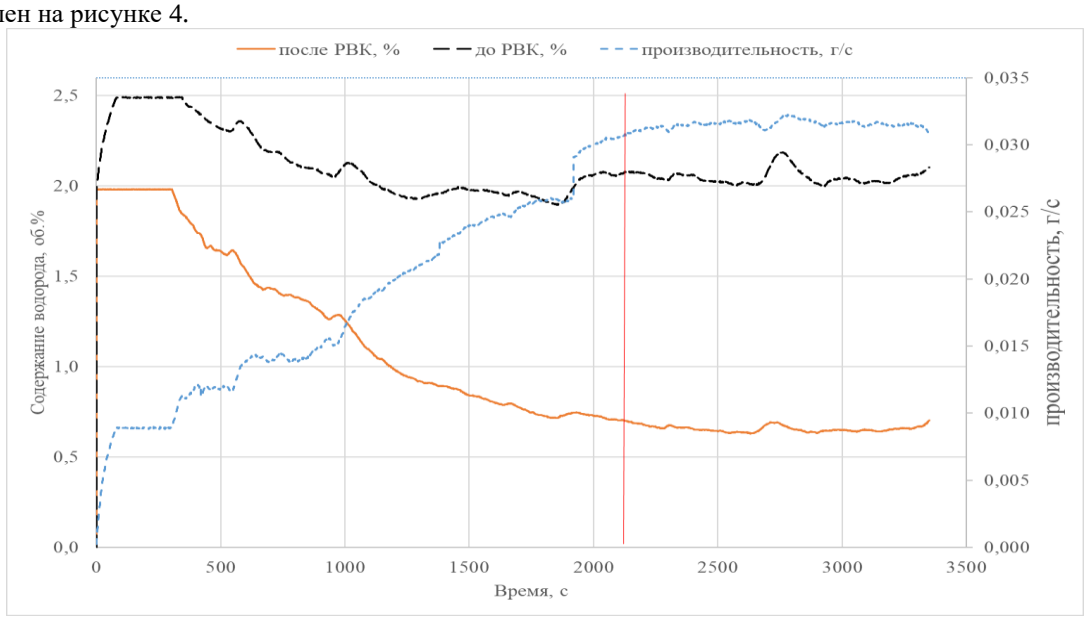


Рисунок 4 – График изменения концентрации водорода до и после каталитических элементо в рекомбинатора водорода

Выводы

1. После проведения физико-химического воздействия на блоки каталитического рекомбинатора не происходит значительного изменения их производительности. Фиксируемые изменения находятся в

пределах 10 % и отличаются как в меньшую, так и в большую сторону и укладываются в диапазон суммарной погрешности;

2. При физико-химическом воздействии происходит блокировка части каталитической поверхности рекомбинатора водорода. Изменение производительности блока катализатора после физико-химического воздействия при проектной аварии связан с длительностью стадии аварии и происходит в два этапа: 1 – деблокировка каталитической поверхности, 2 – повышение производительности из-за роста температуры, разогрева катализатора. При запроектной аварии возможно снижение производительности за счет возможного вторичного осаждения аэрозолей с примесями.

3. Согласно требованиям, предъявляемым к ПКРВ, время выхода рекомбинатора на номинальную производительность должно составлять не более 100 с. По результатам эксперимента время выхода каталитических элементов ПКРВ типа РВК на номинальную производительность при концентрации водорода 2,0±0,1об.% составило 2150 с.

Список литературы / References:

1. Фиськов А.А., Безлепкин В.В., Семашко С.Е. и др. Влияние осаждения борной кислоты и ее солей на работоспособность пассивных систем безопасности при тяжелых авариях на АЭС. – Атомная энергия, 2019, т.126, вып. 2, с. 81–87;

2. Сорокин В.В. Расчет времени пуска пассиного каталитического рекомбинатора водорода локализующей системы безопасности АЭС с ВВЭР. – Энергетика. Изв. Высш. Учеб. Заведений и энерг. Объед. СНГ, 2022, т.65, № 1, с. 67–75.

INVESTIGATION OF THE RECOMBINERS OF HYDROGEN RVK 500/1000 CHARACTERISTICS AND SUBSTANTIATION OF THEIR PERFORMANCE UNDER THE CONDITIONS OF DESIGN AND BEYOND DESIGN ACCIDENTS

Fiskov A.A., Ryshkevich I.A., Vardanidze T.G., Ditz A.A.
[1]JSC ATOMENERGOPROEKT St. Petersburg branch – St. Petersburg design institute, Saint-Peterburg
[2]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk

Abstract. The article presents an assessment of various physical and chemical effects (aerosols and fission products entering the containment in design basis accidents and beyond design basis accidents) on the performance of a hydrogen recombiner. In the course of the work, a comparative analysis of the performance of the recombiner blocks before and after exposure was carried out, and the time to reach the nominal performance was determined. As a result of the experiments, it was revealed that after the physical and chemical impact on the blocks of the catalytic recombiner, there is no significant change in their performance. The recorded changes are within 10% and differ both up and down and fit into the range of the total error in determining the performance of the catalytic hydrogen recombiner. The results of measuring the time for the recombiner unit to reach its nominal capacity show an excess of the time specified in the technical requirements.

Keywords: *physical and chemical impacts, design basis accidents, beyond design basis accidents, hydrogen recombiner, time for hydrogen recombiner to reach nominal capacity.*

ТЕХНОЛОГИИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ КОМБИНИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ВИДОВ ЭНЕРГИИ

Кувшинов В.В.[1], Власов Н.А.[1], Коломийченко В.П.[2], Ивантеев И.С.[1], Меджитов М.Р.[1]
[1]Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская 33, 299053, Севастополь, Россия
[2]Черноморское высшее военно-морское училище имени П.С. Нахимова,
ул. Павла Дыбенко, 1А, 299028, г. Севастополь, Россия
e-mail: VVKuvshinov@sevsu.ru

Аннотация. Для проведения экспериментов использовались вертикально осевая ветроэлектрическая установка, мощностью 15 кВт, работающая в комбинации с фотоэлектрическими модулями с системой аккумулирования энергии. А также солнечная трекерная установка с системой слежения и ориентации на Солнце. Комбинированная выработка электрической энергии солнечно-ветровой установкой даёт возможность более эффективно использовать генерацию в различные месяцы года. Система ориентации на Солнце позволяет значительно поднять выработку электроэнергии фотоэлектрическими модулями. Также территория полигона позволяет исследовать другие типы энергетических установок на основе возобновляемых источников энергии. Описываются исследования установок на основе возобновляемых источников энергии на Севастопольском полигоне высокотехнологичных технологий, расположенном в Севастопольском государственном университете. Эффективность исследований увеличивается за счет уникального места расположения площадки полигона, расположенном на возвышенности на Северной стороне Севастополя. Площадка расположена на склоне берега Чёрного моря, на открытом месте с высокими скоростями ветра и высокой солнечной инсоляцией, что позволяет с высокой эффективностью проводить исследования ветровых и солнечных установок. Проведенные исследования показали, что комбинированное использование ветро-солнечных систем энергоснабжения с системой аккумулирования энергии, позволяет обеспечивать автономных потребителей Крыма и Севастополя экологически чистой электроэнергией практически в любое время года с высокой эффективностью.
Ключевые слова. *Возобновляемые источников энергии, ветро-солнечная система, фотоэлектрическая установка, ветроэлектрическая установка, трекерная система.*

Введение. В Крыму имеется уникальное сочетание многих природных факторов, позволяющих покрыть практически все потребности в электрической и тепловой энергии за счет применения новых энергетических технологий – преимущественно на базе использования энергии солнца, ветра, биомассы, низко потенциального тепла, запасенного в водах Черного и Азовского морей, за счет других возобновляемых источников энергии (ВИЭ) [1]. В настоящее время во всем мире наблюдается стремительный рост и развитие индустрии и технологий использования ВИЭ, обеспечивающих повышение энерго-эффективности производства, а также экологический и социальный эффект [2]. Наиболее быстро использование ВИЭ развивается в Германии, Испании, Японии, США. В Германии поставлена задача к 2050 году обеспечить 80 % энергопотребления за счет ВИЭ. В Японии после аварий на АЭС «Фукусима» в марте 2011 года максимальное использование ВИЭ рассматривается как генеральное направление развития энергетики. К таким же решениям пришли и во многих европейских странах: отказ от развития тепловой и атомной энергетики здесь также сопровождается планированием предпочтительного использования ВИЭ. В России имеется достаточно большой задел в части теоретических исследований в области ВИЭ, но в части экспериментальных исследований и практической реализации новых технических решений Россия существенно отстает от мирового уровня. Одной из весомых причин этого отставания является отсутствие экспериментальной базы для проведения крупномасштабных исследований систем на базе ВИЭ: сегодня в России нет ни одного полигона, который бы мог играть роль такой экспериментальной базы [3]. В этом свете неоценимый вклад для Российской Федерации может внести создание Полигона новых энергетических технологий при Севастопольском Государственном университете. Идея создания такого полигона именно в Севастополе возникла в процессе проведения в Севастопольском Государственном университете ежегодных конференций «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность» при обмене мнениями между специалистами из разных ведомств и регионов России. Эту идею активно поддержали представители Севастопольского Государственного университета, Института высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН), Москва, Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Москва, Кубанского Государственного университета, г. Краснодар, Научно-исследовательского и проектно-изыскательского института «Ростовтеплоэлектропроект» (РоТЭП), Ростов-на-Дону, Компании «АЛЬЯНС-ВИЭ», Ростов-на-Дону и др. [4,5].

Постановка задачи. Основными целями создания такого Полигона явятся:

– обеспечение возможности выполнения экспериментальных исследований в натурных условиях Крыма для реализации результатов теоретических исследований Севастопольского Государственного университета, институтов Российской Академии наук и отраслевых институтов различных сфер хозяйства в РФ;

– попутное обеспечение возможности надежного энергоснабжения дешевой электрической и тепловой энергией ближайших потребителей за счет постоянно действующих энергетических установок Полигона;

– отработка эффективных технических решений с использованием ВИЭ для последующего их тиражирования в системах энергообеспечения предприятий, зданий, сооружений, поселков в различных районах Российской Федерации;

– обеспечение возможности обучения персонала для строящихся энергетических объектов с использованием новых энергетических технологий;

– обеспечение возможности прохождения практики для студентов учебных заведений России, проходящих обучение по темам, связанным с энергетической тематикой;

– обеспечение возможности выполнения экспериментальных исследований аспирантами учебных и научно-исследовательских институтов для подтверждения достоверности результатов их теоретических разработок [6-8].

На Полигоне Севастопольского Государственного университета впервые в России могут быть созданы комбинации опытных установок, позволяющие выполнить крупномасштабные исследования комбинированных систем. Это позволит обосновать новую перспективу развития энергетики в стране с отказом уже в ближайшие годы от строительства новых тепловых и атомных электростанций и переходом на массовое и эффективное использование новых энергетических технологий. Важно, что Полигон позволит выполнить изучение возможностей новой энергетики именно в реальных природных условиях.

Социально-экономические проблемы в Республике Крым и в Севастополе достаточно хорошо моделируются и для Российской Федерации в целом. Поэтому и результаты исследований новых энергетических технологий на Полигоне в Севастополе будут применимы, с некоторыми корректировками, и для планирования развития энергетики в стране в целом. Таким образом, создание Полигона ВИЭ в Севастополе даст возможность решить многие энергетические и научно-технические проблемы с определенным приближением для всей Российской Федерации [10].

На Полигоне можно, с учетом регламентирования капитальных вложений на уровне 200…220 млн. руб., рекомендовать к сооружению следующие экспериментальные и опытно-промышленные установки и станции генерации и аккумулирования электрической и тепловой энергии.

– Солнечная фотоэлектрическая станция установленной электрической мощностью 500 кВт с использованием эффективных и недорогих фотоэлектрических модулей отечественного производства – компании SUNWEYS, г. Зеленоград Московской области или их аналогов.

– Ветроэлектрическая установка номинальной мощностью 500 кВт. Такая установка может состоять, например, из десяти отечественных ветроэлектрических агрегатов типа «КОНДОР» номинальной мощностью по 50 кВт.

– Установка конверсии биомассы в электрическую и тепловую энергию по технологии ОИВТ РАН номинальной электрической мощностью 300 кВт с получением промежуточного энергоносителя – чистого и высококалорийного синтезатора.

– Система водородного аккумулирования электрической энергии, состоящая из электролизеров суммарной производительностью по водороду до 50 Нм3/ч, водородных компрессоров, создающих давление 3…5 МПа, группы водородных ресиверов емкостью по 30…50 м3, газопоршневой установки номинальной мощностью 400 кВт с газопоршневыми агрегатами, модернизированными по методике ОИВТ РАН для работы на водороде. Все указанное оборудование может быть российской поставки.

– Установка хранения водорода в губчатых интерметаллических соединениях емкостью 100 нм3.

– Установка аккумулирования электрической энергии с использованием новых типов электрохимических аккумуляторов: воздушно цинковых, редок ванадиевых (с проточным электролитом) и т.п. Объем запасаемой энергии должен составлять не менее 3…5 МВтч.

– Солнечная установка горячего водоснабжения мощностью 200 кВт. На установке могут использоваться плоские и трубчатые солнечные коллекторы отечественного или зарубежного производства, размещаемые на земле и крышах соответствующих зданий.

– Теплонасосная станция установленной тепловой мощностью 200…300 кВт с использованием теплонаносных установок класса «вода – вода», «грунт – вода», «воздух – вода», «воздух – воздух». Эта станция предназначается для частичного покрытия отопительных нагрузок полигона и ближайших коммунальных потребителей.

– Система аккумулирования тепловой энергии емкостью до 2 Гкал с использованием незамерзающих, нетоксичных и негорючих теплоносителей.

– Автономные солнечные светодиодные светильники наружного освещения территории полигона.

– Целесообразно в состав полигона включить также опытный цех или участок для изготовления и испытания специальных технологических узлов, малых экспериментальных установок, позволяющих производить исследование работоспособности концептуально новых разрабатываемых конструкций. Одним из направлений таких разработок может стать создание и экспериментальная отработка систем автономного энергообеспечения для предприятий морского флота России.

Представленный здесь набор установок для получения и аккумулирования тепловой и электрической энергии позволит осуществить гарантированное энергоснабжение потребителей первой категории в ближайшем окружении – коммунальной сферы или промышленных предприятий.

На перспективу, в качестве второй очереди строительства предлагается предусмотреть сооружение:

– установки гидроаккумулирования с малой гидротурбинной электростанцией номинальной мощностью 50…100 кВт, прудом-накопителем емкостью 10…20 тыс.м^3, насосной установкой производительностью 500…1000 м3/ч;

– установки с электрохимическими генераторами на базе водородных топливных элементов мощностью 100…200 кВт;

– установки беспламенного окисления водорода с каталитическими термогенераторами суммарной мощностью 200 кВт.

Отметим, что создание Полигона соответствует Концепции долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации, Энергетической Стратегии России, задачам реализации Парижского соглашения и конвенции ООН об изменении климата, целям Федерального Закона РФ об энергосбережении, основным направления государственной политики России в сфере повышения энергетической эффективности электроэнергетики.

Созданию предлагаемого Полигона при Севастопольском Госуниверситете будут весьма способствовать:

– наличие штата высококвалифицированных сотрудников и целого ряда перспективных разработок в области новых энергетических технологий в самом Севастопольском Государственном университете;

– наличие обширных научно-производственных связей Севастопольского Университета с учреждениями Российской академии наук, с российскими и зарубежными научно исследовательскими и промышленными организациями и предприятиями;

– поддержка работ Севастопольского Госуниверситета и идеи создания полигона головной российской организацией в области энергетики – ОИВТ РАН, а также Генеральным проектировщиком энергетических объектов на Юге России – РоТЭП;

– наличие весьма удовлетворительных климато-актинометрических условий в районе Севастополя, обеспечивающая возможность создания эффективных крупномасштабных экспериментальных и опытных установок в составе Полигона;

– наличие первостепенных задач обеспечения электрической и тепловой энергией самого Севастополя и Республики Крым.

Создание Полигона позволит ответить на ряд текущих вопросов для решения энергетических проблем в Севастополе и в Республике Крым, главными из которых являются следующие:

– отсутствие источников сырья и значительных запасов полезных ископаемых (помимо строительных материалов);

– высокая степень дифференциации муниципальных образований по уровню экономического развития;

– предельные нагрузки на транспортную и энергетическую инфраструктуры во многих районах Республики; высокий по отношению к соседним областям уровень инвестиционных издержек на приобретение земли, на присоединение к инженерным коммуникациям;

– постепенным возрастанием дефицита по электрической энергии.

Результаты исследований. В работе предлагается гибридная система как одна из будущих систем, основанных на возобновляемых ресурсах энергии в Севастополе. Система состоит из 500 Вт фотоэлектрических панелей и 10 ветряных турбин, каждая из которых имеет мощность 1,5 кВт. как показано на рис. 1.

Также при использовании для солнечной фотоэлектрической установки трекерной системы ориентации позволяет увеличить выработку электрической энергии рис. 2.



Рисунок 1 – Основные компоненты гибридных систем (ветро-солнечная)



Рисунок 2 – Фотоэлектрические установки с системой автоматического слежения

Разработанный трекер для фотоэлектрической установки (г. Севастополь, СОЛ «Горизонт»). Обеспечивает увеличение энеровыработки до 40%.

Основные характеристики:

- Тип 2-х осевой (две плоскости вращения)

- Угол поворота: 180 гр.

В условиях облачности (освещённость менее 200 Вт/м^2), зависимость мощностях характеристик модуля от угла наклона меняется по другим характеристикам рис. 3.

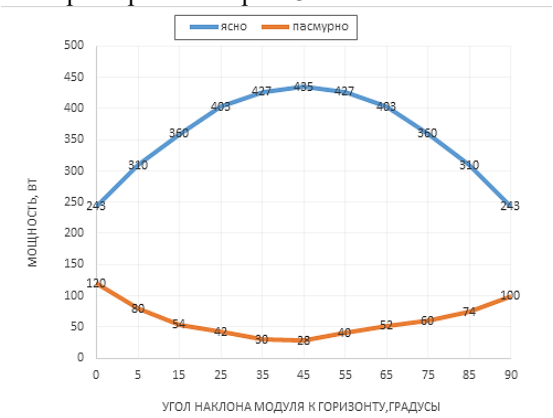


Рисунок 3 – Изменение мощности фотоэлектрических модулей, в зависимости от угла наклона при различной облачности

Для создания бестопливной энергетики гарантированного энергоснабжения требуется сооружение комбинированных систем с ВИЭ: мы предлагаем ветро-солнечную гибридную систему. Для анализа выработки комбинированной ветро-солнечной воспользуемся данными суммарной солнечной радиации и среднемесячными скоростями ветра в Крыме, приведёнными в таблице 1.

Таблица 1 – Среднемесячные значения суммарной солнечной радиации и скорости ветра

Месяц	Среднемесячная скорость ветра, м/с	Суммарной солнечной радиации, Вт/м^2
Январь	5,7	226
Февраль	6,2	320
Март	7,3	525
Апрель	5,4	690
Май	4,8	846
Июнь	5,2	855
Июль	6,1	840
Август	3,5	734
Сентябрь	5,3	560
Октябрь	7,5	404
Ноябрь	6,3	256
Декабрь	5,2	180

На рисунке 4 показана графика выработка электроэнергии комбинированной солнечно-ветровой электростанцией

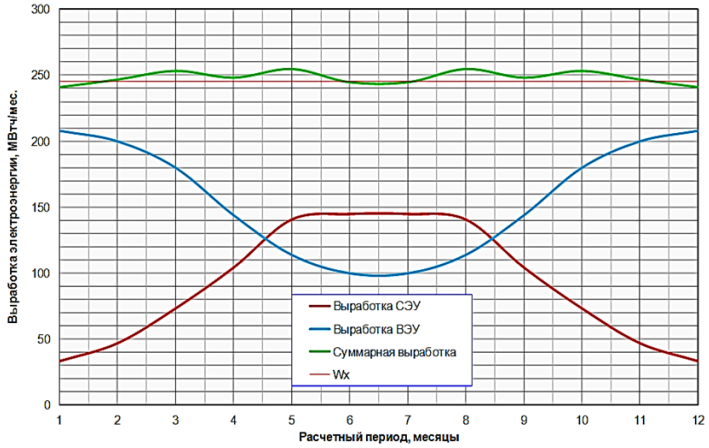


Рисунок 4 – Среднемесячная типовая динамика мощности, вырабатываемой ветро-солнечной электростанцией

На главные преимущества комбинированных и гибридных систем проявляются при круглогодичном использовании. При этом в зимнее время основная выработка электроэнергии приходится на ветроэнергетические установки, а летом – на фотоэлектрические преобразователи.

При одинаковых установленных мощностях ВЭС и СЭС, их соответствующие вклады значительно варьируются в зависимости от сезона и в течение всего года.

Выводы. Территория полигона, расположенного в Севастопольском государственном университете, позволяет исследовать различные типы энергетических установок на основе возобновляемых источников энергии.

Проведенные исследования ветро-солнечных установок показали, что за счет уникального места расположения площадки полигона на открытом месте на склоне берега Чёрного моря эффективность исследований значительно возрастает по сравнению с другими (технически возможными для исследований) площадками в районе Севастополя.

Комбинированная выработка электрической энергии солнечной и ветровой установкой даёт возможность эффективно использовать генерацию в различные месяцы года. Вертикально-осевая ветроэлектрическая установка, мощностью 1,5 кВт, работающая в комбинации с фотоэлектрическими модулями и с системой аккумулирования энергии, позволяет использовать её для обеспечения индивидуальных потребителей практически круглогодично. Использование для солнечной фотоэлектрической установки трекерной системы ориентации позволяет увеличить выработку электрической энергии почти на 40 %.

Проведенные исследования показали, что комбинированное использование ветро-солнечных систем энергоснабжения с системой аккумулирования энергии, а также солнечных электроустановок с трекерной системой ориентации, позволяет обеспечивать автономных потребителей Крыма и Севастополя экологически чистой электроэнергией практически в любое время года с высокой эффективностью.

Список литературы / References:

1. Kuvshinov V.V., Al-Rufaee F.M. The Use of Solar Power Plants to Provide Energy Security of the Crimean Region, Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4,pp 252–255.

2. Бекиров Э.А., Асанов М.М., Алькатаа А., Оптимизация режимов работы систем электроснабжения с использованием возобновляемых источников энергии, Строительство и техногенная безопасность, 2018, № 13 (65), с. 107-113.

3. Layth Mohammed Abd Ali, Haider Ahmed Mohmmed and Husam Abdulhusein Wahhab,. A Novel Design of 7-Level Diode Clamped Inverter. Journal of Engineering and Applied Sciences, 2019, no.14, pp. 3666-3673.

4. Zondag, H., PVT ROADMAP, A European guide for the development and market introduction of PV-Thermal technology, PV Catapult - Contact n° 502775 (SES6) / H. Zondag, M. Bakker, W. van Helden, Energy Research Centre of the Netherlands ECN, 2006.

5. Abd Ali, L.M., Ahmed Mohmmed, H., and Anssari, M.O.H., Modeling and simulation of tidal energy, J. Eng. Appl. Sci., 2019, no. 14, pp. 3698–3706.

6. Усков А. Е. Определение оптимальной группы потребителей для электроснабжения сиспользованием ветро-солнечных электростанций // Вестник Донского государственного технического университета, 2018. Том. 18, № 1, с. 118–123.

7. Guryev, V.V., Yakimovich, B.A., Al-Rufaee, F.M., The Development of the Optimal Model of Energy Resources Management in Energy Systems of the Republic of Crimea and the Middle East, Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 3,pp 189–194.

8. Фотоэлектрические приборы из кристаллического кремния. Методика коррекции результатов измерения вольтамперной характеристики (МЭК 891-87): ГОСТ 28976-91. – [Введ. 19.04.91]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 42 с. – (Национальный стандарт России).

TECHNOLOGIES FOR INCREASING THE EFFICIENCY OF COMBINED POWER PLANTS BASED ON RENEWABLE ENERGY

Kuvshinov V.V.[1], Vlasov N.A.[1], Kolomiichenko V.P.[2], Ivanteev I.S.[1], Medzhitov M.R.[1]
[1] Sevastopol State University,
st. Universitetskaya 33, 299053, Sevastopol, Russia
[2] Black Sea Higher Naval School named after P.S. Nakhimov,
st. Pavel Dybenko, 1A, 299028, Sevastopol, Russia
e-mail: VVKuvshinov@sevsu.ru

Abstract. For the experiments, a vertical-axis wind power plant with a power of 15 kW was used, operating in combination with photovoltaic modules with an energy storage system. As well as a solar tracker installation with a tracking and orientation system to the Sun. The combined generation of electrical energy by a solar-wind installation makes it possible to use generation more efficiently in different months of the year. The solar orientation system can significantly increase the generation of electricity by photovoltaic modules. Also, the territory of the landfill allows you to explore other types of power plants based on renewable energy sources.

Key word*. Renewable energy sources, wind-solar system, photovoltaic plant, wind power plant, tracker system.*

ТЕХНОЛОГИИ АККУМУЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГИИ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ТЕРМОФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

Березняк В.А.[1], Кувшинов В.В.[1], Кондратова Е.В.[2], Бордан Д.Ф.[1],Тиман Д.И.[1],
[1]*Севастопольский государственный университет,*
ул. Университетская 33, 299053, Севастополь, Россия
[2]*Черноморское высшее военно-морское училище имени П.С. Нахимова,*
ул. Павла Дыбенко, 1а, 299028, г. Севастополь, Россия
e-mail: VVKuvshinov@sevsu.ru

Аннотация. Для обеспечения индивидуальных потребителей были предложены термофотоэлектрические установки, в которых с одной и той же поверхности происходит преобразование потока солнечной радиации в тепловую и электрическую энергию. В основе конструкции данных установок был использован комбинированный абсорбер представляющий плоский лист металла с наклеенными на него кремниевыми солнечными элементами. Для накопления тепловой энергии используется бак-аккумулятор, а для накопления электрической энергии ёмкостной аккумулятор. В этой работе было предложено вспомогательное оборудование для работы фотоэлектрической установки с системой аккумулирования энергии и рассмотрены характеристики аккумуляторных батарей. Исследования установок были проведены в Севастопольском государственном университете кафедрой Возобновляемых источников энергии и электрических систем и сетей. Проведенные исследования показали, что использование систем аккумулирования для солнечных установок энергоснабжения, позволяет обеспечивать электрической энергией автономного потребителя и значительно повысить качество использования электрической энергии.
Ключевые слова. *Система аккумулирования, энергетическая система, фотоэлектрическая батарея, термофотоэлектрическая установка, аккумуляторные батареи.*

Введение. Научные и исследовательские центры по всему миру стремятся увеличить производительность солнечных батарей, как одного из основных источников энергии будущего [1].При работе солнечных установок большое значение имеют системы аккумулирования энергии для автономного потребителя [2].

При использовании тепловых солнечных коллекторов это различные системы баков-аккумуляторов, обычно наполненные водой, а в случае солнечных фотоэлектрических установок – емкостные аккумуляторы для накопления и хранения электрической энергии. При использовании комбинированных термофотоэлектрических установок – это совместное использование жидкостных баков-аккумуляторов и электрических емкостных аккумуляторов [3-5].

Аккумуляторная батарея является накопителем энергии, вырабатываемой солнечной электростанцией при работе в дневное время и обеспечивает потребителей электроэнергией в ночное время. Кроме этого, аккумуляторная батарея при возникновении максимальных нагрузок подпитывает систему электроснабжения, тем самым помогая солнечным батареям справляться с обеспечением потребителей в пиковые моменты и при пасмурной погоде, когда энергии солнца недостаточно для нормального электроснабжения объекта [6].

Аккумуляторные батареи для солнечных установок, должны выдерживать большое количество циклов «зарад-разряд», должны быть способны заряжаться большим током заряда, иметь низкий саморазряд, быть простыми в обслуживании и универсальными в отношении условий окружающей среды (способность, работать при низких и высоких температурах) [7].

Постановка задачи. Цель исследования заключалась в изучение вольтамперных и мощностных характеристик солнечных фотоэлектрических модулей при совместной работе с аккумуляторами [8]. Исследования проводились на базе кафедры Возобновляемые источники энергии электрические системы и сети в Севастопольском государственном университете.

Задача реализовывалась на примере обеспечения электроэнергией частного жилого дома с помощью автономной фотоэлектрической станции.

Для расчета количества используемых солнечный батарей нужно учесть такие факторы, как средний объем электропотребления в доме, вид используемых батарей и т. д. Мощность солнечных батарей (СБ) полностью зависит от размера и качества используемого фотоэлемента. Преимущество такого устройства в его полной безопасности для внешней среды. Чтобы произвести расчет солнечных батарей для частного дома нужно вычислить все источники потребления электроэнергии, время их работы и общую мощность [9-10].

Жилые и промышленные объекты потребляют электрическую нагрузку, превышающую возможности одного аккумулятора. В том случае, если система солнечной энергетики рассчитана на большое количество электроприборов, необходимо создание массива аккумуляторных батарей по примеру подобного объединения солнечных панелей. Во избежание проблем неравномерной зарядки и разрядки, объединенных в единый массив аккумуляторов необходимо использовать устройства одной модели, а еще лучше – одной

партии. Система получения электроэнергии от солнца всегда снабжена контролером, который управляет зарядом аккумулятора [14-17].

Результаты исследований. Сейчас практически все жилье можно обеспечить приборами, работающими от сети в 12 или 24 Вольта, в том числе холодильниками, телевизорами и т.д. Однако разводка с таким напряжением по всему дому не имеет смысла, так как мощность тока будет очень велика. Следовательно, при реализации такой задумки необходим дорогой кабель с большим сечением жил и будут велики потери от электрического сопротивления. Поэтому в непосредственной близости от аккумуляторных батарей устанавливают инвертор – устройство для преобразования электрического напряжения[11-12].

Схема силовой части электроснабжения дома приведена на рис.1. Площадь фотоэлектрической установки (ФЭУ), состоящей из 2-х модулей составляет 3 м^2. Значения солнечной инсоляции принимаем для широты Севастополя (44ос.ш.). При использовании фотоэлектрических преобразователей на основе кристаллического кремния с практическим КПД – 17 % можно достичь максимальной мощности ФЭУ 0,5 кВт [8-12]. Среднее время активного солнечного излучения считаем 8 часов (с 8до 16 часов), при этом с учетом среднесуточного значения солнечной инсоляции выработка будет не более 1,5 кВт ч (пиковое время до 3 ч в сутки).

Как видно из схемы электроснабжения солнечная установка, включая и аккумуляторы, должна обеспечивать только неотключаемую нагрузку (ЩНН-0,4).

Для расчета элементов схемы надо составить суточный график нагрузки неотключаемых потребителей. Время работы выбрано ориентировочно для семьи из 3-х человек, предполагаем, что днём в доме жильцы отсутствуют.

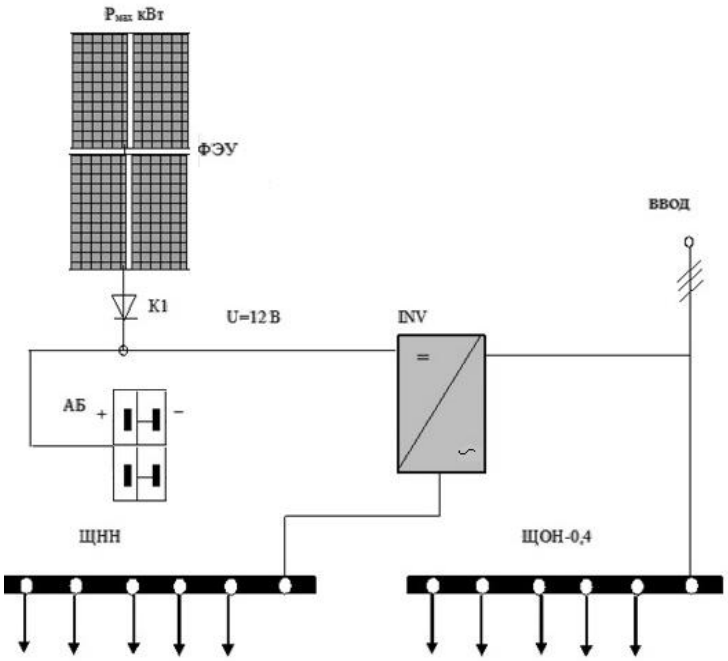


Рисунок 1 – Силовая часть схемы электроснабжения коттеджа:

АКБ – аккумуляторная батарея; INV – инвертор; KV – реле напряжения; К1 – выпрямитель; ЩНН – шина, питающая коттедж; ЩОН – шина городской сети; ФЭУ – солнечная установка; АБ – аккумуляторная батарея; INV – инвертор; К1 – выпрямитель; ЩНН и ЩОН – шины, питающие коттедж и шина городской сети, соответственно.

Установка работает следующим образом. Связка солнечная батарея - аккумулятор выдает напряжение днем непосредственно от солнечной батареи, ночью - от заряженного аккумулятора. Инвертор оценивает уровень напряжения, идущий от связки, солнечная батарея – аккумулятор, и, при достаточном уровне напряжения, ведет его преобразование от постоянного 12 В в переменное 220 В, выдавая в сеть нагрузок второй шины. Если же уровень напряжения связки солнечная батарея – аккумулятор ниже номинального, то тогда происходит отключение от этой связки (необходимо, чтобы взошло солнце и до зарядился аккумулятор) и переключается на питание от городской сети.

Установленные бытовые приборы и машины, которые планируется питать от солнечной ЭУ: осветительные приборы – 150 Вт; три телевизора – 250 Вт; два холодильника – 300 Вт; персональный компьютер – 200 Вт; электрочайник –- 2000 Вт; электрокофеварка– 650 Вт; тостер– 650 Вт; печь СВЧ – 1000 Вт; вытяжка – 250 Вт; радио и др. аппаратура – 70 Вт.

Установленные приборы и машины, которые питаются от центрального электроснабжения: морозильник -140 Вт; стиральная машина с подогревом воды -2250 Вт; посудомоечная машина с подогревом воды – 2300 Вт; электрокофеварка– 800 Вт; электропылесос – 650 Вт; электроутюг – 1400 Вт; электромясорубка– 350 Вт; соковыжималка -250 Вт; миксер – 250 Вт; электрофен– 400 Вт; вентилятор – 350 Вт; печь-гриль – 850 Вт; кондиционер –1600 Вт.

Как видно из схемы электроснабжения солнечная установка, включая и аккумуляторы, должна обеспечивать только неотключаемую нагрузку (ЩНН–0,4).

Для расчета элементов схемы надо составить суточный график нагрузки неотключаемых потребителей. Время работы выбрано ориентировочно, считаем, что семья работающая.

Найдем энергию, которую израсходовали за сутки неотключаемые ЭП: Wэп=0.15*7+(0.085*3+0.25*6)+0.3*25*0.4+0.2*6+2.0*0.25+0.65*0.33+0.65*0.166+1.0*0.15+0.25*4+0.07*6=9,28 кВт·ч. После инвертора (ηин=0,94) Wэп=9,87 кВт·ч. АКБ выбираем из условия, что в отсутствие солнца аккумуляторы обеспечат неотключаемые ЭП в течение суток. При напряжении сети постоянного тока равном 24 В необходимая емкость составит: Сном = W/U = 9870/24 = 411,3 А·ч. Можно выбрать аккумуляторы фирмы Prosolar-R серии RA12-200D - 4 штуки. Заряд в течение 12 часов током 40А (энергия заряда ≈ 28*40*12 = 12,960 кВт·ч). Габариты: 522*240*219 мм, масса – 62,5 кг.

Защита от глубокого разряда – реле напряжения KV. Конечное напряжение разряда на одну банку 1,75 В. Т. о., для всей батареи конечное напряжение составит 12*1,75 = 21 В.

В итоге согласно схеме, на рис.1, и нагрузочной характеристике для нашей солнечной установки мы выбирает 4 АКБ типа «Prosolar» серии RA12-200D, ёмкостью по 60 А·ч (с учётом запаса на 3 суток), соединённых последовательно-параллельно (по 2 АКБ последовательно и обе цепи с АКБ параллельно). Рассчитаем необходимое количество модулей для зарядки АКБ. Общая ёмкость АКБ: 20 х 4=80 А ч. Выбираем модули типа KV-260, каждый модуль может зарядить цепочку из 2-х модулей за 6 часов (при максимальной инсоляции), с учётом среднесуточной инсоляции пиковые часы составляют не более 3 ч [5], следовательно, необходимо иметь 4 ФЭМ, типа KV-260.

Для каждой из 2-х цепочек АКБ (по 2 АКБ) необходимо для заряда иметь по 2 модуля типа KV-260. Соответственно необходимо иметь 2 цепочки модулей (по 2 модуля соединённых последовательно) на каждую пару АКБ.

При проведении экспериментов в натурных условиях были получены зависимости изменения основных параметров АКБ установки. Изменение зарядной емкости аккумулятора в зависимости от времени зарядки показано на рис. 2.

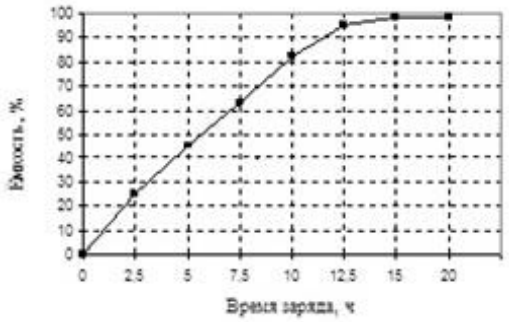


Рисунок 2 – Зависимость зарядной емкости аккумулятора от времени

Изменение относительной емкости выражается как функция: c=f(t), при постоянной освещенности E=850 Вт/м^2. Как видно из графика за 1 ч аккумулятор заряжается на 15 % номинальной ёмкости. Заряд аккумулятора происходит от 30 % до 98 % ёмкости. Время заряда до 98 % составляет 8-14 часов. Ток заряда соответствует ёмкости делённой на 10,6. Большой ток на аккумулятор подавать нельзя, т.к. он выйдет из строя. Для данного типа ток составляет 6 А, рассчитаем время заряда одного аккумулятора:

$$t_{заряда} = \frac{C}{I_{заряда}} \cdot 1,2 = \frac{60}{6} \cdot 1,2 = 12(часов),$$

где C – ёмкость аккумулятора (А·ч), $I_{зар}$ – ток заряда (А).

При измерении потока солнечной радиации, можно определить зависимость тока заряда от солнечной освещенности: $I = f(E)$ (рис. 3). Как видно из графика эта зависимость, является нелинейной.

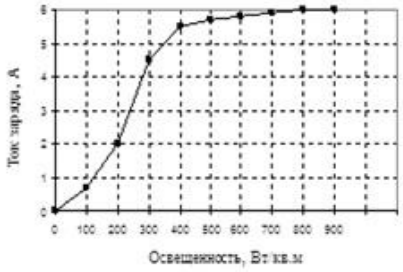


Рисунок 3 – Зависимость зарядной емкости аккумулятора от времени

Свинцово-кислотные аккумуляторы глубокого разряда широко используются для солнечных установок, потому что они могут снабжать потребителей энергией в то время, когда солнечной энергии

недостаточно. Также, аккумуляторы питают нагрузку в резервных системах электроснабжения при перебоях в централизованном электроснабжении.

Наиболее популярны герметизированные свинцово-кислотные аккумуляторные батареи (ГСКАБ), потому что они не требуют обслуживания и не выделяют при своей работе взрывоопасные газы, в отличие от аккумуляторов ГСКАБ имеют специальные клапаны, в которых выделяющиеся газы рекуперируются обратно в воду и возвращаются в электролит.

Аккумуляторы Prosolar серий D (что означает deep cycle) специально спроектированы для того, чтобы ежедневно заряжаться и разряжаться, они также лучше, чем другие ГСКАБ переносят нахождение с состояние неполного заряда, которые часто имеет место в солнечных энергосистемах. В аккумуляторах Prosolar применена специальная формула пасты, пластины электродов толще, а полимерный корпус более крепкий и долговечный. В аккумуляторах имеются гасители пламени для каждого элемента для увеличения безопасности. Более высокая компрессия между электродами обеспечивает улучшенный контакт между электродами, стекловолоконным матом и электролитом, что также увеличивает надежность и эффективность аккумуляторов. Благодаря этому в аккумуляторах нет расслоения электролита по плотности — а именно при таком расслоении активно формируются кристаллы сульфатов на пластинах аккумуляторов. Сульфатация резко снижает срок службы аккумуляторов и их полезную емкость.

В аккумуляторах Prosolar применяется специальный гель с нанодобавками патентованной формулы. Примененные в этих аккумуляторах технологии позволяют избежать существенного падения емкости в течение срока службы, и увеличить количество заряд-разрядных циклов.

Это тип герметичных аккумуляторов с регулируемым клапаном, исключающих просачивание жидкости и не требующих обслуживания, с использованием технологии «Абсорбирующих стеклянных матов» (AGM разделителей). В аккумуляторах используются высококачественные маты из боро-силикатного стекла. Эти аккумуляторы сохраняет все основные достоинства гелевых аналогов, и в то же время могут работать в гораздо более сложных условиях. Также, как и гелевые, AGM-аккумуляторы не допускают утечки кислоты в случае поломки.

Основные области применения: солнечные энергосистемы; автономные и резервные системы электроснабжения; электромобили; гольф кары и багги; инвалидные коляски; инструменты с электродвигателем.

Аккумуляторы Prosolar-R хорошо известны стабильностью и надежностью своей работы. Они просты в обслуживании, при этом они обеспечивают безопасное и правильное функционирование оборудования. Эти аккумуляторы способны выдерживать перезаряд, глубокий разряд, вибрацию и удары. Они также могут длительное время находиться в режиме ожидания.

Герметичность конструкции. Уникальная конструкция аккумуляторов Prosolar-R и технология опечатывания гарантируют невозможность утечки электролита из отверстий или корпуса устройства. Эта особенность позволяет аккумуляторам Prosolar-R эффективно и безопасно работать в любом положении. Аккумуляторы Prosolar-R классифицируются как «исключающие возможность утечки» и соответствуют требованиям Международной организации воздушного транспорта. Аккумуляторы Prosolar-R имеют длительный срок службы в буферном или циклическом режиме. Функционирование, не требующее обслуживания. В течение установленного времени работы аккумулятора в буферном режиме не нужно контролировать удельную массу электролита или добавлять воду. Аккумуляторы Prosolar-R оснащены безопасной клапанной системой низкого давления, которая работает при давлении 0,07-0,42 атм. Эта система предусмотрена для сброса избытка газа в том случае, если давление газа превысит нормальный уровень. Эта особенность предотвращает чрезмерное скопление газа в аккумуляторе. Клапанная система низкого давления в комбинации с необычайно высокой рекомбинационной эффективностью делают аккумуляторы Prosolar-R одними из самых безопасных герметичных свинцовых аккумуляторов. Усиленные решетки из свинцово-кальциевых сплавов в аккумуляторах Prosolar-R обеспечивают дополнительный срок службы при применении и буферного, и циклического режимов работы, а также в условиях глубокого разряда.

Выводы. Поведенные исследования показали, что для обеспечения замкнутой энергосистемы с недостаточным энергообеспечением, например Крымский регион город Севастополь, можно с большой эффективностью использовать комбинированные солнечно-аккумуляторные электростанции для обеспечения индивидуальных потребителей. В результате использования таких систем возможно значительно снизить нагрузку на всю энергосистему региона и значительно увеличить её эффективность использования.

В результате проведенных исследований было установлено, что использование аккумуляторных батарей в определенной схеме способно увеличить эффективность работы фотоэлектрической системы питания индивидуального потребителя на 20-30 %.

Используя при проектировании солнечных электростанций полученные экспериментальные данные, можно значительно поднять выработку электрической энергии, а также сократить использовании традиционных топливных ресурсов и улучшить экологическую обстановку.

Список литературы / References:

1. Kuvshinov V.V., Al-Rufaee F.M. The Use of Solar Power Plants to Provide Energy Security of the Crimean Region, Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 4,pp 252–255.

2. Guryev V.V., Yakimovich B.A., Al-Rufaee F.M. The Development of the Optimal Model of Energy Resources Management in Energy Systems of the Republic of Crimea and the Middle East, Appl. Sol. Energy, 2019, vol. 55, no. 3, pp 189–194.

3. Фотоэлектрические приборы из кристаллического кремния. Методика коррекции результатов измерения вольтамперной характеристики (МЭК 891-87): ГОСТ 28976-91. – [Введ. 19.04.91]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 42 с. – (Национальный стандарт России).

4. В.В. Кувшинов, Какушина Е.Г. , Чванова Д.А. “Использование фотоэлектрической установки для обеспечения бесперебойной работы автономных потребителей”, Энергетические установки и технологии, Том 2, №.1, стр.3-12, 2016.

5. Арбузов Ю.Д. Евдокимов В.М. Основы фотоэлектричества. Москва: ГНУ ВИЭСХ,. 292 с., 2007.

6. Н.В. Харченко, Индивидуальные солнечные установки, Москва: Энергоатомиздат, 1991. 208 с.

7. А.Я. Джумаев, “Анализ влияния температуры на рабочий режим фотоэлектрической солнечной станции”, Технические науки – от теории к практике: сб. ст. по матер. XLVI междунар. науч.-практ. конф. Новосибирск: СибАК, 2015. № 5 (42).

8. Дж.А. Даффи, У.А. Бекман. Тепловые процессы с использованием солнечной энергии, Москва: Мир, 1988.

9. В.В. Кувшинов, Е.Г. Какушина, Д.А. Чванова, “Использование фотоэлектрической установки для обеспечения бесперебойной работы автономных потребителей”. Энергетические установки и технологии, Том 2, № 1., стр. 3-12, 2016.

10. Haider Ahmed Mohmmed, Othman M. Hussein Anssari and Layth Mohammed Abd Ali, 2019. Electricity Generation by using a Hybrid System (Photovoltaic and Fuel Cell). JournalofEngineer-ingandAppliedSciences, 14: 4414-4418, DOI: 10.3923/jeasci.2019.4414.4418.

11. Г. Раушенбах, Справочник по проектированию солнечных батарей,– Москва, Энергоатомиздат, 1988.

12. М. М. Колтун”Оптика и метрология солнечных элементов”. – М.: Наука, 1985. – 300 с.

ENERGY STORAGE TECHNOLOGIES FOR SOLAR THERMOPHOTOELECTRIC INSTALLATIONS

Bereznyak V.A.[1], Kuvshinov V.V.[1], Kondratova E.V.[2], Bordan D.F.[1], Timan D.I.[1]
[1] Sevastopol State University, st. Universitetskaya 33, 299053, Sevastopol, Russia
[2] Black Sea Higher Naval School named after P.S. Nakhimov,
st. Pavel Dybenko, 1A, 299028, Sevastopol, Russia
e-mail: VVKuvshinov@sevsu.ru

Abstract. To provide individual consumers, thermophotovoltaic installations were proposed, in which the solar radiation flux is converted into thermal and electrical energy from the same surface. At the heart of the design of these installations, a combined absorber was used, which is a flat sheet of metal with silicon solar cells glued to it. A storage tank is used to store thermal energy, and a capacitive battery is used to store electrical energy. In this work, auxiliary equipment was proposed for the operation of a photovoltaic installation with an energy storage system and the characteristics of batteries were considered. Installation studies were carried out at the Sevastopol State University by the Department of Renewable Energy Sources and Electrical Systems and Networks. The conducted studies have shown that the use of storage systems for solar power supply installations makes it possible to provide electric energy to an autonomous consumer and significantly improve the quality of use of electric energy.

Key word*. Accumulation system, energy system, photovoltaic battery, thermophotovoltaic installation, storage batteries.*

ТЕХНОЛОГИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОЛНЕЧНЫХ УСТАНОВОК СОВМЕЩЕННЫХ С КРЫШЕЙ ЗДАНИЙ

Тиман Д.И.[1], Кувшинов В.В.[1], Артеменко И.Д.[1], Березняк В.А.[1], Касницкий А.Д.[1]
[1]*Севастопольский государственный университет,*
ул. Университетская 33, 299053, Севастополь, Россия

Аннотация. Описываются исследования, проведенные с использованием двух солнечных установок одинаковых размеров, вырабатывающих тепло и электроэнергию. Предложенные типы комбинированных теплофотоэлектрических установок можно использовать в промышленном и коммунальном хозяйстве для обеспечения тепловой и электрической энергией автономных потребителей. Традиционно устройства для использования солнечной энергии разделяются на два больших принципиально различных по физике преобразования солнечной энергии класса: тепловые коллекторы и фотоэлектрические модули. В настоящее время можно говорить о появлении нового направления – фотоэлектрического термопреобразования. При этом солнечная установка работает и как генератор электрической энергии, и как тепловой абсорбер, что позволяет получать одновременно и электричество, и тепло. Комбинированная теплофотоэлектрическая установка относится к областям гелиотехники и фотовольтаики, и может быть использована в системах электрообеспечения, горячего водоснабжения и обогрева жилых зданий и промышленных сооружений. Для экономии материалов, площадей и времени сборки солнечные установки предлагается совмещать с крышей зданий и сооружений.
Ключевые слова. *Гелиопрофиль, солнечные элементы, фотоэлектрический модуль, фотоэлектрические преобразователи, альтернативная энергия, солнечные модули.*

Введение. Использование солнечных установок для обеспечения тепловой и электрической энергией автономного потребителя является одним из перспективных направлений ресурсо- и энергосбережения не только для территории Крыма, но и для большинства регионов Российской Федерации. Для более эффективного использования солнечной энергии можно использовать комбинированные установки, вырабатывающие одновременно тепловую и электрическую энергию. Сами же установки для экономии материалов, площадей и времени сборки можно совмещать с крышей зданий и сооружений. В результате получается, что при разработке проектов и строительстве автономных энергосберегающих домов в кровлю здания целесообразно встраивать гелиосистему для нагрева теплоносителя с возможностью установки фотоэлементов для выработки электрической энергии. Тепловые солнечные установки, совмещенные с крышей зданий, уже несколько лет устанавливаются днепропетровской фирмой «Инсолар ЮСВ» в различных регионах и успешно работают. Эти установки имеют длину до 7 м и состоят из отдельных секций шириной 15 см, что дает возможность покрывать ими площади различных размеров и конфигурации.

Постановка задач исследования. В ближайшее годы системы, использующие лишь фотоэлектрическое, или только тепловое преобразование солнечной энергии достигнут своих предельных характеристик. Именно поэтому новые системы, использующие одновременно оба типа преобразования, как альтернатива традиционных установок, представляют все больший интерес для разработчиков новых технологий [1]. Переход на комбинированные системы означает переход на новую ступень развития технологии гелиотехники с более высокими характеристиками системы.

Несмотря на многообразие различных видов солнечных установок для комбинированной выработки тепловой и электрической энергии [1-3], всё-таки большая часть современных разработок состоит из абсорбера, на приёмной панели которого находятся солнечные элементы (рис 1). Такие конструкции позволяют комбинировать тепловые и фотоэлектрические установки и использовать для производства теплофотоэлектрических устройств серийные солнечные коллекторы и фотоэлектрические элементы, уже выпускаемые промышленностью.

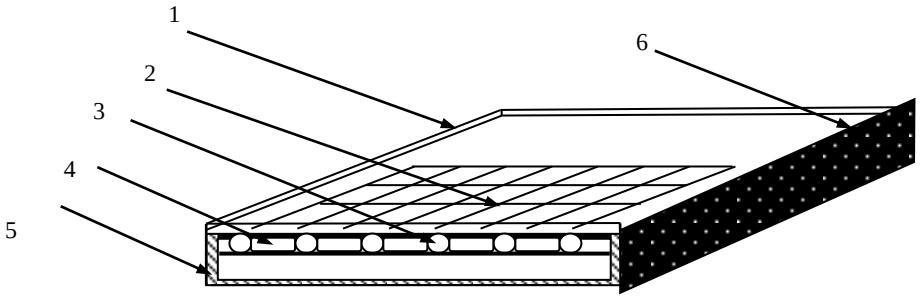


Рисунок 1 – Устройство комбинированного коллектора с воздушно-жидкостным теплоносителем: 1 – верхнее остекление; 2 – панель с солнечными элементами; 3 – трубки для жидкого теплоносителя; 4 – каналы для воздуха; 5 – теплоизоляция; 6 – корпус

Все эти разработки представляют собой фактически плоские гелиоколлектора с встроенными на их приемной поверхности фотоэлементами. Эти установки пригодны не только для установки на крышах зданий и сооружений, но и для монтажа непосредственно в их кровлю.

Проводя анализ комбинированных фото теплоэлектрических установок плоской конструкции их можно свести к трём типам. Это установки с воздушным, жидкостным и воздушно-жидкостным теплоносителем. Плоский воздушный комбинированный теплоэлектрический гелиоколлектор имеет вид изображенный на рис.2. Как видно из рисунка в этой установке теплопоглощающая пластина с фотоэлектрическими элементами размещена посередине металлического корпуса с тепловой изоляцией, сверху находится стекло, а снизу пластины находятся каналы для воздуха, который является в этой конструкции тепловым носителем. Циркулирующий теплоноситель охлаждает фотоэлементы, за счет чего растёт эффективность их работы и увеличивается суммарная выработка электроэнергии, а нагретый теплоноситель используется потребителем (рис.2).

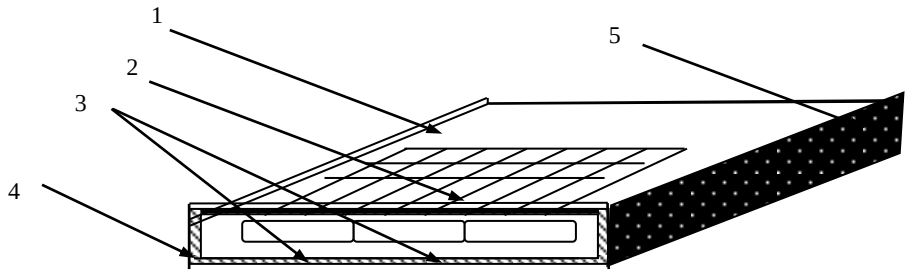


Рисунок 2 – Устройство комбинированного гелиоколлектора с воздушным теплоносителем:
1 – верхнее остекление; 2 – панель с солнечными элементами; 3 – каналы для воздуха; 4 – теплоизоляция; 5 – корпус.

Устройство комбинированного коллектора с жидким теплоносителем показано на рис.3, здесь теплопоглощающая пластина с фотоэлементами является типичным абсорбером плоского солнечного коллектора. Снизу пластины находятся трубки, по которым циркулирует жидкий теплоноситель. Теплоносителем может являться вода или антифриз. Аналогично установке изображенной на рис.2, жидкий теплоноситель, циркулируя по трубкам, охлаждает фотоэлементы и используется потребителем.

Третий тип плоского комбинированного коллектора изображен на рис.1. Он отличается от первых двух тем, тем, что имеет кроме трубок с жидким теплоносителем ещё и каналы для воздуха. В результате потребитель, кроме электроэнергии может ещё использовать для систем теплообеспечения горячую воду и нагретый воздух.

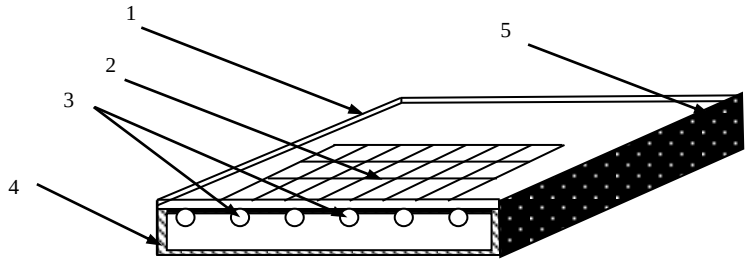


Рисунок 3 – Устройство комбинированного коллектора с жидкостным теплоносителем:
1 – верхнее остекление; 2 – панель с солнечными элементами; 3 – трубки для жидкого теплоносителя; 4 – теплоизоляция; 5 – корпус.

Как видно из рассмотренных типов плоских комбинированных установок наиболее выгодным является третий тип устройств. Однако при проектировании солнечных систем тепловодоснабжения для автономного потребителя более приемлемым может оказаться второй или первый тип. Использование того или иного типа установок выбирается из задач, которые должна выполнять система солнечного обеспечения. Например, если потребитель рассчитывает получать электрическую энергию и обеспечивать только нагрев и вентиляцию помещений, то приемлем первый тип, если необходимо получать только электроэнергию и горячую воду, то второй. При проектировании полной системы водообеспечения, отопления и вентиляции зданий можно использовать третий тип.

Задачей авторов являлась разработка солнечной установки, сочетающий в себе гелиоколлектор для обеспечения теплом и горячей водой, фотоэлектрическую батарею для выработки электричества и готовую металлическую конструкцию для покрытия кровли здания, для автономного энергосберегающего дома.

В ходе работы был проведен анализ гелиотепловых, фотоэлектрических и комбинированных термофотоэлектрических установок, разработанных в различных конструкторских организациях и научных учреждениях России. В институте возобновляемой энергетики был разработан комбинированный фототермический модуль [2], предназначенный для одновременного получения тепловой и электрической энергии за счет использования и превращения широкого диапазона электромагнитного излучения Солнца. В фототермическом модуле применено охлаждение рабочей поверхности за счет принудительного течения теплоносителя в гидравлических трактах. В научном центре в политехническом университете был разработана экспериментальная модель модуля PVT[3], результаты испытаний показали, что с помощью модуля можно увеличить эффективность получения электрической энергии солнечными элементами более чем в 2 раза.

Днепропетровской фирмой «Инсорал ЮСВ» был разработан универсальный гелиопрофиль, который монтируется на кровле зданий и сооружений и заменяет металлические кровельные материалы [4]. Внутри гелиопрофиля находятся каналы для жидкого и воздушного теплоносителя, таким образом, профиль представляет собой водо-воздушный гелиоколлектор для обеспечения потребителей горячей водой и электроэнергией. Именно эта установка и была взята за основу для дальнейшей разработки и усовершенствования. На кафедре «Энергосбережение и нетрадиционные источники энергии» Севастопольского национального университета ядерной энергии и промышленности авторами было проведено исследование комбинированной солнечной установки с использованием в качестве приёмной поверхности комбинированного промышленного полноразмерного гелиопрофиля, предоставленного фирмой «Инсолар ЮСВ» [5].Сам гелиопрофиль состоит из отдельных элементов (полос) шириной 0,15 м и длиной до 7 м. Исследуемая солнечная установка состоит из теплового абсорбера гелиопрофиля и кремниевых фотоэлектрических элементов (фото на рис.4).

Именно такие солнечные системы целесообразно встраивать непосредственно в кровлю автономных энергоэффективных домов для обеспечения тепловой и электрической энергией потребителя, при их производстве сокращается количество материалов, а при монтаже время и соответственно себестоимость строительных работ.



Рисунок 4 – Комбинированная теплофотоэлектрическая солнечная установка

Результаты исследований. Для проведения экспериментов использовались две солнечные установки равных размеров, с одинаковыми тепловыми абсорберами, при этом на абсорбере одной установки (рис.4) находились солнечные элементы. длина установок составляла 3 м, а ширина 1 м. Фотоэлектрическая батарея установки состояла из трёх фотоэлектрических модулей с одинаковой мощностью. Эта установка относится к типу, показанному на рис.1. При проведении экспериментов была получена сравнительная тепловая выработка двух солнечных установок (рис.5). Как видно из данных при одновременной выработке тепловой и электрической энергии, температуры теплоносителя на выходе различались всего на 1-2 градуса, т.е. по выработке тепла установки почти не отличаются. Фотоэлектрические элементы находятся в нижней части приемной поверхности (рис.1-3), где температура теплоносителя наименьшая, при циркуляции теплоносителя элементы охлаждаются. Комбинированный солнечный коллектор имеет более высокую эффективность, а также при охлаждении солнечных элементов, сохраняется их максимальный КПД [6-8].



Рисунок 5 – Сравнительная тепловая выработка солнечных установок в °С

На рис. 6 представлены характеристики удельной мощности гелиопрофилей, используемых для совмещения конструкций кровель зданий с энергетическими солнечными установками. При совместной работе фотоэлементов и теплового абсорбера, было получено увеличение общего КПД установки до 85 % при тепловом КПД 70 % и фотоэлектрическом 15 %. Существенное увеличение КПД всей системы связано с использование комбинированной установкой значительной части солнечного спектра излучения. Если тепловой коллектор использует в основном инфракрасную и длинноволновую видимую часть спектра, то кремниевые элементы используют ультрафиолетовую и коротковолновую видимую часть спектра [8-10].

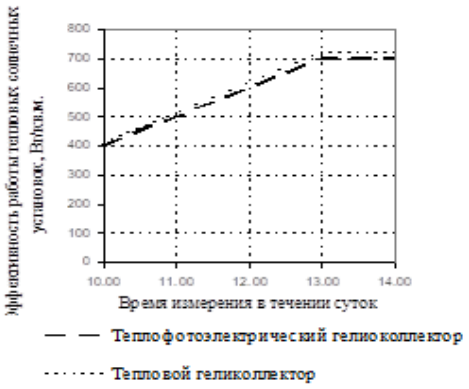


Рисунок 6 – Сравнительная мощностная тепловая выработка солнечных установок

В результате проведения эксперимента были получены данные по работе комбинированного гелиопрофиля, представляющего собой сборную конструкцию, состоящую из отдельных элементов шириной 0,15 м и длиной до7 м, готовых для сборки кровли зданий и сооружений.

Выводы. Таким образом, по результатам экспериментов можно сделать заключение об эффективности работы солнечных установок с комбинированной выработкой тепловой и электрической энергии. При использовании комбинированного абсорбера для выработки тепла и электроэнергии можно значительно увеличить общий КПД гелиоустановки, охлаждение солнечных элементов циркулирующим теплоносителем на промышленных элементах гелиопрофиля позволяет значительно увеличить выработку электроэнергии комбинированной установкой.

При использовании предложенных установок для обеспечения тепловой и электрической энергией автономного энергосберегающего дома можно сделать следующие выводы:

– использование солнечных установок для обеспечения автономного потребителя позволяет при комбинированной выработке тепловой и электрической энергии значительно повысить общую эффективность всей системы;

– использование встроенных в кровлю зданий комбинированных гелиопрофилей позволяет значительно сэкономить материалы, площади и себестоимость работ по монтажу и установки систем солнечного теплоэлектроснабжения.

Список литературы / References:

1. Кузнецов К.В., Тюхов И.И., Сергиевский Э.Д. Исследование характеристик солнечного воздушного гибридного коллектора // Энергообеспечение и энергосбережение в сельском хозяйстве, Труды 6-й Международной научно-технической конференции, 13-14 мая 2008 г., Москва, ГНУ ВИЭСХ – ч.4 – С. 227-231.

2. Кучинский В.П., Синицын Н.П., Суржик А.Н., Шевчук В.И. Методика определения тепловых характеристик фототермических модулей // Відновлювана енергетика, № 4, 2006, С. 44-47.

3. Рассамакин Б.П. и др. Отечественные солнечные коллекторы на основе алюминиевых тепловых труб // Материалы X международной конференции, АР Крым, п.г.т. Николаевка 14-18 сентября 2009 г., С. 175-178.

4. Подлепич В.В. и др. Патент Российской Федерации RU 2292003.

5. Кувшинов В.В., Сафонов В.А. Некоторые результаты исследования комбинированной установки для фототермопреобразования солнечной энергии // Сборник трудов СНУЯЭиП, № 31, 2009, С. 158-163.

6. Арбузов Ю.Д., Евдокимов В.М. Основы фотоэлектричества // Москва 2007, 290 с.

7. Кувшинов В.В., Морозова Н.В. / Возможности повышения мощностных характеристик солнечных установок для использования в энергетике Крыма // М.: Спутник+, 2017. 175 с.

8. Фотоэлектрические приборы из кристаллического кремния. Методика коррекции результатов измерения вольтамперной характеристики (МЭК 891-87): ГОСТ 28976-91. – [Введ. 19.04.91]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 42 с. – (Национальный стандарт России).

9. Колтун М.М. Оптика и метрология солнечных элементов. М.: Наука, 1985. 300 с.

10. Раушенбах Г. Справочник по проектированию солнечных батарей. М.: Энергоатомиздат, 1983. 397 с.

TECHNOLOGIES FOR THE USE OF SOLAR INSTALLATIONS COMBINED WITH THE ROOF OF BUILDINGS

Timan D.I.[1], Kuvshinov V.V.[1], Artemenko I.D.[1], Bereznyak V.A.[1], Kasnitsky A.D.[1]
[1] Sevastopol State University, st. Universitetskaya 33, 299053, Sevastopol, Russia

Abstract. Describes studies carried out using two solar installations of the same size, generating heat and electricity. The proposed types of combined thermal photovoltaic installations can be used in industrial and public utilities to provide thermal and electrical energy to autonomous consumers. Traditionally, devices for using solar energy are divided into two large classes that are fundamentally different in terms of the physics of solar energy conversion: thermal collectors and photovoltaic modules.

Key word. *Helioprofile, solar cells, photovoltaic module, photovoltaic converters, alternative energy, solar modules.*

ОСНОВНЫЕ АСПЕКТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Аль-Руфаи Ф.М.,Кувшинов В. В.
[1]Васитский университет, *Васит, Ирак*
[2]Севастопольский государственный университет, *Севастополь, 299015, Россия*
e-mail: fa99ez@mail.ru

Аннотация: Сбор энергии – это технология, которая преобразует свободно доступную энергию окружающей среды в электрическую. Сбор энергии вибрации является предпочтительным, поскольку в окружающей среде свободно доступны колебания разной амплитуды и частоты. Сборщики энергии колебаний пьезоэлектрического типа широко используются из-за их простоты в эксплуатации и совместимости с технологией изготовления микроэлектромеханических систем. Сбор пьезоэлектрической энергии имеет несколько преимуществ, таких как высокая энергия и удельная мощность, низкая стоимость, хорошая масштабируемость и простота применения. Однако из-за своих основных недостатков (низкий уровень собираемой мощности и необходимость выпрямления, извлечения максимальной мощности и регулирования выходного напряжения) пьезоэлектрические преобразователи не могут использоваться в одиночку для сбора механической энергии.

Ключевые слова: *возобновляемые источники энергии, вибрация, пьезоэлектричество, сбор энергии, Matlab/Simulink*

Пьезоэлектрический эффект был открыт еще в XIX веке. Эффект состоит в том, что время сжатия или растяжения кристалла на его гранях появляются электрические заряды с разной полярностью. Если к этим граням присоединить электроды, то при сжатии или при растяжении в цепи этих электродов возникнет электрический импульс[1].

С целью получения пьезоэлектрического эффекта необходимо оказать на кристалл определенные воздействия. К таким воздействиям относятся: приложение избыточного давления; сжатие; растяжение; кручение [2].

В настоящее время известно большое количество кристаллов, воздействие на которых приводи к появлению электрического тока. Среди них следует отметить как природные кристаллы (турмалин топаз, кварц), так и кристаллы искусственного происхождения (ортофосфат галлия, лангасит, лангатат).

Использование пьезоэлектрического эффекта началось еще с начала XX века, когда стали появляться микрофоны, локаторы субмарин, сенсоры, генераторы, использующие этот эффект. Широкое распространение пьезоэлектрический эффект нашел в медицине, нефтегазовой отрасли (в контрольно-измерительных приборах), а также строительстве, в электронной промышленности[3,4].

Основными преимуществами устройств, работа которых основана на действии этого эффекта являются:

- значительный срок службы;
- малые габариты устройств;
- высокая мобильность устройств;
- безотходный процесс генерации энергии;
- отсутствует зависимость от условий окружающей среды;
- возможность применения в различных устройствах, которые имеют различную форму, габариты, назначение;
- могут иметь различные формы и размеры;
- могут быть встроены в различные устройства;
- низкая цена устройств;
- простота обработки пьезоэлектрических материалов;
- высокая стабильность электрических и механических параметров во времени;
- высокая прочность генерирующих устройств.

Следует отметить и некоторые существенные недостатки:

- невысокие значения тока;
- электрический заряд вырабатывается только во время механического воздействия;
- не используются для питания мощных устройств;
- могут использоваться только определенные материалы и кристаллы;
- низкие значения выходного сигнала;
- высокое входное сопротивление измерительной цепи;
- не могут быть использованы для замера статических величин.

В связи с этим, рассмотрение вопросов, связанных использованием пьезоэффекта является в наше время весьма актуальным.

За последнее десятилетие с развитием беспроводных датчиков и сетей узлов связи, исследователи сосредоточили большое внимание на сборе энергии из окружающей среды, такой как солнечная энергия, ветер, температурный градиент и вибрации, в качестве замены батареи [5, 6]. Среди них энергия вибрации с

высокой плотностью мощности широко распространена в промышленном производстве и в повседневной жизни, например, при ходьбе человека и вращении двигателя. Кроме того, энергия вибрации от крупногабаритной машины составляет до ~ 800 мкВт / см^3, а мощность до 1 Вт может быть получена за счёт удара пяткой при ходьбе [7-9], что представляет большой интерес в области сбора энергии.

В настоящее время для сбора энергии вибрации в окружающей среде существует три типа устройств сбора энергии, такие как электромагнитные, электростатические и пьезоэлектрические устройства. Основным механизмом сбора энергии электромагнитных колебаний является электромагнитная индукция закона Фарадея. Под действием внешней вибрации относительное движение между индукционной катушкой и вибрация магнитов, вызванная изменением магнитных потоков, приводит к образованию наведённого напряжения [10]. Однако сбор энергии электромагнитных колебаний за счёт большей выходной мощности и отказа от дополнительного источника питания трудно совместить с современной технологией промышленного производства с более высоким выходным напряжением из-за развивающейся тенденции к миниатюризации устройств [10]. Сбор энергии электростатических колебаний в основном формирует разность потенциалов над пластиной конденсатора для генерирования стабильного напряжения при внешнем питании [11]. И заряды будут формироваться за счёт изменения емкости между пластинами электродов. Устройство совместимо с технологией микроэлектромеханических систем (micro-electromechanicalsystems, MEMS) с высокой выходной мощностью и напряжением, особенно по сравнению со сбором энергии электромагнитной вибрации, более высокое выходное напряжение может быть достигнуто при том же размере; однако проблема заключается в необходимости дополнительной мощности [12, 13]. Из-за электростатических и электромагнитных колебаний для сбора энергии требуется дополнительная электроэнергия, что ограничивает разработку и применение устройств, поэтому системы сбора пьезоэлектрической энергии (Piezoelectric Energy Harvesting Systems, PEHS) становятся все более значимыми и привлекают большое внимание учёных и специалистов.

Используя положительный пьезоэлектрический эффект, устройство PEHS может преобразовывать бесполезную механическую энергию в электрическую, а внутренняя поляризация генерируется из деформированных пьезоэлектрических материалов под действием внешней силы. Устройство легко совместимо с технологией процесса MEMS, демонстрируя преимущества адаптации к окружающей среде, компактной конструкции, высокого напряжения и работы без дополнительного источника питания [11]. Кроме того, согласно теоретическим расчётам Priya и др. [6], плотность мощности PEHS в три-пять раз выше, чем у электростатических и электромагнитных устройств. Между тем, устройство PEHS может эффективно собирать различную механическую энергию в окружающей среде, такую как преобразованная энергия низкоскоростного ветра, циклическая нагрузка от пьезоэлектрического рюкзака (piezoelectricbackpack) [9] в электричество и т. д.

Тем не менее, мощность сбора от устройств PEHS в настоящее время все ещё низкая, порядка микроватт или милливатт. Чтобы расширить потенциальное применение автономного питания, беспроводных сенсорных сетей и маломощного электронного оборудования, большое внимание уделяется дальнейшему повышению плотности мощности (выходной мощности на единицу объёма) сбора энергии или эффективности преобразования энергии в PEHS. Процесс преобразования энергии вибрации в электрическую энергию для ПЭН можно разделить на три части, как показано на рис. 1, включая механический перенос при внешнем возбуждении (связанный с механической стабильностью пьезоэлектрического преобразователя при больших напряжениях и согласованием механического импеданса), механическую передачу электрической энергии (связанную с коэффициентом электромеханической связи в структуре композитного преобразователя и коэффициентом преобразования пьезоэлектрических материалов) и передачу электрической энергии (связанную с согласованием электрического импеданса и конструкцией схемы) [14].

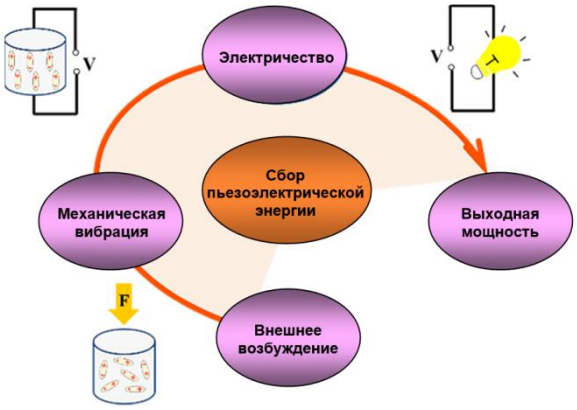


Рисунок 1 – Основной процесс преобразования энергии вибрации в электрическую для системы сбора пьезоэлектрической энергии

Соответствующий конвертер напряжения постоянного тока (DC/DC) требуется для аккумулирования электрической энергии от пьезоустройства с высоким импедансом в аккумуляторную батарею (низкоимпедансный) [14].

Моделирование пьезоэлемента в Matlab/Simulink. Matlab / Simulink – это подходящий и эффективный программный инструмент для моделирования и анализа моделей в инженерных исследованиях и в реальных условиях. Matlab/Simulink также предоставляет графическую программную среду для системного анализа и моделирования [15].В проведенном моделировании система состоит из механической части и электрической части, где пьезоэлемент соединен с механической частью, которая стимулируется системой пружины-массы-демпфера, создающей механическую вибрацию. Моделирование механической части было в Matlab/Smulink, в котором жесткость пружины 10 [Н] и коэффициент демпфирования 0.01 [Н/(м/с)] с входными синусоидальными волнами, и эта комбинация генерирует колебания на пьезоэлемента. На рисунке 2 показана модель пьезоэлектрической системы, которая снабжена вводом синусоидальной силы смещения, вызванной пружиной и демпфером. Из-за этой силы, создаются вибрации на пьезоэлементе, в соответствии с пьезоэлектрическим эффектом будет генерироваться электрическое напряжение. Это напряжение является синусоидальным напряжением переменного тока и затем преобразуется в постоянный ток с помощью мостового выпрямителя. Через него подключен 10 кΩ электрическое сопротивление с конденсатором.

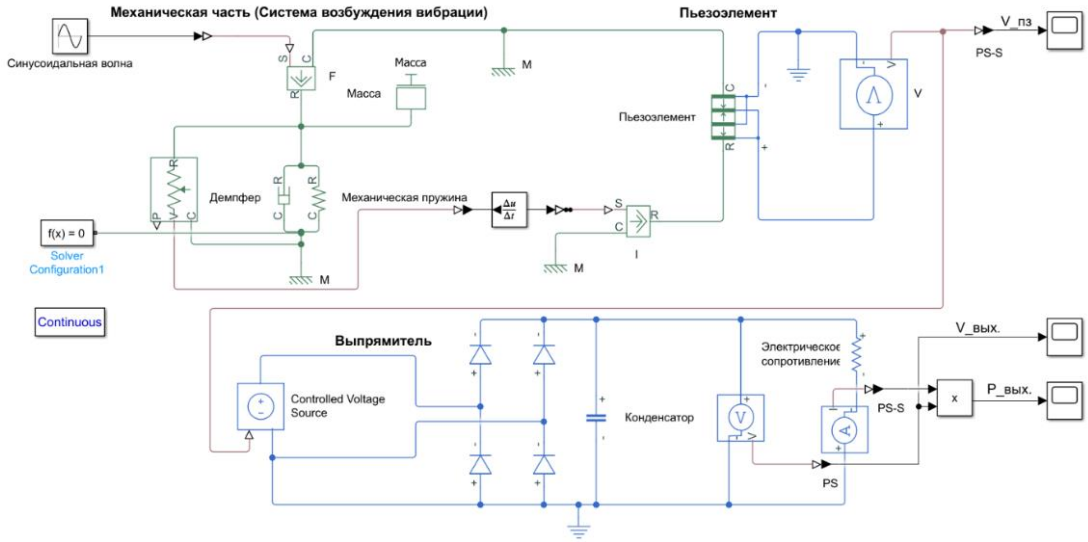


Рисунок 2 – Модель пьезоэлектрика в Matlab/Simulink

Результаты. На рисунке 3 показана максимальная энергия, вырабатываемая системой сбора энергии.

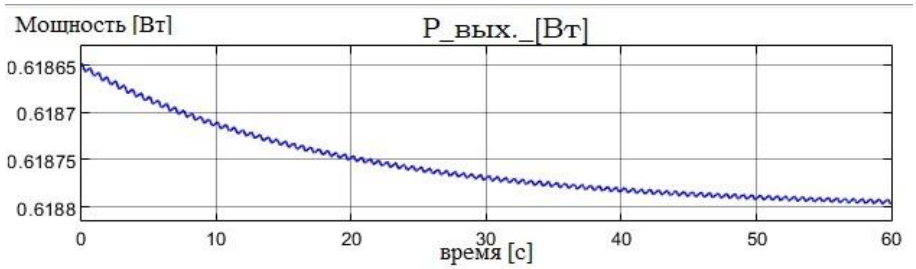


Рисунок 3 – Выходная мощность от системы

Заключение. Из моделирования системы сбора энергии вибрации с помощью программы Matlab/Simulink и полученных результатов мы пришли к выводу, что использование этих систем очень подходит для приложений, требующих низкой энергии, так как оно очень подходит для использования при зарядке батареи, используя соответствующие составные части для этого. Таким образом, развитие пьезоэлектрических методов генерации энергии в настоящее время является весьма перспективным направлением в энергетике. Дополнительные исследования этого направления позволят отказаться от использования проводных источников энергии, заменив их более дешевыми и надежными аналогами. Поиск путей повышения эффективности использования как прямого, так и обратного пьезоэффектов обеспечат долгосрочные перспективы в создании портативных приборов, датчиков, измерительной аппаратуры, в которых имеются значительные потребности различных отраслей.

Список литературы / References:

1. Rjafallah A. et al. Modeling of polyurethane/lead zirconate titanate composites for vibration energy harvesting. Journal of Composite Materials, 2018, vol. 53, pp. 613–623.

2. Landaluce H. et al. Review of IoT Sensing Applications and Challenges Using RFID and Wireless Sensor Networks. Sensors, 2020, vol. 20(9), 2495.

3. Zhang Y.-H., et al. A novel piezoelectric power generator integrated with a compliant energy storage mechanism. Journal of Physics D: Applied Physics, 2019, vol. 52(45), pp. 455-501.

4. Zhou M., et al. Modeling and Efficiency Analysis of a Piezoelectric Energy Harvester Based on the Flow Induced Vibration of a Piezoelectric Composite Pipe. Sensors, 2018, vol. 18, 4277.

5. Roundy S., et al. Energy scavenging for wireless sensor networks: Springer, Boston, 2004, pp 1–24.

6. Bedekar V., Oliver J., Priya S. Design and fabrication of bimorph transducer for optimal vibration energy harvesting. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency, 2010, vol. 57, pp. 1513–1523.

7. Paradiso J. A., Starner T. Energy scavenging for mobile and wireless electronics. IEEE Pervas Computing, 2005, vol. 4, pp. 18–27.

8. Starner T. Human-powered wearable computing. IBM Systems Journal, 1996, vol. 35, p. 618–629.

9. Liu Y., et al. Piezoelectric energy harvesting for self-powered wearableupper limb applications. nano, August 2021, vol. 2(8), pp. 1459-1479.

10. Beeby S. A micro electromagnetic generator for vibration energy harvesting. Journal MicromechMicroeng, 2007, vol. 17, pp. 1257–1265.

11. Zhang Y. L., et al. Electrostatic energy harvesting device with dual resonant structure for wideband randomvibration sources at low frequency. Review of Scientific Instruments, 2016, vol. 87: 125001, pp. 1-8.

12. Boisseau S., Despesse G., Seddik B. A. Electrostatic conversion for vibration energy harvesting. Physics, 2012, 6044, pp. 456–472.

13. Basset P., et al. A batch-fabricated and electret-free silicon electrostatic vibration energy harvester. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2009, vol. 19: 115025, pp. 1-12.

14. Uchino K. Piezoelectric Energy Harvesting Systems—Essentials to Successful Developments. Energy Technology, 2018, vol. 6, pp. 829 – 848.

15. Frede Blaabjerg, Dan M. Ionel. “Renewable Energy Devices and Systems with Simulations in MATLAB and ANSYS”, Taylor & Francis Group,2017, 415 p.

THE MAIN ASPECTS OF THE PROSPECTS FOR THE USE OF PIEZOELECTRIC DEVICES

Al-Rufaee F. M.[1], Kuvshinov V. V.[2]
[1]Wasit University, Wasit, Iraq
[2]Sevastopol State University, Sevastopol, 299015, Russia
e-mail: fa99ez@mail.ru

Abstract. Energy harvesting is a technology that converts freely available ambient energy into electrical energy. Vibration energy harvesting is preferred because vibrations of different amplitude and frequency are freely available in the environment. Piezoelectric type vibration energy harvesters are prominently used due to their simple operation and compatibility with MEMS fabrication technology.Piezoelectric energy harvesting has several advantages, such as high energy and power density, low cost, good scalability, and ease of application. However, due to its main disadvantages (low level of harvested power and the need for rectification, maximum power extraction, and output voltage regulation), piezoelectric transducers cannot be used alone to harvest mechanical energy.

Keywords: *renewable, vibration, piezoelectricity, energy harvesting, MATLAB/Simulink.*

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИПОЕВ СИСТЕМЫ Al-Ge-Si ДЛЯ СОЕДИНЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ ИЗ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ AISI 304 И ВЫСОКОПРОЧНОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА AA6082

Иванников А. А.[1], Абрамов А. В.[1], Попов Н. С.[1], Сучков А. Н.[1], Пенязь М. А.[1],
Бачурина Д. М.[1],Севрюков О. Н.[1]
[1] Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
115409, Каширское шоссе, 31, г. Москва, Россия
e-mail: xxxzx@mail.ru

Аннотация. Исследованы сплавы на основе системы Al-Ge-Si с содержанием германия до 40 мас.%, перспективные для применения в качестве припоев при соединении коррозионностойкой стали AISI 304 с высокопрочным алюминиевым сплавомAA6082. Из слитков сплавов получены ленты толщиной 55±5 мкм по технологии сверхбыстрой закалки. Отработаны наиболее оптимальные режимы термообработки лент для достижения необходимых пластических характеристик для применения сплавов в качестве припоев. Получены паяные соединения однородных и разнородных материалов. Рентгенофазовый анализ и данные электронной микроскопии показали, что быстрозакаленные ленты обладают однородной структурой и содержат эвтектику, состоящую из твердого раствора (Al, Ge) и твердого раствора (Si, Ge), а также метастабильное соединение Al_6Ge_5.Температура распада метастабильной фазы Al_6Ge_5 лежит в диапазоне 180–240 ºС в зависимости от содержания германия и кремния в сплавах. Выбран режим термообработки быстрозакаленных лент, заключающийся в отжиге по режиму 300 °С/10 мин, что позволяет получить максимальную пластичность. Для оценки применимости исследуемых сплавов в качестве припоев проведены эксперименты по пайке алюминиевого сплава AA6082 и коррозионностойкой стали AISI 304 и созданию их разнородного соединения. Установлены закономерности формирования структурно-фазового состояния паяных соединений. Металлографические исследования показали целостность и отсутствие дефектов во всех паяных швах.
Ключевые слова: *быстрозакаленные сплавы системы Al-Ge-Si; пайка; микроструктура; режим отжига; пластичность; микротвердость.*

Введение. Алюминиевые сплавы широко используются в электронике, автомобильной и аэрокосмической промышленности [1–3]. Экономически выгодно использовать алюминиевые сплавы в сочетании с классическими материалами, такими как сталь [4]. Для соединения ответственных деталей конструкций из алюминия и стали широко применяется технология пайки. Классические сплавы на основе системы Al-Si обладают высокой температурой ликвидуса, что не позволяет применять их без дополнительного легирования для соединения высокопрочных алюминиевых сплавов [5]. Припои на основе системы Al-Ge-Si с температурой плавления ниже 500 °С позволяют снизить температуру пайки алюминиевых сплавов, что дает возможность избежать изменений микроструктуры и механических свойств при пайке алюминиевых сплавов. Снижение температуры плавления в сплавах на основе системы Al-Ge-Si достигается за счет образования между алюминием и германием легкоплавкой эвтектики с температурой плавления 420 °С[6, 7]. Благодаря быстрой закалке расплава возможно получить припои данной системы с любым содержанием германия в виде ленты. Ленточные сплавы-припои с высоким содержанием германия обладают низкой пластичностью и высокой твердостью, что обуславливает трудности при их использовании [8]. Для реализации таких технологических процессов, как штамповка и резка при изготовлении закладных элементов под пайку необходимо преобразование исходной структуры хрупкой ленты в структуру с повышенной пластичностью. В связи с этим, необходимо применять термообработку, повышающую технологические характеристики припоев в виде лент. Целью данной работы являлось определение применимости сплавов системы Al-Ge-Si для получения разнородных соединений высокопрочных алюминиевых сплавов с коррозионностойкой сталью и определение оптимального режима термического воздействия для повышения пластических характеристик сплавов-припоев в виде лент.

Определение оптимального режима термообработки лент сплавов-припоев системы Al-Ge-Si. Ленты сплавов толщиной 55±5 мкм получены по технологии быстрой закалки расплава на установке «Кристалл-702». Расплавление исходного слитка достигалось с помощью индукционного нагрева до 700 °С, быстрое затвердевание реализовывалось при контакте расплава с вращающимся медным диском. Сторона ленты, контактирующая с охлаждающим медным диском, имеет нанокристаллическую структуру. Размер зерна закристаллизованного припоя варьируется в диапазоне от десятков нм на стороне контакта до единиц мкм в середине ленты. Результаты рентгеновского фазового анализа ленты сплава Al-40,0Ge-3,4Si мас.% показали наличие трех различных фаз: твердых растворов (Al, Ge) и (Ge, Si), а также метастабильной фазы Al_6Ge_5, которая сформировалось при быстрой закалке.

Для достижения требуемых технологических свойств сплавов в виде ленты необходимо проводить дополнительную термообработку. Испытания на изгиб непосредственно отражают изменение пластичности материала, что описано в ГОСТ 13813-68. Изменение твердости материала является косвенным показателем его пластических свойств. В связи с этим, проведены испытания на изгиб и определение микротвердости, показывающие изменение пластических свойств лент при термообработке.

Для оценки изменения свойств и оптимизации режимов термообработки лент сплавов проведена серия отжигов при температурах 300, 330 и 380 ºС и выдержках в течение 10, 40 и 180 минут в печи сопротивления СШВЭ-1.2,5 в условиях высокого вакуума (~10-5 мм рт. ст.).Показано, что исходные сплавы Al-30,4Ge-5,5Si и Al-35,5Ge-4,4Si мас.% в виде лент обладают близкими значениями микротвердости, равными 150 и 155 $HV_{0.01}$, в то время как для сплава Al-40,0Ge-3,4Si получены значения 217 $HV_{0.01}$. Отжиг при 300 ºС в течение 10 минут наиболее целесообразен, так как он приводит к снижению микротвердости лент до значений 100–110 $HV_{0.01}$ для всех исследуемых составов. Наименьшие значения микротвердости были получены при отжиге по режиму 380 ºС/40 минут и составили 56 $HV_{0.01}$.

Испытания на изгиб показали, что ленты припоев Al-30,4Ge-5,5Si и Al-35,5Ge-4,4Si мас.% выдерживают 6±2 и 3±1 перегибов соответственно. Данные сплавы-припои достаточно пластичны и могут быть использованы в исходном состоянии, в то время как лента Al-40,0Ge-3,4Si мас.% не выдерживает ни одного перегиба, что резко ограничивает возможность ее применения. Наибольшее количество перегибов для сплава Al-40,0Ge-3,4Si мас.% достигается при отжиге по режиму 380 ºС/40 минут. Отжиг по режиму 300 ºС/10 минут представляет интерес с точки зрения микроструктуры лент, так как при данной термообработке уже завершены процессы разложения метастабильных фаз и наблюдается минимальный рост фазы на основе Ge.

Для определения критических температур перехода фаз из метастабильного состояния в стабильное проведена рентгеновская дифрактометрия лент сплавов in-situ в термокамере. Съёмка рентгеновского спектра происходила в течение 10 минут при заданных температурах. Отжиг приводит к распаду метастабильной фазы Al_6Ge_5 и образованию фазы твёрдого раствора на основе Ge, распределённой равномерно в матрице. Температура распада метастабильной фазы Al_6Ge_5 лежит в диапазоне 180–240 ºС в зависимости от содержания германия и кремния в сплавах.

Процесс термообработки приводит к рекристаллизации и гомогенизации лент сплавов, что характерно для всех исследуемых составов. Отжиг ленты Al-40,0Ge-3,4Si мас.% по режиму 300 °С/10 мин привел к разложению метастабильных фаз (что показано с помощью рентгеновских методов) и образованию равнозеренной структуры в лентах. При увеличении времени выдержки при 300 °С наблюдается рост частиц твёрдого раствора (Ge). При повышении температуры отжига до 340 °С и 380 °С и увеличении времени отжига до 40 и 180 мин также наблюдается рост фазы твёрдого раствора (Ge).

Применение припоев системы Al-Ge-Si для получения однородных и разнородных соединений алюминиевого сплава и коррозионностойкой стали. Для получения однородных (АА 6082/АА 6082, AISI 304/AISI 304) и разнородного (АА 6082/AISI 304) соединений проведена пайка по режиму 540 °С/30 мин с использованием припоя Al-40,0Ge-3,4Si, мас.%. SEM изображения микроструктур соединения АА 6082/АА 6082 представлены на рисунке 1. Микроструктура паяного соединения однородна. Паяный шов не содержит непропаев и трещин. В паяном шве и его прилегающих участках наблюдается образование белых и серых преципитатов.

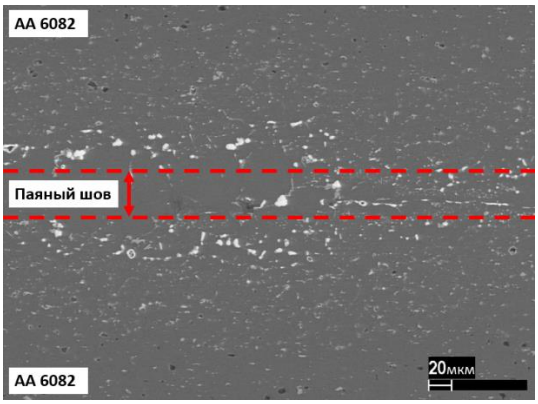


Рисунок 1 – SEM изображения микроструктуры шва соединения АА 6082/АА 6082, паяного по режиму 540 °С/30 с использованием припоя Al-40,0Ge-3,4Si (мас.%).

При пайке наблюдается формирование белых фаз твёрдого раствора (Al, Ge, Si) в паяном шве и диффузионной зоне, что связано с диффузией германия по границам зёрен основного материала. Формирование интерметаллида AlFeSi серого цвета, прилегающего к частицам твёрдого раствора (Al, Ge, Si), связано с наличием примесей железа в сплаве АА 6082.

SEM изображения микроструктур соединения AISI 304/AISI 304 показаны на рисунке 2. Полученное соединение характеризуется отсутствием дефектов пайки.

Соединение формируется за счёт образования интерметаллической фазы AlFeSi толщиной 8–10 мкм. Наблюдаются разрывы интерметаллической фазы AlFeSi, образовывающейся в зоне контакта припоя со сталью. В центральной части паяного шва наблюдается формирование неоднородной структуры, содержащей эвтектику на основе твёрдого раствора (Al) и твёрдого раствора (Ge, Al, Si), а также интерметаллической фазы AlGeFe серого цвета. Результаты применения припоев различных составов позволяют сделать вывод о том, что германий не участвует в формировании паяного соединения. Содержание германия влияет только на критические температуры фазовых превращений сплавов-припоев. Смачивание коррозионностойкой стали расплавленным припоем происходит за счёт наличия в нём кремния, формирующего слой интерметаллической фазы AlFeSi.

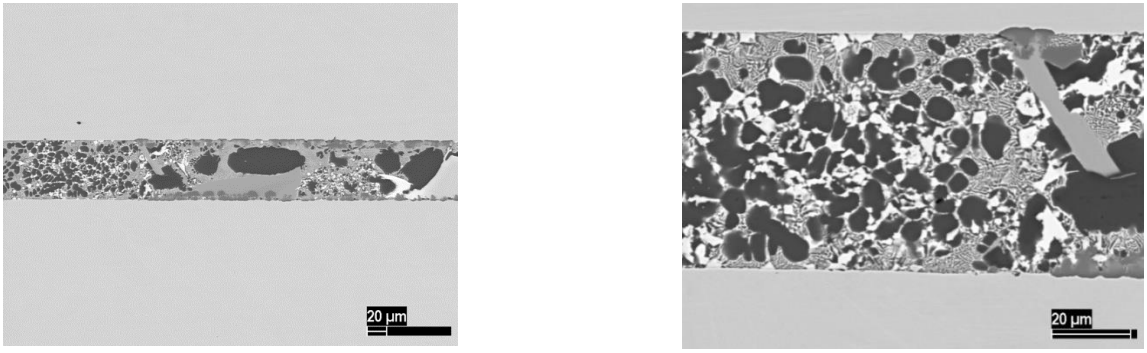


Рисунок 2 – SEM изображения микроструктуры шва соединения AISI 304/AISI 304, паяного по режиму 540 °C/30 с использованием припоя Al-40,0Ge-3,4Si (мас.%).

SEM изображение микроструктуры шва паяного соединения AA 6082/AISI 304 с точками измерения EDX представлено на рисунке 3. Результаты EDX анализа фаз паяного соединения AA 6082 /AISI 304 и их интерпретация представлены в таблице 1.

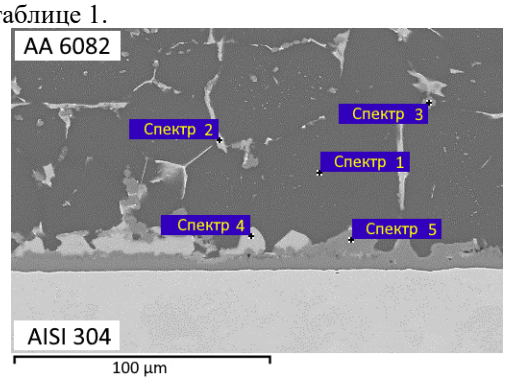


Рисунок 3 – SEM изображение микроструктуры шва паяного соединения AA 6082/AISI 304 с точками измерения EDX.

Результаты EDX анализа показывают, что зона химического взаимодействия содержит 3 фазы: твёрдый раствор на основе (Al), твёрдый раствор (Ge, Si) и интерметаллическое соединение AlFeSi. Формирование последней обусловлено диффузией атомов железа из объёма стали и их реакцией с атомами Al и Si, содержащихся в припое.

Таблица 1 – Результаты EDX анализа шва паяного соединения AA 6082/AISI 304.

Точка измерения	Химический состав (ат.%)					Интерпретация фазы
	Al	Si	Ge	Fe	Cr	
Спектр 1	98,8	1,2	–	–	–	(Al)
Спектр 2	–	51,1	48,9	–	–	(Si, Ge)
Спектр 3	75,5	11,2	–	12,1	1,2	AlFeSi
Спектр 4	–	51,7	48,3	–	–	(Si, Ge)
Спектр 5	72,2	10,6	–	13,5	3,7	AlFeSi

Выводы. Исходная лента сплава-припоя Al-40,0Ge-3,4Si, мас.%, испытывает хрупкое разрушение при первом изгибе, что резко ограничивает возможность ее применения без термообработки. Определение микротвердости и измерение пластических характеристик лент сплавов показало, что наиболее оптимальной термообработкой лент для повышения пластичности материала является отжиг по режиму 300 °C/10 мин, так как при данной термообработке уже завершены процессы разложения метастабильных фаз и наблюдается минимальный рост фазы на основе Ge.

Для оценки применимости исследуемых сплавов в качестве припоев проведены эксперименты по пайке алюминиевого сплава AA6082 и коррозионностойкой стали AISI 304 и созданию их разнородного соединения. Результаты применения припоев различных составов позволяют сделать вывод о том, что германий не участвует в формировании паяного соединения, а его содержание влияет только на критические температуры фазовых превращений сплавов-припоев. Разнородное соединение формируется за счёт образования интерметаллической фазы AlFeSi толщиной 8–10 мкм при пайке по режиму 540 °C/30 мин с использованием припоя Al-40,0Ge-3,4Si, мас.%. Металлографические исследования показали целостность всех паяных соединений. Они имеют бездефектную структуру.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского сообщества в рамках научного проекта № 21-52-12026.

Funding

This research was funded by RFBR and DFG, project number 21-52-12026.

Список литературы / References:

1. Dilthey U., Stein L. Multimaterial car body design: challenge for welding and joining. – 2006. – P. 135–142.
2.Sierra G. Steel to aluminium braze welding by laser process with Al-12Si filler wire // Sci. Technol. Weld. Join. – 2008. – P. 430–437.
3.Chang S.Y. Joining 6061 aluminum alloy with Al-Si-Cu filler metals // J. Alloys Compd. – 2009. – P. 174–180.
4.Fedorov V., Uhlig T., Wagner G. Investigation of fatigue damage in aluminum/stainless steel brazed joints // Weld. World. Welding in the World. – 2018. – P. 609–616.
5.Fedorov V. et al. Microstructural study of al-ag-cu-si filler metal for brazing high-strength aluminum alloys to stainless steel // Metals (Basel). – 2020. – P. 1–8.
6.Dai W. et al. Torch brazing 3003 aluminum alloy with Zn-Al filler metal // Trans. Nonferrous Met. Soc. China.– 2012. – P. 30–35.
7.Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных систем: Справочник. –М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
8.Schubert T. Preparation and phase transformations of melt-spun Al-Ge-Si brazing foils // J. Mater. Sci. – 1997. – P. 2181–2189.

APPLICATION OF THE AL-GE-SI SYSTEM FILLER ALLOYS FOR OBTAIN JOINTS OF STAINLESS STEEL AISI 304 AND HIGH-STRENGTH ALUMINUM ALLOY AA6082

Ivannikov A. A. [1], AbramovA. V. [1],Popov N. S. [1],SuchkovA. N. [1], Penyaz M. A. [1], Bachurina D. M. [1], Sevryukov O. N. [1]
[1] National Research Nuclear University (MEPhI),
115409, Kashirskoe highway, 31, Moscow, Russia
e-mail: xxxzx@mail.ru

Abstract. Al-Ge-Si system alloys with germanium content up to 40 wt.%, promising for use as filler alloys for joining stainless steel and high-strength aluminum alloys, have been studied. Foils with the thickness of 55±5 microns were obtained from alloy ingots using rapidly quenching technology. The most optimal modes of the heat treatment of the foils have been developed. Brazed joints of homogeneous and heterogeneous materials were obtained.X-ray phase analysis and electron microscopy showed that the rapidly-quenched foils had a homogeneous structure and contained eutectic consisting of the solid solution (Al, Ge) and the solid solution (Si, Ge). The optimal mode, which was annealing at 300 °C/10 min, was selected based on the measurements of the microhardness and plasticity of the foils.Experiments on the brazing aluminum alloy AA6082 and AISI 304 stainless-resistant steel and creating their heterogeneous compound were conducted to estimate the applicability of the studied alloys as filler metals. Metallographic studies have shown the integrity and absence of defects in all of the brazed joints.
Keywords: rapidly quenched Al-Ge-Si filler metals;brazing; microstructure; annealing mode; plasticity; microhardness.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА СВОЙСТВА СПЛАВОВ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Малашенко В.В.[1], Малашенко Т.И.[2]
[1]Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
ул. Р. Люксембург 72, 83114 Донецк
[2]Донецкий национальный технический университет,
ул. Артема, 58, 83000 Донецк
e-mail: malashenko@donfti.ru

Аннотация. Проанализирована высокоскоростная деформация металлов с высоким содержанием водорода. В рамках теории динамического взаимодействия дефектов (ДВД) получено аналитическое выражение для упрочнения наводороженных металлов, обусловленного динамическим взаимодействием атомов водорода с дислокациями. Выполнены численные оценки этого упрочнения.
Ключевые слова: *дислокации, водород, высокоскоростная деформация, металлы.*

Наводороженные металлы давно привлекают внимание исследователей, поскольку они имеют огромное значение как с чисто научной, так и с практической точки зрения [1-5]. Взаимодействие водорода с металлами является весьма существенным фактором в различных отраслях энергетики, особенно в атомной, а также в металлургической, машиностроительной, нефтеперерабатывающей и многих других отраслях промышленности.

Присутствие атомов водорода в металлах может приводить как к отрицательным последствиям (водородное охрупчивание, водородное растрескивание и индуцированное водородом разрушение), так и положительным (пластифицирование металлов). При этом водород способен влиять на свойства металлов при концентрации порядка стотысячных долей процента. Проблеме изучения влияния водорода на свойства металлов и сплавов посвящены десятки тысяч работ.

Следует, однако, отметить, что существует довольно интересная, но недостаточно изученная область взаимодействия атомов водорода с дефектами кристалла, а именно – область высокоскоростной деформации наводороженных металлов, в которых концентрация водорода может достигать весьма больших значений. Это, прежде всего, палладий, который наиболее часто используется в качестве модельного металла при изучении взаимодействия с водородом, а также ванадий, ниобий, тантал и ряд других металлов. Высокоскоростная деформация реализуется как при изготовлении металлических деталей (ковка, штамповка, резка, динамическое канально-угловое прессование), так и при эксплуатации в условиях высокоэнергетических внешних воздействий [6-11].

Обычно атомы водорода локализуются в междоузлиях металлической матрицы, что приводит к возникновению дополнительных упругих напряжений. При высоких концентрациях эти напряжения могут быть весьма существенны. Атом водорода представляет собой дефект типа центра дилатации. При высокоскоростной деформации на механические свойства металлов большое влияние оказывают коллективные эффекты, описанные в теории динамического взаимодействия дефектов (ДВД) [12-16]. Благодаря высокой растворимости в металлах водород способен оказывать значительное влияние на динамику дислокаций, а, следовательно, и на формирование механических свойств металлов. При этом повышение скорости пластической деформации приводит к повышению влияния атомов водорода на механические свойства металла, в частности, на их прочностные характеристики, что может быть весьма существенным фактором при эксплуатации энергетических установок в условиях высокоэнергетических внешних воздействий.

В настоящей работе получено аналитическое выражение для вклада атомов водорода в величину упрочнения наводороженных металлов, обусловленного динамическим взаимодействием атомов водорода с дислокациями, и показано, что этот вклад может быть весьма существенным.

Рассмотрим равномерное движение ансамбля бесконечных краевых дислокаций под действием постоянного внешнего напряжения σ_0 в металле, содержащем хаотически распределённые атомы водорода. Линии дислокаций параллельны оси *OZ*, векторы Бюргерса параллельны оси *OX*, в положительном направлении которой дислокации скользят с постоянной скоростью v. Плоскость скольжения *к*-й дислокации совпадает с плоскостью *XOZ*, а ее положение определяется функцией

$$S_k(y=0,z,t) = vt + s_k(y=0,z,t) \tag{1}$$

Слагаемое vt описывает движение центра масс дислокации со скоростью v, а функция $S_k(z,t)$ – колебания элемента дислокации, возникающие при взаимодействии с атомами водорода.
Уравнение движения исследуемой дислокации имеет вид

$$m\left\{\frac{\partial^2 S_k}{\partial t^2} - c^2\frac{\partial^2 S_k}{\partial z^2}\right\} = b\left[\sigma_0 + \sigma_{xy}^{H} + \sigma_{xy}^{dis}\right] - B\frac{\partial S_k}{\partial t} \tag{2}$$

В данном выражении использованы следующие обозначения: *m*– масса единицы длины дислокации, *b*– модуль вектора Бюргерса, *B*– константа демпфирования, обусловленная фононными, магнонными, электронными либо иными механизмами диссипации, характеризующимися линейной зависимостью силы торможения дислокации от скорости ее скольжения, *c*– скорость распространения поперечных звуковых волн в кристалле, σ_{xy}^{H}, σ_{xy}^{dis} – компоненты тензора напряжений, создаваемых на линии *к*-й дислокации соответственно атомами водорода и дислокациями ансамбля.

Поскольку атомы водорода являются дефектами типа центра дилатации, воспользуемся подходом, примененным в теории ДВД, и введем плавное обрезание их упругого поля на расстоянии порядка эффективного радиуса атома для устранения нефизических расходимостей. Их устранение в нашем случае играет принципиальную роль, поскольку для корректного описания влияния коллективных эффектов на динамику дислокаций необходим учет взаимодействия структурных дефектов на расстояниях порядка постоянной решетки [12-16]

$$\sigma_{xy}(\mathrm{r}) = \mu r_{\mathrm{H}}{}^{3} \chi \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \frac{1-\exp(-r/r_0)}{r} \tag{3}$$

Здесь r_{H} – эффективный радиус атома водорода, χ – параметр его размерного несоответствия.

$$\chi = \frac{r_a - r_{\mathrm{H}}}{r_a} \tag{4}$$

Здесь r_a – эффективный радиус атома матрицы.

Фурье-образ необходимого нам компонента тензора напряжений имеет вид

$$\sigma_{xy}(\mathbf{q}) = 4\pi\mu r_{\mathrm{H}}{}^{3} \chi \frac{q_x q_y}{q^2} \frac{r_{\mathrm{H}}{}^{-2}}{q^2 + r_{\mathrm{H}}{}^{-2}}. \tag{5}$$

Механизм диссипации в условиях высокоскоростной деформации заключается в необратимом переходе энергии внешних воздействий в энергию поперечных колебаний дислокации в плоскости скольжения. Эффективность такого механизма зависит от условий возникновения дислокационных колебаний. Чем больше их амплитуда, тем больше потери энергии, больше сила торможения дислокаций и, соответственно, больше прочность и динамический предел текучести. Коллективное взаимодействие атомов водорода с дислокацией приводит к формированию потенциальной ямы, которая перемещается по кристаллу вместе с дислокацией. Эта яма является причиной появления щели в спектре дислокационных колебаний, которая описывается следующим выражением

$$\Delta = \Delta_{\mathrm{H}} = \frac{c}{b}\left(n_{\mathrm{H}} \chi^2\right)^{1/4} \tag{6}$$

Здесь n_{H} – безразмерная концентрация атомов водорода.

Воспользовавшись результатами теории ДВД, после выполнения необходимых вычислений получим выражение для вклада коллективного взаимодействия атомов водорода с дислокациями в прочность металлов и сплавов

$$\sigma = \frac{\mu\chi}{\rho bc} \dot{\varepsilon} \sqrt{n_{\mathrm{H}}} \tag{7}$$

Здесь $\dot{\varepsilon}$ – скорость пластической деформации, ρ – плотность дислокаций, μ – модуль сдвига.

Для выполнения численных оценок возьмем типичные значения величин, входящих в формулу (4). Для $n_{\mathrm{H}} = 10^{-2}$, $\mu = 5 \cdot 10^{10}$ Па, $b = 4 \cdot 10^{-10}$ м, , $\chi = 10^{-1}$, $c = 3 \cdot 10^{3}$ м/с, $\dot{\varepsilon} = 10^{6}$ с$^{-1}$, $\rho = 10^{14}$ м$^{-2}$ получим $\sigma = 10^{8}$ Па. Это значит, что вклад динамического торможения дислокаций атомами водорода в увеличение прочности металлов и сплавов в условиях высокоэнергетических внешних воздействий может составлять десятки процентов. Следовательно, динамическое торможение дислокаций атомами водорода оказывает существенное влияние на механические свойства металлов.

Если же плотность дислокаций достигает больших значений, то главный вклад в формирование щели вносит их коллективное взаимодействие. Это происходит при выполнении неравенства

$$\rho > \frac{\chi\sqrt{n_{\mathrm{H}}}}{b^2} \tag{8}$$

Для реализации данного случая плотность дислокаций должна составлять $\rho = 10^{15} - 10^{16}$ м$^{-2}$. Тогда спектральная щель может быть описана выражением

$$\Delta = \Delta_{dis} = \pi b \sqrt{\frac{\mu\rho}{6\pi m(1-\gamma)}} \approx c\sqrt{\rho} \tag{9}$$

где γ –коэффициент Пуассона.

При этом вклад атомов водорода в величину динамического предела текучести металла линейно зависит от концентрации этих атомов

$$\sigma = \frac{2(1-\gamma)\chi^2 \mu n_{\text{н}} \dot{\varepsilon}}{\rho^2 b^3 c} \tag{10}$$

Выполним численную оценку. Для типичных значений $n_{\text{н}} = 10^{-3}$, $\rho = 10^{15}\,\text{м}^{-2}$, $\mu = 5 \cdot 10^{10}\,\text{Па}$, $b = 4 \cdot 10^{-10}$ м, $\chi = 10^{-1}$, $c = 3 \cdot 10^3$ м/с, $\dot{\varepsilon} = 10^6\,\text{с}^{-1}$ получаем, что величина упрочнения составляет $\sigma = 10^8\,\text{Па}$.

Таким образом, динамическое торможение дислокаций атомами водорода оказывает существенное влияние на механические свойства металлов при высокоскоростном деформировании. Учет описанного эффекта может играть заметную роль при эксплуатации наводороженных металлов в условиях интенсивных внешних воздействий.

Список литературы / References:

1. Алефельд Г., Фелькль М. Водород в металлах. М.: Наука, 1981. 474 с.
2. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1985. 217 с.
3. Носов В.К., Колачев Б.А. Водородное пластифицирование при горячей деформации титановых сплавов. М. Металлургия, 1986. 118 с.
4. Спивак Л.В. Синергические эффекты деформационного отклика в термодинамически открытых системах металл-водород. *Успехи физических наук*, 2008, т. 178, с. 897-922.
5. Огородников В.А., Юхимчук А.А. , Мочалов М.А. и др. Влияние водорода на прочность и пластичность стали марок 30ХГСА и ЭИ659 при квазистатических и ударно-волновых испытаниях. *Прикладная механика и техническая физика*, 2016 , №5 ,С. 110-117.
6. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure.*Acta Mater.,* 2000, Vol. 48. pp. 1-29.
7. Tramontina D., Bringa E., Erhart P., Hawreliak J., Germann T., Ravelo R., Higginbotham A., Suggit M., Wark J., Park N., Stukowski A., Tang Y.Molecular dynamics simulations of shock-induced plasticity in tantalum**.***High Energy Density Physics*, 2014, Vol. 10, pp. 9-15.
8. .Batani D. Matter in extreme conditions produced by lasers.Europhysics Letters. 2016, Vol. 114, P. 65001(1-7).
9. YanilkinA.V., Krasnikov V.S., Kuksin A.Yu., Mayer A. E. Dynamics and kinetics of dislocations in Al and Al-Cu alloy under dynamic loading. *International Journal of Plasticity*, 2014, Vol. 55, pp. 94-107.
10. Lee J.,Veysset D.,Singer J.,Retsch M.,Saini G.,Pezeril T.,Nelson K., Thomas E. High strain rate deformation of layered nanocomposites.*Nature Communications*, 2012, No. 3, p.1164.
11. Канель Г.И., Фортов В.Е., Разоренов С.В. Ударные волны в физике конденсированного состояния.Успехи физических наук, 2007. т. 177. с. 809-830.
12. Malashenko V.V. Dynamic drag of edge dislocation by circular prismatic loops and point defects // Physica B: Phys. Cond. Mat. 2009. V. 404. № 21. P. 3890–3893
13. Malashenko V.V. Dynamic drag of dislocation by point defects in near-surface crystal layer // *Modern Phys. Lett. B.* 2009. V. 23. № 16. P. 2041–2047.
14. Малашенко В.В. Зависимость динамического предела текучести бинарных сплавов от плотности дислокаций при высокоэнергетических воздействиях, 2020, *Физика твердого тела*, т. 62, № 10, с. 1683-1685
15. Малашенко В.В. Немонотонная скоростная зависимость динамического предела текучести сплавов в условиях высокоскоростной деформации, *Физика твердого тела*, 2021, т. 63, № 9, с. 1391-1393.
16. Малашенко В.В. Нарушение соотношения Тейлора в условиях высокоэнергетических внешних воздействий. *Физика твердого тела*, 2022, т. 64, № 8, с. 1012-1017.

EFFECT OF HYDROGEN ON THE PROPERTIES OF ALLOYS FOR POWER PLANTS UNDER INTENSE EXTERNAL INFLUENCES

Malashenko V.V.[1], Malashenko T.I.[2]
[1]Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A.Galkin**,**
st. R. Luxemburg 72, 83114 Donetsk
[2]DonetskTechnicalNational University,
st. Artema, 58, 83000 Donetsk
e-mail: malashenko@donfti.ru

Abstract. The high strain rate deformation of metals with a high concentration of hydrogen is analyzed. Within the framework of the theory of dynamic interaction of defects (DID) an analytical expression for the hydrogen hardening of metals is obtained. This hardening is due to the dynamic interaction of hydrogen atoms with dislocations. Numerical estimates of this hardening are performed.

Key word*. Dislocations, hydrogen, high strain rate deformation, metals*.

ВЛИЯНИЕ ЖИДКОФАЗНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ НА МИКРОСТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛ ИЗ СПЛАВА Э110

Пухарева Н.А.[1], Джумаев П.С.[1], Кореневский Е.Л.[1,2]
[1]Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
Каширское шоссе, 31, Москва, 115409, Россия
[2]Белорусский государственный университет
Проспект Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь
e-mail:puhareva.natalja@yandex.ru

Аннотация. Проведен эксперимент по осуществлению поверхностного легирования потоками высокотемпературной импульсной плазмы (ВТИП) сплава Э110 атомами многокомпонентного покрытия системы «Ta-Nb-Ti» различной конфигурации. Плотность потока энергии плазмы Q составляла 26 и 29 Дж/см^2, число импульсов облучения варьировалось от 2 до 6. Покрытие толщиной 600 нм получено методом магнетронного осаждения. В данной работе показано влияние толщины исходного покрытия, его конфигурации, плотности потока энергии и числа импульсов воздействия на эффективность поверхностного легирования. Выявлены оптимальные режимы получения градиентного слоя методом плазменной обработки, позволяющие получить однородный модифицированный слой и наименее развитый рельеф поверхности. Результаты измерения микротвердости показали линейное увеличение данного параметра после обработки в зависимости от числа импульсов, причем степень упрочнения зависит от конфигурации нанесенного покрытия.
Ключевые слова: *ВТИП, сплав Э110, жидкофазное легирование, тугоплавкие металлы, модификация поверхности концентрированными потоками энергии.*

Основной текст. Воздействие концентрированными потоками энергии (КПЭ) на циркониевый сплав приводит к нагреванию и последующему охлаждению с достаточно высокой скоростью (10^4– 10^7 К/с). Это приводит к изменению структурно-фазового состояния поверхностных слоев материала, что улучшает его эксплуатационные свойства, в частности, механические и коррозионные [1].

Потоки высокотемпературной импульсной плазмы являются разновидностью КПЭ и имеют преимущества перед другими методами за счет возможности обрабатывать большую площадь поверхности за малый промежуток времени. При этом сформированный модифицированный слой имеет высокую однородность по фазовому составу и структуре. Если на поверхность материала предварительно нанести покрытие, то с помощью воздействия потоков ВТИП можно добиться жидкофазного легирования атомами пленки. Толщина модифицированного слоя превышает толщину покрытия, при этом легирующий элемент равномерно распределяется в матрице мишени. [2, 3]. При выборе легирующих циркониевый сплав элементов необходимо обратить внимание на следующие параметры [4]:

1. Элементы должны иметь схожие коэффициенты линейного термического расширения со сплавом Э110;
2. Элементы не должны образовывать эвтектики или интерметаллиды с цирконием или друг с другом;
3. Элементы должны иметь достаточный уровень пластичности для сдерживания термических напряжений, образующихся в результате воздействия высокотемпературной импульсной плазмы.

Одними из привлекательных кандидатов, удовлетворяющих данным свойствам, являются тугоплавкие металлы. Вышесказанным критериям удовлетворяют такие металлы, как Ta, Nb, Ti. Именно эти элементы использованы в качестве легирующих элементов для осуществления жидкофазного легирования циркониевого сплава.

В данной работе исследовано влияние толщины покрытия, его конфигурация, число импульсов и плотность потока энергии плазмы на микроструктуру поверхностного слоя оболочек твэл из сплава Э110.

Покрытия на поверхность оболочек твэлов наносились с помощью трех магнетронов (мишени Ta, Nb и Ti) в различных режимах для получения двух конфигураций: однослойное многокомпонентное покрытие (одновременная работа трех магнетронов) и многослойное покрытие (последовательная работа магнетронов Ta-Nb-Ti). Толщина покрытия составляет 600 нм. Обработка системы покрытие-подложка осуществлялась потоками высокотемпературной импульсной гелиевой плазмы в экспериментальной плазменной установке типа Z-пинч «Десна-М». Плотность потока энергии плазмы составляла 26 и 29 Дж/см^2, число импульсов воздействия изменялось от 2 до 6, длительность импульса – 15 мкс.

Морфология и элементный состав поверхности и поперечного сечения образцов изучались с помощью аналитического растрового электронного микроскопа (РЭМ) EVO 50 XVP производства фирмы CarlZeiss. Анализ элементного состава образцов проводился методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием энергодисперсионного спектрометра INCAx-act производства OxfordInstruments, совмещенного с растровым электронным микроскопом EVO 50 XVP.

Чтобы показать эволюцию микроструктуры при различных режимах обработки плазменными потоками циркониевого сплава, осуществлялось измерение микротвердости по Виккерсу при помощи цифрового микротвердомера HVS-1000 производства фирмы LAIZHOUHUAYININSTRUMENTSCO, LTD. Микротвердость рассчитывалась по формуле:

$$\mathrm{HV} = \frac{2F\sin\frac{a}{2}}{d^2} = 1.8544\frac{F}{d^2}\ \left({}^{\text{кгс}}/_{\text{мм}^2}\right)$$

где, HV– число твердости по Виккерсу ($^{кгс}/_{мм^2}$), *F*– нагрузка (кгс), *a*– угол между противоположными гранями пирамиды, *d*– среднее арифметическое длины обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки (мм).

На основании результатов проведенных электронно-микроскопических исследований показано, что структуры поверхностного слоя в случае обработки импульсными плазменными потоками циркониевого сплава с предварительно нанесенными однослойным или многослойным покрытием различной толщины отличаются, что наглядно показано на рисунках 1 – 4.

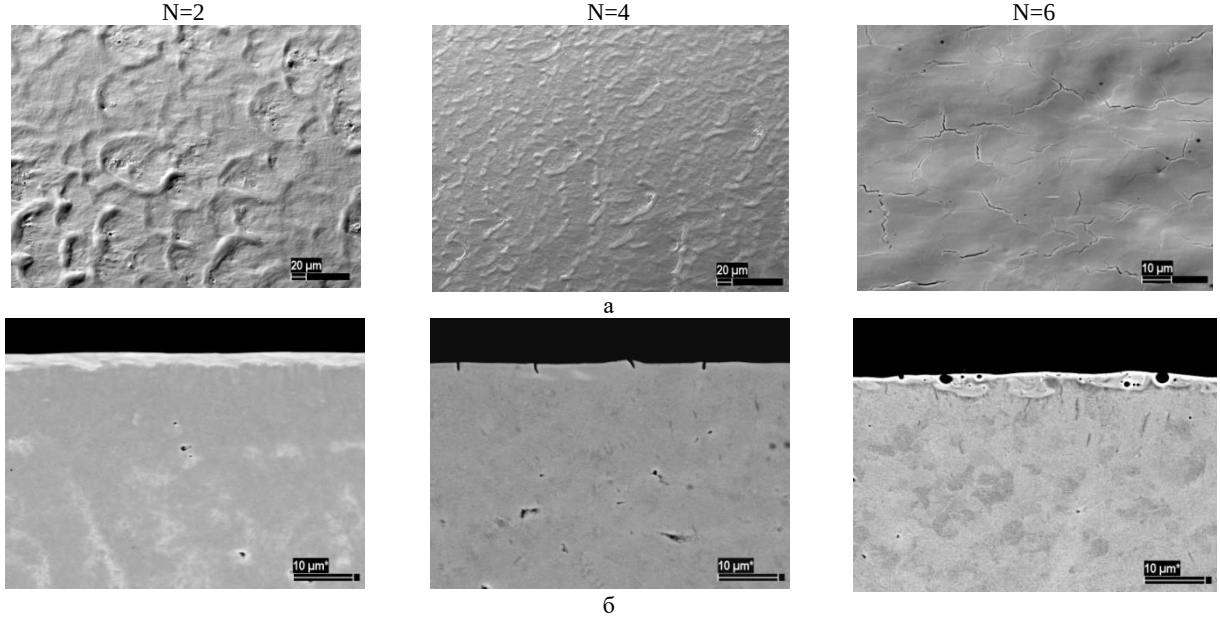


Рисунок 1 – РЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б) образцов «Э110 - Ta - Nb - Ti» после обработки плазменными потоками удельной энергией 26 Дж/см^{2}при числе импульсов N=2, 4, 6

Установлено, что увеличение количества импульсов плазменной обработки с 2 до 4 для всех использованных удельных энергий падающих потоков плазмы (26 и 29 Дж/см^2) приводит к улучшению микроструктуры модифицированного слоя, увеличению его глубины, сглаживанию рельефа поверхности и однородному распределения легирующих элементов. Дальнейшее увеличение числа импульсов приводит к деградации поверхности: происходит интенсивное образование пор и трещин в поверхностном слое.

Заметно, что вид поверхностного слоя в случае обработки импульсными плазменными потоками циркониевого сплава с предварительно нанесенными однослойным или многослойным покрытием отличаются. Это связано с различиями в процессе плавления покрытий различной конфигурации – однослойное многокомпонентное покрытие будет плавиться однородно по всей толщине, а в многослойном покрытии слои разных металлов будут достигать температуры плавления в разное время. Поэтому для некоторых режимов плазменной обработки наблюдается образование интенсивного рельефа на поверхности с наличием пор и пузырей.

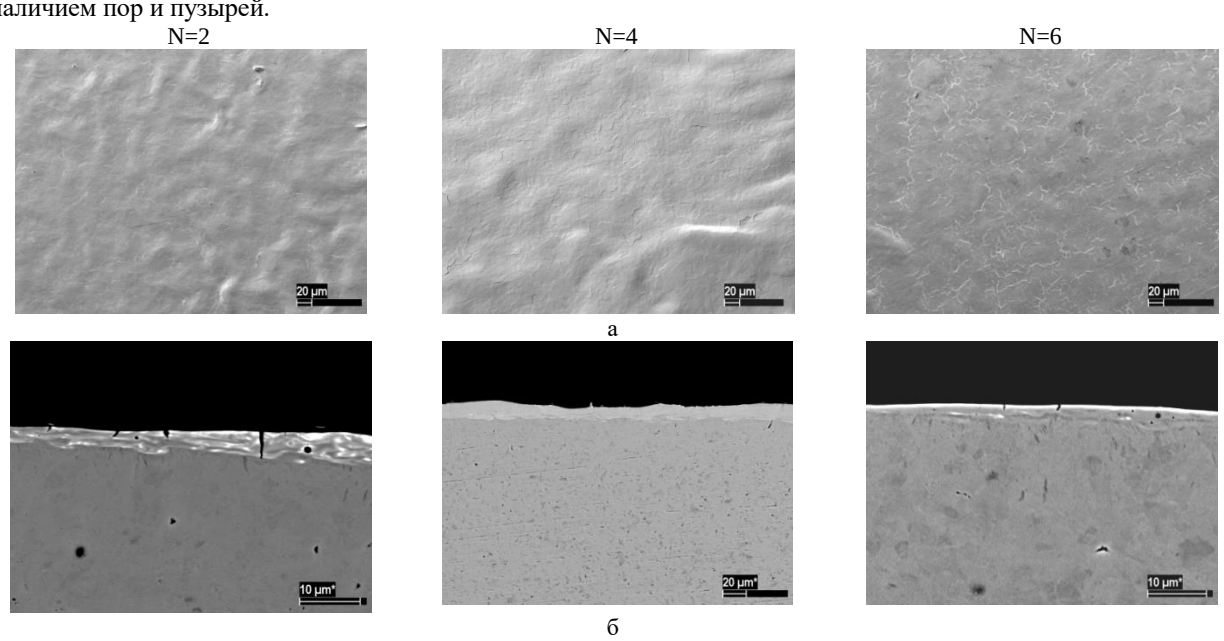


Рисунок 2 – РЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б) образцов «Э110 - Ta - Nb - Ti» после обработки плазменными потоками удельной энергией 29 Дж/см^{2}при числе импульсов N=2, 4, 6

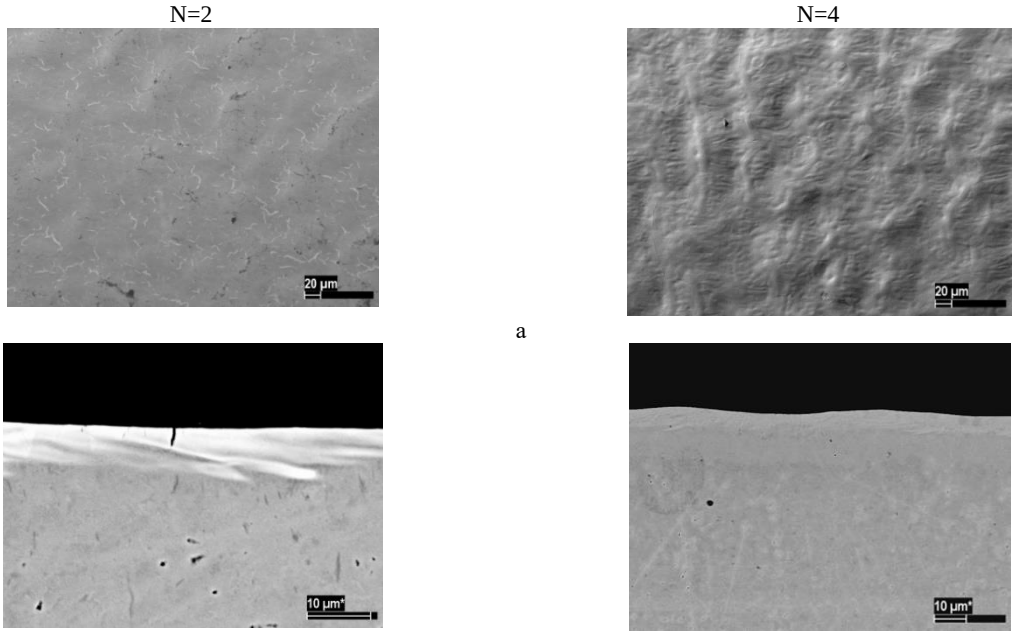


Рисунок 3 – РЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б) образцов «Э110 - однослойное многокомпонентное покрытие» после обработки плазменными потоками удельной энергией 26 Дж/см^{2}при числе импульсов N=2, 4

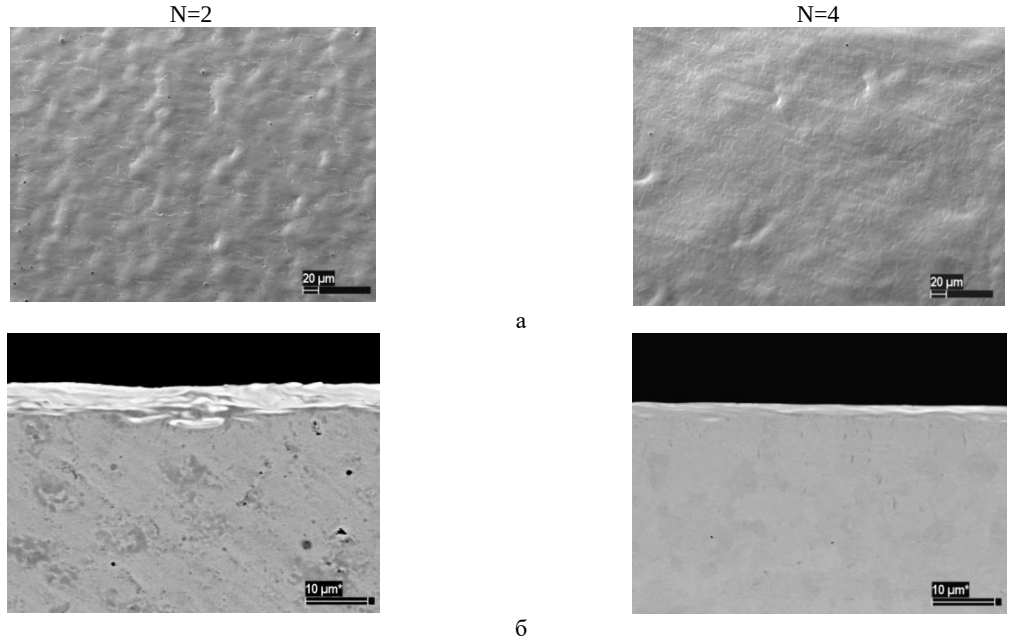
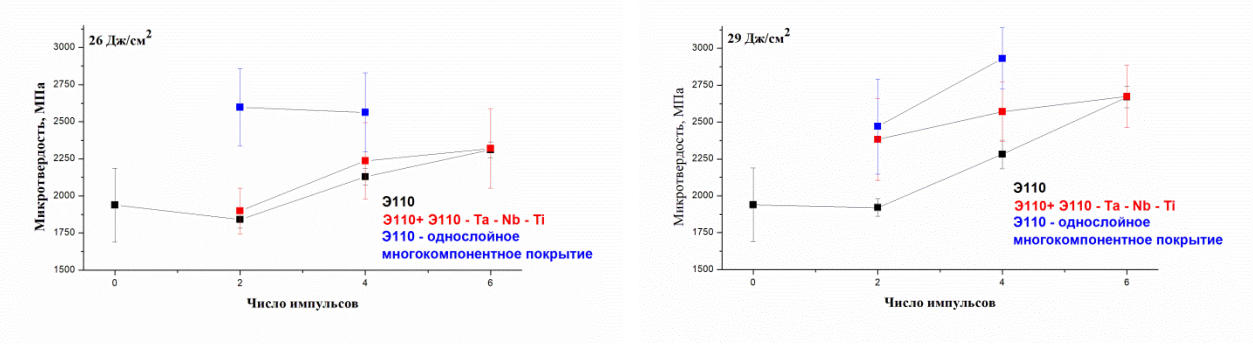


Рисунок 4 – РЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б) образцов «Э110 - однослойное многокомпонентное покрытие» после обработки плазменными потоками удельной энергией 29 Дж/см^{2}при числе импульсов N=2, 4

Изменение характера модифицированного слоя приводит к изменению его свойств. На рисунке 5 представлены графики зависимости микротвердости от числа импульсов плазменной обработки удельной энергии 26 (а) и 29 (б) Дж/см^2 образцов «Э110– Ta –Nb–Ti» и «Э110– однослойное многокомпонентное покрытие» соответственно. В конфигурации многослойной пленки изменение микротвердости практически не отличается от изменений в сплаве Э110 при обработке плазменными потоками с удельной энергией 26 Дж/см^2. Однако в конфигурации однослойного многокомпонентного покрытия измерение микротвердости показало увеличение больше чем в 1,5 раза. Такая тенденция наблюдалась и при удельной энергии 29 Дж/см^2, что свидетельствует о наличии различных механизмах упрочнения. Из теории известно, что увеличение микротвердости происходит поэтапно и нелинейно. В [1] показано, что увеличение микротвердости происходит в два этапа: первый этап обусловлен происходящими в модифицированном слое материала структурно-фазовыми изменениями, в частности формирования ячеистой микроструктуры, и определяется толщиной слоя; второй этап обусловлен также модифицированием микроструктуры в результате деформации под действием структурных и термических напряжений на значительном расстоянии от модифицированного слоя. В данной работе основное внимание уделено получению

модифицированных поверхностно-легированных тугоплавкими металлами слоев, а исследование вкладов различных механизмов упрочнения является следующим этапом работы.



а - 26 Дж/см^2 б - 29 Дж/см^2

Рисунок 5 – Зависимость микротвердости от числа импульсов плазменной обработки образцов «Э110– Ta –Nb–Ti»

Определен оптимальный режим получения градиентного слоя методом жидкофазного легирования циркониевого сплава тугоплавкими металлами, предварительно нанесенными на его поверхность методом магнетронного осаждения. Обработка в таком режиме позволяет получить наименее развитый рельеф поверхности и однородный модифицированный слой. Таковым является воздействие четырьмя импульсами плазменных потоков с плотностью энергии Q = 29 Дж/см^2.

Полученные данные о микротвердости модифицированных слоев указывают на эволюцию их свойств: слой, полученный методом жидкофазного легирования тугоплавкими металлами, обладает более высокой степенью упрочнения по сравнению со сплавом Э110 после обработки плазменными потоками в идентичных режимах.

Список литературы / References:

1. Перспективные радиационно–пучковые технологии обработки материалов: Учебник / Грибков В.А., Григорьев Ф.И., Калин Б.А., Якушин В.Л. Под ред. Б.А. Калина. – М.: Круглый год, 2001. – 528 с.

2. Калин Б.А., Волков Н.В., Якушин В.Л. Радиационно-пучковое воздействие – метод создания градиентного структурно-фазового состояния в материалах атомной техники // Вопросы атомной науки и техники. – 2007. – № 90. – С. 164–171.

3. Джумаев П.С. Влияние обработки потоками высокотемпературной импульсной плазмы на коррозионную стойкость сталей в различных агрессивных средах: дис. ... канд. техн. наук : 01.04.07 / П. С. Джумаев; рук. работы В. Л. Якушин. – 2015. – 152 с.

4. Якушин В.Л. Модифицирование и повреждение материалов потоками высокотемпеатурной импульсной плазмы.дисс. ... д–р физ–мат. наук; спец. 01.04.07 / Якушин Владимир Леонидович. – Москва: НИЯУ МИФИ, 2006. – 357 с.

EFFECT OF LIQUID-PHASE ALLOYING WITH REFRACTORY METALS ON THE MICROSTRUCTURE OF THE SURFACE LAYER OF FUEL RODS MADE OF ALLOY E110

Pukhareva N.A.[1], Dzhumaev P.S.[1], Korenevski E.L..[1,2]
[1]National Research Nuclear University “MEPhI”
Kashirskoe Highway, 33, Moscow, 115409, Russia
[2]Belarusian State University
Independence Avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus
e-mail:puhareva.natalja@yandex.ru

Abstract. An experiment was carried out on the occurrence of alloying with flows of high-temperature pulsed plasma (HTPPF) of alloy E110 with atoms of a multicomponent coating of the system "Ta-Nb-Ti" with different morphology. The plasma energy flux density Q is 26 and 29 J/sm2, the number of impulses is ranged from 2 to 6. The coating with a thickness of 600 nm was obtained by the magnetron coating method. This work shows the effect of the thickness of the initial coating, its configuration, energy flux density, and the number of impulses on the efficiency of surface alloying. The optimal regimes for obtaining a gradient layer by plasma modification are revealed, which make it possible to obtain a homogeneous modified layer and the least developed surface relief. The results of microhardness measurements showed a linear increase in this parameter after plasma modification depending on the number of impulses, and the degree of change in microhardness depends on the configuration of the applied coating, which indicates different contributions from hardening mechanisms. The results made it possible to form a number of conclusions about the possibility of implementing this type of plasma modification for a zirconium alloy and show its effect on the microstructure of the surface layer.

Key words: *HTPPF, E110 alloy, liquid-phase alloying, refractory metals, surface modification by concentrated energy flows.*

Секция 4

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ ОТРАСЛИ / ADVANCED MATERIALS AND TECHNOLOGIES FOR THE CONSTRUCTION INDUSTRY

УТИЛИЗАЦИЯ ГОРЮЧИХ, ТОКСИЧНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ МЕТОДОМ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА

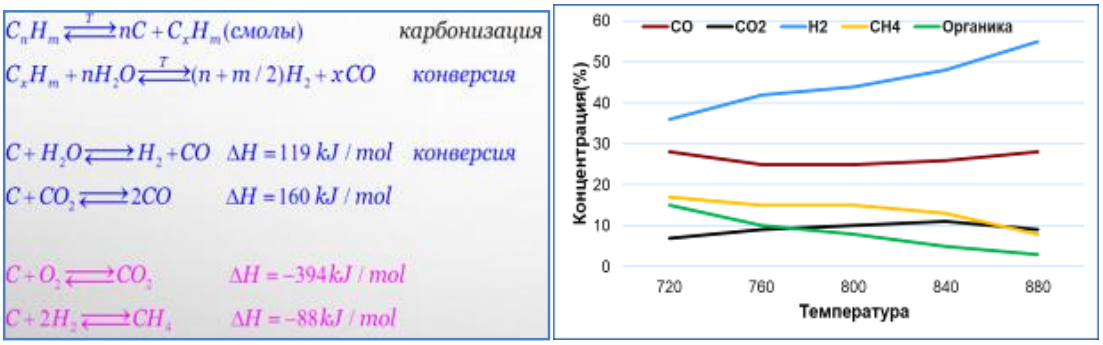
Башаричев А.В.[1], Окунев И.С.[1], Сиротюк В.Я.[1], Голиков В.А.[2], Иванов В.А.[2]
[1] Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ)
188300, Россия, Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д.1
e-mail: nckb@pnpi.nrcki.ru
[2]Общество с ограниченной ответственностью «Топливная Экологическая Компания» (ООО «ТЭК»)
198261, Россия, г.Санкт-Петербург, пр-т Маршала Жукова, д. 68
e-mail: tek68@list.ru

Аннотация. В НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ совместно с ООО «ТЭК» исследованы:
- возможность применения технологий парового риформинга для ликвидации отходов 1-2 класса опасности, в том числе утилизации жидких радиоактивных отходов (ЖРО);
- возможность получения новой линейки сорбентов на основе стеклоуглерода «СУТЭК» (сертификат соответствия рег. № РОСС RU.32001.04 ИБФ1.ОСП20.18289) типа «сибунит» и зольного остатка для ликвидации радиоактивных. химических загрязнений.
Ключевые слова: *сорбент, ЖРО, радиоактивность, стеклоуглерод, паровой риформинг.*

Для отработки методики утилизации отходов 1-2 класса опасности была выбрана схема парового риформинга, реализованная в компании ООО «ТЭК» с использованием установки газификации отходов, модифицированной СВЧ с излучателями газификации отходов. Установка позволяет осуществлять переработку органических отходов (пластика, резины и т.п.) с получением высокоэнергетического синтез-газа с большим количеством водорода. Теплота сгорания 30-40 МДж/кг. Процесс газификации угля был освоен в начале XX-го века в Германии. Дополнительно к основному продукту (синтез-газу) в процессе газификации получаются и побочные продукты (шлак, летучая зола, минеральные и технические микрокомпоненты).

Отличительными особенностями предлагаемой технологии ООО «ТЭК» является использование микроволновой энергии для получения перегретого пара, создание в реакторе зон сушки, карбонизации и конверсии с однородным по сечению распределением температуры. В технологии используется высокотемпературный перегретый пар атмосферного давления. При температуре обработки в пределах 500-900^0 С процесс может рассматриваться, как технология пиролиза в восстановительной среде водяного перегретого пара. Ранее промышленные установки газификации отходов, модифицированные по данной схеме, на территории России не использовались. Зарубежный опыт использования в промышленности неизвестен.

На технологию получены российский, немецкий и американский патенты. Химия процессов газификации и конверсии, а также состав синтез-газа от типа пиролиза представлены на рис. 1,2 и в табл. 1.



Рисунки 1,2 – Химия процессов газификации и конверсии

Таблица 1 – Состав синтез-газа

Окислитель	Исходное сырьё	Концентрация синтез-газа, %;							
		CO	H_2	CO_2	CH_2	N_2+Ar	H_2O	H_2S	NH_3
Кислород и пар	Низкозольный бурый уголь	29,4	29,5	18,8	4,0	0,5	17,5	1,000	1,500
Воздух	Высокозольный бурый уголь	20	15	8,1	1,7	46,5	8,5	1,000	7,5

Реализуемая технологическая схема переработки отходов с использованием перегретого пара представлена на рис. 3.

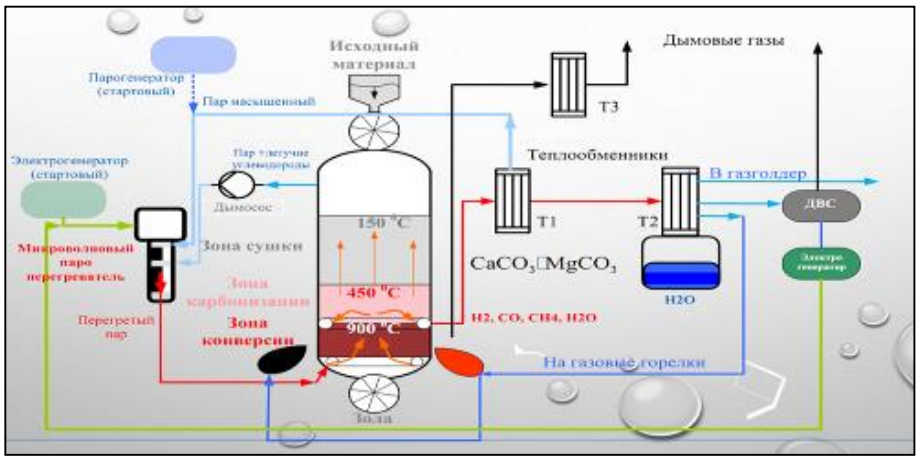


Рисунок 3 – Технологическая схема переработки отходов с использованием перегретого пара

Твердые коммунальные отходы в реактор поступают через шлюзовой затвор. Через шлюз выгружается и зола. При прохождении отходов через реактор они высыхают в первой зоне (в зоне сушки) при температуре парогазовой смеси над материалом не выше 150^0 С. Далее, опускаясь вниз, материал проходит стадию карбонизации и конверсии, где температура составляет 450^0 С и 900^0 С соответственно.

Для обеспечения энергией зоны сушки предусмотрен перегрев водяного пара и летучих углеводородов внешним пароперегревателем за счет микроволновой энергии. Высокопотенциальный пар 900^0 С подается в горячую зону реактора. Недостающее для конверсии углерода количество насыщенного водяного пара получают при пропускании воды через теплообменник на выходе горячего синтез-газа.

Основные конечные продукты утилизации отходов (синтез-газ и твердые зольные остатки V класса опасности) по объёму в 10-12 раз меньше начального. Зольные остатки пригодны для вторичного использования (выделения металлов, создание сорбентов и т.п.).

Проведенные испытания по утилизации твёрдых бытовых отходов (ТБО) (электрических батареек, гальванических отходов с содержанием серы, хлора, солей металлов, кислоты, щелочи и т.п.) показали остатки металлов, хлора, серы и других элементов в золе в виде солей или окислов, представлены на рис. 4,5.



Рисунок 4 – ТБО до утилизации



Рисунок 5 – Результаты испытания утилизации ТБО

Проведена утилизация токсичных отходов с использованием перегретого высоко температурного пара с карты № 68 полигона «Красный Бор» (табл. 2), в результате которой получен твердый углеродистый остаток с содержанием металлов, в том числе драгоценных. Результаты исследований показали разложение токсичных, загрязнённых веществ с образованием твёрдого остатка.

Таблица 2 – Содержание микроэлементов в пиролизном остатке

Наименование элемента	Количество в образце, мг/кг	Наименование элемента	Количество в образце, мг/кг
Серебро (Ag)	0,5	Литий (Li)	8,3
Алюминий (AI)	1673,0	Магний (Mg)	437,0
Бром (B)	2,0	Марганец (Mn)	168,0
Барий (Ba)	111,0	Натрий (Na)	3601,0
Кальций (Ca)	12483,0	Никель (Ni)	67,7
Кадмий (Cd)	0,1	Фосфор (P)	243,0
Хром (Cr)	68,5	Стронций (Sr)	39,7
Медь (Cu)	483,0	Цинк (Zn)	968,0
Железо (Fe)	5961,0	Сера (S)	1776,0
Калий (K)	672,0		

Оставшиеся агломерации металлов и солей (после воздействия на них перегретым паром с температурой до 800 – 950^0 С) не представляют собой опасность и могут направляться на вторичную переработку, либо размещаться на полигонах без вреда для экологии.

В соответствии с Федеральным законом от 11.07.2011 № 190 – ФЗ «Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» накопленные

радиоактивные отходы, отнесенные к удаляемым радиоактивным отходам (РАО), должны быть извлечены, переработаны, кондиционированы и захоронены. Прогноз объема захоронения РАО до 2030 года представлен в табл. 3.

Таблица 3 – Прогноз объема захоронения РАО до 2030 года

Прогноз объёма захоронения РАО на 2021-2030 гг. (тыс. м$^{3)}$										
Класс опасности	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030
III	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	8,85	8,85	8,85	8,85	8,85
IV	3,15	3,15	3,15	3,15	3,15	20,65	20,65	20,65	20,65	20,65
V	475,6	439,6	304,5	309,6	301,9	299,4	305,5	284,8	293,9	294,4

Нами проводятся исследовательские работы по разработке технологии утилизации РАО с использованием стеклоуглерода для сорбции радиоактивного загрязнения, возможности конденсации ЖРО на лигнине (опилки и т.п.) с последующей утилизацией по методике парового риформинга с переводом на углеродный сорбент, образованный в результате водородного разложения лигнина. В дальнейшем стеклоуглерод и углеродный зольный остаток с радиоактивностью можно утилизировать по обычным методикам цементирования, битумирования и стеклования.

Проведены исследования по применению зольного углеродного остатка (стеклоуглерода) (рис. 6, 7) для утилизации загрязненных радиоактивных отходов в качестве сорбента и оценки сорбционной способности стеклоуглерода отдельных радионуклидов из водных растворов.

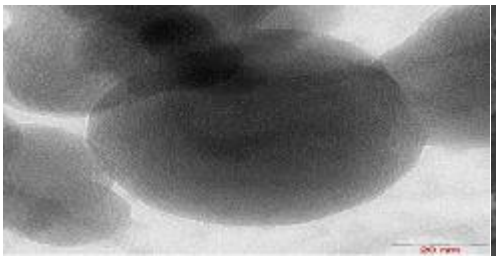


Рисунок 6 – Структура стеклоуглерода

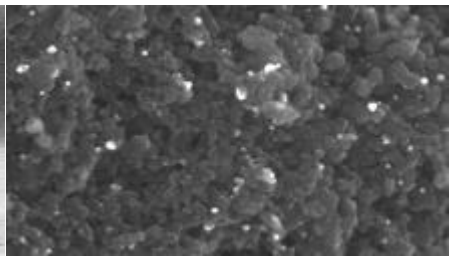


Рисунок 7 – Стеклоуглерод

Опыт по определению сорбционных способностей стеклоуглерода был проведён в статических условиях с использованием приготовленного раствора (pH=6-7) путём смешения 1 см^3 технологической пробы № 7607 (продукт 01/94) с 1 дм^3 дистиллированной воды (табл. 4). Фракция стеклоуглерода 0,25÷0,5мм.

Таблица 4 – Сорбционные способности стеклоуглерода по захвату радионуклидов

Нуклид	Удельная активность, бк/кг		Коэффициент сорбции, %
	Исходный раствор	Фильтрат	
H-3	$2,5\cdot10^3$	-	-
Y-90	$7,0\cdot10^4$	$1,4\cdot10^4$	60
Sr-90	$8,0\cdot10^4$	$6,0\cdot10^4$	25
Cs-137	$3,8\cdot10^4$	$1,9\cdot10^4$	50
Am-241	$2,2\cdot10^4$	$3,4\cdot10^2$	98,5
Σa	$2,2\cdot10^4$	$9,9\cdot10^2$	95,5
Σß	$2,1\cdot10^5$	$9,4\cdot10^4$	55

На базе кафедры радиохимии Санкт-Петербургского государственного технологического института проведены сравнительные измерения по сорбции цезия. Углерод от пиролиза резины был измельчен до размеров частиц 0,6-0,8 мм. Для сравнения эффективности материалов провели сорбцию цезия на термоксиде, шунгите и электродуговой спектрально чистой саже:

- шунгит практически ничего на себя не сорбировал;
- углерод от пиролиза резины снизил удельную активность воды примерно в 1,6 раза;
- электродуговая сажа (ПИЯФ) снизила удельную активность воды в 5,8 раза;
- термоксид-35 снизил удельную активность воды в 10 раз.

Проведены испытания по утилизации ионообменных смол перегретым паром.

Режим 1.

Масса образца до обработки – 50 г. представлена на рис. 8. После обработки при Т 480^o С в течение 22 мин. масса образца составила 25 г., представлена на рис. 9.

Режим 2.

Масса образца до обработки – 50 г. После обработки при Т 900^o С в течение 6 мин. масса образца составила – 18 г.

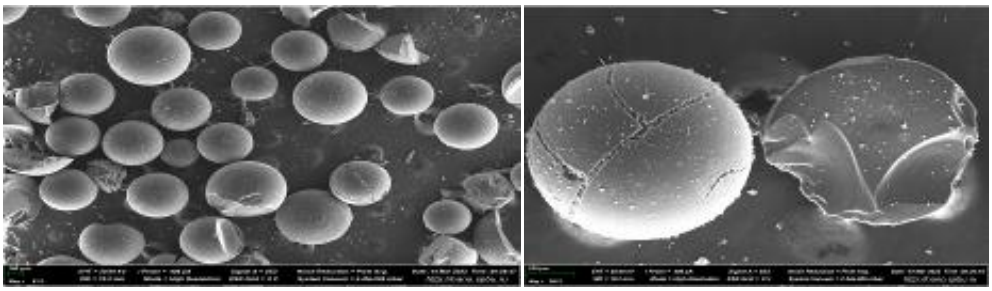
Структурные изменения в процессе обработки представлены на рис. 10, 11.



Рисунок 8 – Исходная масса до обработки



Рисунок 9 – Конечная масса после обработки



Рисунки 10,11 – Структурные изменения в процессе обработки

Заключение. Развитие и промышленное применение предложенной технологии позволит значительно уменьшить образование опасных отходов (особенно 1 и 2 классов опасности) на полигонах и шламохранилищах с уменьшением себестоимости переработки опасных отходов.

Список литературы / References:

1. Байталов Ф., Майер Б. Современные научные разработки по технологиям глубокой переработки угля в Германии. *Международная конференция «Тенденции и перспективы добычи и использования угля в Украине и мире»* 14 июня 2017, Киев.

2. Алешина А.С., Сергеев В.В. Газификация твердого топлива. *Учебное пособие. СПб. Издательство Политехнического университета*, 2010,с. 202.

3. Прибатурин Н.А., Богомолов А.Р., Алексеев М.В., Шевырёв С.А. Конверсия углеродсодержащих материалов в среде высокотемпературного водяного пара. *Вестник КузГТУ*, 2010, №4,с. 89-93.

4. Потапов Б.Б., Пинчук В.А., Порядин М.Б. Извлечение микроэлементов при высокотемпературной газификации углей. *Металлургическая теплотехника: сборник научных трудов Национальной металлургической академии Украины. – Днепропетровск: НМетАУ*, 2003,том 9, с. 59-63.

5.Прорубая путь в экологическое безотходное будущее. Перспективные технологические иэкономические решения всфере обращения отходов производства ипотребления. *Газета «Общество и Экология»*, 2021, №9.

DISPOSAL OF COMBUSTIBLE, TOXIC AND RADIOACTIVE WASTE BY STEAM REFORMING

Basharichev A.V.[1], Okunev I.S.[1], Sirotyuk V.Ya.[1], Golikov V.A.[2], Ivanov V.A.[2]

[1] St. Petersburg Institute of Nuclear Physics named after B.P. Konstantinov National Research Center "Kurchatov Institute" (*NRC* "Kurchatov Institute" - PIAF)

188300, Russia, Leningrad region, Gatchina, md.Orlova grove, 1

e-mail: nckb@pnpi.nrcki.ru

[2]Limited Liability Company "Fuel Ecological Company" (LLC "TEK")

198261, Russia, St. Petersburg, Marshal Zhukov Ave., 68

e-mail: tek68@list.ru

Abstract. In NRC "Kurchatov Institute" - PIAF together with LLC "TEK" investigated: - the possibility of using steam reforming technologies to eliminate waste of hazard class 1-2, including the disposal of liquid radioactive waste (LRW); - the possibility of obtaining a new line of sorbents based on glass carbon ash residue for the elimination of radioactive and chemical contaminants.

Key word. Sorbent, LRW, radioactivity, glass carbon, steam reforming.

ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХУДОЖЕСТВЕННОГО СИЛУЭТА ГОРОДА, УЧИТЫВАЕМЫЕ ПРИ ЕГО РЕКОНСТРУКЦИИ

Казьмина А. И.[1], Корой Е. И. [1]
[1]ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И Вернадского Академия строительства и архитектуры» *г. Симферополь, РФ*
kazmina.albina@yandex; rugeka-koroi@yandex.ru

Аннотация. В статье рассматриваются методы, позволяющие более объективно определить композиционные взаимосвязи, характер и пределы влияния архитектурных акцентов, получить полную информацию о зрительном восприятии силуэта города. В исследовании осуществлен анализ методик и теорий гармоничного сочетания сложившейся и проектируемой застройки.
Ключевые слова: *реконструкция, силуэт города, объемно-пространственная композиция города, художественная целостность города, взаимосвязь новой и старой застройки.*

Введение. Одной из существенных проблем, которые приходится решать градостроителям является поиск гармоничного сочетания сложившейся и проектируемой застройки.

Практика показывает, что успешно решать такую задачу, пользуясь обычными методами невозможно. Необходимы методы, позволяющие более объективно определять композиционные взаимосвязи, характер и пределы влияния архитектурных акцентов, получить полную информацию о зрительном восприятии силуэта города.

При этом как художественный образ здания в значительной мере определяется целесообразным построением плана, так для художественной цельности города огромное значение имеет его планировочная композиция. Именно она определяет организацию жизненных процессов города, функциональную систему планировочных узлов.

Схема плана города конкретизируется в той или иной структуре застройки, а застройка получает различное объемное, высотное выражение.

Практика показывает, что успешно решать вопросы гармоничного сочетания старого и нового, пользуясь обычными методами невозможно. Необходимы методы, позволяющие более объективно определять композиционные взаимосвязи, характер и пределы влияния архитектурных акцентов, получать полную информацию о зрительном восприятии в натуре намечаемых к строительству зданий.

В городах имеющих большое число «открытых» перспектив, успешное решение задачи формирования современного силуэта, гармонично сочетающегося со сложившейся застройкой, возможно лишь при соблюдении ряда условий. Главное из них прогнозирование характера будущего силуэта в целом. Тогда каждое новое здание можно будет размещать, зная заранее какое место оно займет в пространственной организаций города и как будет взаимодействовать не только с существующей застройкой, но и стой которая возникнет в будущем.

Учитывая рассмотренные, выше вопросы следует кроме, генерального плана города разрабатывать принципиальную схему пространственной организации города с предложениями по размещению архитектурных акцентов, их основных габаритов, этажности застройки тех или иных районов и т.д. При этом доминанты должны быть проверены с позиций их взаимодействия со сложившейся застройкой и между собой.

Ялта один из городов, для которого все изложенное выше имеет особенно большое значение.

Первый опыт сооружения здесь высотных зданий, которые вошли в сложившийся силуэт города, показал, что без применения методов получения естественной информации о композиционном влиянии проектируемых зданий на силуэт города с учетом его ближайшего окружения, невозможно успешно создавать новую объемно-пространственную композицию города, сочетающеюся с его сложившейся застройкой. На примере Ялты видно, что, разработка подобной методики особенно необходима.

Анализ публикации. Раскрытие архитектурного образа города осуществляться в объемно-пространственных формах на основе планировочной композиции в соответствии с общим идейно-художественном замыслом. Установив такую тесную взаимосвязь планировочной и высотной композиций, необходимо рассмотреть два других вопроса, а, именно, может ли в этом случае высотная композиция города быть самостоятельным предметом анализа и может ли высотная композиция города предметом изучения.

Ответ на первый вопрос-знания, накопленные наукой, позволяют рассматривать объекты архитектуры и градостроительства с различных сторон. Например, при анализе архитектурного сооружения мы выделяем конструкции, функциональную организацию, композицию. Диалектическое единство планировочной и высотной композиции города не исключает возможности их разделения и самостоятельного анализа.

Причем, выделение высотной композиции города для специального исследования необходимо, так как это – самостоятельный этап на пути решения задач градостроительства.

Вертикальное построение объемно-пространственной системы города, дополняя «горизонтальные»в генеральном плане, будут составлять вместе единую композицию, которая должна являться концепцией, позволяющей исключить градостроительные ошибки, которые часто допускаются при размещение высотных акцентов.

Так же не менее важно появление, возможности формировать новую застройку города в гармоничном сочетании и при соблюдении ведущей роли ландшафта и придающего городу яркую индивидуальность.

Цель и постановка задачи исследования. На черноморском побережье сосредоточены наиболее крупные города-курорты: Сочи, Ялта, Гагра, Сухими и т. д. эти города живут, постоянно изменяются.

В книге«Город для человека» М. В. Посохин пишет:«Красота и особенность города определяется его композицией, яркостью его планировки, объемным построением, т.е. таким соотношением объемов по высоте, ширине и длине, таким архитектурным единством, которое раскрывает идею города и создает целостное впечатление».И далее:«В архитектуре развивающегося города необходимо стремиться к гармоничному сочетанию нового со старым. Это сочетание становится отражением жизни, летописью истории. Важно правильно подойти к этому органическому сплаву старого с растущим новым.»

К сожалению, эти слова в настоящее время нельзя сказать о таком курортном городе как Ялта. Становится неясно каков же будет объемный принцип развития центра Ялты, что предполагается создавать, весьма протяженные, ровно подстриженные структуры, игнорирующей подчас даже рельеф, а не только развитие архитектурного образца города.

В Ялте, к сожалению, до согласования нового генерального плана уже над окружающей застройкой возвышаются каменные остовы, за которыми не только не улавливается какая-либо система как пространственная упорядоченность, но мы не в состоянии даже зная, какова она в действительности, составить издали представление о взаимодействии всех этих объемов.

Гигантские каменные остовы не только не воспринимаются как архитектурная система, но что гораздо хуже со многих ближних и дальних точек вносят явный элемент дезорганизации пространства.

Есть ли вообще проблема композиционного включения «старого» в новую структуру? Есть ли на этот счет единое мнение? На первый взгляд, есть. Практически же его нет. Вот поэтому мы подняли этот вопрос, чтобы в будущем не иметь то, что имеем.

Основная часть. Появления в городе уже не отдельных современных вкраплений: значительных комплексов, решенных формах сегодняшнего дня, таит в себе одновременно и огромные возможности преобразования облика исторического центра, и огромную опасность, ибо рядом с современными сооружениями вся окружающая среда приобретает совершенно иную, иногда неожиданную окраску.

В 2018 году был представлен новый генеральный план города Ялта, но до сегодняшнего времени генеральный план окончательно не был утвержден и принят.

В единое муниципальное образование г. Ялта входят 32 населенных пункта, площадь городского округа 28406 га, причем 8% из них сельскохозяйственные земли.

Генпланом предусмотрено строительство новых санаторно-курортных и туристических объектов с увеличением доли круглогодичного организованного отдыха. Для этого изысканно более 200 га территории. Увеличивается площадь пляжей-изысканно 12,5 км береговой полосы для устройства новых пляжей.

Учитывая новое строительство санаторных и туристических объектов в приоритете - возведение социального жилья, для которого выделено 640 га земли.

Кроме нового строительства в генеральном плане определен процент реконструкции ткани города. Это очень серьезные вопросы, которые требуют выполнения композиционных связей нового и старого не слишком ограниченными.

Такой подход объединяет прежде всего само новое, которое лишается остроты и конкретности.

Предметом анализа должна являться высотная композиция города в целом, как объемно-пространственное решение всей городской застройки, рассматриваемое в вертикальном плане, способствующее достижению художественного единства композиционной и смысловой целостности города.

При этом закономерное, художественное осмысленное формирование высотной композиции города решает и вопрос построения очертания застройки, подобно тому, как полноценная объемно-пространственная структура здания является предпосылкой удачного решения его фасадов.

Это не исключает дополнительной корректировки основных вертикальных проекций города и очертаний «ведущих» высотных зданий.

Эстетическая функция высотной композиции города необходима, как рациональность и функциональность его планировочной структуры.

Тот факт, что высотная композиция является непосредственно воспринимаемой реальностью, не снимает ее значения как важной композиционной основы единства и целостности города.

Анализ формирования высотной композиции города в целом необходим для всех малых и больших городов, так как высотная композиция предопределяет правильную увязку и гармоничную последовательность цепи сменяющихся картин при движении по городу.

Планировочная и высотная композиция представляет собой два аспекта одной градостроительной задачи, которые взаимно дополняют друг друга.

Для художественной целостности города огромное значение имеет планировочная композиция, ибо она определяется определяет организацию жизненных процессов города, функциональную сложность его частей.

Как в архитектурной композиции любого масштаба решение плана города устанавливает«тему» пространства, а вертикальные элементы застройки моделируют и развивают эту тему.

При решении вопросов реконструкции любого объема необходимо помнить, что взаимодействие среды и доминант города еще отчетливее проявляется в его силуэте.

Выводы.

1. В процессе реконструкции городов необходимо сохранять пространственно-целостную систему взаимодействия существующих знаний, обеспечивающих своеобразие и неповторимость ансамбля города.
2. Нужно творчески применять принципы своеобразия и неповторимости при создании новых районов города (или новых городов вообще).
3. Сооружения, призванные образовать силуэт города, должны в три, четыре раза и более превосходить среднюю высоту застройки, чтобы действительно доминировать над ней.
4. Для решения вопросов гармоничного сочетания старого и нового объемов городской ткани следует кроме генерального плана города разработать принципиальную схему пространственной организации города с предложениями по размещению архитектурных акцентов, их основных габаритов, этажность застройки тех или иных районов.

Список литературы / References:

1. Регамэ С.К., Брунс Д.В., Омельяненко Г.Б. Сочетание новой сложившейся застройки при реконструкции города. М.: Стройиздат, 1988, с. 142.
2. Казьмина А.И., Корой Е.И. Комплексный анализ природной среды, учитываемый при реконструкции ландшафта курортов. Сборник статей международной научно-практической конференции,экологическая промышленная и энергетическая безопасность, Севастополь, 2019, с. 729-733.
3. Казьмина А.И., Корой Е.И. Основные принципы формирования планировочной структуры городов-курортов, используемые в условиях их реконструкции.Сборник статей международной научно-практической конференции,экологическая промышленная и энергетическая безопасность, Севастополь, 2020,с. 239-243.
4. Крогиус В.Р. Исторические города России как феномен ее культурного наследия. М.: Прогресс-Традиция, 2009, с. 312.
5. Рождественская Е.С. Принципы включения архитектурного объекта в среду: на примере контактных зон городов.Диссертация кандидата архитектуры 18.00.01, Нижний Новгород, 2007, с. 186.
6. Щенков А.С. Исторический город-миф и предание: регенерация исторических комплексов иновая архитектура. М.:Архитектура и строительство, 1990, №1, с. 7-9.
7. ЛибсонВ.Я., Кульчинский Д.Н.Отдельные памятники архитектуры, архитектурные ансамбли. Методика их сохранения. М.: Стройиздат, 1973.
8. Беккер А.Ю., Щенков А.С. Современная городская среда и архитектурное наследие: эстетическийаспект. М.: Стройиздат, 1986, с. 200.

THE PRINCIPLES OF THE FORMATION OF THE ARTISTIC SILHOUETTE OF THE CITY, TAKEN INTO ACCOUNT DURING ITS RECONSTRUCTION.

Kaz'mina A. I.[1], Koroj E. I.[1]
[1] Crimean Federal University named after V.I. Vernadsky Academy of Construction and Architecture, Simferopol, Russia
e-mail: kazmina.albina@yandex.ru; geka-koroi@yandex.ru

Annotation. The article discusses methods that allow to more objectively determine the compositional relationships, the nature and limits of the influence of architectural accents, to obtain complete information about the visual perception of the silhouette of the city. The study analyzes the methods and theories of a harmonious combination of existing and projected buildings.

Keywords: *reconstruction, the silhouette of the city, the spatial composition of the city, the artistic integrity of the city, the relationship of new and old buildings.*

ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ПРОТИВОПОЖАРНЫХ ПРЕГРАД

Мальцев А.Н. [1], Лазарев А.А.[1]
[1] Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,
пр-т Строителей 33, 153040, г. Иваново, Россия
malec-37@mail.ru

Аннотация. В данной статье приводится обзор существующих решений по технологии создания и применения противопожарных преград в строительных, нефтегазовых и отчасти в лесных отраслях. Проведенный обзор нормативной литературы, а также ряда трудов ученых, занимающихся вопросами обеспечения и защиты от пожаров, показал, что данная проблема является весьма актуальной в настоящее время вследствие ее малого изучения. Авторами рассмотрены основные преграды: противопожарные стены; противопожарные перегородки; противопожарные перекрытия; противопожарные разрывы; противопожарные занавесы, шторы и экраны (экранные стены); противопожарные водяные завесы; противопожарные минерализованные полосы. Однако применение представленных инженерно-технических решений для защиты от пожаров при устройстве различных противопожарных преград имеет значительное количество ограничений. По мнению авторов, разработка новой технологии создания противопожарных преград для защиты от ландшафтных пожаров должна быть не только результативной, но и эффективной. Основными строительными материалами должны быть трудногорючие и негорючие композитные материалы, устойчивые как к воздействию окружающей среды, так и ландшафтного пожара. При этом должны быть учтены теоретические основы теории теплопроводности при проведении расчета-обоснования и выбора строительных материалов. Также представляется весьма важной возможность быстрого возведения противопожарной преграды для защиты от ландшафтного пожара.
Ключевые слова: *лесной пожар, ландшафтный пожар, минерализованная полоса, противопожарная преграда, тепловой экран.*

Лесная промышленность Российской Федерации является одной из важнейших отраслей национальной экономики, способствующей развитию других отраслей народного хозяйства и обеспечивающей существенный вклад в валовый внутренний продукт (ВВП). Сама по себе лесная промышленность подвержена к повышенному риску возникновения на определенных территориях, где осуществляется ее деятельность, образования очагов горения, при воздействии различных условий и факторов, способных нанести катастрофический ущерб биосистеме леса (рис. 1).



Рисунок 1 – Экосистема леса

Анализ статистических данных о пожарах с 2018 по 2021 года, представленный сотрудниками ФГБУ ВНИИПО МЧС России показал (табл. 1), что наблюдается рост числа пожаров[1], приводящий к гибели людей, животных и материальному ущербу. Исходя из предоставленных показателей можно сделать вывод о том, что на Сибирский и Дальневосточный федеральные округа приходится наибольшее количество лесных пожаров. Стоит отметить, что более половины лесного фонда нашей страны приходится именно на эти два округа.

Таблица 1 – Статистика данных о пожарах с 2018 по 2021 года

Количество произошедших пожаров по годам, ед.					
Федеральный округ	**2018 год**	**2019 год**	**2020 год**	**2021 год**	Всего
Уральский	2079	1463	2409	4661	10612
Сибирский	4298	4549	3996	2807	15650
Дальневосточный	2331	5082	5391	3566	16370
Итого по Федеральным округам	8708	11094	11796	11034	42632
Итого по Российской	**12125**	**13602**	**14812**	**15112**	**55651**

Федерации					

Отличительной особенностью данных пожаров является высокая интенсивность тепловых потоков и высокая линейная скорость распространения горения, что приводит к уничтожению как целых населенных пунктов, так и отдельно стоящих зданий, и сооружений (рис 2).

Как правило, это связано с определенными климатическими условиями, аномальной жаркой погодой, которая устанавливается в последние годы на данных территориях, а также деятельностью человека[15].



Рисунок 2 – п. Стрелка, Красноярский край,2017 год[17]

В этих условиях представляется наиболее предпочтительным использование технологии создания противопожарных преград для защиты от ландшафтных и лесных низовых пожаров. Технический регламент[2] позволяет выделить следующие преграды:

– противопожарные стены;
– противопожарные перегородки;
– противопожарные перекрытия;
– противопожарные разрывы;
– противопожарные занавесы, шторы и экраны (экранные стены);
– противопожарные водяные завесы;
– противопожарные минерализованные полосы.

Однако стоит отметить, что согласно правилам [3]основными средствами защиты от ландшафтных пожаров на сегодняшний день остается очистка местности у края леса от сухой растительности, ветхих деревьев, а также создание минерализованной полосы(рис.3). Аспекты разработки методики расчета пространственно-временных параметров противопожарных барьеров лесных низовых пожаров изучались Гоманом П.Н.[4].



Рисунок 3 – Процесс создания минерализованной полосы специальной техникой [18]

Данная технология создания противопожарной преграды является относительно недорогой, но её недостатком является невозможность проведения работ при наличии препятствий. В том случае, когда на пути специальной техники, осуществляющей создание минерализованных полос, возникают препятствия в виде неровности местности (овраги, канавы и т.д.), что значительно затрудняет, а в иных случаях и вовсе становится невозможным.

Технология других видов противопожарных преград, как правило, используются для защиты определенных зданий или противопожарных отсеков. Технологические решения по созданию противопожарных экранов довольно часто применяются в нефтегазовой отрасли. Большое количество исследований посвящено технологии создания противопожарных преград. Данными вопросами занимались как отечественные ученые (Ройтман М.Я., Иванов Е.Н., Брушлинский Н.Н., Гоман П.Н., Шимко В.Ю., Заикин С.В. и др.), так и зарубежные (E. Tsothas, J.R. Philipi др.). Рассмотрим подробнее некоторые инженерно-технических решения, используемые при разработке технологии создания противопожарных преград.

В своей работе Брушлинский Н.Н., Усманов М.Х., Шимко В.Ю. и еще ряд авторов решают проблему обеспечения безопасности операторов сливо-наливных эстакад с помощью тепловых экранов «Согда». Основные достоинства данных экранов заключаются в способности ослаблять тепловой поток до 50 раз, что существенно снижает получение термического ожога участниками тушения пожара. Экраны состоят из нержавеющей стали, являются прозрачными, что никоем образом не мешает обзору при ведении непрерывного контроля за оперативной обстановкой. В настоящее время существуют «Согда»1А, «Согда» 1В, «Согда» 3 (рис. 4), а также стационарные тепловые экраны. Стоит также отметить, что данные инженерно-технические разработки имеют большой спектр применения в различных отраслях. При всех положительных моментов данных преград необходимо отметить ряд несущественных недостатков таких как достаточно большие размеры (*высота -1980 мм, ширина – 1430 мм* и *вес 40 кг)*, а также необходимость в транспортировке и доставке теплового экрана «Согда» 1А, «Согда» 3 поскольку для этого придется переоборудовать пожарный автомобиль, либо осуществлять его доставку с помощью прицепа [6]. Проблемной также представляется эксплуатация подобных тепловых экранов на неохраняемой территории. Это обусловлено тем, что материал, из которого выполнена данная противопожарная преграда, может привлекать похитителей-сборщиков черных и цветных металлов.



а)



б)



в)

Рисунок 4 – Тепловые экраны: а) тепловой экран «Согда» 1А б) тепловой экран «Согда» 1В в) тепловой экран «Согда» 3[6]

Исследование Заикина И.И. посвящено разработке трансформируемых противопожарных преград повышенной эффективности, заключающийся в ограждении защищаемого объекта огнезащитным экраном в пористой структуре материала которого, при создании парокапельно воздушной среды из охлаждающей жидкости, проявляется непрерывный физический эффект испарительного охлаждения [7].Сложность технологии создания и эксплуатации указанной противопожарной преграды являются серьезным препятствием её использования для защиты сельских населенных пунктов.

Вопросами разработки технологии создания противопожарных стен занимались Шухардин А.А., Акопян А.Б., Климин С.Н., Дегельзиггер В. и др.[8].При разработке технологии[8]рассматриваются аспекты создания конструкций в виде противопожарных стен, предназначенных для предотвращения горения из помещений или пожарных отсеков в другие помещения. Противопожарная стена состоит из несущей конструкции с закрепленной на ней трехслойными панелями, а сама несущая конструкция включает в себя бетонные колонны. Прототипом для данного изобретения служит конструкция, разработанная в США[9]. Отличительной особенностью является конструктивное исполнение противопожарной стены по повышению огнестойкости до максимально нормируемых величин. Однако данная технология является весьма непростой и требует достаточно больших трудоемких затрат. Также стоит обратить внимание на состав противопожарной стены, практически более чем на 60 % состоящей из комплектующих иностранного производства. Это фактически ограничивает возможность применения указанной технологии для защиты от ландшафтных пожаров в современных условиях.

Технологией создания противопожарной перегородки для защиты от пожаров угольных шахт занимались Ушаков А.Г., Ушакова Е.С., Ушаков Г.В. В своих исследованиях авторы предлагают применение огнепреградительных щитов, основой которых являются плиты, полученные из формовочной смеси, включающей гранулированный силикат натрия и жидкое натриевое стекло[10].Как отмечают сами авторы, эффективность огневой защиты оценивали визуально по состоянию огнепреграждающей поверхности, что не дает точного ответа на вопрос об эффективности применения и дальнейшей эксплуатации перегородки. Перспективы применения данной перегородки для защиты от ландшафтных пожаров ограничены в виду достаточно сложной технологии ее создания, а также относительно небольших размеров защищаемого пространства.

Изучением проблемы создания противопожарных штор занимались Страхов В.А., Заикин С.В.[11].Ограждающей частью данных штор является огнестойкий экран, который в штатном режиме эксплуатации здания располагается в свернутом виде над проемом, а по сигналу о начале пожара

разворачивается, заполняя проем. При этом требуемый предел огнестойкости экрана может составить EI150. Экран выполняется из капиллярно-пористых термостойких волокнистых материалов по швейной технологии. В его структуре при работе создается парокапельновоздушная среда из охлаждающей жидкости. В качестве охлаждающей жидкости используется вода, подаваемая в непрерывном режиме в верхнюю часть экрана и стекающая вниз по порам под действием силы тяжести. Огнестойкий экран подвергается одностороннему огневому воздействию, которое характеризуется наличием непосредственного контакта пламени с обогреваемой поверхностью. Одновременно происходит испарение воды, сопровождающееся массопереносом пара в капиллярно-пористой среде стенки в направлении к обогреваемой поверхности[11]. Как отмечалось в работе [12]противопожарные шторы имеют ряд недостатков, таких как необходимость контроля за автоматическим опусканием штор с возможностью ручного управления, поскольку не допускается их опускание при нахождении под ними людей, а также то, что при проведении эвакуации наличие на пути движения людей преграды в виде шторы оказывает определенное психологическое воздействие, которое может привести к задержке или изменению направления движения людей.

Работа авторов Фряновой К.О., Гербель Д.П. посвящена изучению влияния характерных свойств лесного массива и скорости ветра на размеры противопожарного разрыва при верховых лесных пожарах. По результатам исследования авторами сделан вывод, что с увеличением скорости ветра необходимо увеличивать разрыв, а также чем больше влаги содержится в лесных горючих материалах (ЛГМ) и чем больше его запас, тем меньшая ширина просеки требуется для предотвращения распространения пожара[13]. Сам по себе метод создания противопожарных разрывов достаточно логичен и зачастую применяется сотрудниками лесной пожарной охраны, но тогда мы снова сталкиваемся с проблемой организации расчистки определенной ширины просеки, а именно людские ресурсы и задействовании специальной техники.

Исследования Булвы И.В. посвящены пространственному распределению опасных факторов пожара (ОФП) с учетом работы водяной завесы в качестве противопожарной преграды. В своей работе [14] автор отмечает ряд основных достоинств водяных завес, таких как способность к снижению тепловых потоков, снижению газо-воздушной смеси и защищаемого объекта в помещении, а также водяная завеса не создает препятствий для движения людей, что является весьма актуальным при обеспечении безопасности движения людских потоков. Однако необходимо заметить, что данная противопожарная преграда характерна лишь для зданий и сооружений, имеющих постоянное снабжение водой. Решением задачи по повышению противопожарной устойчивости противопожарного перекрытия в случае возгораний зданий и сооружений, возводимых сборно-монолитным или монолитным способом, занимались Сумкин И.А., Маслов Д.В [16]. Применение данных преград для защиты населенных пунктов от ландшафтных пожаров также представляется невозможнымв силу сложности их исполнения.

Подводя итог можно сделать вывод о том, что большое количество научных трудов посвящено технологии создания противопожарных преград в нефтяной и строительной отрасли. Значительно меньше исследований посвящено проблематике защиты от ландшафтных пожаров. Следовательно, весьма актуальным представляется дальнейшее изучение проблемы создания противопожарных прегради поиск инженерно-технических решений, направленных на разработку новых технологий и способов защиты людей и объектов строительства от ландшафтных пожаров. Разработка новой технологии создания противопожарных преград для защиты от ландшафтных пожаров должна предполагать соблюдение баланса эффективности и результативности. Затраты на создание этих преград не должны превышать размер от возможного ландшафтного пожара. При разработке технологических решений необходимо руководствоваться принципом разумной достаточности. Основными строительными материалами должны быть трудногорючие и негорючие композитные материалы, устойчивые как к воздействию окружающей среды, так и ландшафтного пожара. При этом должны быть учтены теоретические основы теории теплопроводности при проведении расчета-обоснования и выбора строительных материалов. Также представляется весьма важной возможность быстрого возведения противопожарной преграды для защиты от ландшафтного пожара.

Список литературы / References:

1. Пожары и пожарная безопасность в 2021 году: статист. сб. Балашиха: П 46 ФГБУ ВНИИПО МЧС России, 2022. 114 с.

2. Федеральный закон от 22.07.2008 № 123-ФЗ (ред. от 30.04.2021) «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности».

3. Правила противопожарного режима в Российской Федерации, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 16.09.2020 № 1479 (ред. от 21.05.2021).

4. Гоман П.Н. *Методика расчета пространственно-временных параметров противопожарных барьеров лесных низовых пожаров. Вестник командно-инженерного института МЧС Республики Беларусь. 2013. № 2 (18). С. 57-61.*

5. Брушлинский Н.Н. Теплозащитные экраны «Согда» - наиболее эффективное решение проблемы противопожарных ограждений на авто газозаправочных станциях [Электронный ресурс] / Н.Н. Брушлинский [и д.р.] // *Технологи и техносферной безопасности. - 2012. — № 3. - 5 с. - Режим доступа: http://agps2006.n arod.ru/ttb/2012-3/06-03-12.ttb.pdf.*

6. Брушлинский Н.Н., Карпов В.Л., Курбанов А.Х., Усманов М.Х., Шимко В.Ю. Инновационная технология ослабления тепловых и газовых потоков. Пожаровзрыво безопасность. 2013. Т. 22. № 5. С. 71-80.
7. Пат. 2229910 (RU), 2003. МПК А 62 С 2/10.
8. Пат. 2260658 (RU), 2004. МПК Е 04 В 1/94.
9. Пат.США 64219668 МПКЕ 06В 9/01/.
10. Ушаков А.Г., Ушакова Е.С., Ушаков Г.В. Силикатные материалы для изготовления огнестойких противопожарных перегородок*В сборнике: экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения. сборник трудов всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского Томского политехнического университета. 2014. с. 413-416.*
11. Страхов В.Л., Заикин С.ВРасчет оптимальных параметров огнестойкого экрана противопожарных штор и укрытий*Транспорт на альтернативном топливе. 2010. № 3 (15). С. 20-24.*
12. Гарданова Е.В., Идрисов А.В. Способы противопожарной защиты от распространения опасных факторов пожара через проемы в междуэтажных перекрытиях при создании многосветных пространств. *Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. 2016. № 4 (21). С. 93-94.*
13. Фрянова К.О., Гербель Д.П. Влияние характерных свойств лесного массива и скорости ветра на размеры противопожарного разрыва при верховых лесных пожарах. *В сборнике: материалы молодежного экологического форума. под редакцией Т. В. Галаниной, М. И. Баумгартэна. 2013. с. 213-217.*
14. Булва И.В.Пространственное распределение опасных факторов пожара с учетом работы водяной завесы в качестве противопожарной преграды. *Пожарная безопасность: проблемы и перспективы. 2016. Т. 1. № 1 (7). С. 134-136.*
15. Мальцев А.Н., Покровский А.А., Ляпин А.А., Бушковский Е.А.Актуальные проблемы обеспечения пожарной безопасности в лесах. *Пожарная безопасность: проблемы и перспективы. 2016. Т. 1. № 1 (7). С. 77-79.*
16. Пат. 2298617 (RU), 2007. МПК Е04В 5/02.
17. Стрелка, Красноярский край пожар: (yandex.ru).
18. Процесс создания минерализованной полосы: (yandex.ru)

TECHNOLOGIES FOR CREATING FIRE BARRIERS

Maltsev A.N.,[1]Lazarev A.A.[1]
[1] *Ivanovo Fire and Rescue Academy of the Ministry of Emergency Situations of Russia,*
33 Stroiteley Ave., 153040, Ivanovo, Russia
malec-37@mail.ru

Abstract. This article provides an overview of existing solutions for the technology of creating and applying fire barriers in the construction, oil and gas and partly in the forestry industries. The review of the normative literature, as well as a number of works of scientists dealing with the issues of ensuring and protecting against fires, showed that this problem is very relevant at present due to its small study. The authors considered the main obstacles: fire walls; fire partitions; fire ceilings; fire breaks; fire curtains, curtains and screens (screen walls); fire water curtains; fire mineralized strips. However, the application of the presented engineering and technical solutions for fire protection in the construction of various fire barriers has a significant number of limitations. According to the authors, the development of a new technology for creating fire barriers to protect against landscape fires should not only be the result of.
Key word. forest fire, landscape fire, mineralized strip, fire barrier, heat shield.

О НЕКОТОРЫХ ПРОБЛЕМАХ И ПЕРСПЕКТИВАХ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗУБЧАТЫХ ПЛАСТИН В СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЯХ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ

Лазарев А.А.[1], Федосов С.В.[2,3], Котлов В.Г.[3], Цветков Д.Е.[3]
[1]Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,
пр-т Строителей 33, 153040, г. Иваново, Россия
[2]Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет,
Ярославское шоссе, д. 26, 129337, г. Москва, Россия
[3]ФГБОУ ВО Поволжский государственный технологический университет
пл. Ленина, дом 3, 424000, г. Йошкар-Ола, Россия
cvetkov-dmitrii@mail.ru

Аннотация. В данной статье приводятся основные решения, направленные на усовершенствование технологии применения металлических зубчатых пластин для соединения элементов деревянных конструкций (методов и инструментов для достижения желаемого результата) при строительстве деревянных зданий и сооружений. Проведенный анализ нормативной литературы, а также ряда трудов ученых, занимающихся вопросами обеспечения длительной прочности и деформативности древесины, ее стойкости к воздействию внешних факторов, показал, что данная проблема является весьма актуальной в настоящее время в следствие ее малого изучения. Авторами рассмотрена первичная и вторичная защита древесины. Первичная защита включает в себя выбор конструктивных решений для снижения агрессивного воздействия и поиска устойчивых в среде эксплуатации материалов. Вторичная защита подразумевает мероприятия для обеспечения защиты от коррозии в случаях недостаточности мер первичной защиты. В данном случае применяются защитные покрытия, пропитки и другие способы изоляции конструкций. Специальная защита включает в себя различные физические и физико-химические методы и мероприятия для понижения агрессивного воздействия среды (вентиляция, организация стоков, дренаж, мероприятия, исключающие конденсацию влаги). Однако применение указанных решений во многом не учитывает несущей способности деревянных конструкций на металлических зубчатых пластинах при воздействии коррозии, а также коррозионную стойкость деревянных конструкций на металлических зубчатых пластинах при воздействии высокой температуры. Авторами также предложены шесть направлений совершенствования оценки несущей способности соединений деревянных конструкций при помощи данных пластин.

Ключевые слова: *древесина, соединение, металлическая зубчатая пластина, коррозия, технология.*

Применение металлических зубчатых пластин (далее - МЗП) для соединения элементов деревянной конструкции, образующих систему «сталь-древесина» известно довольно давно. В настоящее время использование данных соединений получило широкое распространение, так как активно развивается малоэтажное строительство и сохраняется тренд на применение несинтетических (природных) строительных материалов. Основными факторами, послужившими распространению указанных конструкций, являются: простота изготовления, низкий расход древесины на единицу площади покрытия здания, малая масса конструкций положительно сказывается на скорости их монтажа, компактная конструкция соединений, благодаря чему рационально используется грузоподъемность транспорта. Надстройка мансардного этажа с легкими несущими деревянными конструкциями на металлических зубчатых пластинах с незначительной нагрузкой на фундамент существующего здания. Однако решение проблемы обеспечения долговечности данного соединения остается по-прежнему актуальным. Решение данной проблемы при разработке перспективной технологии применения МЗП при строительстве деревянных зданий во многом обуславливается свойствами стали и древесины.

Рационализаторами и изобретателями предлагаются различные решения по усовершенствованию МЗП. Так, например, Вержбовским Г.Б., Шопиным В.А., ХидировымУ.Б. для осуществления строительства предложена полезная модель[1]. Использование данной МЗП предполагается для соединения деревянных конструкций. Цель разработчиков заключалась в повышении надежности соединения элементов деревянных строительных конструкций. Предложенная МЗП формируется штамповкой. Получающиеся зубья отгибаются в определенную сторону от пластины, а затем поворачиваются на некоторый угол вокруг собственной оси. При этом два соседних зубья поворачиваются вокруг их собственных осей в противоположные стороны. Это предусмотрено для обеспечения надежности крепления МЗП к древесине.

Еремеев О.В., Мотузюк В.В. предложили МЗП для соединения деревянных конструкций (ферм) [2]. Здесь для упрочнения соединения и предотвращения трещинообразования в древесине предусматривается расположение зубьев вдоль и поперек металлической пластины. При этом зубья штампуются в противоположные стороны из пластины с образованием продольных прорезей. Все прорези образуются после штамповки трех зубьев. Эти зубья расположены по краям прорези. Два по краям прорези в одной

стороне и один по центру с другой стороны. При этом на внешних сторонах двух крайних зубьев имеются продольные и наклонные участки, которые чередуются от основания к острию. Центральные зубья и соответствующие внутренние поверхности крайних зубьев выполняются в виде ели.

Дмитриевым П.А., Пуртовым В.В. и Павликом А.В. предложена крепежная деталь, которая может быть использована при строительстве для соединения различных элементов в решетчатых плоских и пространственных конструкциях из древесины[3].Эта деталь для соединения деревянных элементов включает в себя металлическую пластину, в которой заблаговременно просверлены отверстия и вставлены в них соответствующие зубья. При этом зубчатые шайбы плотно посажены на зубья-дюбели. По периметру размещения зубьев-дюбелей (зубьев-гвоздей) большего диаметра, в заблаговременно выполненные по окружности отверстия, расположены зубья-дюбели (зубья-гвозди) меньшего диаметра. Это сделано в целях обеспечения удобства при осуществлении работ по соединению при помощи ручного инструмента. Крепежная деталь содержит дюбель и посаженную на него зубчатую шайбу. Данное решение предназначено для соединения деревянных элементов тонколистовых материалов.

Предлагаемая конструкция крепежной детали [3], по мнению авторов, позволяет реализовать принцип дробности передачи усилий, что, в свою очередь, обеспечивает рассредоточение этого усилия на значительную рабочую поверхность деревянных элементов. Указанное обстоятельство позволяет увеличить несущую способность соединения, понизить деформации и повысить надежность данного соединения.

Карельским А.В., Тропиной П.М. и Журавлевой Т.П. изобретена составная балка на МЗП, которая может быть использована при строительстве как для изготовления и усиления деревянных конструкций, так и для создания несущих конструкций из древесины при возведении зданий и сооружений [4]. Изобретение показано на рисунке 1. Для изготовления балки используются брусья древесины в количестве два или более. Данные брусья соединяются по высоте при помощи МЗП по боковым поверхностям. При изготовлении балок используются пиломатериалы I и II сорта, их влажность равна 12%. МЗП сделаны из оцинкованной стали. Конструкция балки подразумевает уменьшение площади пластин при удалении от опор рассматриваемой балки [4] к середине. Предложенное решение способствует упрощению конструкции и снижению металлоемкости пластин. Это, в свою очередь, понижает стоимость изготавливаемой балки.

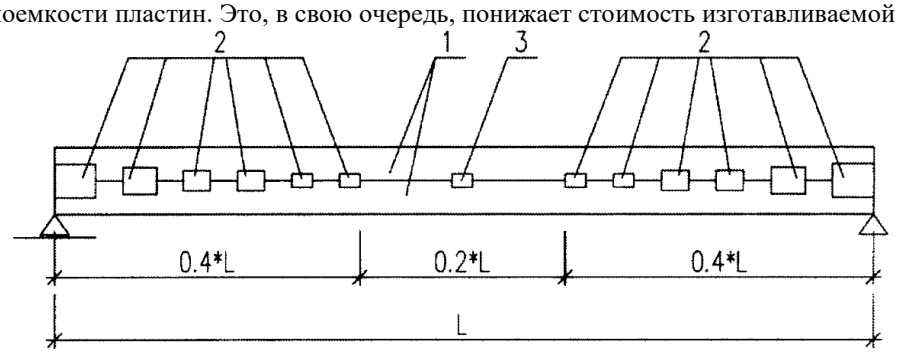


Рисунок 1 – Составная балка на МЗП [4]

К сожалению, рассмотренные выше решения [1-4] не учитывают воздействие окружающей среды или опасных факторов пожара. Указанные решения не направлены на совершенствование характеристик и свойств создаваемых конструкций. Известно, что древесина является материалом анизотропным, т.е. она отличается неодинаковыми свойствами в различных структурных направлениях [5]. Анизотропия возникает вследствие особенностей анатомического строения древесины и ее волокнистого строения, в результате чего ее механические и упругие свойства резко отличаются для направлений вдоль и поперек волокон. Данное обстоятельство также не учитывается в данных решениях [1-4].

Разработка и внедрение в строительство древесных материалов, управление качеством продукции требуют полной информации о свойствах древесины, в том числе и ее анизотропии. Основной задачей является изучение свойств древесины с целью рационального использования и учета анизотропии, которая должна быть оптимизирована в изделиях.

При всех плюсах использования деревянных конструкций с соединениями на МЗП возникает вопрос долговечности данных конструкции, в виду того, что металл и древесина имеют различную теплопроводность. Одним из определяющих физических свойств древесины является влажность: связанная и свободная. В процессе эксплуатации в местах соединения металла и дерева накапливается влага и как следствие возникает процесс гниения (коррозии) древесины и корродирования металла в месте соединения, затем происходит ослабление соединения. Коррозия древесины представляется разрушением материала под воздействием внешней агрессивной среды. В целях оптимизации несущей способности деревянных конструкций предусмотрен стандартом [6] ряд мероприятий по защите. Первичная защита - это выбор конструктивных решений, снижающих агрессивное воздействие, и материалов, стойких в среде эксплуатации. Вторичная защита включает в себя мероприятия, обеспечивающие защиту от коррозии в случаях, когда меры первичной защиты недостаточны. При этом предполагается применение защитных покрытий, пропиток и другие способы изоляции конструкций. Специальная защита включает в себя различные физические и физико-химические методы и мероприятия, понижающие агрессивное воздействие среды (вентиляция, организация стоков, дренаж, мероприятия, исключающие конденсацию

влаги).Представляет также интерес необходимость исследования несущей способности деревянных конструкций на МЗП, подверженных коррозии, а также коррозионная стойкость деревянных конструкций на МЗП, подверженных воздействию высокой температуры. Иллюстрация результатов воздействия огня на соединение деревянных конструкций МЗП приведена на рисунке. 2.



Рисунок 2 – Результаты воздействия огня на соединение деревянных конструкций МЗП

Следует также отметить ряд важнейших исследований, посвященных деревянным конструкциям с МЗП [5, 7-14]. Так, например, вопросам долговечности деревянных конструкций на МЗП, а в частности вопросу длительной прочности и деформативности древесины посвящены работы Ф. Кольрауша, Р. Баумана, О. Графа, Ф.П. Белянкина, В.Н. Быковского, Н.А. Леонтьева, А.М. Иванова, В.Г. Михайлова, К.П. Кашкарова, В.Г. Леннова, В.П. Коцегубова, Е.Н. Квасникова и других. Фундаментальные исследования длительной прочности древесины проведены Ю.М. Ивановым. Вопросам изучения работы нагельных соединений, к которым можно отнести соединения на МЗП, при действии длительных нагрузок посвящены работы В.М. Коченова, П.А. Дмитриева, Ю.Д. Стрижакова и других. Вопросами устойчивости стержней и стержневых систем занимались и занимаются большое количество исследователей. В этой связи нельзя не упомянуть таких известных ученых как Т. Карман, Ф. Энгессер, Ф.С. Ясинский, И.Г. Бубнов, СП. Тимошенко, П.Ф. Папкович, Н.С. Стрелецкий, А.Р. Ржаницын, Ф.Р. Шенли, А.С. Вольмир, Н.В. Карнаухов, А.Ф. Смирнов, В.В. Болотин, Б.Я. Лащенников, Н.Н. Шапошников, В.Д. Потапов и др. Установлению критерия определения вида бифуркации стержня (стесненной или принужденной) или какой-либо части конструкции посвящены работы А.В. Александрова, Л.С. Ляховича, А.В. Перельмутера, В.И. Сливкера, В.И. Травуша. Разработка физических методов для расчета прочности и устойчивости деревянных конструкций при кратковременном и длительном нагружении отражена в работах К.П. Пятикрестовского, Г.Г. Кашеваровой, Б.В. Лабудина, Р.С. Санжаровского.

После анализа результатов вышеперечисленных исследований при разработке технологии применения МЗП при строительстве деревянных зданий представляется целесообразным выделить следующие направления совершенствования оценки несущей способности деревянных конструкций зданий:

1. Составление теоретических представлений об особенностях физических процессов распространения тепла и влаги в деревянных конструкциях, соединенных при помощи МЗП, поверхность которого покрыта полимерными материалами (изолятор).

2. Разработка численно-аналитической математической модели тепловлагопереноса в деревянных конструкциях зданий, соединённых при помощи МЗП, поверхность которого покрыта полимерными материалами (изолятор).

3. Составление теоретических представлений о потере несущей способности деревянных конструкций, соединённых при помощи МЗП, поверхность которого покрыта полимерными материалами (изолятор), в результате воздействия первичных опасных факторов пожара (огня и высокой температуры).

4. Разработка инженерной методики расчета временного показателя потери несущей способности в деревянных конструкциях зданий, соединённых при помощи МЗП, поверхность которого покрыта полимерными материалами (изолятор) при воздействии первичных опасных факторов пожара (огня и высокой температуры).

5. Разработка инженерной методики расчета ресурса и мониторинга тепломассообменных процессов в древесине, соединенной МЗП с полимерным покрытием (изолятор) для определения его эксплуатационных показателей.

6. Разработка на основании выполненных теоретических и экспериментальных исследований научно-обоснованных рекомендаций по практическому применению результатов работы для создания и обеспечения эксплуатации надежных и долговечных соединений деревянных конструкций при помощи МЗП.

Таким образом, проведенный анализ для совершенствования подходов по применению МЗП при строительстве позволил выделить 6 направлений совершенствования оценки несущей способности соединений деревянных конструкций при помощи данных пластин. Реализация соответствующих траекторий по данным направлениям позволит усовершенствовать технологию применения МЗП при строительстве деревянных зданий, а также методику оценки несущей способности, а равно и пределов огнестойкости несущих и ограждающих строительных конструкций.

Список литературы / References:

1. Пат. 83088 U1 (RU), 2009. МПКE04B 1/49.
2. Пат. 46023 U1 (RU), 2005. МПКE04B 1/49, E04B 1/38.
3. Пат. 40772 U1 (RU), 2004. МПКF16B 13/00.
4. Пат. 2645026 C1 (RU), 2018. МПКE04C 3/12.
5. Коченов В.М. Несущая способность элементов и соединений деревянных конструкций [Текст] / В.М. Коченов. - М.: Стройиздат, 1953. - 319 с.
6. СП 28.13330.2017 «Защита строительных конструкций от коррозии».
7. Черных А.Г., Мамедов Ш.М., Нижегородцев Д.В., Москов С.А.Соединение деревянных конструкций с МЗП на металлических накладках. Международный журнал гуманитарных и естественных наук. 2020. № 10-2 (49). С. 28-34.
8. Лабудин Б.В., Попов Е.В., Сопилов В.В., Никитина Т.А., Русланова А.В., Фукалов А.А., Кощеев А.А.Особенности расчета деревоклееных балок при усилении внешним армированием на основе металлических зубчатых пластин. Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. 2020. № 4. С. 50-63.
9. Жидков К.Е., Зверев В.В., Капырин Н.В.Экспериментальные натурные исследования деревянных ферм на металлических зубчатых пластинах. Строительная механика и конструкции. 2021. № 4 (31). С. 90-98.
10. Котлов В. Г. Пространственные конструкции из деревянных ферм с узловыми соединениями на МЗП: автореф. дис.... канд. техн. наук: 05.23.01. Казань, 1992. – 16с.
11. Котлов В.Г. Процессы тепломассопереноса при напряженно-деформированном состоянии нагельных соединений: дис… д.т.н.: 05.02.13. Йошкар-Ола, Иваново, 2020.– 342 с.
12. Котлов В.Г.Металлические зубчатые пластины в пространственных деревянных конструкциях: преимущества и перспективы использования: монография. – Йошкар-Ола: Поволжский государственный технологический университет, 2020. – 190 с.
13. Федосов С.В., Мизонов В.Е. Основы теории и математического моделирования механических и тепловых процессов в производстве строительных материалов.PalmariumAcademicPublisching, 2020. – 256с.
14. Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. Методы математической физики в приложениях к проблемам коррозии бетона в жидких агрессивных средах. М.: 2021 – 244 с.

ABOUT SOME PROBLEMS AND PROSPECTS OF THE USE OF METAL TOOTHED PLATES IN BUILDING STRUCTURES MADE OF WOOD

Lazarev A.A.[1], Fedosov S.V.[2, 3], Kotlov V.G.[3], Tsvetkov D.E.[3]
[1] Ivanovo Fire and Rescue Academy of the Ministry of Emergency Situations of Russia,
33 Stroiteley Ave., 153040, Ivanovo, Russia
[2]National Research Moscow State University of Civil Engineering,
Yaroslavskoe highway, 26, 129337, Moscow, Russia
[3]Volga State Technological University,
Lenin Square, 3, 424000, Yoshkar-Ola, Russia
cvetkov-dmitrii@mail.ru

Abstract. This article presents the main solutions in order to improve the technology of using metal toothed plates to connect elements of wooden structures (methods and tools to achieve the desired result) in the construction of wooden buildings and structures. The analysis of normative literature, works of scientists on the issues of ensuring long-term strength and deformability of wood, its resistance to external factors is carried out. This analysis showed the relevance of this problem. The authors considered the primary and secondary protection of wood. Primary protection includes the choice of constructive solutions to reduce the aggressive impact and search for materials that are stable in the operating environment. Secondary protection implies measures to ensure corrosion protection in cases of insufficient primary protection measures. In this case, protective coatings, impregnations and other methods of insulation of structures are used. Special protection includes various physical and physico-chemical methods and measures to reduce the aggressive effects of the environment (ventilation, organization of drains, drainage, measures that exclude condensation of moisture). However, the application of these solutions largely does not take into account the bearing capacity of wooden structures on metal toothed plates when exposed to corrosion, corrosion resistance of wooden structures on metal toothed plates when exposed to high temperature. The authors also proposed six ways to improve the assessment of the bearing capacity of joints of wooden structures using these plates.
Key word. *wood, joint, metal gear plate, corrosion, technology*.

СПОСОБ УСКОРЕННОЙ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК И АКТИВИРУЮЩИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ЦЕМЕНТНЫЕ И ЗОЛО-ЦЕМЕНТНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ

Шацкая В.А.[1], Беляева Е.А[2], Шитиков Е.С.[2], Бардушкин В.В.[1]
[1]Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
пл. Шокина, 1, 124498, г. Зеленоград, Россия
[2]Научно – производственный комплекс «Композит» АО «НПО Стеклопластик»,
РП Андреевка, 3А, 141551, Московская область, Россия
e-mail: vshackaya786@gmail.com

Аннотация. В работе предложен способ ускоренного прогнозирования эксплуатационных свойств, прежде всего прочности при сжатии, строительных материалов на основе водоцементных строительных смесей. Суть предложенного способа заключается в исследовании тепловых процессов, сопровождающих начальную стадию взаимодействия активных компонентов тестируемых строительных смесей, сравнении этих данных с заранее полученными зависимостями для базовых цементно-бетонных смесей и дальнейшем сопоставлении результатовуказанных тепловых исследований тестируемых строительных смесейс прочностными характеристиками образцов бетонов исследованных базовых составов. Срок проведения тепловых исследований тестируемых строительных смесей и сравнение их результатов с известнымиграфиками зависимостей для базовых систем с целью выдачи прогноза по прочности бетонов тестируемых составов составляет не более полутора часов.

Ключевые слова: *Водоцементные смеси, зола-уноса, активированная вода, гидратация вяжущих, период колебаний температуры*.

Введение. Необходимым этапом в научно-производственной практике строительной отрасли является оценка эффективности различных изменений в составе исходных строительных смесей на основе широкодоступных цементов. Этот этап является длительным (не менее 1,5 месяцев) энерго-, трудо-иматериалоемким процессом, требующим тестированного аппаратурного оформления.В этой связи разработка косвенных методов указанной оценки является актуальной задачей строительного материаловедения.

В настоящей работе предложен метод ускоренной оценки как активности вяжущих исходных строительных смесей (ВИСС), так и влияния различных активирующих воздействий и химических добавок к ВИСС на эксплуатационные свойства конечных продуктов.Метод основан на исследовании тепловых процессов, сопровождающих начальную стадию взаимодействия (гидратации) активных компонентов вяжущих строительных смесей.Начальная стадия гидратации довольно скоротечна, не более 90 минут, но сопровождается интенсивным тепловыделением. По данным работы [1] на этой стадии может выделяться до 20 % всей энергии гидратации. Такой значительный тепловой эффект приводит к существенному повышению температуры в образцах цементного теста и может быть легко зафиксирован датчиками температуры, предварительно установленными в этих образцах.

Экспериментальная часть. В работе использованы портландцементы известных марокот различных производителей –ПЦ-500-ДО, ПЦ-500-ДО-Н, СЕМ-1.42,5, СЕМ-1.52,5 и ПЦ-400,а также кремнийсодержащая добавка –зола-уноса (ЗУ) Рефтинской ТЭЦ.В качестве воды затворения использована вода из московской водопроводной сети, а также вода, предварительно активированная с помощью гидродинамической кавитации в однопоточном и двухпоточном активаторах [2,5].

Измерительная система включает следующие элементы:

–измерительная ячейка, вместимостью 400 см^3, теплоизолированная с нижней и боковых сторон;

–датчик температуры (термометры сопротивления типа ТСП и ТСМ с чувствительностью 0,01 – 0,04°С);

–цифровой преобразователь;

–регистрирующее устройство (персональный компьютер).

Были изготовлены экспериментальные образцы бетонов на основе трех составов строительных смесей:

–базовый состав (цемент – вода обычная (из сети), водоцементное отношение (В/Ц) равно 0,4);

–цемент – вода активированная, В/Ц = 0,4;

–цемент – ЗУ – вода активированная, В/Ц = 0,45.

Несколько сотен образцов базового состава изготавливали по стандартной технологии производства бетонов [3] на основе вышеуказанных марок цементов.

Использование активированной воды и ЗУ продиктовано назревшей необходимостью повышенного введения ЗУ в строительные смеси взамен дорогостоящих цементов. Уместно отметить, что многие промышленно развитые страны успешно (до 90 – 100 %) вовлекают ЗУ в свой хозяйственный оборот в качестве вторичного сырья при производстве строительных смесей для бетонов. В России же отсутствуют промышленные технологии производства бетонов, в которых дорогие цементные вяжущие заменены на ЗУ более чем на 10 % [4].В этой связи авторами использован технологический прием смачивания ЗУ специально

подготовленной активированной водой для активации ЗУ, которые, как известно (см. [4,6]), характеризуются слабой гидравлической активностью. При изготовлении экспериментальных образцов состава «цемент – ЗУ – вода активированная» использовали портландцемент марки CEM-1.42,5 (производитель ООО «Холсим (Рус) СМ»).Количество ЗУ в строительной смеси составляло 30 % от массы цемента.

Порцию испытуемой строительной смеси в количестве 400 г смешивали с соответствующей водой затворения в указанном выше соотношении, смесь помещали в измерительную ячейку и вставляли в нее датчик температуры. Величина измеряемой температуры в цементном тесте определялась дискретно (минимальный шаг – 6 сек).После цифрового преобразования в регистрирующем устройстве формировался массив данных, которые затем обрабатывались на компьютере по специально разработанной программе. Ниже представлены типичные результаты проведенных исследований.

На рисунке 1 представлен типичный график изменения температуры во времени от начала смешения цемента или золоцемента с водой затворения. На этом графике отмечены следующие характерные точки:

– максимум подъема температуры (точка ■);
– время начала загустевания смеси (точка ▲);
– время (период) начала схватывания (точка ♦).

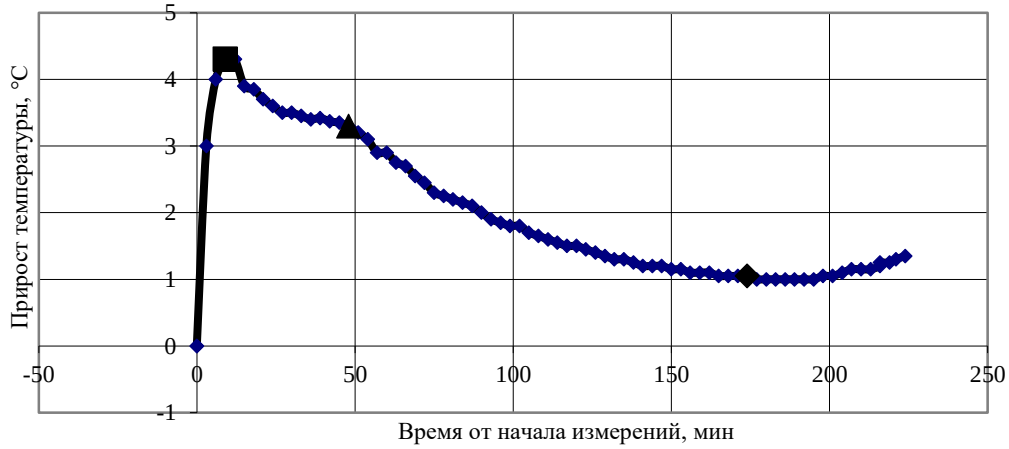


Рисунок 1 –Типичная зависимость изменения температуры в образце цементного теста

На рисунке 2 представлено типичное распределение периодов колебаний температуры в начальной стадии гидратации цемента.

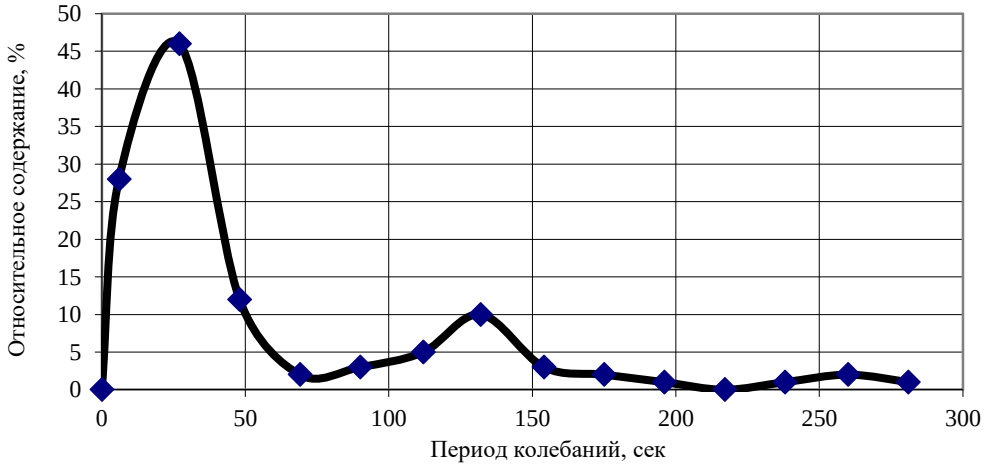


Рисунок 2 – Типичное распределение периодов колебаний температуры в образцах цементного теста в начальный период гидратации цемента

Как показал анализ всего массива данных, первый максимум «отвечал» марке цемента. Так, для марки ПЦ-500 были характерны значения периода в 15 – 25 сек, а для марки ПЦ-400 – в 30 – 45 сек. Второй максимум, приходившийся на диапазон периода колебаний температуры в 60 – 150 сек, «отвечал»активности цемента, определяющей прочность образцов бетона. Чем больше длительность периода колебаний температуры на втором максимуме распределения, тем активность ниже (соответственно, прочность образцов будет ниже), а чем меньше длительность периода на втором максимуме в распределении, тем выше активность цемента, а значит, и прочность образцов бетонов будет выше.

Далее было проведено сопоставление величин максимума подъема температуры в образцах цементного теста, и была установлена связь между величинами максимума подъема температуры в образцах цементно-

бетонной смеси и прочности тех же затвердевших образцов при сжатии (как в раннем возрасте твердения, так и в возрасте 28 суток) (рис. 3).

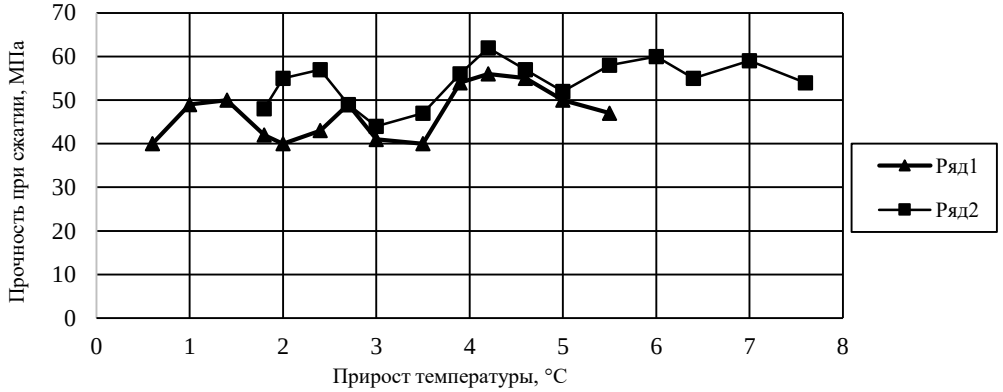


Рисунок 3 – Зависимость величин прочности образцов цементобетонов при сжатии от прироста температуры в образцах на начальной стадии гидратации цементов

Кривая 1 на рисунке3 представляет зависимость прочности при сжатии от прироста температуры, построенную по усредненным практически по всем полученным данным прочности испытанных образцов портландцементов базового состава марок ПЦ-500-ДО, ПЦ-500-ДО-Н,СЕМ-1.42,5 (без добавок). Как видно, эта зависимость имеет волнообразный вид с максимумами и минимумами значений прочности: максимумы прочности соответствуют величинам максимума подъема температуры, приблизительно равных 1,3°С, 2,6°С и 4,4°С, а минимумы прочности – при величинах подъема температуры в образцах, равных 0,6°С, 2,0°С, 3,3°С и 5,5°С.В этих характерных точках проводилось определение активности тестируемых партий портландцементов в соответствии с ГОСТ 33074-21.Полученные данные подтвердили волнообразный характер связи между вышеуказанными параметрами. Следует отметить, что показатели прочности образцов бетонов и значения активности соответствующих цементов, полученные по ГОСТ 33074-21, практически находились на одном уровне, что означает возможность использования их для оценки активности тестируемых цементов.

Кривая *2* на рисунке3 отвечает усредненным данным для образцов бетонов (в основном, с портландцементами ПЦ-500-ДО и ПЦ-500-ДО-Н,произведенными в г. Белгород) при использовании активированной воды для затворения водоцементной смеси. Видно, что опытная, также волнообразная, кривая расположилась выше (более чем на 10 МПа) и смещена вправо в сторону бóльших величин подъема температуры, чем в образце цементного теста базового состава, имеет четыре максимума в величинах прочности вместо трех, причем наибольший из них – при +4,2°С– практически совпадает с таковым для образцов бетонов базового состава.

В таблице 1 представлены результаты исследований по определению повышения температуры в образцах строительных смесей на основе цементов и золоцементов и показателей прочности образцов бетонов и золобетонов в 7 и 28 суточном возрасте.

Таблица 1 – Величины подъема температуры в образцах строительных смесей на основе цементов и золоцементов и показатели прочности образцов

№ п/п	Образцы бетонов	Подъем температуры на начальной стадии гидратации, °С	Прочность при сжатии через 7 суток твердения, МПа	Прочность при сжатии через 28 суток твердения, МПа
1	Базовый состав. Вода обычная, из сети.	2,3	32,9	45,3
2	Образец с ЗУ. Вода обычная, из сети.	1,8	22,2	35,6
3	Образец с ЗУ. Вода активирована в однопоточном активаторе. Время хранения воды 8 суток.	1,27	36,0	47,8
4	Образец с ЗУ. Вода активирована в двухпоточном активаторе. Время хранения 8 суток.	1,2	44,5	54,5

Из анализа данных таблицы 1 и рисунка 3 видно, что характер полученных кривых вполне соответствует усредненной зависимости значений прочности при сжатии от величин подъема температуры в образцах для цементов марок ПЦ-500-ДО и ПЦ-500-ДО-Н. Кроме того, очевидно, что технологический прием смачивания активированной водой ЗУ дает значительный прирост прочности как в ранние, так и в поздние сроки твердения: 20 % по сравнению с прочностью базовых образцов водоцементной смеси (без ЗУ) и 50 % по сравнению с прочностью образцов с ЗУ, но без активации воды затворения.

Даже при длительном, до года, хранении активированной воды эффект от ее применения для смачивания ЗУ дает хотя и меньший, но тоже существенный прирост прочности образцов золобетонов.

На рис. 4 представлен график зависимости между средним значениями величин длин периодов колебаний температуры на начальной стадии гидратации и величинами прочности при сжатии образцов бетонов в возрасте 28суток.Пунктирные линии на рис. 4 с обеих сторон от основной кривой соответствуют наибольшим отклонениям от средних значений периодов колебаний.

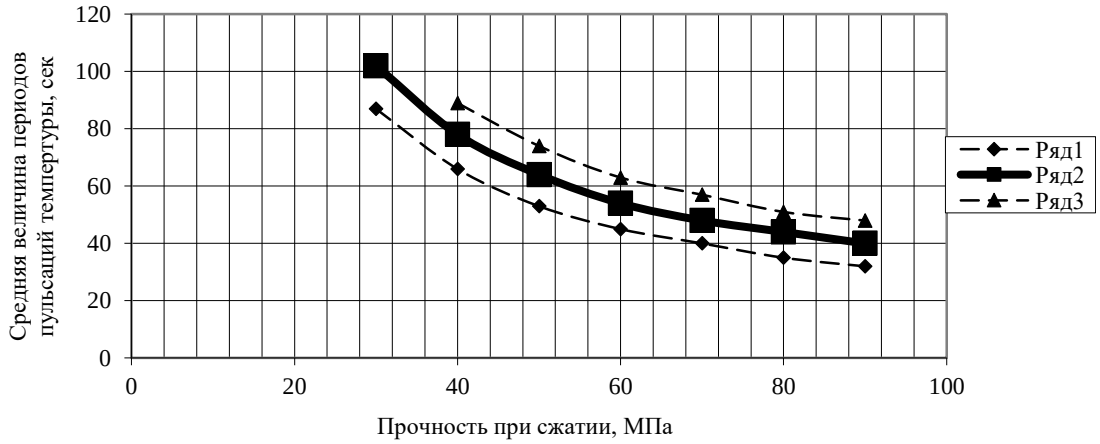


Рисунок 4 – Взаимосвязь средней величины периодов пульсаций температуры на начальной стадии гидратации цемента (при В/Ц = 0,4) и прочности образцов цементобетонов при сжатии в возрасте 28суток

Заключение. На конкретных примерах строительных смесей различного состава установлено, что предложенным способом исследования тепловых процессов, сопровождающих начальную стадию взаимодействия активных компонентов вяжущих строительных смесей, можно успешно пользоваться для ускоренной оценки влияния различных активирующих воздействий, а также химических добавок к вяжущим исходных строительных цементно-бетонных смесей, и прогнозирования как активности используемых цементов, так и прочностных свойств соответствующих строительных материалов.

Список литературы / References:

1. Ушеров-Маршак А.В. Тепловыделение бетона. Обзорная информация. М.: ВНИИ НТМ и экономика промышленности строительных материалов, 1980, 68 с.

2. Шитиков Е.С., Гордеева Е.В. Активированная вода – фактор повышения прочности бетонов. *Транспортное строительство*, 2019, № 3, с. 16–19.

3. Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: Изд-во АСВ, 2011, 528 с.

4. Тарасова А.Ю, Грановская И.В., Рояк Г.С. К вопросу замены части цемента в бетоне золой уноса. М.: *ALIT inform*, 2007, выпуск № 1(01), с. 69–70.

5. Червяков В.М., Однолько В.М. Использование гидродинамических и кавитационных явлений в роторных аппаратах. М.: Машиностроение, 2008, 116 с.

6. Гергичны З. Зола уноса в составе цемента и бетона (перевод с польского). СПб.: ЗАО «ПрофЦемент-Вектор», 2013, 189 с.

METHOD FOR ACCELERATED ASSESSMENT OF THE EFFECT OF VARIOUS ADDITIVES AND ACTIVATED IMPACTS ON CEMENT AND ASH-CEMENT BUILDING MIXTURES

Shatskaya V.A.[1], Belyaeva E.A.[2], Shitikov E.S.[2], Bardushkin V.V.[1]
[1]National Research University of Electronic Technology,
Shokin area, 1, 124498, Zelenograd, Russia
[2]Research and production complex "Composite" JSC "NPO Stekloplastik",
RP Andreevka, 3A, 141551, Moscow region, Russia
e-mail: vshackaya786@gmail.com

Abstract. The paper proposes a method for accelerated prediction of operational properties, primarily compressive strength, of building materials based on water-cement building mixtures. The essence of the proposed method lies in the study of thermal processes accompanying the initial stage of interaction of the active components of the tested building mixtures, comparing these data with pre-obtained dependencies for base cement-concrete mixtures and further comparing the results of these thermal studies of the tested building mixtures with the strength characteristics of concrete samples of the studied base compositions . The term for conducting thermal studies of tested building mixtures and comparing their results with known dependency graphs for basic systems in order to issue a forecast for the strength of concrete of tested compositions is no more than one and a half hours.

Keywords: *water-cement mixtures, fly-ash, activated water, hydration of binders, period of temperature fluctuations*.

РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ ИНДУСТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ТЭЦ

Шацкая В.А.[1], Косолапов А.Ф.[2], Шитиков Е.С.[2], Бардушкин В.В.[1]
[1]Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
пл. Шокина, 1, 124498, г. Зеленоград, Россия
[2]Научно – производственный комплекс «Композит» АО «НПО Стеклопластик»,
РП Андреевка, 3А, 141551, Московская область, Россия
e-mail: vshackaya786@gmail.com

Аннотация. В работе представлены результаты исследований по определению условий для замены до 40масс. % дорогостоящих цементных вяжущих бетонов на техногенные отходы (летучие золы-уноса ТЭЦ) и кремнийсодержащие добавки с целью разработки облегченных «Золобетонов» с повышенными по сравнению с серийно выпускаемыми эксплуатационными свойствами. Показано, что высокое процентное содержание в бетонах частиц золы-уноса достигается за счет их активации с помощью специально подготовленной воды затворения (так называемая H_2O активированная), а также использования в малых дозах силикатных высокодисперсных материалов. В качестве компонентов исследуемых материалов использовались промышленно выпускаемый портландцемент марки ПЦ-500-ДО-Н, и кремнийсодержащие добавки :золы-уноса Каширской ТЭЦ, силикатные высокодисперсные материалы марок Т150 Таркосил и МК-85. Были исследованы и определены диапазоны основных параметров, определяющие оптимальные условия активации золы-уноса и обеспечивающие достижение указанной цели. Полученные результаты являются основанием для решения двуединой задачи – ускоренной утилизации техногенных отходов ТЭЦ и разработки облегченных «Золобетонов» с эксплуатационными показателями, на 20 – 50 % превышающими аналогичные показатели серийно выпускаемых бетонов.
Ключевые слова: *летучие золы-уноса, цементно-бетонные смеси, активированная вода, силикатные высокодисперсные материалы.*

Введение. Техногенные отходы ТЭЦ, работающих на твердом топливе (летучие золы-уноса (ЗУ)), представляют собой мировую экологическую проблему. Многие промышленно развитые страны в последние годы успешно, до 90 – 100 %, вовлекают ЗУ в свой хозяйственный оборот в качестве вторичного сырья преимущественно в строительной отрасли при производстве строительных смесей для бетонов, в которых дорогостоящие цементные вяжущие заменены на ЗУ. В России, как показано на рисунке 1, в настоящее время отсутствуют промышленные технологии производства бетонов, в которых цементные вяжущие заменены на ЗУ более, чем на 10 %. В этой связи целью настоящего исследования является разработка цементно-бетонных смесей для экспериментальных образцов бетонов с улучшенными эксплуатационными свойствами при использовании ЗУ в количестве не менее 40 масс. % от массы цемента – так называемых «Золобетонов».

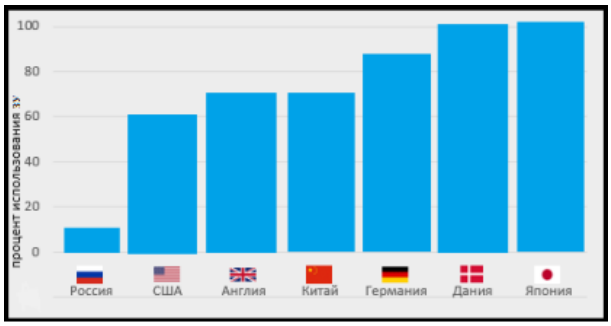


Рисунок 1 – Процент использования ЗУ ТЭЦ в разных странах по состоянию на 2021 г

Экспериментальная часть. Анализ литературных источников [1–4] показал, что применение известных методов повышения количества ЗУ в строительных смесях не приводит к желаемому результату в основном по причине того, что ЗУ характеризуются сравнительно слабой гидравлической активностью. Поэтому в работе применен простой и недорогой способ активации частиц ЗУ с помощью специально подготовленной воды затворения (H_2O активированная), а также использования малых доз силикатных высокодисперсных материалов. Известно, что активированную воду получают в недорогих устройствах-активаторах, принцип работы которых базируется на магнитной или механической обработке (посредством высокоскоростных мешалок), на акустическом или гидродинамически кавитационном воздействии и др. [5,6].

В работе использован лабораторный активатор ультразвукового воздействия, представляющий собой сосуд в форме куба, вмещающий 10 – 12 литров воды, на дне которого расположен плоский двухступенчатый излучатель ультразвука. Качество активации воды зависит от ее количества в сосуде и времени работы излучателя. В широкой серии предварительных экспериментов были выявлены основные параметры, определяющие оптимальные условия активации ЗУ, которые обеспечивают достижение поставленной цели:

– водоцементное отношение (В/Ц), которое для базовой системы (цемент–вода затворения) составляет 0,4[2,7];

– водородный показатель H_2O активированной (pH), при котором практически немедленно отражается измененная структура активированной воды;

– вид и количество силикатных высокодисперсных материалов (ВДМ).

В настоящей работе на примере широкодоступных исходных компонентов представлены исследования по определению влияния вышеуказанных параметров на эксплуатационные свойства экспериментальных образцов «Золобетонов». В качестве воды затворения использовалась обычная вода московской водопроводной сети и H_2O активированная. В таблице 1 представлены использованные в работе материалы (портландцемент ПЦ-500-ДО-Н, кремнеземсодержащие добавки (ЗУ Каширской ТЭЦ), силикатные ВДМ марок Т150 Таркосил и МК-85) и содержание в них основных химических веществ.

Таблица 1 – Содержание основных химических веществ в используемых материалах

Используемый материал	Химические вещества, масс. %					
	Двуокись кремния	Двуокись кальция	Окись алюминия	Окись железа	Окись магния	Сумма окисей натрия и калия
Портландцемент	65,1	21,3	5,4	3,8	2,9	0,9
Зола-уноса	57,7	2,4	26,4	5,6	0,9	0,8
Т150 Таркосил	98	–	2	–	–	–
МК-85	95	3	–	–	–	2

Изготовление образцов базового состава производили по стандартной технологии производства бетонов [7]. При изготовлении образцов с использованием H_2O активированной была добавлена операция введения в их состав ВДМ в оптимальном количестве. Критериями оценки свойств экспериментальных образцов служили физико-механические показатели бетонов, прежде всего прочность при сжатии ($\sigma_{сж}$), определяемые в соответствии с ГОСТ 10180-2000.

Таблица 2 – Влияние вида и количества воды затворения на процент использования ЗУ в экспериментальных образцах «Золобетонов»

Содержание цемента ПЦ-500-ДО-Н в смеси, %	Содержание ЗУ в смеси, %	Тип воды и В/Ц	Физико-механические показатели экспериментальных образцов	
			Прочность при сжатии после 28 суток твердения, МПа	Плотность образцов, кг/м^3
100	0	Обычная; 0,4	39,5	2250
90	10	Обычная; 0,44	41,0	2120
80	20	Обычная; 0,46	23,2	1920
80	20	Активированная;0,44	48,1	1940
70	30	Активированная; 0,47	50,2	1860
60	40	Активированная; 0,5	55,0	1710
50	50	Активированная; 0,58	39,8	1680

Как видно из данных таблицы 2, при использовали обычной водопроводной воды затворения ввести в базовую цементобетонную смесь ЗУ более 10 масс. % без потери эксплуатационных свойств бетонов не удается. При использовании активированной воды возможно введение в базовую систему до 40 % ЗУ, при этом не только возрастает количество использованных техногенных отходов, но и значительно улучшаются физико-механические показатели экспериментальных образцов «Золобетонов», а увеличение В/Ц составляет не более 12 масс. %.

На рисунке 2 представлены результаты исследований по влиянию показателя pH воды на физико-механические свойства бетонов.

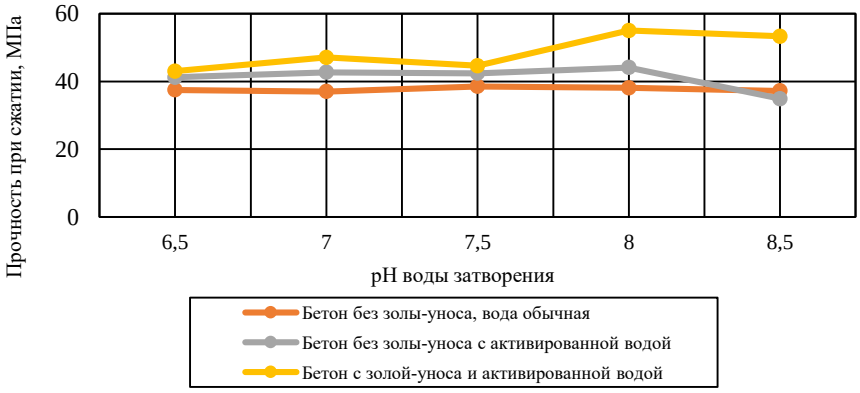


Рисунок 2 – Влияние показателя pH воды затворения на прочность при сжатии образцов в 28 суточном возрасте (изготовлены 5 порций воды как обычной, так и H_2O активированной, со значениями pH: 6,5; 7; 7,5; 8 и 8,5)

Как видно из данных рисунка 2, показатель pH обычной воды затворения практически не влияет на $\sigma_{сж}$ образцов бетонов, в то время как pH активированной воды существенно (до 20 % и более) меняет $\sigma_{сж}$ соответствующих образцов «Золобетонов», причем оптимальные значения показателя pH активированной воды, позволившие ввести 40 % ЗУ в цементобетонную смесь, находятся в диапазоне 7,85 – 8,5. Кроме того видно, что применение активированной воды положительно влияет на прочность при сжатии образцов бетонов, изготовленных на основе базовой системы (без добавок ЗУ).

Известно, что использование частиц ВДМ в технике строительных материалов благотворно влияет практически на все эксплуатационные характеристики соответствующих изделий [3,4]. В настоящей работе были использованы частицы ВДМ силикатного типа как наиболее близкие по химическому составу к основным компонентам: Т150 Таркосил и МК-85. Расчетное количество порошков ВДМ вводили в ¼ часть активированной воды, необходимой для затворения водоцементной смеси. В отличие от простой воды из сети, в активированной воде эти частицы распределялись по всему объему практически мгновенно без дополнительных усилий, образуя устойчивую равномерную суспензию. Затем эту суспензию смешивали со всем объемом воды затворения.

Результаты испытаний на прочность при сжатии образцов «Золобетонов», содержащих 40 масс. % ЗУ при варьировании количества ВДМ от 0,003 до 0,009 %, представлены на рисунке3.

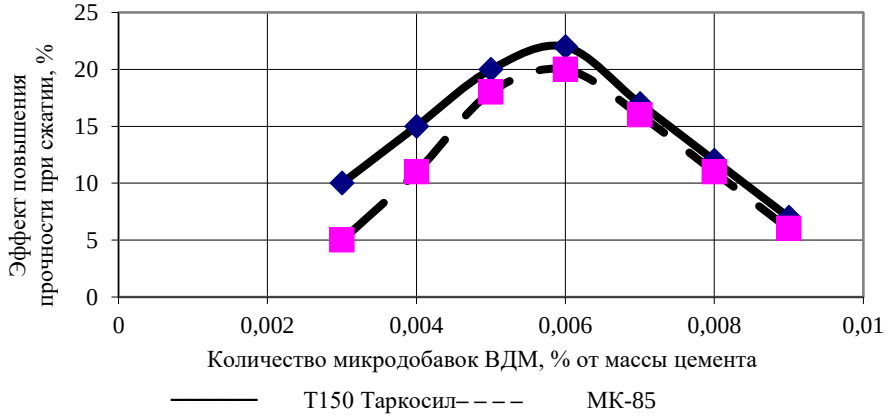


Рисунок 3 – Зависимость относительного увеличения прочности при сжатии экспериментальных образцов «Золобетонов» в 28 суточном возрасте от количества силикатных микродобавок

Как видно их данных рисунка3, наибольших значений прочности при сжатии экспериментальные образцы «Золобетонов» достигают при содержании в них частиц ВДМ, равном 0,005 – 0,006 % от массы цемента.

В таблице 3 представлены сравнительные свойства образцов бетона базового состава и разработанных «Золобетонов».

Таблица 3 – Сравнительные свойства бетонов на основе смесей обычного портландцемента (I) и экспериментальных «Золобетонов» (II) с 40 % ЗУ Каширской ТЭЦ

№ п/п	Наименование показателя	Бетон I	Бетон II («Золобетон»)
1	Прочность при сжатии, МПа	32 – 42	48 – 55
2	Плотность, г/см^3	2,2 – 2,5	1,7 – 1,9
3	Теплопроводность	0,5	0,35
4	Водопроницаемость (Класс W)	8 – 10	14 – 16
5	Морозостойкость (Ф)	200 – 300	300 – 400

Данные таблицы 3 свидетельствуют о том, что изготовленные образцы «Золобетона» с 40 %-м содержанием ЗУ обладают:

– повышенной прочностью на сжатие – на 18 – 20 %;

– пониженной плотностью – на 10 – 15 %;

– пониженной теплопроводностью – на 20 – 25 %;

– пониженным водонасыщением – в 1,5 – 2 раза.

С целью расширения областей применения разработанного «Золобетона» авторы провели предварительные исследования по его использованию:

–при изготовлении экспериментальных образцов песчано-цементных смесей, применяемых для санации трубопроводов холодного и горячего водоснабжения; прочность на сжатие нового покрытия для трубопроводов возросла на 50 – 60 %;

–для утилизации концентрированных водных растворов вредных химических веществ (КХВ) методом бетонирования с использованием приема гранулирования КХВ разработанным «Золобетоном» и последующим замешиванием этих гранул с золоцементным вяжущим с установленным соотношением компонентов; эффективность такого способа утилизации КХВ возрастает в 3,5 раза по сравнению с обычным бетонированием.

Заключение. Установлены диапазоны основных параметров, определяющих оптимальные условия активации ЗУ, которые обеспечивают получение экспериментальных образцов «Золобетонов» с улучшенными на 20 – 50 % эксплуатационными свойствами и пониженной на 10 – 15 % плотностью, что является основанием для решения двуединой задачи: организации производства высококачественного облегченного «Золобетона» различного назначения и ускоренной утилизации техногенных отходов ТЭЦ.

Список литературы / References:

1. Гергичны З. Зола уноса в составе цемента и бетона (перевод с польского). СПб.: ЗАО «ПрофЦемент-Вектор», 2013, 189 с.

2. Тарасова А.Ю. Грановская И.А., Рояк Г.С. К вопросу замены части цемента в бетоне золой-уноса. *ALIT inform*, 2007, № 1101, с. 69–70.

3. Тевяшев А.Д., Шитиков Е.С. О возможности управления свойствами цементобетонов с помощью наномодификаторов. *Восточно-европейский журнал передовых технологий*, 2009, № 4/7 (40), с. 35–40.

4. Пузач В.Г., Шустров Н.Н., Шитиков Е.С. Наноматериалы в производстве строительных бетонов. *Нанотехника. Инженерный журнал*, 2013, № 1, с. 87–92.

5. Червяков В.М., Однолько В.М. Использование гидродинамических и кавитационных явлений в роторных аппаратах. М.: Машиностроение, 2008, 116 с.

6. Шитиков Е.С., Гордеева Е.В. Активированная вода – фактор повышения прочности бетонов. *Транспортное строительство*, 2019, № 6, с. 16–19.

7. Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: Изд-во АСВ, 2011, 528 с.

DEVELOPMENT OF A PERSPECTIVE MATERIAL FOR THE BUILDING INDUSTRY USING TECHNOGENIC WASTE OF CHP

Shatskaya V.A.[1], Kosolapov A.F.[2], Shitikov E.S.[2], Bardushkin V.V.[1]
[1]National Research University of Electronic Technology,
Shokin area, 1, 124498, Zelenograd, Russia
[2]Research and production complex "Composite" JSC "NPO Stekloplastik",
RP Andreevka, 3A, 141551, Moscow region, Russia
e-mail: vshackaya786@gmail.com

Abstract. The paper presents the results of studies to determine the conditions for replacing up to 40 wt. % of expensive cement binder concretes for technogenic wastes (fly ash from thermal power plants) and silicon-containing additives in order to develop lightweight "Ash concretes" with increased operational properties compared to commercially available ones. It is shown that a high percentage of fly ash particles in concrete is achieved due to their activation with the help of specially prepared mixing water (the so-called H2O activated), as well as the use of silicate highly dispersed materials in small doses. As components of the studied materials, industrially produced Portland cement grade PC-500-DO-N, fly ash from the Kashirskaya CHPP and silicon-containing additives (silicate highly dispersed materials grades T150 Tarkosil and MK-85) were used. The ranges of the main parameters were investigated and determined, which determine the optimal conditions for the activation of fly ash and ensure the achievement of this goal. The results obtained are the basis for solving a dual task - accelerated disposal of technogenic waste from thermal power plants and the development of lightweight "Zolobeton" with performance indicators that are 20 - 50% higher than those of mass-produced concrete.

Key word: *fly ash, cement-concrete mixtures, activated water, silicate nanoparticles*.

ВОЗМОЖНОСТЬ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ЗОЛЫ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД

Красова А.В., Смирнова О.Е.
Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет,
ул. Ленинградская 113, 630008 Новосибирск, Россия
e-mail: krasova1981@mail.ru

Аннотация. В настоящее время все больше внимания уделяется вопросам экологической безопасности и охране окружающей среды. Утилизация осадка поверхностных сточных вод – является острой проблемой крупных городов, которая требует оперативного решения. В настоящее время осадок сточных вод не применяется широко в строительстве. Главными причинами этого является неоднородность и нестабильность их состава. Осадок сточных вод обладают низкой активностью, что не обеспечивает надлежащего полезного эффекта при их утилизации в строительной отрасли. Одним из факторов повышения эффективности переработки техногенного сырья является использование механической активации, которая может выполняться на этапе подготовки вещества к дальнейшим технологическим операциям.
Ключевые слова: *осадок сточных вод, механохимическая активация, механическая прочность, пористость.*

Введение. На сегодня разработаны различные методы активации: химическая, механическая и комбинированная – механохимическая. Механохимической активацией называется механическая обработка веществ, приводящая к коренному преобразованию структуры, сопровождающемуся изменением состава и химических свойств этого вещества [1]. Механическая обработка твёрдой фазы позволяет не только увеличивать ее поверхность, но и существенным образом изменяет параметры материала, влияющие на кинетику процессов с его участием [2].Механическое воздействие оказывает влияние не только на поверхность твёрдой фазы, но и на глубинные слои материала.

Процесс механической активации можно разделить на несколько этапов. На первом этапе механическая активация приводит к диспергированию частиц вещества. Затем, при продолжении механического воздействия, имеет место агрегация измельчённых частиц. Эти дисперсные системы твёрдых реагентов обладают повышенной реакционной способностью и представляют собой подготовленную к взаимодействию систему. Дальнейшая механическая обработка может вызвать различные физико-химические превращения от фазовых переходов до химических между веществами. продуктами химических превращений могут являться как новые соединения, так и носители избыточной энергии: точечные дефекты, атомы на свежей поверхности, возбуждённые состояния [3].

Для осуществления таких превращений веществу необходимо передать дозу энергии, соизмеримую с энергией кристаллической решетки. Для диспергирования твердых тел созданы аппараты различных конструкций, различающиеся видом механического воздействия на вещество: раздавливание (роликовая мельница), истирание (шаровая мельница), ударное воздействие (планетарная мельница, дезинтегратор) и т.д.

Механоактивация материалов в мельницах является наиболее распространенной технологической операцией в современном производстве. В работе [4] представлено, что наиболее эффективными измельчительными аппаратами являются такие, где реализуется ударное воздействие на материал. Ю.Д. Каминским [5] показано, что динамические, частотные и энергетические показатели таких мельниц зависят от их геометрических и кинематических параметров, а также от характеристик шаровой загрузки и обрабатываемого материала.

В строительной промышленности всегда существуют проблемы интенсификации технологических процессов, их удешевления и экологической безопасности, решениям которых посвящено множество разработок и изобретений. Так, давно известен и активно применяется способ механоактивации порошкообразных веществ в мельницах, дезинтеграторах и аналогичных измельчительных аппаратах, где помимо диспергирования наблюдаются такие эффекты, как деформация кристаллов, образование большого количества дефектов, изменение размеров микроблоков, образующих кристалл, локальный подъем температуры и давления, фазовые превращения, аморфизация, разрыв химических связей, ускорение процессов диффузии и т.д., приводящие к значительному повышению реакционной способности и, как следствие, к ускорению физико-химических процессов[6].

Использование механохимической активации на этапе подготовки материалов позволит вовлечь в переработку нетрадиционное техногенное сырьё. Для каждого типа минерального вещества характерны свои физико-химические изменения, происходящие при механической активации [7]: переход вещества в новую модификацию, аморфизация кристаллического вещества, дегидратация и гидратация, диссоциация, твёрдофазные реакции, ионное замещение, изменение структуры и координационных чисел атомов в кристаллах, ступенчатые превращения минерального вещества при диспергровании.

По мнению Г.С. Ходакова, Н.Л. Кудрявцевой наиболее активными являются цементы, измельченные в струйной и вибрационной мельницах, чем в шаровой [8,9].

В настоящее время наиболее перспективным методом – является механоактивация кварцевого песка Кварцевый песок является компонентом многих строительных изделий. Его используют как заполнитель, наполнитель и как химический активный компонент [10].

В том случае, когда требуется повышенная активность песка, его подвергают измельчению – механоактивации, которая позволяет достичь следующего:

– образование активных центров на свежеобразованной поверхности;

– изменение реакционной способности;

– на поверхности твердого тела формируется поверхностный слой, в котором концентрируется «избыточная» энергия;

– изменение свободной энергии кварцевого песка вследствие механохимической активации обусловлено изменением суммы поверхностной и внутренней энергии;

– изменение внутренней энергии за счет дефектов структуры превышает прирост поверхностной энергии кварцевого песка в несколько раз, повышается химическая активность песка при нормальных условиях; – значительно повышается структурообразующая роль песка и наполнителей;

– на месте выхода дислокаций на поверхности кристаллов механоактивированных полупродуктов идет закрепление зародышей новообразований продуктов гидратации цемента или других веществ[6].

Применение осадка сточных вод в качестве заполнителя в производстве бетона, позволит существенно сократить затраты на сырьё и значительно улучшить экологическую составляющую.

Осадка сточных вод в строительстве можно применять:

– в составе тяжелых бетонов для монолитных конструкций как заменитель части песка или части цемента, или как активный улучшающий свойства бетона микронаполнитель;

– в производстве стеновых блоков и строительстве для повышения агрегативной устойчивости смеси и формирования нужной структуры бетона.

Методы и результаты экспериментальных исследований. Для определения возможности механоактивации осадка сточных вод, в работе было проведено исследование его механической прочности, которая характеризуется истираемостью, измельчаемостью. Использовался осадок сточных вод, предварительно высушенный при температуре 110°Сдо постоянной массы.

Истираемость и измельчаемость определялись следующим образом:200 $см^3$ осадка сточных вод высушивалось при температуре 60°С и отсеивалось на ситах с отверстиями диаметром 1 и 0,5 мм. Песок, прошедший через сито 1,0 и оставшийся на сите диаметром 0,5 мм, в количестве 60 $см^3$ помещался в банку вместимостью 250 мм и заливался 150 мл дистиллированной воды. Банка закрывалась крышкой и помещалась на 24 ч в шюттель-машину, делающую 120 встряхиваний в мин. Затем содержимое банки переносилось в фарфоровую выпарную чашку, выпаривалось и просушивалось при 60°С. Содержимое чашки рассеивалось последовательно на ситах диаметром 0,5 и 0,25 мм и взвешивалось. Масса материала, прошедшего через сито с отверстиями диаметром 0,5 мм, но оставшегося на сите с диаметром 0,25 мм, г, показывает измельчаемость материала и выражается в процентах. Вес пыли, г, прошедшей через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм, показывает истираемость материала и выражается так же в процентах. Результаты проведённых испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Сводные данные для определения измельчаемости и истираемости

	Остаток на сите, г		
Размер сита	Более 0,5	0,5-0,25	Менее 0,25
Вес	120,65	15,65	1,85
% от общей массы	88%	11%	1%

Примечание - Материал, измельчаемость которого не превышает 4%, истираемость 0,5%считается механически прочным.

По результатам исследований можно сделать вывод, что осадок сточных вод является механически прочным. Как правило, на прочность бетона также влияют такие показатели как удельная поверхность и пористость. Поэтому дополнительно были проведены исследования плотности и пористости осадка сточных вод.

Плотность материалов не регламентируется каким-либо нормативными документами, тем не менее, это важный технологический показатель.

Пористость (доля свободного объема) – отношение объема, занятого жидкостью, к общему объему слоя. Данный показатель определялся по следующей методике: три пробы по 250 $см^3$предварительно высушенного образца, высушивают, взвешивали и выдерживали в течение 30мин в кипящей воде (для заполнения внутренних пор). После кипячения каждую навеску переносили на бумажный фильтр, укладываемый в воронку, из которой под вакуумом удаляли избыточную влагу. Затем в три мерных цилиндра емкостью1000 мл наливалось по 500 мл дистиллированной воды при 20 °С и в каждый из цилиндров через воронку небольшими порциями засыпались подготовленные навески образцов исследуемого материала. При засыпке каждой порции для удаления воздуха перемешивали загрузку стеклянной палочкой, после чего определялся объем воды V_1 ($см^3$), вытесненный загрузкой. Далее в цилиндр доверху наливалась дистиллированная вода и, закрыв его пробкой (под уровень воды), осторожно его опрокидывали, затем ставили в исходное положение и замеряли объем загрузки после свободного осаждения V_2($см^3$). Определение производили несколько раз, отмечая наибольшую величину. После этого слегка постукивали по цилиндрам, добиваясь уплотнения, и замеряли объем V_3 ($см^3$), занимаемый загрузкой в цилиндрах. Результаты исследований представлены в таблицах 2-4.

Таблица 2 – Показатели для определения плотности и пористости

№ пробы	Масса сухой пробы, г	Масса влажной пробы, г	Объём воды вытесненной ОСВ, мл	Объём загрузки свободного осаждения,мл	Объём после уплотнения, мл
	G	G_1	V_1	V_2	V_3
1	405,40	450,15	230	220	220
2	393,7	428,6	200	210	210
3	387,30	441,65	210	220	220

Плотность загрузки определялась по формуле 1

$$\rho_з = G/(V_1-(G_1-G)/\rho_в) \quad (1)$$

где, $\rho_в$ – плотность воды, г/см^3; $\rho_в$ = 0,99823 (г/см^3)

Таблица 3 – Плотность загрузки, г/см^3

№ пробы	Плотность загрузки, г/см^3
1	2,1893
2	2,385
3	2,4898
среднее	2,3543

Таблица 4 – Пористость осадка сточных вод, %

№ пробы	ε_{max}	ε_{min}
1	0,045	0,045
2	0,047	0,047
3	0,045	0,045
среднее	0,045	0,045

Максимальную и минимальную пористость рассчитывается по формулам 2 и 3

$$\varepsilon_{max} = 1-V_1/V_2 \quad (2)$$

$$\varepsilon_{min} = 1-V_1/V_3 \quad (3)$$

По результатам определена плотность осадка сточных вод – 2,3543 г/см^3, максимальная и минимальная пористость – 0,045%. Таким образом возможно проводить механоактивацию осадка сточных вод для дальнейшего применения отхода в качестве мелкого заполнителя бетонной смеси.

Выводы. По результатам анализа литературных источников выявлено, что существуют различные методы активации: химическая, механическая и комбинированная – механохимическая. Механоактивация материалов в мельницах является наиболее распространенной технологической операцией в современном строительном производстве.

Экспериментально выявлено, что осадок сточных вод является механически прочным материалом, обладает плотностью 2,3543 г/см^3 и средней пористостью 0,045%.

Список литературы/ References:

1. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов/ Е.Г. Аввакумов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Новосибирск: Наука, 1986.- 305 с.

2. Бобков С.П. Механическая активация твёрдых тел с целью интенсификации гетерогенных процессов/ Бобков С.П. Автореферат дисс. на соискание учёной степени доктора техн. наук Ивановский химико-технологический институт и Московский институт химического машиностроения 14.12.1992. – 34 с.

3. Шоева Т.Е. Механические технологии получения строительных материалов из золошлаковых отвалов Кызыльской ТЭЦ: монография/ Т.Е. Шоева, Ю.Д. Каминский; Новосиб. гос. архитектур.-строит. ун-т (Сибстрин). – Новосибирск: НГАСУ (сибстрин), 2016. – 104 с.

4. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий/ В.В. Болдырев [и др.]; отв. ред. Е.Г. Аввакумов// Интеграционные проекты СО РАН. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. – Вып.19. – 343с.

5. Кменский Ю.Д. Механохимические реакторы планетарного типа: Теория и праактика/ Ю.Д. Каминский; отв.ред. Е.Г. Аввакумов. – Новосибирск: Наука, 2015. 200с.

6. Механическая активация материала: Методические указания к лабораторно-практическому занятию по дисциплине «Научные основы технологии производства цементных бетонов и изделий из них» для студентов направления подготовки 08.04.01 «Строительство», профиль «Инновационные технологии высокопрочных и высокофункциональных бетонов» / Сост. Н.Н. Морозова. – Казань: Изд-во Казанск. гос. архитект.- строит. ун-та, 2018. – 14 с.

7. Молчанов В.И. Физические и химические свойства тонкодиспергированных минералов/ В.И. Молчанов, Т.С. Юсупов. – Москва: Недра, 1981. – 160с.

8. Кудрявцева Н.Л. Исследование изменения физико-химических свойств портландцемента при измельчении: автореф. канд. техн. наук: 05.23.05. – М., 1967. – 15 с.

9. Ходаков Г.С. Тонкое измельчение строительных материалов – М.:Изд-во лит-ры по строительству, 1972.– 121 с.

10. Мищенко М.В., Боков М.М., Гришаев М.Е. Активация технологических процессов обработки материалов в аппаратах с вращающимся электромагнитным полем // Фундаментальные исследования. – 2015. № 2–16. – С. 3508–3512.

POSSIBILITY OF MECHANICAL ACTIVATION OF SEWAGE SLUDGE ASH

A.V. Krasova, O.E. Smirnova
Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering,
113 Leningradskaya str., 630008
Novosibirsk, Russia
e-mail: krasova1981@mail.ru

Annotation. Currently, more and more attention is being paid to environmental safety and environmental protection. Disposal of surface sewage sludge is an acute problem of large cities, which requires prompt solutions.Currently, sewage sludge is not widely used in construction. The main reasons for this are the heterogeneity and instability of their composition. Sewage sludge has low activity, which does not provide a proper beneficial effect when they are disposed of in the construction industry. One of the factors of increasing the efficiency of processing technogenic raw materials is the use of mechanical activation, which can be performed at the stage of preparation of the substance for further technological operations.

Key words: *sewage sludge, mechanochemical activation, mechanical strength, strength, porosity*.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПАССИВНОГО СОЛНЕЧНОГО НАГРЕВА ЗДАНИЯ

Дворецкий А.Т.
Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,
ул. Киевская 181, 295053, Симферополь, Россия
e-mail: erces_crimea@mail.ru

Аннотация. В статье рассмотрены две принципиальные схемы пассивного солнечного нагрева зданий: с прямым солнечным нагревом и с косвенным солнечным нагревом. Спецификой юга России является большое количество солнечных часов в год - именно этот фактор позволяет использовать пассивный солнечный нагрев как способ снижения энергозатрат на отопление здания в холодный период год. Предложен критерий энергетической эффективности пассивного солнечного нагрева как превышение поступления солнечной энергии через светопрозрачные конструкции над потерями за отопительный период, т.е. результирующая тепловая энергия. С учётом тепловых потерь и солнечных тепловых поступлений через окна южной ориентации с двойным остеклением с твёрдым селективным покрытием результирующая суммарная тепловая энергия в течении отопительного периода в Чите положительная 51,4кВт/м^2, как и во многих городах юга России. Для сравнения, в Москве результирующая суммарная тепловая энергия отрицательная -93,5кВт/м^2. На территории юга России проекты зданий с пассивным солнечным нагревом будут иметь существенный экономический эффект. Существует общее эмпирическое правило, согласно которому грамотно спроектированный пассивный солнечный дом в сравнении с традиционно спроектированным домом той же площади поможет снизить затраты на отопление на 75% при удорожании строительства всего лишь на 5 -10%.в которых использованы те или иные положения пассивного солнечного дизайна.

Ключевые слова. *Энергетическая эффективность, температура наружного воздуха, солнечная радиация, пассивный солнечный нагрев здания, прямой и с косвенный солнечный нагрев, результирующая суммарная тепловая энергия, светопрозрачные конструкции.*

Основной текст. Солнечная радиация, по выражению великого русского климатолога Александра Ивановича Воейкова, является первым и важнейшим климатическим фактором, формирующим климат в целом и искусственную материальную среду – архитектуру. Недаром известный архитектор Корбюзье ставил Солнце на первое место, когда перечислял материалы и средства, с которыми имеет дело архитектура.

При проектировании энергоэффективного здания важную роль играют климатические условия района строительства и основные из них – температура наружного воздуха и солнечная радиация. Спецификой юга России является большое количество солнечных часов в год - именно этот фактор позволяет использовать пассивный солнечный нагрев как способ снижения энергозатрат на отопление здания в холодный период года [1,2].

Прекрасным примером древности принципа термальной массы являются скалистые жилища в Колорадо (Клифф-Палас), созданные исконными людьми пуэбло. К концу 12-го века они начали возводить массивные жилища на скалах. Строения на южной стороне обогреваются низким зимним солнцем (рис. 1).

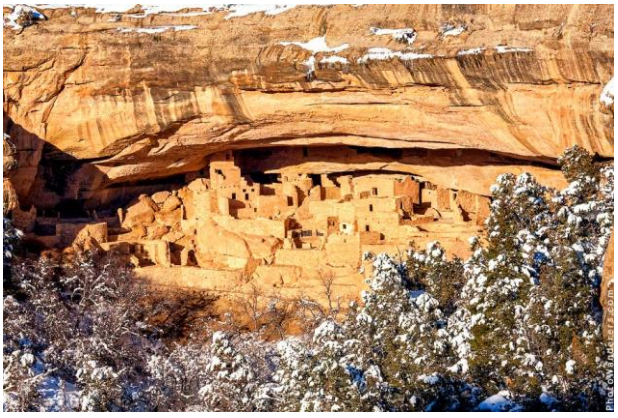


Рисунок 1 – Меса Верде парк. Клифф-Палас. Зимой. Источник: http://www.visitmesaverde.com/

Существует широкий спектр энергосберегающих пассивных солнечных технологий. Являются ли они экономически эффективными зависит от очень специфических факторов, таких как местные климатические и рыночные характеристики.

Можно выделить две принципиальные схемы пассивного солнечного нагрева зданий[3]:

– в системах с прямым солнечным нагревом солнечное тепло передаётся через светопрозрачные конструкции, обращенные на юг, и непосредственно поглощается внутренним пространством здания в виде тепла. Это прямой солнечный нагрев через окна или солнечное пространство (рис. 2);

– в системах с косвенным солнечным нагревом (воздушный солнечный коллектор) солнечная энергия улавливается и поглощается снаружи отапливаемого помещения (рис. 3). Отсюда поглощенная тепловая энергия либо естественным образом передается через накопитель массы в отапливаемое помещение, либо естественным образом переносится воздушным потоком в отапливаемое помещение. При солнечном нагреве здания с воздушным солнечным коллектором колебания температуры в жилом помещении сводятся к минимуму.

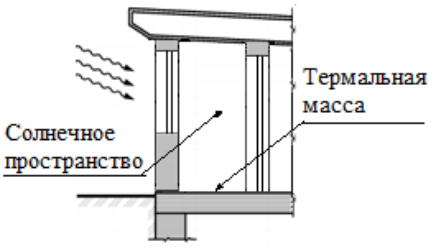


Рисунок 2 – Солнечное пространство

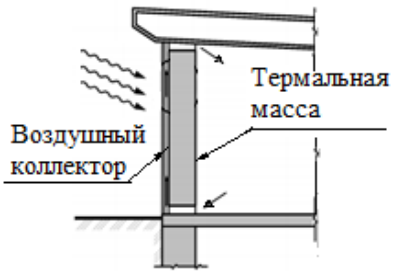


Рисунок 3 – Воздушный солнечный коллектор

Пассивный солнечный нагрев осуществляется при любой интенсивности солнечной энергии. Однако, превышение поступления солнечной энергии через светопрозрачные конструкции над потерями за отопительный период, т.е. результирующая тепловая энергия, может служить критерием эффективности пассивного солнечного нагрева.

Сравнение Москвы (55^{0}с.ш.) и Читы (52^{0}с.ш.): тепловая солнечная энергия, поступающая через окна южного фасада с выбранным типом окна за отопительный период в Чите 366 кВтч/м^2 в 3,55 раза больше чем в Москве (103 кВтч/м^2), при том, что среднесуточная температура за отопительный период в Чите -11,3 ^{0}С, в Москве -2,2 ^{0}С (рис. 4).

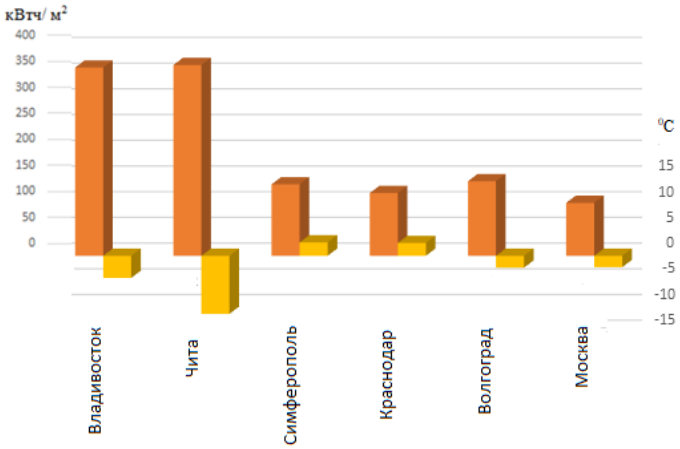


Рисунок 4 – Тепловые солнечные поступления через окна южного фасада с двойным остеклением с твёрдым селективным покрытием (К-стекло) 4М$_1$+К4 со спаренным переплётом за отопительный период и среднесуточная температура за отопительный период

Для расчёта теплового баланса здания используется суммарная результирующая энергия через окна южной ориентации за отопительный период (рис. 5).

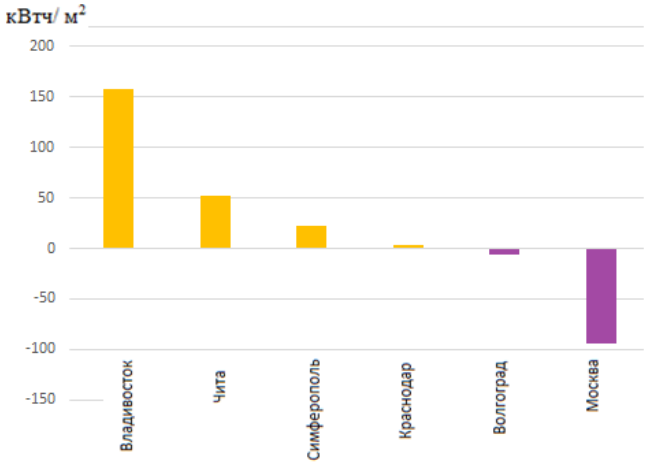


Рисунок 5 – Суммарная результирующая энергия через окна южной ориентации за отопительный период, кВтч/м^2

Результирующая тепловая энергия, проходящая через светопрозрачные конструкции есть алгебраическая сумма тепловых потерь и тепловых солнечных поступлений в отопительный период.

$$\Delta Q_{оп} = Q_{пост} - Q_{пот}, \quad (1)$$

где $\Delta Q_{оп}$ – результирующая тепловая энергия за отопительный период, Вт/м^2;

$Q_{пост}$ – удельные теплопоступления через светопрозрачную конструкцию за 1 час в отопительный период, Вт/м^2;

$Q_{пот}$ – удельные теплопотери через светопрозрачную конструкцию за 1 час в отопительный период, Вт/м^2.

Если тепловые поступления превышают теплопотери, ΔQ имеет положительное значение, но в любом случае имеет место пассивный солнечный нагрев.

В отдельных районах России, 55% населения России (81 млн. человек) проживает в IV и V зонах, с годовой солнечной радиацией от 1100 до 1400 кВт*ч в год. При этом, с учётом параметров светопрозрачной конструкции на территории IV и V зон высокой солнечной радиации, пассивный солнечный нагрев зданий через окна характеризуется существенной положительной результирующей тепловой энергией[4].

Так, например, с учётом тепловых потерь и солнечных тепловых поступлений через окна южной ориентации результирующая суммарная тепловая энергия в течении отопительного периода в Чите положительная 51,4кВт/м^2, как и во многих городах юга России. Для сравнения, в Москве результирующая суммарная тепловая энергия отрицательная -93,5кВт/м^2. На территории юга России проекты зданий с пассивным солнечным нагревом будут иметь существенный экономический эффект.

На рисунке 6 изображён интерьер гостиной в зимний период. Низкое зимнее солнце инсолирует солнечное пространство и жилое помещение на всю его глубину, тем самым обеспечивает эффективный пассивный солнечный нагрев. В результате проведенных исследований [5] были сформулированы некоторые требования к пристроенным солнечным пространствам, проектируемым в южных регионах России. Наружная стена южной ориентации солнечного пространства выполняется из стекла с целью осуществления пассивного солнечного нагрева. Противоположная ей стена, граничащая с теплым объёмом, также остекляется. Боковые фасады (восточный и западный) этого помещения должны быть глухими и хорошо утепленными.

Преимущества пассивного солнечного нагрева [6]:

– энергетическая эффективность: снижение расходов на электроэнергию круглый год;

– привлекательная среда обитания: большие окна и виды, солнечные интерьеры, открытые планы этажей;

– комфорт: тихо (без шума при работе), прочная конструкция, теплее зимой, прохладнее летом (даже при отключении электроэнергии);

– ценность: высокая удовлетворенность владельца, высокая стоимость при перепродаже;

– низкие эксплуатационные расходы: долговечность, сокращение времени эксплуатации и ремонта;

– инвестиции: независимость от будущего роста стоимости топлива, будет продолжаться экономия денег еще долго после того, как начальные затраты будут возмещены;

– экологические проблемы: чистая возобновляемая энергия для борьбы с ростом опасения по поводу глобального потепления, кислотных дождей и разрушения озонного слоя.



Рисунок 6 – Интерьер гостиной зимой с солнечным пространством

Существует общее эмпирическое правило, согласно которому грамотно спроектированный пассивный солнечный дом в сравнении с традиционно спроектированным домом той же площади поможет снизить затраты на отопление на 75% при удорожании строительства всего лишь на 5 -10%.в которых использованы те или иные положения пассивного солнечного дизайна.

Список литературы / References:

1. Ksenia Klevets, Alexander Dvoretsky, Alexander Spiridonov/ Eco-efficiency of passive solar heating // E3S Web of Conferences. 2019. 138, 01018.

2. Dvoretsky A.T., Klevets K.N., Spiridonov A.V. Low-energy Architecture of Southern Russia/ IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019.
3. The Business Case for Passive House. Synergy Sustainability Institute. Victoria, Canada. 2015. 70 p.
4. Дворецкий А.Т., Спиридонов А.В., Шубин И.Л. Низкоэнергетическиездания: Окна. Фасады. Солнцезащита. Энергоэффективность. Монография. 2022. 230 с.
5. Дворецкий А.Т., Клевец К.Н. Анализвлиянияразныхтиповустройствостеклённойверанды на тепловой баланс энергоэффективного дома/ «Строительство и реконструкция». №5(55), Орёл, 2014. С. 54-59.
6. PassiveSolarDesignStrategies: GuidelinesforHomeBuilding. PassiveSolarIndustries, CouncilNationalRenewableEnergyLaboratory, CharlesEleyAssociates. Seattle, Washington. 1992. 85 pages.

EFFICIENCY OF PASSIVE SOLAR HEATING OF A BUILDING

Dvoretsky A.T.
V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol
St. Kyiv 181, 295053, Simferopol, Russia
e-mail:erces_crimea@mail.ru

Abstract. The article considers two basic schemes of passive solar heating of buildings: with direct solar heating and with indirect solar heating. The specificity of the south of Russia is a large number of hours of sunshine per year - it is this factor that allows the use of passive solar heating as a way to reduce energy costs fora building heating during the cold season.A criterion for the energy efficiency of passive solar heating is proposed as the excess of solar heat gains over losses through translucent structures during the heating period, i.e. resulting thermal energy.Taking into account heat losses and solar heat gains through south-facing windows with double glazing with hard selective coating, the resulting total heat energy during the heating period in Chita is positive 51.4 kW/m^2, as in many cities of southern Russia.For comparison, in Moscow the resulting total thermal energy is negative -93.5 kW/m2.In the south of Russia, building projects with passive solar heating will have a significant economic effect.There is a general empiricalrule that a well-designed passive solar house, compared to a traditionally designed house of the same size, can reduce heating costs by 75%, while increasing construction costs by only 5-10%. in which certain rules of passive solar design are used.

Keywords. *Energy efficiency, outdoor temperature, solar radiation, passive solar heating of the building, direct and indirect solar heating, resulting total thermal energy, translucent structures.*

РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ В ПЕРЕРАБОТКЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Якубовский Ю. Е.[1]; Хайруллина Л. Б. [1]
[1]Тюменский индустриальный университет,
город Тюмень, 625000, Россия
e-mail: jakubovskijje@tyuiu.ru; hairullina.1964@mail.ru

Аннотация. В статье говорится о новых, более эффективных разработках технологий получения строительных материалов с целевыми свойствами из полимерно-песчаного материала на основе первичных и вторичных полимеров нефтехимии с использованием малотоннажной химии. Полимерные термопластичные материалы с добавками выдерживаются в АПН (аппарат плавильно - нагревательный), в качестве пластификатора используются полиизобутилен в сочетании с жирными кислотами и нано частицами. В зависимости, от решаемых задач, появляется возможность получать материалы с повышенной прочностью, огнезащитой, химической устойчивостью к агрессивным средам, уменьшенным коэффициентом теплопередачи и т. д. Преимуществом решения поставленных задач являются уменьшение энергетических затрат и смягчение требований к сырью переработки бросовых вторичных полимеров. Получаемый пластификатор делает изготовление продукции из полимерно-песчаного композита более практичной с позиции переработки вторичного сырья. Это решает экологические проблемы с полимерным мусором. Производство продукции из полимерных материалов целевого назначения расширят возможности применения модернизированных или новых изделий. Также, развитие технологий переработки полимерного сырья в сочетании с малотоннажной химией позволяют перейти от решения исследовательских задач к задачам организационного и промышленного характера.
***Ключевые слова**: малотоннажная химия, композитные материалы, термопластичные полимеры, полиэтилен высокого давления*.

Качество строительных материалов, надежность и долговечность конструкций являются одной из актуальных задач современного строительства. Наиболее приоритетными направлениями развития производства строительных материалов является обеспечение высоких эксплуатационных свойств и конкурентоспособности продукции, снижение энергоемкости технологических процессов, использование местных сырьевых ресурсов, а также увеличение объемов производства.

Для реализации этих задач необходимы новые подходы и приемы изготовления строительных материалов, заключающиеся в рациональном выборе сырья и комплекса современных модификаторов, позволяющих достичь заданные физико – механические характеристики.

Предлагаемые технологии изготовления новых видов строительной продукции проводятся из композитов на основе первичных и вторичных термопластичных полимерных материалов. Для создания продукции целевого назначения из полимерных композитных материалов используются пластификаторы и присадки, производство которых осуществляется в рамках малотоннажной химии. В современных условиях развитие производства малотоннажной химии - это, только, начало большого процесса импортозамещения, который необходим для снятия зависимости от закупок за рубежом данной продукции.

Большое значение имеют меры государственной поддержки и вклад в развитие сектора производителей, в первую очередь нефтехимических компаний, которые формируют сырьевую базу для предприятий малотоннажной химии. При этом очевидно, что импортозамещение, в области малотоннажной химии – задача, требующая системного подхода.

Распоряжением правительства Российской Федерации по утверждению плана мероприятий ("дорожной карты") по развитию производства малотоннажной химии в Российской Федерации на период до 2030 года определены основные темы исследовательских работ по вопросам стратегического развития нефтегазохимической отрасли [1].

Исследовательская работа в области разработки перспективных материалов и технологии для строительной отрасли проводится в рамках выполнения проекта «Развитие подкластера переработки полимеров нефтехимии» Западно - Сибирского межрегионального научно-образовательного центра мирового уровня.

Разработка эффективных технологий переработки полимеров для производства продукции целевого назначения, например, плиты для благоустройства общественных территорий решает вопросы дренажа за счет применения соответствующих присадок (комплекс нано добавок - малотоннажная химия). В работе ставится задача создания малогорючих полимерных композитных материалов на уровне первого класса горючести, что позволит использовать полученные изделия на предприятиях нефтегазовой промышленности.

Рассмотрим результаты решения задачи переработки вторичных полимеров в продукцию из полимер - песчаных композитов без изменения технологического процесса с разработанным составом нового пластификатора. В основе, которого используются полиизобутилен в сочетании с жирными кислотами и нано частицами оксида кремния, по результатам их испытаний с оценкой готовности технологии (TRL), пластификатор относится к восьмому уровню. Загрузка материала осуществляется в АПН – аппарат плавильно - нагревательный в соотношении: вторичных полимеров нефтехимии, ПВД (полиэтилен высокого давления) – 17%; стрейч пленки – 8%; песка -75%. На заводе ООО «Неоком» с использованием

разработанного пластификатора была изготовлена опытная партия продукции из полимер -песчаного композита на основе вторичного материала.

Развитие технологий с использованием малотоннажной химии в переработке вторичных полимеров, включая целлюлозу, расширяют возможности решения проблемы утилизации.

На рисунке 1 представлены экспериментальные образцы полимеров полиэтилена (ПНД) и полипропилена (ПП) с различными добавками пластификатора и присадки. В зависимости от соотношения пластификатора и присадки формируются характеристики получаемой продукции.



Рисунок 1 – Образцы полимеров полиэтилена (ПНД) и полипропилена (ПП) с различными добавками пластификатора и присадки

Преимуществом решения данной задачи являются уменьшение энергозатрат и смягчение требований к сырью переработки бросовых вторичных полимеров, в частности, в переработку попадает бросовый материал типа - ламинированная бумага. Получаемый пластификатор делает изготовление продукции из полимерно-песчаного композита более практичной с позиции переработки вторичного сырья. Средняя стоимость будет составлять около 13 руб./кг.

Разработанные присадки (малотоннажная химия) позволяют решить задачи получения малогабаритной продукции (плитка, канализационные люки, колпаки и т.д.) из бросовых отходов и уменьшить конечную стоимость полимер - песчаных композитов более чем в полтора раза. При выпуске продукции в объеме порядка 1000 т./год экономический эффект предприятия только на стоимости материалов (не считая транспортировки и гранулирования) составит около 4,8 млн. руб./год. Объем производства реальных предприятий выше и, соответственно, экономический эффект прямо - пропорционально увеличивается. Оборудование и цепочка операций производства изделий сохранены. В результате, при уменьшении стоимости материала, изменяется (в сторону увеличения) объем утилизации отходов, так как уменьшены требования к сырью, что позволяет более успешно решать экологические проблемы, связанные с полимерными отходами [2].

Разработка добавок для смешивания первичного и вторичного полимерного сырья не в ущерб качеству общих, интегральных характеристик. При использовании существующих технологий это позволит уменьшить себестоимость продукции и решать экологические проблемы в связи с востребованностью переработки вторичного сырья. В рамках расширения ассортимента существует возможность получения продукции из первичных полимеров нефтехимии в сочетании с вторичными (полимерными отходами). В работе рассматривается реализация промежуточного варианта, когда часть ПВД сохраняется и в полимер - песчаный композит входит вместе с сечкой. На рис. 2 представлена сечка - вторичное сырьё, полученное из термопакетов, целлофановых пакетов, пищевой плёнки и пластиковых бутылок.

Технология изготовления такой продукции ориентирована на полимерные композитные материалы с улучшенными механическими характеристиками: повышение прочности, химической устойчивости, теплозащиты и т.д.

В зависимости от эффекта изменения характеристик полимера (целевого назначения) разделяем добавки малотоннажной химии на пластифицирующие и присадки. Последние изменяют характеристики полимерного материала, например, прочность, горючесть.



Рисунок 1 – Сечка - вторичное сырьё

Построение производственных и технологических цепочек возможно под решение конкретных задач производства [3,4]. Работа осуществляется по направлению импорт замещения, интеграции исследований полимерно-композитных материалов, технологий и производство продукции из композитов на основе полимеров в рамках нефтехимического кластера с вовлечением промышленных предприятий, ВУЗов и исследовательских центров.

Список литературы / References:

1. Совещание по развитию нефтяной отрасли. Источник: https://m.realnoevremya.ru/news/250862-prezident-rossii-provel-soveschanie-po-razvitiyu-neftyanoy--trasli---glavnoe (Дата обращения 14.08.2022)

2. Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года/ Правительство российской федерации Распоряжение от 25 января 2018 г. № 84-р

3. Якубовский Ю.Е. Разъемная форма для изготовления строительных изделий: пат. 2732537 Ф,Якубовский Ю.Е., Гуляев Б.А.; заявитель и патентообладатель Якубовский Ю.Е.; заявл.21.01.2019. публ. 21.09.2020

4. Якубовский Ю.Е. Форма для изготовления труб: пат. 2686986 RU C1 / Якубовский Ю.Е., Гуляев Б.А., Иванова Е.Ю., Мякишев Е. А.; заявитель и патентообладатель Якубовский Ю.Е.; заявл. 21.07.2017; опубл. 07.05.2019.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGIES USING LOW-TONNAGE CHEMISTRY IN THE PROCESSING OF SECONDARY POLYMERS

Yakubovsky Y. E. [1]; Khairullina L. B. [1]
[1]Yumen Industrial University,
Tyumen, 625000, Russia
e-mail: jakubovskijje@tyuiu.ru; hairullina.1964@mail.ru

Annotation. The article talks about new, more effective developments of technologies for obtaining building materials with target properties from polymer-sand material based on secondary polymers of petrochemistry using low-tonnage chemistry. Polymer waste with additives is kept in APN (melting and heating apparatus), polyisobutylene is used as a plasticizer in combination with fatty acids and nano particles of silicon oxide. Depending on the tasks being solved, it becomes possible to obtain materials with increased strength, fire protection, chemical resistance to aggressive environments, reduced heat transfer coefficient, etc. The advantage of solving the tasks is to reduce energy costs and mitigate the requirements for raw materials for processing waste secondary polymers. The resulting plasticizer makes the manufacture of products from polymer-sand composite more practical from the point of view of processing secondary raw materials. This solves environmental problems with polymer waste. Production of products from polymeric materials for specific purposes expands the possibilities of using modernized or new products.Also, the development of technologies for processing polymer raw materials in combination with low-tonnage chemistry makes it possible to move from solving research problems to organizational and industrial tasks.

Key words: *low-tonnage chemistry, composite materials, polymers, high-pressure polyethylene.*

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ АУСТЕНИТНЫХ БЕЗНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА МОРСКИХ ПЛАТФОРМ В АРКТИКЕ

Наркевич Н. А., Власов И.В., Гоморова Ю.Ф.
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
просп. Академический 2/4, 634055, Томск, Россия
e-mail: natnark@list.ru

Аннотация. Исследованы стадии деформации и разрушения высокоазотистой аустенитной 07Cr17N0,53Mn19 стали в условиях испытаний на ударный изгиб в интервале температур от -100°C до 20°C. Показано, что работа внешней нагрузки на распространения магистральной трещины больше работы, необходимой на ее зарождение. Ударная вязкость KCV при снижении температуры испытаний линейно снижется и при -100°C составляет 170 Дж/см^2. Во всем температурном интервале испытаний сталь разрушается вязко. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о перспективности применения данного класса сталей для строительства в регионах с холодным климатом и, в частности, для строительства морских платформ в Арктике.
Ключевые слова: *высокоазотистая сталь, Арктика, зарождение магистральной трещины, распространение магистральной трещины, разрушение, ударная вязкость*

Морские платформы подвергаются значительным ветровым и волновым нагрузкам при низких климатических температурах. Для их строительства необходимы высокопрочные коррозионностойкие стали с высокой трещиностойкостью и вязкостью разрушения при экстремально низких климатических температурах. Использование для этих целей Cr-Ni и Cr-Ni-Mo сталей ограничено из-за их высокой стоимости и низких прочностных свойств. Актуальность исследований Cr-Mn-N сталей, перспективных для строительства в регионах с Арктическим климатом обсуждается в работе [1]. По сравнению с хромоникелевыми Cr-Mn-N стали имеют следующие преимущества: более низкую стоимость, более высокую прочность и износостойкость при низком коэффициенте трения [2-5], что актуально при взаимодействии конструкций морских платформ с ледовыми массами.

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей деформации и разрушения высокоазотистой Cr-Mn-N стали в условиях низкотемпературных испытаний на ударный изгиб для оценки перспективности их использования в строительстве морских платформ, эксплуатирующихся при низких климатических температурах в Арктике. Химический состав исследованной стали показан в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав исследованной стали.

Состав	Cr	Mn	Si	Ni	C	N	P	S	Fe
вес, %	16.50	18.81	0.52	0.24	0.07	0.53	0.01	0.001	Ост.

Стальные слитки после выплавки в равновесных условиях в индукционной печи гомогенизировали при 1200°C в течение 5 часов, затем ковали. Повторно поковки нагревали до 1100°C и закаливали в воде. После закалки сталь имела однофазную аустенитную структуру со средними размерами зерен 40 мкм и параметром решетки 0.3627±0.0002 нм.

Для испытаний на ударный изгиб электроискровым способом вырезали стандартные Шарпи образцы с V–образным надрезом толщиной 10 мм, шириной 5 мм и длиной 55 мм. Испытания проводили на испытательной машине INSTRON 450MPX в температурном диапазоне от –100 до 20°C со скоростью движения маятникого копра 59.4 м/с. При этом производилась автоматическая запись диаграмм ударного нагружения. Структуру поверхности разрушения анализировали на растровом электронном микроскопе (SEM) LEOEVO 50 (Zeiss, Германия). Исследуемая область поверхности разрушения находилась непосредственно под надрезом.

На рисунке 1 представлены диаграммы ударного нагружения Cr-Mn-N стали, испытанной при температурах 20, 0 -30, -60 -80 и -100°C. Из анализа диаграмм видно, что при снижении температуры испытаний нагрузка, соответствующая началу пластической деформации образцов F_y, увеличивается. Возрастает также и максимальная нагрузка F_{max}, после которой следует разрушение образцов распространением магистральной трещины. Об увеличении скорости распространения магистральной трещины с понижением температуры испытаний свидетельствует увеличение наклона ниспадающей ветви диаграмм ударного нагружения.

Деформация и разрушение образцов проходит через несколько стадий. Стадия *I* соответствует упругому изгибу образца и описывается линейной зависимостью нагрузки F от прогиба S. Наклон линейного участка диаграммы к абсциссе не зависит от температуры испытаний. На стадии *II* нагрузка увеличивается до максимальных значений F_{max}. На этой стадии образец пластически деформируется, внешняя нагрузка локально под надрезом растет до предельно большой величины, образуются микротрещины.

Прерывистость линии от точки начала пластической деформации F_y до F_{max} характеризует дискретный неравномерный процесс деформации и образования микротрещин, завершающийся в точке F_{max} образованием магистральной трещины. Распространение магистральной трещины происходит на стадии *III*. Следовательно, площадь под восходящей кривой ударного нагружения характеризует работу внешней нагрузки на пластическую деформацию и зарождение магистральной трещины A_{II}. А работу внешней нагрузки на распространение магистральной трещины A_{III} характеризует площадь под нисходящей ветвью диаграммы.

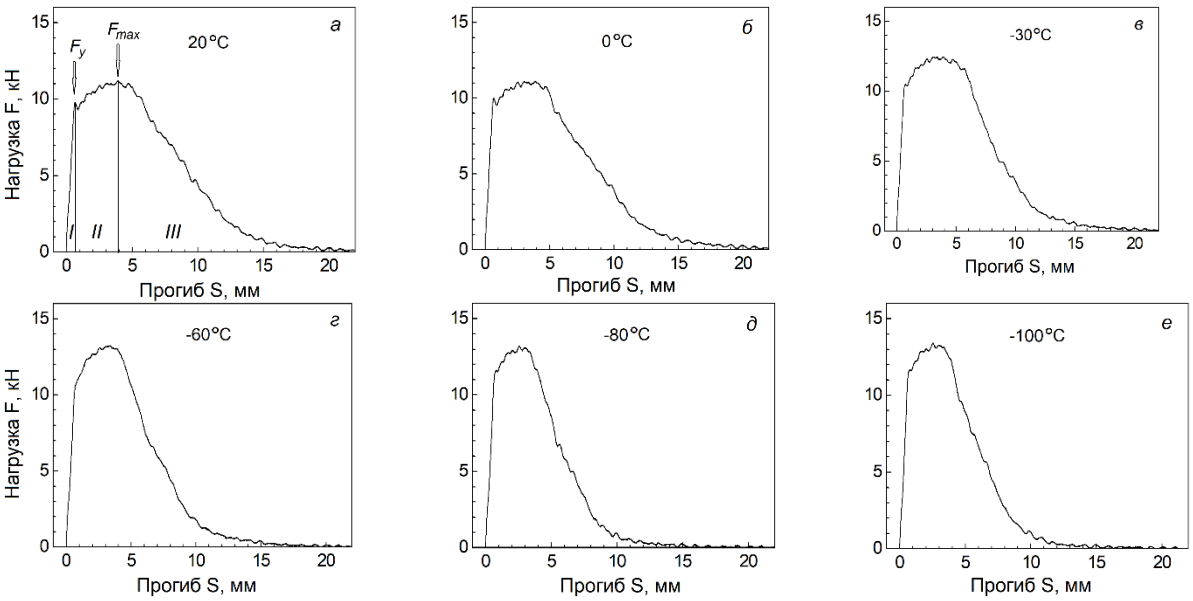


Рисунок 1 – Диаграммы ударного нагружения Cr-Mn-N стали, испытанной на ударный изгиб при 20°C – *а*, 0°C – *б*, -30°C – *в*, -60°C – *г*, -80°C – *д*, -100°C – *е*.

Рисунок 2 демонстрирует схему определения работы внешней нагрузки на всех стадиях испытаний при ударном изгибе.

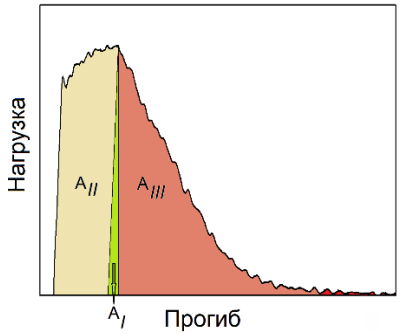


Рисунок 2 – Схема определения работы внешней нагрузки на всех стадиях испытаний при ударном изгибе: A_I – работа внешней нагрузки на упругую деформацию образца; A_{II}– работа внешней нагрузки на пластическую деформацию образца и зарождение магистральной трещины; A_{III}– работа внешней нагрузки на распространение магистральной трещины.

Аддитивно работу внешней нагрузки на упругую и пластическую деформации, а также зарождение и распространение магистральной трещины описывает сумма $A_I + A_{II} + A_{III}$. При исследовании деформационного поведения при ударном изгибе и разрушении стали наибольший интерес имеет анализ сопротивления материала деформированию и разрушению, то есть стадии *II* и *III*. По длине этих стадий (величине прогиба) и площадям под восходящей и ниспадающей ветвями диаграммы ударного нагружения можно судить о трещиностойкости материала и прогнозировать перспективы его эксплуатации. На рисунке 3 представлены температурные зависимости работы внешней нагрузки на стадиях *II* и *III*. Как видно, значения A_{II} и A_{III} линейно и параллельно снижаются при снижении температуры испытаний. При этом для всех температур работа внешней нагрузки, затрачиваемая на пластическую деформацию и формирование магистральной трещины в области под V-образным надрезом меньше работы, затрачиваемой на ее распространение, что свидетельствует о высокой трещиностойкости исследуемой стали.

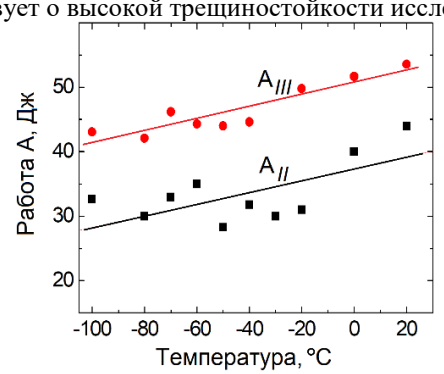


Рисунок 3 – Температурные зависимости работы внешней нагрузки на стадии пластической деформации образца и зарождения магистральной трещины A_{II} и на стадии распространения магистральной трещины A_{III}.

На рисунке 4 представлены температурные зависимости ударной вязкости исследуемой стали и для сравнения сталей 10Cr14N0,3Mn20, 12Cr18Ni10Ti.

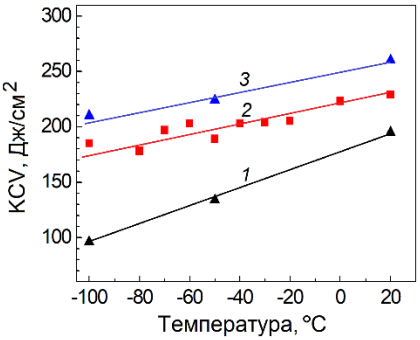


Рисунок 4 – Температурные зависимости KCV:
1 - 12Cr18Ni10Ti [6]; 2 – исследуемая сталь 07Cr17N0,53Mn19; 3 - 10Cr14N0,3Mn20 [6]

Для азотсодержащих сталей характерно снижение значений KCV при уменьшении температуры испытаний с меньшей скоростью по сравнению со сталью 12Cr18Ni10Ti (tipe 304), не имеющей вязко-хрупкого перехода. Известно [3,7,8], что стали, легированные азотом, имеют порог хладноломкости и в интервале температур от -50 до -100°C (по разным данным) демонстрируют ярко выраженное снижение ударной вязкости. Наше исследование показало, что абсолютные значения ударной вязкости KCV исследованной стали существенно выше, чем у хромоникелевой: на 40% при температуре -50°C и на 70% при температуре -100°C. Сведения о хладноломкости аустенитных и двухфазных аустенитно-ферритных сталях, использующихся при строительстве морских платформ и эксплуатирующихся в Арктике, приведенные в работе [1] показывают, что в широком интервале низких климатических температур высокоазотистые стали превосходят никельсодержащие.

На рис. 5 показаны структуры поверхности разрушения исследованной стали после испытаний на ударный изгиб.

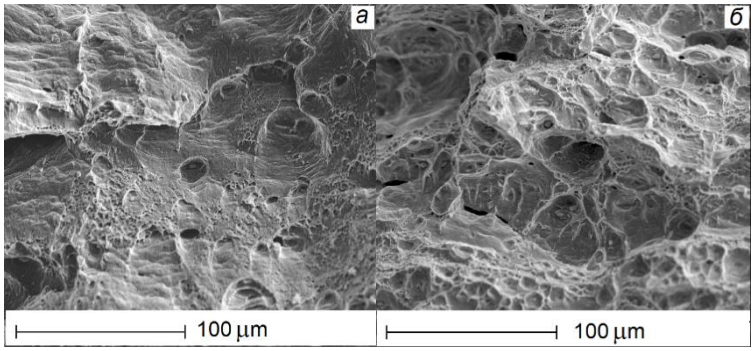


Рисунок 5 – Структура поверхности разрушения исследуемой стали, испытанной на ударный изгиб при температурах -60°C – а и при -100°C – *б*.

Видно, что при -60 °C, в самом начале формирования магистральной трещины под надрезом разрушение происходило вязко и преимущественно сдвигом. Это показывает неравноосная форма ямок со следами, перпендикулярными направлению движения трещины. При -100°C таких характерных проявлений сдвиговой деформации нет. Ямочный излом однозначно указывает на вязкий характер разрушения отрывом.

Проведенные испытаний на ударный изгиб в диапазоне температур от -100°C до 20°C показали что:

1. Исследуемая высокоазотистая сталь перед разрушением пластически деформируется;
2. Работа внешней нагрузки, затрачиваемая на распространение магистральной трещины в области под V-образным надрезом больше работы, затрачиваемой на ее формирование, что свидетельствует о высокой трещиностойкости стали. Порог хладноломкости находится вне исследованного температурного интервала;
3. Ударная вязкость KCV при снижении температуры испытаний от комнатной до -100°C снижается от 230 Дж/см^2 до 170 Дж/см^2;
4. Характер разрушения образцов вязкий.

Вышеперечисленные выводы свидетельствуют о безусловной перспективности применения безникелевых высокоазотистых сталей для строительства морских платформ в Арктике.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-29-00438).

Список литературы / References:

1. Layus P., Kah P., Martikainen J., Pirinen M., Khlushova E., Ilyin A. European and Russian Metals for Arctic Offshore Structures. *Proceed. of the XXIII Int. Conf. «Offshore and Polar Engineering» 2013*. June 30–July 5. Anchorage, Alaska, USA. P. 242-249. https://www.researchgate.net/publication/267450237

2. Narkevich N.A., Deryugin E.E., Perevalova O.B., Vlasov I.V. Effect of ultrasonic forging strain processing on the surface layer microstructure and temperature-dependent mechanical properties of high nitrogen austenitic steel. *Mater. Sci. Eng.:A.*, 2022, V. 834, 142590. doi: 10.1016/j.msea.2021.142590

3. Tanaka M., Onomoto T., Tsuchiyama T., Higashida K. Brittle-to-ductile Transition in Nickel-free Austenitic Stainless Steels with High Nitrogen. *ISIJ Int.*, 2012, V. 52, № 5, p. 915–921. doi:10.2355/isijinternational.52.915

4. КоршуновЛ.Г., ТерещенкоН.А., УваровА.И., МакаровА.В., ЧерненкоН.Л., ГойхенбергЮ.Н. Износостойкостьиструктураповерхностногослоязотсодержащихнержавеющихаустенитныхсталейпритрении абразивномвоздействии. *Физикаметалловиметалловедение,* 1997, V. 84. № 5. С. 137-149.

5. Narkevich N.A., Surikova N.S, Deformation behavior and microstructure evolution of stainless Cr-Mn-N steel during low temperature tension, *Phys. Met. Metallogr.* 2020, V. 121, pp. 1175-1181.
doi: 10.1134/S0031918X2012008X

6. Vologjanina S.A., Ermakov B.S., Peregudov A.A. Research of properties of cast austenitic steels for low-temperature equipment. *IOP Conference series: Earth and environme ntal science,* 2020, 459 062118.
doi: 10.1088/1755-1315/459/6/062118

7. Katada Y., Sagara M., Kobayashi Y., Kodama T. Fabrication of high strength high nitrogen stainless steel with excellent corrosion resistance and its mechanical properties. *Materials and Manufacturing Processes*, 2004, V. 19, № 1, pp. 19-30. doi: 10.1081/AMP-120027495

8. Hwang B., Lee T-H., Kim S-J. Effect of alloying on ductile to-brittle transition behavior of high-interstitial-alloyed 18Cr-10Mn-austenitic steels. *Procedia Engineering*, 2011, V. 10, pp. 409-414. doi:10.1016/j.proeng.2011.04.069

PROSPECTS FOR THE USE OF AUSTENITIC NICKEL-FREE STEELS FOR THE CONSTRUCTION OF OFFSHORE PLATFORMS IN THE ARCTIC

Narkevich N.A., Vlasov I.V., Gomorova J.F.
Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences
Akademicheskii pr-t., 2/4, Tomsk, 634055, Russia
e-mail: natnark@list.ru

Abstract. Stages of deformation and fracture of high nitrogen austenitic 07Cr17N0.53Mn19 steel were studied under impact bending tests in the temperature range from -100°C to 20°C. It is shown that the work of the external load on the propagation of the main crack is greater than the work required for its initiation. Impact toughness KCV decreases linearly with decreasing test temperature and at -100°C is 170 J/cm^2. Ductile fracture of steel is observed over the entire range of test temperatures. The experimental data obtained indicate that this class of steels is promising for construction in regions with a cold climate and, in particular, for the construction of offshore platforms in the Arctic.

Key word*.high nitrogen steel, Arctic, main crack initiation, main crack propagation, fracture, impact toughness*

ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА WC НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Гавриш В.М., Чайка Т.В., Рапацкий Ю.Л., Липка В.М., Чайка А.К.
ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»
ул. Университетская, 33, г. Севастополь, 299053, Россия
e-mail: KimChayka@yandex.ru

Аннотация. Представлены результаты исследования влияния высокодисперного порошка карбида вольфрама (WC), полученного в результате вторичной переработки металлических сплавов на микроструктуру и прочностные свойства цементного камня при температурном воздействии.
Ключевые слова: порошок, карбид вольфрама, температура, прочность.

Введение. На сегодняшний день современные строительные материалы и изделия помимо основных эксплуатационных характеристик, должны обеспечивать требования, предъявляемые к ним по показателям пожарной и экологической безопасности. Все здания и сооружения представляют собой объекты, которые имеют ту или иную степень пожарной опасности в зависимости от их функциональных особенностей. Прогрев железобетонных и бетонных конструкций при огневом воздействии может сопровождаться утратой конструкциями способности выполнять свое функциональное назначение[1].

В последние несколько лет включение различных наноматериалов в цементные и бетонные смеси в качестве инновационных строительных материалов стало перспективной областью исследований [2-4]. Наноматериалы из-за малого размера частиц и большой площади поверхности, имеют большой потенциал для улучшения свойств бетона, в том числе и при повышенных температурах.

Исследования показали, что добавление наноразмерных добавок улучшает структуру пор, физико-механические свойства и долговечность цементных материалов. Однако из-за сложного процесса и высокой стоимости производства наноматериалов, а также весьма малой производительностью, их применение в качестве добавок в цементные материалы значительно увеличивает стоимость строительства. Поэтому, несмотря на большую способность наноматериалов улучшать эксплуатационные свойства цементных материалов, они не нашли широкого применения в практической строительной инженерии. Исключение составляют технологии, в которых нанодисперсные материалы образуются в качестве побочного продукта или из отходов производства различных предприятий. Одной из таких технологий является производство нанопорошков из вольфрамсодержащего лома твердых сплавов типа ВК, ТТК, ТК, ВНЖ и др.[5].В работе [6] показано, что добавление в цементную смесь высокодисперсного порошка карбида вольфрама сокращает сроки схватывания, увеличивает прочность на сжатие и изгиб.

Материалы и методы исследования. В качестве сырьевых компонентов были использованы: Портландцемент ОАО «Верхнебеканский цементный завод» ЦЕМ II/А-П 42,5Н СС, мелкий заполнитель – песок морской серый, модуль крупности 1,5–2 мм. В роли добавок были исследованы вольфрамсодержащие добавки WC, полученные в результате рециклинга твердосплавных изделий, выбор которых обусловлен вариативностью свойств, связанных со спецификой их получения, а также стоимостью и уникальностью структуры порошка. Основные свойства порошка карбида вольфрама WC: Площадь поверхности – 1,18м^2/г; Насыпная плотность – 3,0375 г/см^3; удельный вес– г/см^3; Кристаллическая структура – гексагональная; Форма частиц – неправильная оскольчатая; размер частиц менее 100 нм, размер агломератов 200-900 нм.

Прочность при сжатии цементного камня определяли на образцах – кубиках размером 0,02х0,02х0,02 м. Исследования физико-механических характеристик проводилось с использованием универсальной испытательной машины ТРМ – 500 «Tochline» (ООО «Завод испытательных приборов» (ЗИП), г.Иваново) и испытательной машине ИП-500-1 ((ЗИМ ТОЧМАШПРИБОР, г.Армавир, Россия).

Микроструктуру исследовали на сканирующем электронном микроскопе PHENOM proX фирмы: Phenom–WorldB.V. (Нидерланды) с интегрированной системой энергодисперсионного анализа. Максимальное увеличение 150000, разрешение 10 нм, ускоряющее напряжение 5, 10, 15 кВ.

Для изучения воздействия высоких температур на свойства цементного камня использовали печь камерную электрическую «ПМ2700n» (г. Октябрьск, РФ). Термический нагрев исследуемых образцов осуществляли со скоростью нагрева – 10°С/мин.

Результаты исследования. Результаты испытания физико-механических свойств, исследуемых цементных образцов испытанных до и после теплового 2-часового воздействия при температурах 20, 300, 600 и 800 ^{0}С приведены на рис.1. После достижения заданного уровня нагрева, осуществляли изотермический прогрев образцов в течение 2 часов. Потеря веса цементных образцов измерялась как процент потери веса по отношению к весу после обжига.

С ростом температуры потеря массы возрастает во всех исследуемых образцах, более интенсивные потери зафиксированы для контрольного образца 24,5 %, минимальные 20,89% и 20,68% у образцов с добавлением 4–5% масс. WC. При увеличении температуры до 300°С потеря массы возрастает быстро, что связано с испарением капиллярной воды в образце. При изменении *T* между 300 и 600°С на потерю массы главным образом оказывало влияние испарение гелевой воды, скорость потери массы уменьшилась, поскольку гелевой воде труднее выделяться из пор геля меньшего размера, также происходит дегидратация портландита.

При температуре выше 600°С изменение потери массы увеличилось, что вызвано главным образом разложением цементного камня, дегидратацией остаточного портландита и C-S-H, а также разложением кальцита [7].

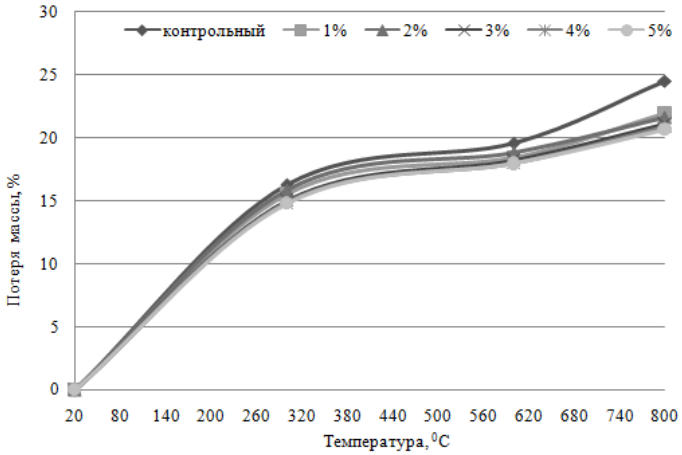


Рисунок 1 – Потеря веса цементных образцов модифицированных порошком карбида вольфрама

Потеря прочности цементных образцов, подверженных воздействию повышенных температур, имеет первостепенное значение для огнестойкости конструкции, результаты исследования представлены на рис. 2.

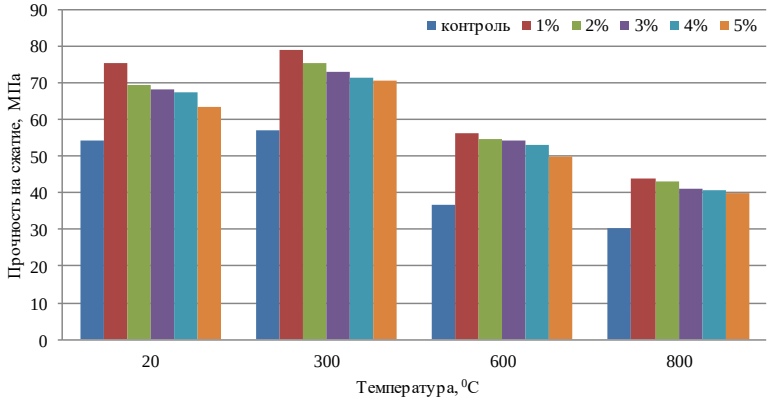


Рисунок 2 – Изменения прочности цементных образцов модифицированных порошком карбида вольфрама

С увеличением температуры до 300˚С, наблюдается увеличение прочности исследуемых образцов (контрольный образец на 5%, модифицированные более чем на 4,5…11,2% в зависимости от концентрации добавки), что может быть связано с постепенным испарением свободной и капиллярной воды, что приводит к более плотной структуре. При дальнейшем увеличении температуры прочность образцов уменьшается. Тенденция снижения объясняется чрезмерными термическими напряжениями компонентов, а также физико-химическими изменениями микроструктуры матрицы вследствие влияния высоких температур, при этом на диаграммах видно, что в модифицированных композициях наблюдалась более низкая тенденция снижения, по сравнению контрольным образцом.

На рисунке 3 показаны микрофотографии цементного камня контрольного состава и модифицированного порошком 1 масс.%WC,в результате воздействия температуры 800˚С. Результаты показывают изменение микроструктуры.

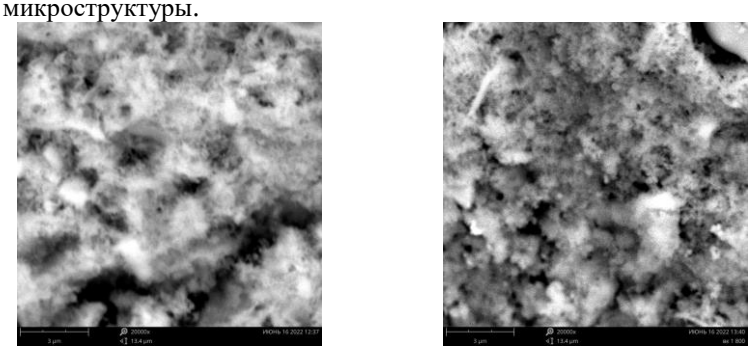


Рисунок 3 – Мискроструктура цементных камней контрольного состава (а) и с добавлением порошка 1.масс% WC (б) обоженных при темпеартуре 800 0С

Заключение. Введение в состав вяжущего вольфрамсодержащих добавок положительно влияет на прочностные характеристики, как при температуре окружающей среды, так и при воздействии повышенной температуры. Резкое снижение прочности исследуемых образцов на сжатие наблюдалось при повышенных

температурах 600 - 800 °С. Двухчасовое воздействие температуры 600 °С на контрольный образец привело к потере 32% прочности на сжатие, что может служить явным признаком разрушения структуры, в то время как использование порошка WCвызвало снижение этой доли до 20,6%.

Перспективы дальнейших исследований целесообразно рассматривать в направлении расширения спектра используемых вольфрамсодержащих добавок, а также для расширения изучения их возможности использования областей во влажных условиях, агрессивных средах и т.д.

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсного центра СевГУ "Перспективные технологии и материалы"

Список литературы / References:

1.Федеральный закон от 22.07.2008 N 123-ФЗ (ред. от 14.07.2022) "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности"

2Korovkin M.O., Grincov D.M., Eroshkina N.A. Rational use of inert mineral additives in concrete technology. Engineering. *Journal of Don.* 3 (2017) ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2017/4361

3. H.S.Gurinenko, E.I. Batyanovskij. Hardening kinetics and properties of cement stone with additives enhancing concrete hardening, *J. Roads and bridges*. No.2(14) (2014) 90-98.

4. Potapov V., Efimenko Yu., Fediuk R., Gorev D. Effect of hydrothermal nanosilica on the performances of cement concrete, *J. Construction and Building Materials,* 269(2021) 121307.

5.Патент на полезную модель UA 91420 U Спосіб одержання нанорозмірних, мікронних і субмікронних порошків металів та карбідів металів звиробів відходів твердих сплаві / Гавриш В.М., Гавриш М.В., Баранов Г.А, Чайка Т.В., Дербасова Н.М. // дата регистрации 10.07.2014, бюл. № 13.

6.Чайка Т.В.Влияние агломератов нанопорошка карбида вольфрама на свойства цемента // Т.В. Чайка // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. – 2021. –№ 7.– С. 8-16.

7.Tufail M., Shahzada K., Gencturk B. *et al.* Effect of Elevated Temperature on Mechanical Properties of Limestone, Quartzite and Granite Concrete. *Int J Concr Struct Mater* **11**, 2017. 17–28 doi.org/10.1007/s40069-016-0175-2

EFFECTS OF HIGHLY DISPERSED WC POWDER ON THE PROPERTIES OF CEMENT STONE AT ELEVATED TEMPERATURES

Gavrish V.M., Chayka T.V., Rapatskiy Yu.L., Lypka V.M., Chayka A.K.
Sevastopol State University
33 Universitetskaya St., Sevastopol, 299053, Russia
e-mail: KimChayka@yandex.ru

Abstract. The results of research of influence of highly dispersed tungsten carbide (WC) powder received as a result of secondary processing of metal alloys on strength properties of a cement stone at temperature influence are presented.

Key words: powder, tungsten carbide, temperature.

ОЦЕНКА МАКСИМАЛЬНОЙ УДЕЛЬНОЙ МОЩНОСТИ ЕМКОСТНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ НАНОЗАЗОРОВ

Багинский И.Л.
Институт Автоматики и Электрометрии Сибирского отделения РАН,
Проспект акад. Коптюга 1, 630090, Новосибирск, Россия

Аннотация. Показано, что плотность преобразуемой энергии и ее абсолютная величина в емкостных преобразователях на основе структур металл–тонкопленочный сегнетоэлектрик (с большой величиной удельной емкости)–нанозазор–подвижный электрод растут с уменьшением, вплоть до нанометровых значений, зазора между поверхностями сегнетоэлектрика и металлического подвижного электрода. Определена максимально возможная величина плотности преобразуемой энергии: 1.6 10^{10} Дж/м^3, превышающая на 4 порядка величины плотности энергии в индуктивных преобразователях, и на основе оценки максимальной частоты преобразования энергии показано, что предельная мощность достигает 5 10^8 Вт/кг и превышает мощность индуктивных моторов и генераторов на 5 порядков величины. Приведен пример создания микродвигателей на основе указанных структур.
Ключевые слова: *электростатика, нанозазор, сегнетоэлектрик, свободная металлическая пленка, преобразователь энергии, предельная мощность*

Необходимость в значительном увеличении мощности электромеханических преобразователей энергии в настоящее время определяется как потребностями техники макроустройств, например, при создании электродвигатей самолетов, так и в микроустройствах, таких как микролетательные аппараты. Величина удельной мощности этих преобразователей определяется плотностью энергии поля в рабочем зазоре устройства и частотой преобразования энергии. Известны три класса электромеханических преобразователей: электромагнитные, пьезоэлектрические и электростатические. В лучших индуктивных преобразователях при максимальной величине магнитной индукции, порядка 1.5 Т, плотность энергии магнитного поля достигает 10^6 Дж/м^3, и при максимальной частоте вращения ротора, ограниченной силами Кориолиса, максимальная удельная мощность равна 10^4 Вт/кг [1]. Пьезоэлектрические преобразователи энергии по плотности энергии поля сопоставимы с электромагнитными, см., например, устройства на основе керамики PZT5H [2].Для таких преобразователей величиной, ограничивающей максимальную плотность преобразуемой энергии, является не максимальное поле, которое можно сформировать в диэлектрике без нарушения его электрической прочности, а предельное значение механического напряжения материала. Для пьезоэлектрических преобразователей предельная рабочая частота ограничена скоростью звука в пьезоэлектрике и может достигать десятков мегагерц.

В емкостных электростатических преобразователях удельная объемная плотность энергии W_V,также как и в индуктивных, определяется напряженностью электрического поля в рабочем зазоре E_e.

$$W_V = \varepsilon_0 E_e^2/2 = \varepsilon_0 V_e^2/2d_e^2 = C_e V_e^2/2\, d_e, \quad (1)$$

где V_e – напряжение, прикладываемое к зазору, d_e – его ширина, $C_e = \varepsilon_0/de$. – удельная (на единицу площади) емкость зазора, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума.

Работа емкостных электростатических преобразователей энергии основана на сдвиге подвижного электрода (ПЭ) электрического конденсатора либо под действием сил электрического поля (двигатель [3, 4]), либо под действием механической силы против сил электрического поля (генератор [5]). Широкое применение емкостных преобразователей сдерживалось низкой величиной электрического поля в структурах металл–зазор–металл (МЗМ), ограниченной значением напряженности поля пробоя зазора E_b. Для воздуха при атмосферном давлении она равна E_b=3 10^6 В/м.Увеличения напряженности поля в зазоре возможно достигнуть введением в МЗМ – структуру дополнительного слоя диэлектрика – при использовании структур металл–диэлектрик–зазор–металл (МДЗМ). Введение слоя диэлектрика, сдерживающего развитие пробоя, дает возможность увеличить напряжение, прикладываемое к структуре, до нескольких сотен вольт при малых величинах зазоров, порядка 10–30 мкм, см., например, [6]. За счет этого достигается плотность энергии, сравнимая с плотностью энергии, характерной для крупных индуктивных преобразователей. Однако уменьшение зазора в такой структуре приводит к возрастанию доли напряжения, падающего на слое диэлектрика, что сдерживает дальнейшее увеличение плотности энергии в зазоре из–за пробоя диэлектрика.

Ранее нами был предложен новый способ электромеханического преобразования энергии, основанный на электростатическом притяжении тонкой пленки металла к поверхности пленки сегнетоэлектрика толщиной 1–3 мкм с высоким, более 1000, значением диэлектрической постоянной, нанесенной на слой металла (МСЗМ–структура) [7,8]. Отметим, что такие сегнетоэлектрики обладают также и высоким значением напряжения пробоя, порядка 100–350 В/мкм [9]. Нетрудно убедиться, что в этом случае практически все напряжение, приложенное к МСЗМ–структуре, падает на нанозазоре, вплоть до ширины зазора порядка 5 нм.

Механизм преобразования энергии основан на постепенном (участок за участком) притяжении, накате(двигатель), и отрывании за счет внешних механических сил(генератор) тонкой металлической пленки (лепестка) при действии сил электрического поля. Проиллюстрируем этот механизм на примере шагового электростатического двигателя, рис.1. Неподвижная пластина (статор) *1* состоит из сегнетоэлектрической пленки *5*, нанесенной на подложку *7* с металлическим электродом *6*. Подвижная пластина (слайдер) *2* с созданными на ее поверхности методами фотолитографии тонкими металлическими пленками (лепестками) *3* длиной *l* перемещается относительно статора по направляющим *4* с зазором d_Z относительно статора. Движение происходит по тактам и складывается из нескольких стадий изменения формы лепестков.

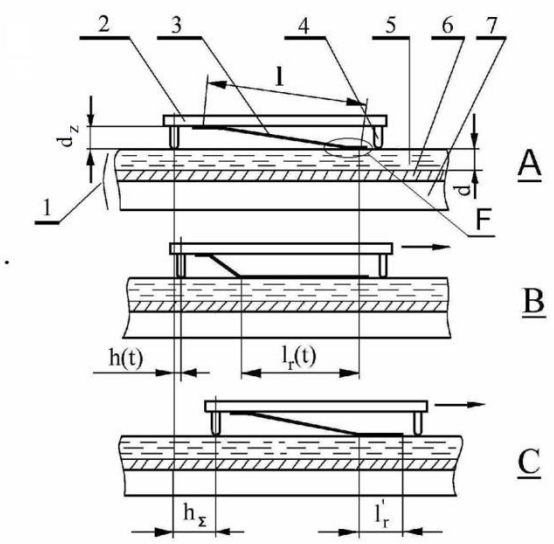


Рисунок 1 – Схематическое изображение принципа действия электростатического емкостного двигателя на МСЗМ-структуре.

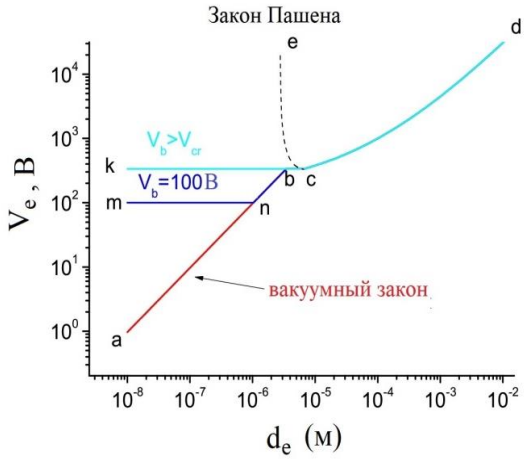


Рисунок 2 – Зависимость критического напряжения от величины зазора d_e при атмосферном давлении воздуха: в МЗМ-и МСЗМ-структурах

При подаче импульса напряжения между лепестком *3*, находящимся в исходном состоянии А (часть лепестка прижата к поверхности статора механически – вид F), и электродом *6* происходит электростатическое прижатие конца лепестка *3* к поверхности сегнетоэлектрической пленки *5* (захват), его натяжение под действием сил электрического поля и последующее движение пластины *2* за счет продолжающегося наката все большей части площади лепестка на поверхность сегнетоэлектрика, его изгиба и механического натяжения (вид В). Так происходит электромеханическое преобразование энергии. Длина наката $l_r(t)$ возрастает во время действия импульса напряжения, соответственно увеличивается и шаг $h(t)$ смещения слайдера. После выключения импульса напряжения лепесток, под действием сил упругости, возникающих при его изгибе, приходит в исходное положение С. За время восстановления формы лепестка слайдер продвигается по инерции на расстояние h_Σ. Далее, при поступлении второго, третьего и т.д. импульсов напряжения процесс повторяется. Таким путем осуществляется непрерывное движение слайдера. Отметим, что в реальной конструкции микродвигателя используется матрица лепестков.

Возможен и обратный механизм преобразования (генератор), при отрыве металлической пленки против силы притяжения электрического поля при воздействии механических сил, что также было доказано в проведенных нами экспериментах.

В данной работе проводится оценка предельной удельной мощности $P_{V,max}$, которую можно достигнуть в преобразователях энергии на МСЗМ–структурах. Ее величина равна максимальной удельной энергии $W_{V,max}$, вырабатываемой за цикл преобразования [10], умноженной на предельную частоту преобразования f_{max} [11].

Максимальная плотность энергии в рассматриваемом емкостном преобразователе, согласно (1), $W_{V,max}$, определяется следующими параметрами: значением минимального зазора между поверхностями подвижного электрода и сегнетоэлектрика $d_{e,min}$ и, соответственно, максимальной емкостью слоя зазора $C_{e,max}$, и величиной максимального напряжения V_{max}, которое возможно прикладывать к МСЗМ–структуре без нарушения ее электрической прочности и без возникновения токов в зазоре, приводящих к накоплению заряда на поверхности сегнетоэлектрика и, соответственно, к уменьшению поля в зазоре E_e:

$$W_{V,max} = \varepsilon_0 E^2_{e,max}/2 = C_{e,max} V^2_{e,max}/2\, d_{e,min} \qquad (1')$$

Пробой МЗМ–структур изучался достаточно интенсивно [12–14]. Было показано, что начиная с зазоров порядка 7 мкм при атмосферном давлении происходит отклонение от классического закона Пашена (кривая *ecd*, рис.2), то есть, начиная с некоторого критического напряжения, соответствующего минимуму на кривой Пашена V_{cr}=330 Взависимость напряжения пробоя от величины зазора описывается кривой *ab*, и зависимость $V_e(d_e)$ описывается кривой *abcd*. Такое поведение V_e объясняется сменой механизма пробоя – от ударной ионизации, описывающейся законом Пашена (кривая *ecd*), до пробоя по вакуумному механизму

(кривая *ab*), который характерен для малых зазоров, когда длина ионизации превышает ширину зазора. В этом случае пробой определяется резким увеличением концентрации электронов, инжектируемых с микровыступов на поверхности электрода [15], с последующим расплавлением канала. Нетрудно показать, что в МСЗМ–структурах, которые можно представить как последовательное соединение емкостей воздушного зазора C_e и сегнетоэлектрика $C_F=\varepsilon\varepsilon_0/d_F$ (где d_F– толщина слоя сегнетоэлектрика, ε – его диэлектрическая проницаемость)практически все приложенное напряжение падает на воздушном зазоре при выполнении условия $C_F>>C_e$ или $d_F/\varepsilon<<d_e$. Поскольку толщина сегнетоэлектрика должна находиться в диапазоне нескольких микрон (из условий поддержания электрической прочности структуры), то величина его диэлектрической проницаемости должна быть более 1000. В этом случае величина d_e может быть уменьшена до 5 – 20 нм.

Рассмотрим электромеханические преобразователи, в которых зазор модулируется перемещением подвижного электрода (ПЭ) от некоторого максимального значения $d_{e,max}$ до минимальной, нанометровой, величины $d_{e,min}$. Отметим, что ПЭ в условиях сильных электрических полей, создаваемых в нанозазоре, должен находиться под положительным потенциалом, поскольку и при отрицательном смещении возникает эмиссия электронов с поверхности ПЭ, что приводит к заряду поверхности сегнетоэлектрика и экранировке поля в зазоре. В зависимости от условий в окружающей среде возможны два режима работы преобразователя энергии на МСЗМ–структуре, которые назовем условно «атмосферный» и «вакуумный». Для атмосферного режима $d_{e,max}>d_{e,cr}$=3 мкм и при колебаниях ПЭ, когда падение напряжения на зазоре V_e превышает потенциал ионизации V_{cr}=330 В, происходит ионизация воздуха в зазоре. Вакуумный режим может проявляться как в вакууме, так и при атмосферном давлении воздуха, в условиях, когда длина ударной ионизации превышает ширину зазора, то есть при амплитуде колебаний ПЭ менее $d_{e,cr}$. В условиях атмосферного режима, и когда напряжение пробоя сегнетоэлектрика V_b меньше V_{cr}, зависимость максимального напряжения, возможного в МСЗМ–структуре, от величины зазора описывается кривой *mnbcd*, рис.2. Если же $V_b>V_{cr}$, то при уменьшении зазора от $d_{e,max}>d_{e,cr}$ происходит ионизация воздуха в зазоре по механизму ударной ионизации, которая приводит к формированию экранирующего заряда на поверхности сегнетоэлектрика, что уменьшает величину удельной энергии преобразователя. В этом случае максимальное падение напряжения в зазоре V_e при его ширине $d_{e,min}$ менее $d_{e,cr}$=3 мкм не превышает величину V_{cr}=330 В, и поведение величины V_e в зависимости от зазора описывается кривой *kcd*, рис.2. Проведем оценку максимальной плотности электрической энергии, которую возможно достигнуть в преобразователях на основе МСЗМ–структур. Полагая, что $d_{e,min}$=5 нм, d_F=1 мкм, ε=1000 (или $\varepsilon/d=10^9$ м$^{-1}$, C_F=8.85 10^{-3} Ф/м^2) и V_{cr}=330 V, имеем:C= 1.48 10^{-3} Ф/м^{2}м^2 и $W_{V,max}$=1.6 10^{10} Дж/м^3. Эта величина превышает значение удельной энергии индуктивных преобразователей на 4 порядка величины.

Указанные оценки удельной энергии $W_{V,max}$ совпадают с их значениями для вакуумного режима пробоя, когда величина энергии ограничена некоторым критическим полем в зазоре E_{cr}, начиная с которого вероятен эффект испарения электрическим полем атомов металла с поверхности ПЭ. Согласно [16,17] величину этого поля можно оценить как 6 10^{10} В/м. В частности, для атомов меди, лантана и цинка она равна 3 10^{10} В/м, для атомов вольфрама – 10^{11} В/м. Можно отметить, что в указанном режиме отсутствуют ограничения на значение суммарной энергии $W_{S,max}$, связанные с ионизацией воздуха в зазоре, поэтому оно возрастает при увеличении ширины зазора:

$$W_{S,max} = W_{V,max}d_e = \frac{\varepsilon_o {E_{e,cr}}^2 d_e}{2} \quad (2)$$

при неизменной величине объемной плотности энергии $W_{V,max}$=1.6 10^{10} Дж/м^3.

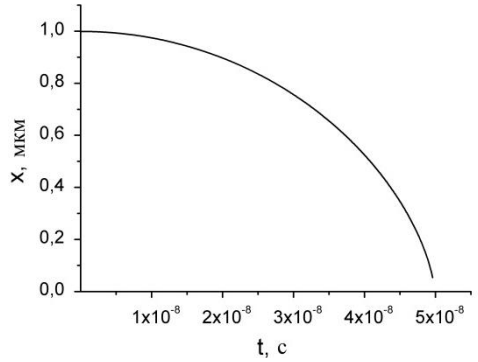


Рисунок 3 – Процесс прижатия ПЭ длиной 10 мкм с расстояния 1 мкм. ε=1000, d_F=1 мкм.

В этом случае параметрами, ограничивающими рост $W_{S,max}$, являются как электрическая прочность сегнетоэлектрика, ограничивающая напряжение, прикладываемое к МСЗМ–структуре, так и рост тока проводимости в зазоре, который экранирует поле в нем. Ток проводимости через нанозазор увеличивается, начиная с некоторой его критической ширины $d_{e,cr}$, при которой возникает ток ионно-электронной эмиссии [18]. Механизм этой эмиссии заключается в инжекции электронов из валентной зоны сегнетоэлектрика в вакуумный зазор при ударе иона металла, вырванного полем из подвижного электрода, о поверхность сегнетоэлектрика. Поскольку известно [18], что такая эмиссия начинается при скорости иона vпорядка 10^7 м/с, то, исходя из баланса энергий, критическая величина зазора будет равна:

$$d_{e,cr} = mv^2/(2eE_{cr}) \quad (3)$$

В частности, для атома меди $d_{e,cr}$=50 нм.

Таким образом, в вакуумном режиме возможно увеличение, практически на порядок, величины энергии $W_{S,max}$, по сравнению с атмосферным режимом.

Оценим теперь максимальную частоту работы рассматриваемого преобразователя энергии на примере емкостного лепесткового двигателя. Частота работы двигателя обратно пропорциональна длительности такта преобразования τ, который состоит из четырех стадий: 1 – электростатического захвата ПЭ, 2 – электростатического прижатия ПЭ, 3 – разделения поверхностей ПЭ и сегнетоэлектрика после окончания импульса напряжения, 4 – принятия ПЭ формы, необходимой для осуществления последующего наката.

Ранее нами было показано, что время разделения поверхностей ПЭ и сегнетоэлектрика под действием упругих сил, возникающих в ПЭ, прижатом к выступам на поверхности раздела (порядка 10^{-7} с,[19]), и электростатического захвата лепестка (порядка 1 мкс при длине лепестка 1–4 мм,[20]) составляют лишь малую часть длительности такта преобразования энергии. Время электростатического прижатия ПЭ также не является определяющим в процессе преобразования. Для иллюстрации этого утверждения на рис. 3 показан процесс прижатия ПЭ с расстояния 1 мкм, при этом длина ПЭ порядка 10 мкм. Время этого процесса в данном случае равно 5 10^{-8} с.Длительность процесса восстановления формы ПЭ, который представляет собой балку, закрепленную на одном конце, обратно пропорциональна собственной частоте колебаний ПЭ f_0, что подтверждалось экспериментально [7]. Собственная частота колебаний ПЭ вычисляется по формуле:

$$f_0 = 0.162\, d_p / l^2 \left(\frac{E}{\rho}\right)^{1/2} \quad (4)$$

здесь d_p –толщина ПЭ, l – длина ПЭ, E – модуль Юнга, ρ – удельный вес материала ПЭ. Для бериллиевой бронзы, материала лепестков, E = 10^{11} Н/м^2, ρ=8.25 10^3 кг/м^3.

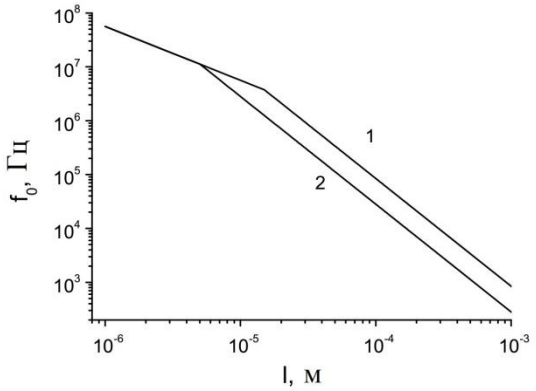


Рисунок 4. Зависимость собственной частоты колебаний ПЭ от его длины при толщине ПЭ (1) – 1.5 мкм, (2) – 0.5 мкм

Собственная частота колебаний ПЭ толщиной 0.5 и 1.5 мкм в зависимости от его длины представлена на рис. 4: Когда длина ПЭ сравнима с его толщиной, проявляется размерный эффект, поэтому в этом случае для оценки собственной частоты введено ограничение: $d_p \leq 0.1\ l$. При длине ПЭ порядка 10 мкм время восстановления исходного состояния равно 10^{-7} с (см. рис. 4), тогда как время прижатия с расстояния 1 мкм (см. рис. 3) составляет 5 10^{-8} с.

Таким образом, при длине ПЭ 10 мкм собственная частота колебаний ПЭ достигает 10 МГц. Тогда максимальная мощность на единицу объема достигает:$P_{V,max}$=1.6 10^{17} Вт/м^3, и предельная мощность на единицу площади$P_{S,max}$= $W_{S,\ max} f_0$=8 10^8 Вт/м^2, или 8 10^2 Вт/мм^2

Последняя оценка определяет удельную мощность в междуэлектродном промежутке и не учитывает параметры элементов двигателя, например, такие как толщина и удельный вес статора и слайдера (или ротора), которые зависят от конкретной его конструкции.

На описанном принципе преобразования энергии возможно создание как линейных двигателей, так и двигателей вращения. Пример одной из конструкций линейного емкостного двигателя схематически представлен на рис. 1. Пренебрегая весом вспомогательных элементов конструкции (например, таких как направляющие и токосъемники), удельную мощность такого двигателя можно оценить как:

$$P_m = W_{S,max} h k \rho f_0 \quad (5)$$

где – f_0 определяется по формуле (4), ρ_s – удельный вес материала подложек слайдера и статора, k – коэффициент заполнения поверхности рабочими элементами (металлическими ПЭ). Полагая k=0.8, l = 10 мкм, h= 0.1 мм и учитывая, что ПЭ изготовлены из бериллиевой бронзы, а подложки – из стали, получаем f_0≈10 МГц и P_m= 5 10^8 Вт/кг. Такая величина удельной мощности превышает аналогичную характеристику индуктивных двигателей на 5 порядков.

Полученные оценки предельной мощности емкостных электростатических двигателей на основе нанозазоров и тонких пленок сегнетоэлектриков открывают широкие перспективы их применений для создания как макро–, так и микро–преобразователей энергии, например, так называемых «механических насекомых». Так, например, микромотор весом 1 мг может развить пиковую мощность порядка 100 Вт, которой вполне достаточно для взлета и маневренности микролетательного аппарата весом в несколько грамм. Для длительной работы емкостных пленочных преобразователей энергии необходимо их эффективное принудительное охлаждение с применением жидкого азота. Естественно, учет веса систем охлаждения снизит величину удельной мощности (ватт на килограмм). Однако для оценки реальной предельной мощности необходима разработка конкретной конструкции преобразователя энергии, ее невозможно определить из общих физических соображений, решение данной задачи выходит за рамки данной работы. Отметим, что возможны режимы работы двигателя, для которых принудительное охлаждение не потребуется: кратковременные включения форсированного режима с последующим переходом к умеренному потреблению мощности путем уменьшения рабочей частоты, например, для обеспечения взлета микро–БПЛА с последующим переходом к горизонтальному полету.

Список литературы / References:

1. https://mc–motor.en.made–in–china.com/product/mylEZnNOnIhL/China–High–Speed–20000rpm–Permanent–Magnent–Motor–for–Uav.html

2. Roundy S., Wright P. K. A piezoelectric vibration based generator for wireless electronics.*Smart Mater.Struct.*, 2004, vol. 13**,** pp. 1131–1142.

3. Ghalichechian N., Modafe A., Lang J. H., Ghodssi R. Dynamic characterization of a linear electrostatic micromotor supported on microball bearings.*Sensors Actuators*, 2007, vol.A 136**,**pp. 496–503.

4. Sarajlic E., Yamahata Ch., Cordero M., Fujita H.An electrostatic 3–phase linear stepper motor fabricated by vertical trench isolation technology.*J. Micromech. Microeng*., 2009, vol.19, 074001 (7pp).

5. Khan F. U., Qadir M. U.State–of–the–art in vibration–based electrostatic energy harvesting.*J. Micromech. Microeng.*, 2016, vol.26**,** 103001 (28pp).

6. Bansal R.K..A textbook of strength of materials. Forth Ed. Laxmi Publications Ltd., 2009. 1092 pp.

7. Baginsky I.L., Kostsov E.G.High–energy capacitance electrostatic micromotors.*J. Micromech. Microeng.*, 2003, vol.13**,** pp. 1–11.

8. Baginsky I.L.,.Kostsov E.G**.** Electrostatic micromotor based on the ferroelectric ceramics.*J. Micromech. Microeng*., 2004, vol.14, pp. 1–7

9.Kostsov E. G. Ferroelectric films: peculiarities in their application in construction of new generation memory devices.*Ferroelectrics*,1995, vol. 167, pp. 169–176.

10.Baginsky I.L., Kostsov E.G. Nanometer gap in electromechanical converters – a way to achive an extremely high energy density.*Micromachines*,2019, vol. *10, pp.*746–758.

11. Багинский И. Л. Предельная удельная мощность ёмкостных электростатических двигателей со структурой металл—тонкоплёночный сегнетоэлектрик. *Автометрия*, 2021. Т. 57, с. 85–91.

12. Babrauskas V.Arc breakdown in air over very small gap distances. *Fire&Arson Investigator*, 2015, vol.65, pp. 40–46.

13. Waliash, L. Levit. Electrical breakdown and ESD phenomena for devices with nanometer–to–micron gaps. *Proc. SPIE*, 2003, vol. 4980, pp.87–96.

14. Electrophotography by R.M. Schaffert, John Wiley and Sons, 1975, p.517

15. Boyle W. S., P. Kisluk P., Germer L. H. Electrical breakdown in high vacuum. *J. Appl. Phys*.,1955, vol. 26, pp. 720–725.

16. Muller E. W. Field ionization and field ion microscopy.*Advances in Electronics and Electron Physics (New York)*, 1960, vol.13, p.83.

17. Karahka M. L.Physics in high electric fields. Thesis/Dissertation. Dr. Philosophy. Dallhouse University. Nova Scotia, Canada. 2016, 162 pp.

18. Hasselkamp D. Kinetic electron emission from solid surfaces under ion bombardment. In: Hasselkamp D., Rothard H., Groeneveld KO., Kemmler J., Varga P., Winter H. (eds) Particle Induced Electron Emission II. Springer Tracts in Modern Physics, vol 123.Springer, Berlin, Heidelberg, 1992.

19. Багинский И.Л, Косцов Э.Г. Обратимый быстродействующий электростатический контакт.*Изв. Вузов. Электроника*, 2010,т. 82,с. 18–22.

20. Kostsov E.G.Electromechanical energy conversion in the nanometer gaps.*Proc. SPIE*, 2008, vol. 7025, 70251G (Apr. 29)

EVALUATION OF THE MAXIMUM SPECIFIC POWER OF CAPACITIVE ENERGY CONVERTERS BASED ON NANOGAPS

Baginsky I.L.
Institute of Automation and Electrometry, RussianAcad. Sci., Siberian Branch
Academician Koptyugave. 1, Novosibirsk, Russia, 630090

Abstract. It is shown that the density of the converted energy and its absolute value in capacitive converters based on the structures of the metal–thin film ferroelectric with a large value of the specific capacitance–nanogap–moving electrode are increased with a decreaseup to nanometervalues in the gap between the surfaces of the ferroelectric and metallic moving electrode. The maximum possible value of the density of the converted energy is determined, about 1.6 10^{10} J/m3, which exceeds the value of the energy density in inductive converters by 4 orders of magnitude, and based on the evaluation of the maximum frequency of energy conversion, it is shown that the maximum specific power reaches 5 10^{8} W/kg and exceeds the power of inductive motors and generators for 5 orders of magnitude. An example of the creation of micromotor based on these structures is given.

Key words: *electrostatics, nanogap, ferroelectric, free metal film, energy converter, maximum power*

Научное издание

«ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ» - 2022
Международная научно-практическая конференция
г. Севастополь, 21–23сентября 2022 г.

Статьи представлены в авторской редакции

Ответственный редактор:
Чайка Т.В.

Подписано в печать 01.09.2022 г.
Формат 60x84/8. Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman
Усл. печ. л. 51,15. Тираж 47 экз.

отпечатано в типографии:
«Color City» Цифровая типография
г. Севастополь, ул. Борисова, 4
ОГРНИП 318920400019241

ISBN 978-5-6048340-8-4