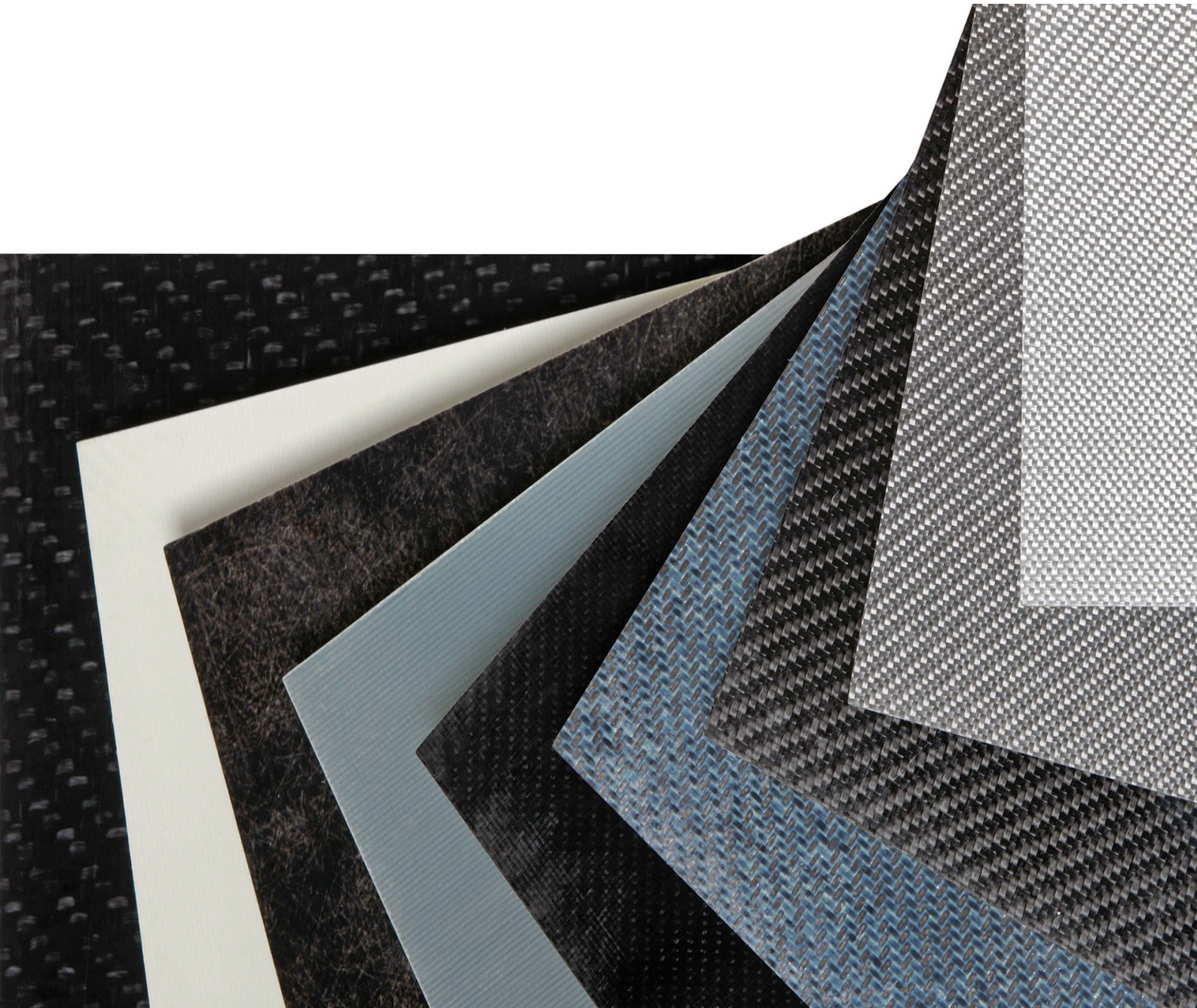
УФИМСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

приоритет2030^
лидерами становятся

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Материалы XI Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием (г. Уфа, 24 апреля 2026 г.)



Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уфимский университет науки и технологий»
Бирский филиал УУНиТ
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Материалы
XI Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием
(г. Уфа, 24 апреля 2026 г.)

Научное электронное издание сетевого доступа

Уфа
Уфимский университет
2026

УДК 620.1/.2
ББК 30.3
С56

Публикуется по решению кафедры материаловедения и физики металлов УУНиТ.
Протокол № 12 от 16.04.2026 г.

Редакционная коллегия:

д-р техн. наук, проф. **У. Ш. Шаяхметов** *(отв. редактор)*;
зав. учебной лабораторией **А. Р. Зайнуллина** *(отв. секретарь)*;
д-р хим. наук, проф. **А. В. Беляков**;
д-р техн. наук, проф. **Н. А. Макаров**;
д-р тех. наук, проф. **И. А. Массалимов**;
д-р хим. наук, проф. **А. Г. Мустафин;**
д-р техн. наук, проф. **Е. В. Парфенов;**
д-р техн. наук, проф. **А. И. Захаров:**
канд.фил.наук, доцент **В. В. Ганеев;**
канд. физ.-мат. наук, доцент **А. Ф. Пономарев;**
канд. техн. наук, доцент **Д. О. Лемешев**;
канд. техн. наук, доцент **М. А. Вартанян**;
канд. физ.-мат. наук, доцент **В. В. Чудинов**;
канд. физ.-мат. наук, доцент **А. Р. Хамидуллин**;
канд. физ.-мат. наук, доцент **А. В. Захаров**;
канд. физ.-мат. наук, доцент **А. Ш. Гайсина**;
канд. физ.-мат. наук, доцент **И. Н. Доценко**

Современные технологии композиционных материалов: материалы XI Всероссийской С56 научно-практической конференции с международным участием (г. Уфа, 24 апреля 2026 г.) / отв. ред. У. Ш. Шаяхметов [Электронный ресурс] / Уфимск. ун-т науки и технологий. – Уфа: Уфимский университет, 2026. – 426 с. – URL: https://uust.ru/media/documents/digital-publications/2026/174.pdf – Загл. с титула экрана.
ISBN 978-5-7477-6440-8

В сборник включены статьи научных исследований по перспективным технологиям композиционных материалов, актуальным вопросам сырьевых материалов, технологиям оборудования высокотемпературных керамических композиционных материалов, полимерных композиционных материалов, компьютерному моделированию технологий, а также научным основам технологий и материалов в области материаловедения. Здесь представлены тематические и научные статьи сотрудников УУНиТ, РХТУ им. Д.И.Менделеева и др., отражающие научные исследования в области материаловедения и сопутствующих направлений за последние годы.

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

Тезисы докладов представлены в авторской редакции.

УДК 620.1/2
ББК 30.3

ISBN 978-5-7477-6440-8 © Уфимский университет, 2026

Содержание

СЕКЦИЯ 1. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследование возможности рециклинга отходов автоклавного газобетона
К.Р. Биктимерова, А.П. Далецкий……9
Керамика в системе SRO - ZRO_2 для микроволновой техники
П.А. Гагарина, О.И. Харин, Н.А. Макаров, В.В. Анисимов……12
Разработка низкотемпературной корундовой керамики на основе российского глинозема с наночастицами диоксида циркония
С.А. Казаков, Д.А. Першаев, Н.А. Макаров……..17
Композиционная керамика на основе нитрида алюминия
А.А. Евгеньев, А.Л. Юрков…….20
Синтез материалов для керамики на основе $lAcRo_3$
Михеева В.А., Лемешев Д.О…….22
Современные методы синтеза порошков ZRC с регулируемой структурой (ОБЗОР)
Д.А. Першаев, А.С. Болдин, И.И. Войтович, М.А. Вартанян…….29
Синтез керамики на основе zn_2sno_4, модифицированной добавками d-элементов
А.Д. Савельев, В.В. Анисимов, Н.А. Макаров…….……33
Барьеры внедрения инноваций в дорожном хозяйстве: анализ организационно-правовых проблем и пути их решения
К.И. Соколова, А.Н. Кутлияров, И.А. Кутлияров……....38
Технологические основы синтеза порошка оксида алюминия с использованием глубоких эвтектических растворителей
М.А. Сотников, В.В. Анисимов…….44
Синтез ортосиликата цинка легированного ионами марганца $zN_2sIo_4:mN^{2+}$ в расплаве NACL и исследование его люминесцентных свойств
О.И. Харин, В.В. Анисимов, Н.А. Макаров……..50
Получение метацерата стронция при помощи глубокого эвтектического растворителя битартрат холина–малоновая кислота
О.И. Харин, В.В. Анисимов, Н.А. Макаров…….56
Разработка композиционных строительных материалов на основе техногенного сырья (фосфогипс, шлаки, золы) и наноструктурированной пенокерамики
А.Р. Ахтямова……..63
Влияние дефлокулянтов на реологические свойства корундовых шликеров
О.Д. Пашков, А.В. Беляков, Л.А. Плясункова, А.А., Лебедев……67
Шликерное литье кварцевой керамики с гранулами
О.Д. Пашков, Д.А. Михалевский, Л.А. Плясункова……70
Керамические композиционные материалы на основе пирофиллитового сырья и фосфатных связующих: технологии и университетский трансфер
А.Р. Ахтямова…….72

Высокотемпературная ползучесть и структурные изменения пирофиллит-фосфатных композитов
И.Р. Байчурина, С.С. Баймурзина……..75
Кинетика твердения алюмофосфатных композиций при нагреве
И.Р. Байчурина……78
Теория возмущения для бинарных и тройных смесей
И.Р**.** Байчурина…….……82
Сравнительный анализ технических решений линий для производства керамических изделий
С.С. Баймурзина……...84
Сравнительный анализ технологий производства огнеупорных изделий на основе алюмосиликатного сырья и фосфатных связующих
С.С. Баймурзина……...87
Структурная характеристика и фазовая однородность тройного карбоната $CABASR(co_3)_3$
К.Е. Ковина, Б.С. Ахметшин, И.А. Массалимов, О.Д. Ишумбаева……90
Рентгенофазовая характеристика двойных карбонатов щелочноземельных металлов систем ca–ba, ba–sr и ca–sr
К.Е. Ковина, Б.С.Ахметшин, И.А.Массалимов, О.Д. Ишумбаева……..92
Технологические линии для производства керамических изделий на основе пирофиллитового сырья с автоматизированной подготовкой шихты и термической обработкой
Р.М. Сабангулов……...94
Физико-химические основы получения композиционных керамических и огнеупорных материалов на основе пирофиллитового сырья месторождения куль-юрт-тау и фосфатных связующих
Р.М. Сабангулов……..97
Способ переработки отходов производства полисульфида кальция для получения концентрированных полисульфидных растворов
Д.А. Струков, Б.С. Ахметшин ……100
Рентгеноструктурная характеристика тройной сульфатной соли $CABASR(so_4)_3$, полученной методом кислотного осаждения
Е.А. Жигалова, Б.С. Ахметшин, И.А. Массалимов, В.А. Никитина……102
Рентгеноструктурная верификация формирования изоморфной двойной фазы Caba(So4)2 при окислительном осаждении из полисульфидных систем
Е.А. Жигалова, Б.С. Ахметшин, И.А Массалимов, В.А. Никитина…….105

СЕКЦИЯ 2. НАУЧНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ

Агрегатная структура композиционных алмазосодержащих материалов и применение их в режущем слое алмазного инструмента
С.И. Церман, А.В. Беляков……..…….107
Белый лист: исследование тетрадной бумаги как многослойного композита
Н.А. Бочкарева, Ф.Р. Хузина, М.Н. Запивахина…….114

Оценка эффективности применения холодной регенерации асфальтобетона
на месте с использованием новых полимерно-битумных реагентов
для условий высокой транспортной нагрузки
А.Д. Бочкова, И.А. Кутлияров, А.Н. Кутлияров…….117
Оценка усталостной долговечности модифицированных асфальтобетонов
как фактор климатической адаптивности дорожных одежд
А.Д. Бочкова, И.А. Кутлияров, А.Н. Кутлияров…….122
Влияние кремнезёмистого заполнителя, полученного из рисовой шелухи,
на схватывание гипсовых вяжущих
Н.В.Гудимов, Д.Д. Матвеева, А.И. Захаров……..……127
Композиционный материал на основе белого полимерцемента
С.С. Кишневская, В.А. Гурьянов, И.Н. Тихомирова……..131
Современные технологии строительства и реконструкции
автомобильных дорог в условиях Республики Башкортостан
В.В. Осокина, И.А. Кутлияров, А.Н. Кутлияров……138
Технология изготовления теплоизоляторов из керамически-гибких материалов
для защиты нефте- и газопроводов от промерзания
Р.М. Сабангулов, А.Ш. Гайсина……...145
Метод мониторинга и прогнозирования адгезии полиуретановго покрытия
в условиях перезащиты
А.Г. Сагадеев, О.Р. Латыпов……...…..150
Особенности проектирования и строительства автомобильных дорог
в условиях вечной мерзлоты
К.И. Соколова, А.Н. Кутлияров, И.А. Кутлияров……..153
Эффект памяти формы в аморфных полимер-минеральных композитах:
влияние влажности и температуры на триггер деформации
Г.Г. Салихова, А.Д. Бочкова, К.И. Соколова……..158
Оптимизация гранулометрического состава мелкого заполнителя как фактор
формирования плотной структуры вибропрессованного бетона
В.А. Яханов, А.П. Далецкий……162
Роль современных модифицирующих добавок в производстве тротуарной
плитки «колормикс»
В.А. Яханов, А.П. Далецкий……167
Наноразмерные защитные покрытия для строительных материалов
из газобетона
Д.М. Афзалов, Ш.С. Мустафокулов, Д.А. Струков……...171
Применение композиций на основе серы для защиты строительных
материалов
Б.С. Ахметшин, Д.М. Авзалов, И.А. Массалимов, Ш.С. Мустафокулов…….176
Дисперсные неорганические пероксиды с высоким энергосодержанием
Д.В. Ерин, Ш.С. Мустафокулов, Д.А. Струков……..181
Современные направления применения композиций на основе серы
И.А. Массалимов, Мустафин А.Г……...186

Влияние на пшеницу нанокомпозитного препарата на основе серы
Мустафакулов Ш.С., Лесик Е.А., Яншаев Д.С., Струков Д.А., Ерин Д.В……...192
Микронизированный гематит и нанодисперсный ГЕТИТ в качестве сорбента тяжелых металлов
Ш.С. Мустафокулов, Д.М. Авзалов, Д.А. Струков……199
Проблемы повышения квалификации в области керамического производства и пути их решения
В.В. Чудинов, У.Ш. Шаяхметов……...205
Разработка методики получения неподвижной фазы на основе наночастиц серы путем разделения
Ю.Ю. Гайнуллина, И.Р. Фаздалова, Б.С. Ахметшин…….210
Синтез наночастиц гидрофосфата кальция с использованием полисульфида кальция
Ш.С. Мустафакулов, Б. С. Ахметшин, И.А. Массалимов…….214
Строительство дорог с использованием переработанного пластика
Л.А. Валидова, А.Н. Кутлияров…….……..219
Технология набивной массы для футеровки индукторов цинкоплавильных печей из корундовой сухой смеси
У.Ш. Шаяхметов, А.Р. Хамидуллин, А.В. Захаров, В.В. Чудинов, Э.Р. Кадырова…….223
Сверхпластичные свойства керамики из пирофиллитового сырья
А.Д. Коплик, А.В. Захаров……225
Исследование и разработка малоусадочной композиционной керамики на основе корунда
У.Ш. Шаяхметов, А.Р. Хамидуллин, А.В. Захаров, В.В.Чудинов……227
Сверхпластичные свойства керамики из пирофиллитового сырья
У.Ш. Шаяхметов, А.Р. Хамидуллин, А.В. Захаров, В.Ф. Юлдашбаева, Н.А. Шагеев……236
Определение качественных показателей огнеупорной набивной массы
У.Ш. Шаяхметов, А.Р. Хамидуллин, А.В. Захаров, В.В. Чудинов, Э.Р. Кадырова…….248
Определение целевых величин определяемых параметров, с обоснованием выбранных значений
У.Ш. Шаяхметов, А.Р. Хамидуллин, А.В. Захаров, В.В. Чудинов, Р.Р. Мигранова……..265
Количественная оценка и основанная на ней автоматизация трамбовки как залог продления срока службы изделий
У.Ш. Шаяхметов, А.Р. Хамидуллин, А.В. Захаров, И.В. Недосеко…….283
Создание энергоэффективной композитной керамики с цеолитом для строительства
Г.С. Батршина, У.О. Ганиев……..289

СЕКЦИЯ 3. ПРОЕКТИРОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

Математическое моделирование процессов предпускового подогрева свинцово-кислотной аккумуляторной батареи от собственного источника энергии
Ф.З. Габдрафиков, М.А. Абраров, И.А. Абраров……...295
Кинетические параметры моделей упрочнения сплава
Р.Г. Чембарисова, А.В. Галактионова…….302
Влияние границы зерна σ7 на адсорбцию кислорода на поверхности цинка: первопринципное исследование
В.А. Брызгалов……...310
Исследование геометрических параметров теплового аккумулятора различной формы дизельного двигателя
Ф.З. Габдрафиков, Б.Р. Валиев…….314
Электропроводность Cu-Cr-Zr сплавов, подвергнутых равноканально-угловому прессованию и последующему старению
А.В. Галактионова…….323
Математическое моделирование системы предпусковой тепловой подготовки дизельного двигателя
Ф.З. Габдрафиков, Р.Д. Исламгулов……329
Применение вторичных ресурсов и промышленных отходов в конструкциях дорожных одежд: проблемы эффективности и экологический аспект
К.И. Соколова, А.Н. Кутлияров, И.А. Кутлияров……..333
Программное исследование и построение решения уравнений химической кинетики
В.В. Чудинов, Р.Р. Сабиров, Р.Р. Кутушев…….340

СЕКЦИЯ 4. СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Pullulan-Hyaluronan Water-Soluble Films for Fast-Disintegrating Hard Capsules via Dynamic Phenylboronic Ester Crosslinking
Chen Yanming, He Yiyan, Alexandrov I.V. ……..344
Effect of al content on electrochemical behavior of ti–xal binary alloys
Gao Wenshuo, Meng, Konglan, Dong Yuecheng, Alexandrov Igor……...345
XRD Analysis of Microstructure Evolution of TC4-0.55Fe-0.08O Alloy during High Pressure Torsion
He Yihang, Dong Yuecheng, Alexandrov I.V……347
Microstructure and mechanical property regulation of high-strength aluminum alloys fabricated by additive friction stir deposition
Hu Zhenzhen, Chao Qi, Alexandrov I.V……348
Superplastic deformation mechanism of nanostructured titanium alloy: A review
Meng Konglan, Mamedova Elnara, Stukalin Danil, Dong Yuecheng, Alexandrov Igor……...350

Low-temperature mechanical properties and fracture mechanism of high-strength and tough tc4-0.55fe titanium alloy
Wang Delong, Meng Konglan, Dong Yuecheng, Alexandrov Igor……358
Improvement of microstructure and impact properties of gradient structure 2319 aluminum alloy fabricated by hybrid additive manufacturing
Hai Gu, Yunjing Xing, Zhonggang Sun, Zulei Liang.....365
Synergistic effects of hydrogen content and severe plastic deformation on the corrosion behavior of a ti-2fe-0.1b alloy
Zhou Xuja, Kutnyakova Yulia, Meng Konglan, Dong Yuecheng, Alexandrov Igor……...367
Получение и контроль поверхностного упрочнения композитов с титановой матрицей
В.В. Астанин, А.И. Дубин, И. А. Рамазанов, Р. Ф. Мустафин…….369
Структура и свойства магниевого сплава mg-2zn-2ga после ИПД
В.Р. Афризунов, М.А. Никитина, А.А. Гайсина…….374
Формирование прочностных свойств и низкотемпературной сверхпластичности магниевого сплава mg-0.8mn после ипд обработки
А.А. Гайсина, М.А. Никитина, Р.З. Валиев…….379
Оценка износостойкости высокоэнтропийного покрытия на титановом сплаве вт6 с крупнозернистой и ультрамелкозернистой структурой
К.И. Ганиева, Я.Н. Савина, Р.Р. Валиев.…….383
Карбидосталь системы 10р6м5 – wc: формирование структуры при индукционной наплавке
С.А. Климов, Ф.М. Носков, М.Е. Игнатенко……..387
Влияние наводороживания на микроструктуру сплава Ti-1023
Мамедова Э.Р., Стукалин Д.О., Мэн Кунлань, Дун Юечэн, Александров И.В……..392
Влияние структурно-фазовоых параметров на прочность, пластичность и ударную вязкость сплава Ti-15Mo
М.В. Мухаметов…….397
Механические свойства титана Grade 4 после ДТО, включающей РКУП-К и волочение.
Л.Ф. Утягулова, Э.И. Усманов…….403
Прогнозирование шероховатости поверхности в ходе электролитно-плазменного полирования нержавеющей стали
М.А. Алашов, Р.З. Хаматдинов……409
Микроструктура и механические свойства сплава Ti50.2Ni49.8 после многократных мартенситных превращений
И.А. Хатипов……..415

СЕКЦИЯ 5. ТЕХНОЛОГИИ НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

Математическое моделирование фильтрации флюда в трещине гидроразрыва пласта, заполненной пропантом
О.В. Дударева…….419
Получение композиционных материалов на основе нефтяных отходов423
О.М. Судакова……423

СЕКЦИЯ 1. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 691.3

Исследование возможности рециклинга отходов автоклавного газобетона

К.Р. Биктимерова, А.П. Далецкий
ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, РФ

Автоклавный газобетон (АГБ) является одним из наиболее востребованных стеновых материалов, однако его производство сопровождается образованием значительного объёма отходов на этапах резки, шлифовки и транспортировки. Традиционное захоронение этих отходов на полигонах не только наносит ущерб окружающей среде, но и ведёт к нерациональному использованию материальных ресурсов. В то же время отходы АГБ обладают ценными физико-химическими характеристиками (наличие гидросиликатов кальция, развитая пористость), что открывает возможности для их вовлечения в производственный цикл в качестве вторичного сырья. В связи с этим разработка эффективных технологий рециклинга и научно обоснованных составов материалов на основе данных отходов является актуальной задачей.

Цель настоящей работы — анализ существующих подходов к переработке отходов АГБ и обоснование направлений для разработки комплексной технологической схемы рециклинга, адаптированной к условиям реального производства, а также экспериментальное обоснование составов вторичных строительных материалов с заданными эксплуатационными свойствами.

Анализ существующих технологий показывает, что основные направления переработки отходов АГБ можно классифицировать по степени обработки и конечному продукту. Наиболее перспективным с позиции циркулярной экономики является возврат тонкодисперсных фракций (менее 0,63 мм) в основной цикл производства газобетона в качестве активной минеральной добавки, частично замещающей молотый песок. Исследования [1, 2] подтверждают возможность ввода до 20–30% таких отходов, однако отмечают необходимость корректировки рецептуры и режимов автоклавирования из-за повышенного водопотребления и изменения реакционной способности смеси. Второе направление — использование дробленых отходов фракции 5–20 мм в качестве пористого заполнителя для легких бетонов. Как показано в работах [3], ключевой проблемой здесь является обеспечение адгезии между низкопрочным заполнителем и цементным камнем, что требует применения модифицирующих добавок. Третье направление связано с производством сухих строительных смесей, где молотые отходы выступают в роли легкого наполнителя. Высокое водопоглощение отходов предлагается компенсировать предварительной гидрофобизацией или введением водоудерживающих добавок [4].

Технологическая схема основных направлений переработки отходов автоклавного газобетона представлена на рис. 1.

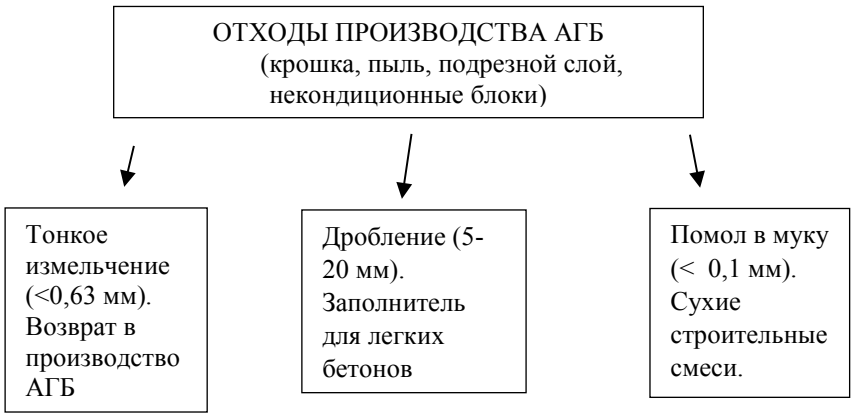


Рис. 1. Основные направления переработки отходов автоклавного газобетона

Физико-химические основы проектирования составов с использованием отходов АГБ опираются на их минералогию. Основные фазы автоклавного газобетона — низкоосновные гидросиликаты кальция (тоберморит) и непрореагировавший кварц [5]. При помоле эти фазы приобретают пуццолановую активность. Тонкодисперсные фракции (менее 0,1 мм) могут рассматриваться не просто как инертный наполнитель, а как активная минеральная добавка, способная влиять на кинетику твердения цементного камня. Для крупных фракций (2–10 мм), выполняющих функцию легкого заполнителя, их низкая прочность и высокая пористость становятся преимуществом для теплоизоляционных материалов, но требуют особого внимания к прочности цементной матрицы [6]. Проектирование рациональных составов требует системного подхода, включающего варьирование вида вяжущего, водо-твердого отношения, гранулометрии отходов и применение пластифицирующих добавок для управления реологическими и прочностными свойствами.

Экономическая и экологическая целесообразность внедрения технологий рециклинга подтверждается рядом работ. Эффективность складывается из снижения платежей за размещение отходов, экономии на закупке первичного сырья и возможности создания новой товарной продукции. Расчеты показывают, что окупаемость оборудования для дробления и сортировки при объеме отходов от 10–15 тыс. тонн в год может составить 3–5 лет [7]. Экологический эффект заключается в сокращении объема отходов на полигонах на 90–95% и снижении нагрузки от карьерной добычи первичных материалов. Однако для успешного внедрения необходима разработка технических условий и стандартов организаций, легитимизирующих применение материалов с содержанием вторичного сырья.

Проведенный анализ позволяет выявить ряд проблем, требующих решения в рамках дальнейших исследований. Во-первых, отсутствует универсальная и технологически завершенная схема переработки отходов АГБ, интегрируемая в действующее производство. Во-вторых, недостаточно экспериментальных данных по оптимальным составам для различных видов продукции (возврат в цикл АГБ, легкий бетон, сухие смеси), обеспечивающим баланс между прочностными и теплоизоляционными характеристиками. В-третьих, требуется разработка экономической модели, адаптированной к условиям конкретного предприятия с известными объемами образования отходов, а также практических рекомендаций по внедрению, включая нормативные аспекты.

Дальнейшие исследования предполагают разработку и экспериментальное исследование новых рецептур композиционных материалов на основе отходов АГБ, создание технологической схемы рециклинга, интегрируемой в производственный цикл, а также выполнение технико-экономического обоснования и экологической оценки предложенных решений. Завершающим этапом станет подготовка практических рекомендаций для внедрения разработанной технологии и материалов в строительную отрасль. Научная новизна работы будет заключаться в экспериментальном обосновании составов и технологических параметров рециклинга отходов АГБ, обеспечивающих получение конкурентоспособных строительных материалов с заданными свойствами, а практическая значимость — в создании готового к реализации комплекса технологических и нормативных решений.

Литература:

1.Васильев Ю.С., Королёв П.Д. Утилизация и переработка отходов строительного производства. М.: Издательство АСВ, 2021.
2.Гончаров А.И., Смирнов М.К. Рециклинг строительных материалов: теория и практика. СПб.: Стройиздат, 2020.
3.Клименко В.В., Фёдорова О.Л. Использование отходов производства в качестве заполнителей для лёгких бетонов // Инженерно-строительный журнал. 2021. № 3.
4.Овчинников И.Г., Леонтьев С.П. Переработка и использование отходов газобетонного производства // Вестник гражданских инженеров. 2020. № 6.
5.Петров В.Л. Автоклавный газобетон: состав, свойства, применение. М.: Инфра-Инженерия, 2019.
6.Лобанов Р.А. Направления переработки отходов ячеистых бетонов //
7.Экология и промышленность России. 2023. Т. 27, № 1.
8.Марченко Д.С. Экономические аспекты рециклинга в строительной отрасли // Экономика строительства. 2022. № 4.

© Биктимерова К.Р., Далецкий А.П., 2026

УДК 666.3

Керамика в системе SRO - ZRO_2 для микроволновой техники

П.А. Гагарина, О.И. Харин, Н.А. Макаров, В.В. Анисимов
ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ

Современный этап развития технологий связи, радиолокации и сенсорики, в особенности связанный с внедрением систем пятого поколения (5G) и развитием глобальных навигационных спутниковых систем (GNSS), предъявляет всё более высокие требования к элементной базе, в том числе к диэлектрическим материалам микроволнового диапазона [1, 2]. Ключевыми компонентами устройств, таких как фильтры, резонаторы, антенны и подложки, являются диэлектрические керамики, от которых требуется комплекс специфических свойств: высокая и стабильная относительная диэлектрическая проницаемость (εr), низкий уровень диэлектрических потерь (характеризуемый добротностью Q×f), минимальный температурный коэффициент резонансной частоты (ТКЧ или τf), а также хорошая механическая прочность и термическая стабильность [3]. Параллельно существует устойчивая тенденция к миниатюризации устройств и переходу на бессвинцовые, экологически безопасные материалы.

В этом контексте значительный исследовательский интерес вызывают тугоплавкие оксидные системы на основе диоксида циркония (ZrO_2). ZrO_2 сам по себе является одним из наиболее важных тугоплавких оксидов для высокотемпературных применений (> 1900 K) благодаря исключительно высокой температуре плавления. Однако его практическое использование затруднено наличием полиморфных превращений (моноклинная ↔ тетрагональная ↔ кубическая фазы), которые могут приводить к разрушению материала при термоциклировании. Решением данной проблемы является стабилизация высокотемпературных модификаций путём введения оксидов щелочноземельных металлов, таких как MgO, CaO, SrO и BaO.

В то время как системы ZrO_2–MgO и ZrO_2–CaO изучены относительно хорошо, данные по фазовой диаграмме системы ZrO_2–SrO остаются ограниченными и противоречивыми. Это создаёт существенную проблему для целенаправленного синтеза и применения материалов на её основе. Между тем, цирконаты стронция ($SrZrO_3$, $Sr_4Zr_3O_{10}$, Sr_2ZrO_4) обладают рядом уникальных характеристик, делающих их перспективными для микроволновой техники. Прежде всего, они характеризуются исключительно высокой температурой плавления (превышающей 2300 °C) [4], что гарантирует термическую стабильность в рабочих условиях. Система SrO–ZrO_2 рассматривается как перспективная платформа для создания новых бессвинцовых диэлектрических материалов, способных сочетать высокую диэлектрическую проницаемость, низкие потери и необходимую температурную стабильность резонансной частоты.

В настоящей работе для синтеза прекурсоров керамики в системе $SrO–ZrO_2$ применён глубокий эвтектический растворитель (ГЭР) битартрат холина – малоновая кислота (Ch-Mal). Глубокие эвтектические растворители – это системы, образованные эвтектической смесью кислот Льюиса или Бренстеда и оснований, которые могут содержать множество анионов и/или катионов [5]. Общая формула ГЭР – $Cat^+X^-\cdot zY$, где Cat^+ – обычно катион аммония (например, холин), X^- – галогенид-ион, а Y – кислота Льюиса или Бренстеда (донор водородной связи) [5]. В зависимости от природы комплексообразователя различают пять типов ГЭР [6]. Растворители типа III, к которым относится Ch-Mal, образуются из хлорида холина (акцептор водородной связи) и доноров водородной связи – карбоновых кислот, амидов, спиртов [7]. Снижение температуры плавления в таких системах обусловлено образованием обширной сети водородных связей [8, 9]. ГЭР обладают рядом уникальных физико-химических свойств: высокой вязкостью (например, для системы хлорид холина – карбамид вязкость составляет 856 сП при 30 °C) [10] и низким давлением насыщенного пара (менее 1 Па при 90 °C) [11], что затрудняет их выпаривание, но при этом они малотоксичны, биоразлагаемы и не требуют дорогостоящих автоклавов [12]. Применение ГЭР для синтеза керамических порошков позволяет добиться молекулярного уровня смешения реагентов, снизить температуру фазообразования и получить наноразмерные частицы с контролируемой морфологией [13]. В данной работе глубокий эвтектический растворитель Ch-Mal использован для синтеза прекурсора цирконата стронция ($SrZrO_3$).

Цель данной работы – синтез прекурсоров в системе $SrO–ZrO_2$ с использованием глубокого эвтектического растворителя (ГЭР) и изучение влияния условий синтеза на фазовый состав продуктов.

Экспериментальная часть

В качестве исходных соединений использовались малоновая кислота, битартрат холина, оксихлорид циркония, нитрат стронция и дихлорид стронция (таблица 1).

Глубокий эвтектический растворитель битартрат холина – малоновая кислота (Ch-Mal) готовили смешиванием 0,08 моль $C_9H_{19}NO_7$ и 0,16 моль $HCOO–CH_2–COOH$ с последующим нагреванием на водяной бане при 80 °C в течение 30 мин до образования жидкости.

В приготовленный Ch-Mal вводили раствор соли стронция и оксихлорида циркония. Для этого брали:

- 1 моль/л $SrCl_2\cdot 6H_2O$ или 1 моль/л $Sr(NO_3)_2$;
- 1 моль/л $ZrOCl_2\cdot 8H_2O$.

Смесь выдерживали на водяной бане при 80 °C при непрерывном перемешивании в течение 2 ч. Затем суспензию упаривали на плитке до выгорания органических соединений. Полученный порошок прокаливали в муфельной печи при температурах 1200 и 1400 °C с выдержкой 1, 2, 4 и 8 ч.

Таблица 1 – Исходные вещества

Исходный материал	Химическая формула	Марка
Малоновая кислота	HCOO-CH2-COOH	ч
Битартрат холина	$C_9H_{19}NO_7$	хч
Оксихлорид циркония	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	чда
Нитрат стронция (II)	$Sr(NO_3)_2$	хч
Хлорид стронция (II)	$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	ч
Диоксид циркония	ZrO_2	ч
Карбонат стронция	$SrCO_3$	хч

Фазовый состав образцов исследовали при помощи рентгенофазового анализа (РФА) на приборе ДРОН-3М (CuKα-излучение, интервал углов 2θ = 10–80°). Идентификацию фаз проводили по базе карточек PDF-2.

Обсуждение результатов

На рисунке 1 изображены результаты рентгенофазового анализа порошков, в которых в качестве исходного соединения для получения Sr^{2+} был взят $SrCl_2 \cdot 6H_2O$. После чего полученный порошок был прокален при температуре 1400 °С и различных выдержках: 1 час, 2 часа, 4 часа и 8 часов. В результате во всех обожженных образцах присутствуют фазы $SrZrO_3$ и ZrO_2. Диоксид циркония вероятно образует твердый раствор и чем выдержка больше, тем больше времени на диффузию атомов. При движении снизу вверх (от 1 часа к 8 часам) интенсивность пиков растет, следовательно увеличивается количество и/или степень кристалличности целевой фазы. Пики сужаются, что указывает на увеличение размера кристаллитов и снижение микронапряжений в решетке. Материал становится структурно более совершенным. Отсюда можно сделать вывод, что увеличение времени выдержки (в этом случае 8 часов) приведет к большей кристалличности для фазы цирконата стронция.

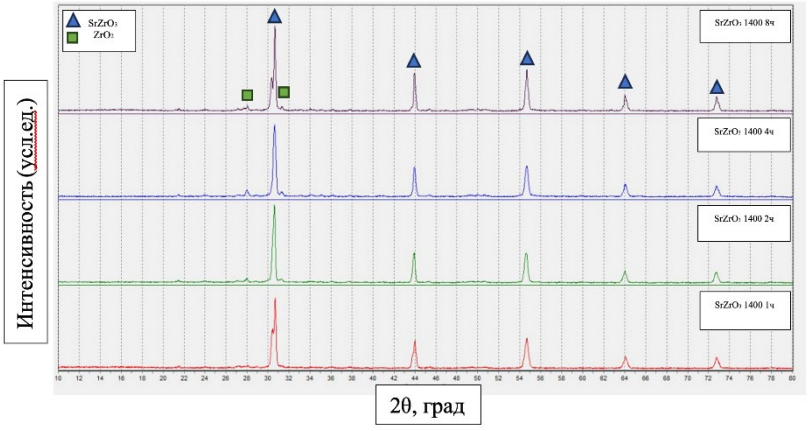


Рисунок 1 – Результаты РФА порошков, в которых в качестве исходного соединения для получения Sr^{2+} был взят $SrCl_2 \cdot 6H_2O$.

На рисунке 2 изображены результаты рентгенофазового анализа порошков, в которых в качестве исходного соединения для получения Sr^{2+} был взяты $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ и $Sr(NO_3)_2$. Полученные порошки прокаливали при двух

температурах: 1200 °C и 1400 °C. В каждом порошке наблюдаются несколько фаз: цирконат стронция кубический, диоксид циркония, оставшийся из кристаллогидрата хлорида стронция, а также наличие небольшого количества $Sr_4Zr_3O_{10}$ при использовании $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ и температуре 1200 °C, что возможно объясняет наличие твердого раствора.

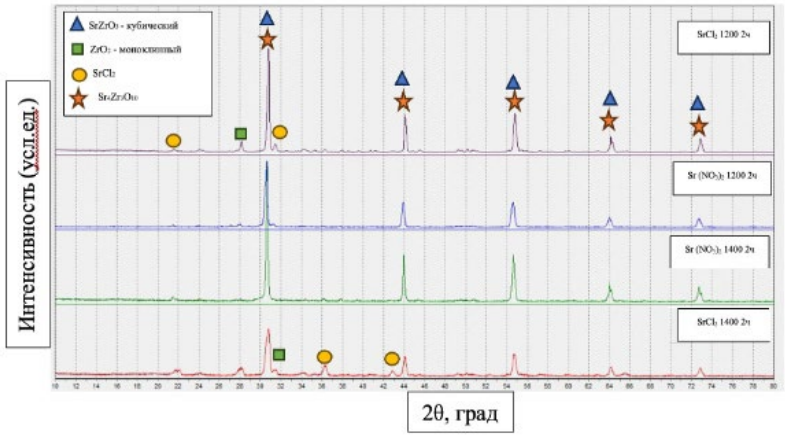


Рисунок 2 – Результаты РФА порошков с различными исходными реактивами и при температурах 1200, 1400 °C.

Наиболее интенсивные пики наблюдаются у порошка с исходной солью $Sr(NO_3)_2$ и температуре 1400 °C, что говорит о предпочтительности использования $Sr(NO_3)_2$ в качестве источника стронция и прокаливании при температуре в 1400 °C.

Выводы

На основании проведенного теоретического анализа и экспериментальных исследований керамических материалов в системе $SrO–ZrO_2$ можно сформулировать следующие выводы:

- Экспериментальным путём апробирован метод синтеза прекурсоров керамики на основе системы $SrO–ZrO_2$ с использованием глубокого эвтектического растворителя (битартрат холина – малоновая кислота), позволяющий на начальной стадии добиться высокой гомогенности смеси компонентов на молекулярном уровне.

- Методом РФА установлена зависимость фазового состава продуктов синтеза от типа исходного сырья и режимов термообработки:

- Наилучшие результаты по формированию целевой фазы $SrZrO_3$ достигнуты при использовании в качестве источника стронция нитрата стронция ($Sr(NO_3)_2$) и последующем прокаливании при температуре 1400°C.

- Использование нитрата стронция ($Sr(NO_3)_2$) и снижение температуры прокаливания до 1200°C приводит к неполному протеканию твердофазных реакций, что выражается в сохранении в продукте пиков исходного диоксида циркония (ZrO_2) и образованию промежуточных фаз (например, $Sr_4Zr_3O_{10}$).

- Увеличение времени выдержки при 1400°C с 1 до 8 часов приводит к повышению степени кристалличности $SrZrO_3$, о чём свидетельствует рост интенсивности и сужение дифракционных пиков на рентгенограммах.

Литература

1.Sebastian M. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties / M. Sebastian, R. Ubic, H. Jantunen // International Materials Reviews. – 2015. – Vol. 60, № 7. – P. 392–412.
2.Reaney I. M. Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks / I. M. Reaney, D. Iddles // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – Vol. 89, № 7. – P. 2063–2072.
3.Wang D. Cold sintering of microwave dielectric ceramics and devices / D. Wang, L. Li, J. Jiang et al. // Journal of Materials Research. – 2021. – Vol. 36. – P. 299-320.
4.Noguchi T., Okubo M., Yonemochi 0., Reactions in the system ZrO2—SrO//J. Amer. Ceram. Soc. 1969. V. 52. № 4. P. 178—181.
5.Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // Chemical Reviews. 2014. Vol. 114. No. 21. P. 11060–11082.
6.Abranches D.O., Coutinho J.A.P. Type V deep eutectic solvents: Design and applications // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2022. Vol. 35. C. 100612.
7.Abbott A.P., Boothby D., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids // Journal of the American Chemical Society. 2004. Vol. 126. No. 29. P. 9142–9147.
8.Stefanovic R., Ludwig M., Webber G.B., Atkin R., Page A.J. Nanostructure, hydrogen bonding and rheology in choline chloride deep eutectic solvents as a function of the hydrogen bond donor // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. Vol. 19. No. 4. P. 3297–3306.
9.Ashworth C.R., Mattews R.P., Welton T., Hunt P.A. Doubly ionic hydrogen bond interactions within the choline chloride-urea deep eutectic solvent // Physical Chemistry Chemical Physics. 2016. Vol. 18. No. 27. P. 18145–18160.
10.Agieienko V., Buchner R. Densities, viscosities, and electrical conductivities of pure anhydrous reline and its mixtures with water in the temperature range (293.15 to 338.15) K // Journal of Chemical & Engineering Data. 2019. Vol. 64. No. 11. P. 4763–4774.
11.Shahbaz K., Mjalli F.S., Vaakili-Nezhaad G., AlNashef I.M., Asadov A., Farid M.M. Thermogravimetric measurement of deep eutectic solvents vapor pressure // Journal of Molecular Liquids. 2016. Vol. 222. P. 61–66.
12.Binnemans K., Jones P.T. Ionic Liquids and Deep-Eutectic Solvents in Extractive Metallurgy: Mismatch Between Academic Research and Industrial Applicability // Journal of Sustainable Metallurgy. 2023. Vol. 9. No. 2. P. 423–438.
13.Wang Q.F., Gu Y.J., Li Q., Huang J.L., Chen M., Gao S., Kim B.H. Nano-crystalline powders and microwave dielectric properties of Zr0.8Sn0.2TiO4 ceramics derived using deep eutectic solvents // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2021. Vol. 32. No. 18. P. 23317–23324.

© Гагарина П.А., Харин О.И., 2026

УДК 666.3.017

Разработка низкотемпературной корундовой керамики на основе российского глинозема с наночастицами диоксида циркония

С.А. Казаков, Д.А. Першаев, Н.А. Макаров
ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ

Для исследований выбрали глинозем марки Г-00, который подвергали прокаливанию при температуре 1450 ^{o}C. Для интенсификации спекания материала вводили эвтектическую добавку. В качестве оксидной системы, наиболее подходящей для использования в технической керамике на основе корунда, выбрана эвтектическая точка в системе MnO-TiO_2 (MnO – 35 мас. %, TiO_2 – 65 мас. %) из-за ее относительно низкой температуры плавления (1290 ^{o}C), смачивания расплавом поверхности корунда и высокой прочности образующейся при охлаждении кристаллической фазы. Эвтектическую добавку получали путем предварительного смешивания оксида титана (рутил) и гидрокарбоната марганца в валковой мельнице с добавлением дистиллированной воды, корундовых мелющих тел и прокаливанием высушенного порошка при 1000 °C, с последующим повторным диспергированием в шаровой мельнице в водной среде. Эвтектику в системе MnO-TiO_2 вводили в оксид алюминия путем перемешивания в валковой мельнице мокрым способом с последующей сушкой на воздухе при температуре 75 – 80 °C. Для формования образцов использовали метод одноосного полусухого прессования при давлении 100 МПа, с использованием 5 мас. % раствора поливинилового спирта в качестве временной технологической связки. Образцы обжигали при максимальной температуре, указанной в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость плотности, пористости и прочности от состава и режима обжига

MnO-TiO_2, мас. %	Температура обжига, °C	Открытая пористость, %	Средняя плотность, г/см^3	Предел прочности при изгибе, МПа
3	1350	7,3	3,56	186 ± 5
	1400	6,3	3,68	187 ± 10
	1450	3,4	3,81	239 ± 15
4	1350	5,6	3,68	217 ± 5
	1400	5,0	3,71	221 ± 10
	1450	3,5	3,83	252 ± 20
5	1350	7,1	3,64	201± 5
	1400	4,8	3,82	236 ± 10
	1450	3,1	3,85	266 ± 20

Для улучшения физико-механических свойств материала было принято решение ввести в состав 10 и 20 мас. % ZrO_2. Добавка ZrO_2, согласно литературным данным, положительно влияет на повышение физико-механических характеристик, в том числе трещиностойкости [1].

Синтез диоксида циркония проводили методом химического осаждения. В качестве исходного сырья использовали оксихлорид циркония ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$). Микроструктура осажденного гидроксида циркония показана на рис. 1.

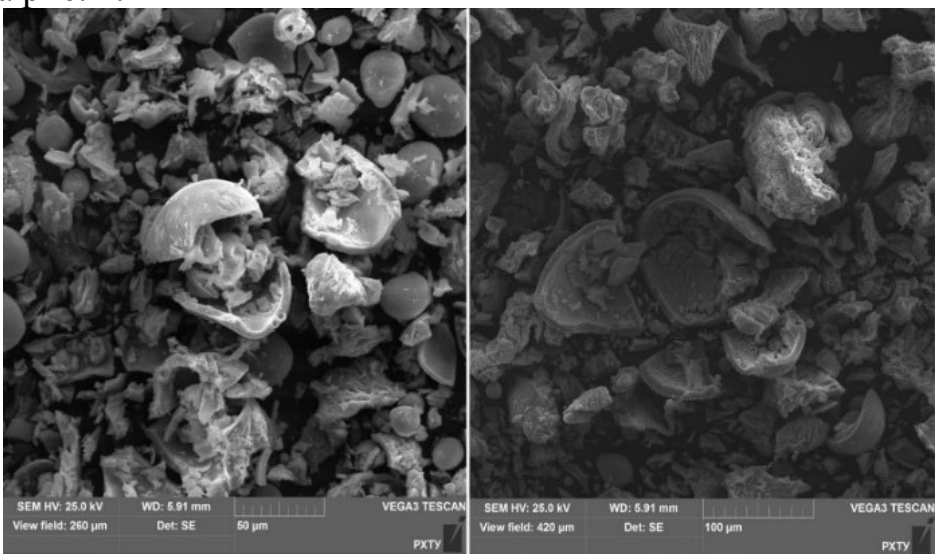


Рисунок 1. Фотографии микроструктуры порошков гидроксида циркония, синтезированных путем обратного химического осаждения

Диоксид циркония стабилизировали 3 мол. % Y_2O_3.

Результаты введения диоксида циркония в корундовую керамику на основе Г-00 приведены в таблице 2. За счет эффекта трансформационного упрочнения диоксида циркония удалось достичь прочности на изгиб около 600 МПа. Однако несмотря на достаточно высокую температуру обжига образцов (1450 °С) не удалось достичь нулевой открытой пористости. Это объясняется незначительным фазовым переходом диоксида циркония из тетрагональной фазы в моноклинную в присутствии эвтектики $MnO\text{-}TiO_2$.

Таблица 2. Зависимость плотности, пористости и прочности от состава и режима обжига

$MnO\text{-}TiO_2$, мас. %	ZrO_2 мас. %	Температура обжига, °С	Открытая пористость, %	Средняя плотность, г/см^3	Предел прочности при изгибе, МПа
3	10	1350	21,3	3,19	180 ± 15
		1400	7,7	3,73	315 ±15
		1450	5,4	3,79	355 ±20

4	10	1350	20,1	3,32	185 ± 10
		1400	6,9	3,71	310 ±10
		1450	5,5	3,78	360 ±20
5	10	1350	19,6	3,22	200 ± 10
		1400	6,7	3,74	345 ±15
		1450	3,3	3,80	375 ±20
3	20	1350	22,6	3,67	265 ±15
		1400	5,1	3,83	430 ± 10
		1450	4,2	4,01	500 ± 10
4	20	1350	21,1	3,76	245 ±15
		1400	5,4	3,88	450 ± 30
		1450	4,1	4,02	520 ± 30
5	20	1350	17,8	3,91	265 ±15
		1400	5,5	3,93	470 ± 30
		1450	2,8	4,03	570 ± 30

В результате проделанной работы установлено, что на основе отечественного глинозема марки Г-00 возможно изготовить конкурентоспособный корундовый материал, что обеспечивает меньшую зависимость от импортных источников сырья.

Литература

1.Лукин Е.С., Попова Н.А., Здвижкова Н.И. Прочная керамика на основе оксида алюминия и диоксида циркония // Стекло и керамика. – 1993. № 9 – 10. С. 25–29.

2.Харитонов Д.В., Куликова Г.И., Хмельницкий А.К., Анашкина А.А., Ударопрочная корундовая керамика для средств бронезащиты автомобильной военной техники // Актуальные вопросы разработки бронезащитных и конструкционных композитных материалов: Сборник трудов XX Всероссийской научно-практической конференции / Каспийск – 2023. – С. 76-78.

3.Харитонов Д.В., Русин М.Ю., Шер Н.Е., Алексеев М.К., Анашкина А.А., Куликова Г.И., Получение корундовой керамики на основе микропорошков электрокорунда // Вестник Технологического университета. – 2025. – Т. 28, № 1. – С. 83-88.

4.Лукин Е.С., Макаров Н.А. Особенности выбора добавок в технологии корундовой керамики с пониженной температурой спекания // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – №. 9. – С. 10-13.

5.Попова И. Н., Сергеева Т. Л. Импортозамещение в современной России: проблемы и перспективы // Beneficium. – 2022. – №. 2 (43). – С. 73-84.

© Казаков С.А., Першаев Д.А., Макаров Н.А., 2026

УДК 666.3

Композиционная керамика на основе нитрида алюминия

А.А. Евгеньев, А.Л. Юрков
ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ

С развитием науки и техники возрастают требования к свойствам керамических материалов, которые должны обладать высокой механической прочностью, термостойкостью, теплопроводностью и высокими электрофизическими свойствами.

Композиционная керамика на основе нитрида алюминия представляет особый интерес из-за высокой твердости, прочности, термостойкости и химической стойкости. Эти свойства делают её перспективным для использования в различных инженерных решениях, включая электронику, металлообработку, авиационную и космическую промышленность [1].

По литературным данным, введение некоторого количества металлической фазы в керамику материал может приобретать способность к поглощению высокочастотной энергии. Для такого вида поглотителей важен эффективный отвод тепла, поскольку поглощенные СВЧ колебания переходят в тепловые. Именно поэтому с целью получения в качестве диэлектрической составляющей был выбран нитрид алюминия.

Как было показано в работах Е.Н. Бухарина [2-3], спекание композиций нитрид алюминия-железо происходит по жидкофазному механизму. Есть предположение, что вслед за первой стадией переориентации зерен нитрида алюминия проходит стадия растворения-перекристаллизации, когда нитрид алюминия частично растворяется в расплаве железа и кристаллизуется из расплава на зернах, обеспечивая уплотнение материала и уменьшение пористости изделий (рисунок 1).

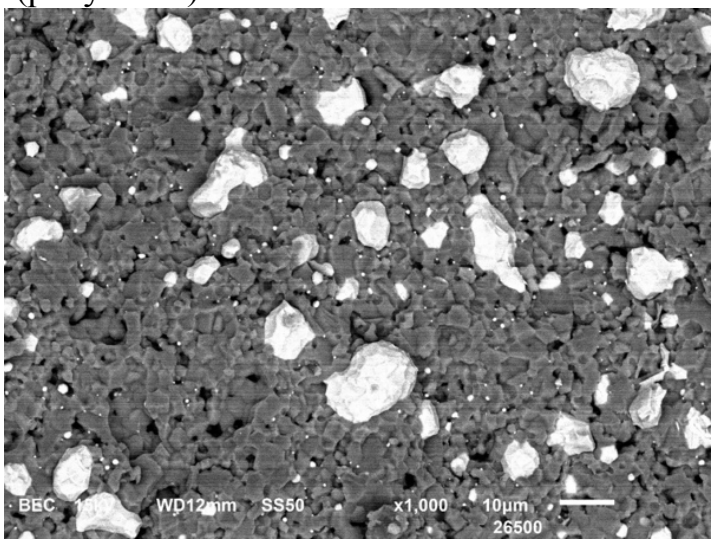


Рисунок 1 - Результаты СЭМ образцов кермета AlN – Fe. Приближение – x1000

По данным проведённого рентгенофазового анализа (рисунок 2) в спечённом изделии помимо фаз нитрида алюминия и железа других фаз не обнаружено, что может говорить об отсутствии взаимодействия AlN и Fe.

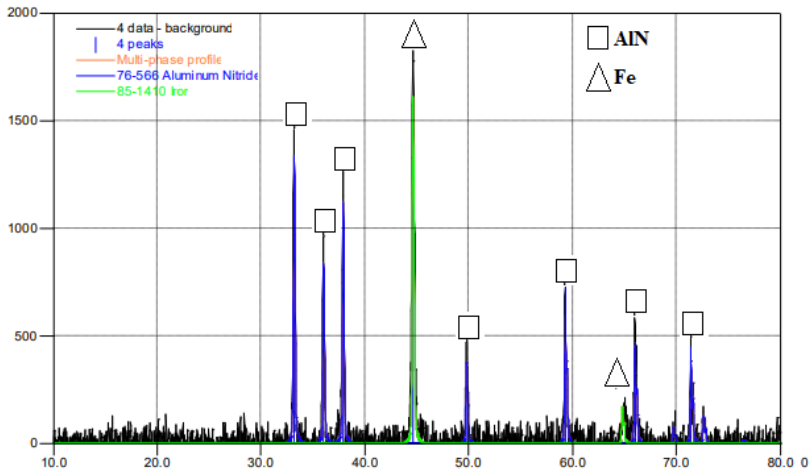


Рисунок 2 - Рентгенограмма керамического композита на основе AlN и железа

Установлено, что при температуре 1750 ± 50°C в материалах на основе нитрида алюминия и железа возможно достичь низкой пористости изделий, что может говорить о полном протекании процесса спекания.

Заключение

По результатам проделанной работы можно сделать вывод о жидкофазном механизме спекания композиционных керамических материалов в системе AlN – Fe. Однако, конкретные особенности механизмов спекания и чередование стадий спекания требуют уточнения. Также возможна оптимизация условий, ведущих к получению плотноспеченных материалов.

Литература

1. Заенчковский П.В., Макаров О.Ю. Перспективы применения керамических материалов в радиоэлектронной промышленности. Вестник ВГТУ. 2009. Т. 5. №7. С. 47–50.

2. Бухарин, Е.Н. Разработка состава и технологии керметов систем AlN - Me (Fe, Ni, Cr, Mo, W) для объемных поглотителей электромагнитной энергии: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 05.17.11 / Бухарин Евгений Николаевич - Москва, 1986. - 18 с.

3. Бухарин Е.Н., Ильина Е.Н. Объемные поглотители СВЧ-энергии в конструкциях современных электровакуумных СВЧ-приборов и измерительных устройств. Наукоемкие технологии. 2014 г. с 57-64.

© Евгеньев А.А., Юрков А.Л., 2026

УДК 666.654:666.762.43

Синтез материалов для керамики на основе lAcRo$_3$

Михеева В.А., Лемешев Д.О.
ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ

Керамические материалы на основе $LaCrO_3$ (хромита лантана) широко применяются в различных электротехнических устройствах в качестве резистивных элементов, работающих в области высоких температур. Существенным недостатком данных материалов является невысокая механическая прочность и термостабильность. На практике после 5–10 циклов нагревания (1000 °C) и охлаждения предел их прочности при изгибе может снизиться в несколько раз. В качестве причин, обуславливающих потерю прочности и термостабильности, можно рассматривать наличие фазовых переходов. Подавление таких полиморфных превращений осуществляется посредством введения в состав материала добавок, отличающихся по своей структуре и составу. Синтез хромита лантана осуществляют различными способами: обжигом шихты, (полученной помолом смеси оксидов) прокаливанием смеси солей металлов и их органических соединений, либо, используя соосаждение гидроксидов, гидротермальный метод, золь-гель метод.

В данном обзоре собраны и проанализированы способы синтеза материалов для керамики на основе $LaCrO_3$.

1.Синтез хромита лантана обжигом шихты

Способ применяется при получении сложных оксидных материалов, в частности к шихте для получения сложных оксидных соединений редкоземельных металлов (РЗМ) типа ABO_3, замещенных щелочными (ЩМ) и щелочноземельными (ЩЗМ) металлами, и может быть использован при производстве высокотемпературных электропроводящих керамических изделий, элементов тонкой технологической керамики, катализаторов для различных применений, элементов альтернативных источников энергии и др.

Известна шихта для получения хромитов лантана, замещенных щелочноземельными (ЩЗМ) металлами в позициях La или Cr. Формулы замещенных соединений выглядели следующим образом: $La_{1-x}Ca_xCrO_3$ (x=0,1–0,3); $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ (x=0,1–0,3); $LaCr_{1-x}Mg_xO_3$ (x=0,1–0,2). Шихту для получения соответствующих сложных оксидных соединений РЗМ готовят из следующих компонентов: La_2O_3 – предварительно отожженный в печи при T=1500 °C – 1 ч; $SrCO_3$; $CaCO_3$; MgO – предварительно отожженный в печи при T=1200 °C – 4 ч, а также Cr_2O_3 в каждом отдельном случае смешивают между собой исходя из химической формулы сложного оксидного соединения. Смешение исходных реагентов проводят в ацетоне с использованием шаров и емкостей, изготовленных из Y_2O_3 и частично стабилизированного ZrO_2, в течение 24 ч. После сушки полученные смеси быстро нагревают до T=1400 °C в течение 1 ч. С последующей выдержкой при этой температуре в течение 8 ч. Процедуры

промежуточного помола и нагрева продуктов синтеза повторяют дважды. В дальнейшем из полученных стехиометрических смесей готовят таблетки при помощи перемешивания соответствующих порошков с парафином в растворе этанола и прессования под давлением 98 МПа. Таблетки отжигают при T=800 °C в токе азота до завершения процесса дегидратации и затем подвергают термообработке при T=1900 °C – 1 ч в углеродной печи в токе аргона (чистота – 99,999 %). Стехиометрический состав продуктов синтеза контролируют при помощи рентгенофазового анализа. [1]

Указанная шихта характеризуется большой длительностью приготовления и большим количеством промежуточных операций при ее приготовлении, необходимостью использования дополнительной аппаратуры и химических реактивов (парафин, ацетон, этанол и т.д.), что приводит к удорожанию и усложнению технологии получения конечного продукта, кроме того, присутствие карбонатов металлов приводит к загрязнению продуктов синтеза углеродсодержащими примесями. [2]

2.Микроволновой синтез хромита лантана

Синтез хромита лантана проводят микроволновым разложением раствора эквимолярных количеств нитрата хрома(III) и гексагидрата нитрата лантана(III) в присутствии мочевины. Предположительно, на начальной стадии синтеза происходит разложение нитратов. Эта стадия сопровождается бурным выделением оксидов азота и углерода и приводит к образованию золя, состоящего из смеси гидроксидов хрома(III) и лантана(III). Большая скорость и довольно сильный перегрев реакции приводят к тому, что состав выделяющейся газообразной смеси достаточно сложен и не может быть достоверно установлен без отдельных исследований. Затем происходит термическое разложение полученного золя с образованием порошка хромита лантана:

$$Cr(NO_3)_3 + La(NO_3)_3 + (NH_2)_2CO \rightarrow LaCrO_3 + H_2O + NO_x\uparrow + CO_2\uparrow \quad (1)$$

Мощный локальный микроволновый нагрев реактора обеспечивает быстрое образование огромного количества зародышей и равномерное распределение оксидов металлов в них. Высокая скорость синтеза не допускает роста наночастиц до значительных размеров. Однако в результате сильного экзотермического эффекта отдельные частицы слипаются до микронных и более размеров.

Фазовый состав полученных образцов определяется путем рентгенофазового анализа. Он показывает, что получен $LaCrO_3$, который не содержит пиков примесей или непрореагировавших солей.

Полученные данные и их представление в виде количественного распределение позволяет говорить о среднем размере частиц в массе. До ультразвуковой обработки максимум приходится на размер в 360 нм. После обработки пик немного смещается в область меньших размеров частиц и приходится на значение 310 нм. Малое изменение количественного распределения при обработке ультразвуком может говорить о том, что лишь

незначительная общая доля наночастиц взаимодействовала при перегреве в последней стадии синтеза с образованием крупных агрегатов.

Для определения формы полученных в результате синтеза частиц и характера их объединения проводятся исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

В результате такого способа синтеза наночастиц $LaCrO_3$, не требуется работа с токсичными и дорогими прекурсорами. Непосредственно в ходе синтеза получается полидисперсная смесь, содержащая отдельные частицы порядка 0,3 нм и небольшое число пористых агрегатов, достигающих размера сотен микрон. Крупные агрегаты разрушаются при ультразвуковой обработке до микронных размеров. Полученные в ходе синтеза частицы представляют собой тонкие чешуйки толщиной 100 нм и менее. [3]

3.Получение хромита лантана трисоксалатным и оксалатным методами

Трисоксалатный метод:

В 5 мл воды растворяют 1,81 г $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. В другой пробирке растворяют 1,77 г $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ и приливают получившийся раствор к раствору нитрата лантана. Выпадает мелкодисперсный осадок зеленого цвета, который отфильтровывают на воронке со стеклянным фильтром, промывают 15 мл этилового спирта и высушивают на воздухе. Таким образом, получают 2,01 г $La[Cr(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$. [8]

2 г этого осадка прокаливают на газовой горелке до частичного разложения и удаления воды, а затем отжигают одну часть порошка (0,85 г) в течение 2 часов в печи при T=900 °C, а вторую часть (0,85 г) в течение 2 часов в печи при T=1200 °C. В печи происходит следующая реакция:

$$La[Cr(C_2O_4)_3] = LaCrO_3 + 3CO_2\uparrow + 3CO\uparrow \qquad (2)$$

После отжига получают 0,79 г образца, отожженного при T=900 ^oC и 0,78 г образца, отожженного при T=1200 °C темно-зеленого цвета. [8]

Оксалатный метод:

Для синтеза хромита лантана растворяют 1 г $LaCr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и 1, 257 г $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (в разных пробирках с 7 мл H_2O в каждой). Далее взаимодействие растворов можно осуществлять разными способами:

1) С предварительным нагреванием растворов и приливая $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (р-р) к $LaCr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (р-р);
2) С предварительным нагреванием растворов и приливая $LaCr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (р-р) к $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (р-р);

3) Без предварительного нагревания, приливая $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (р-р) к $LaCr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (р-р);

4) Без предварительного нагревания, приливая $LaCr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (р-р) к $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (р-р).

Экспериментально было получено, что быстрее всего и с наибольшим выходом реакция:

$La(NO_3)_3 + (NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] = 3NH_4NO_3 + La[Cr(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O\downarrow$ (3)

протекает без предварительного нагревания, приливая $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ (р-р) к $LaCr(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ (р-р). В результате реакции выпадает мелкодисперсный осадок темно-зеленого цвета, который отфильтровывают на воронке со стеклянным фильтром, промывают 20 мл этилового спирта и высушивают на воздухе.

Полученный $La[Cr(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$, после прокаливания на газовой горелке до полного удаления воды и частичного разложения, отжигают в печи при T=900 °C и 1200 °C в течение 3 часов. В печи происходит при этом следующий процесс: $2\ La[Cr(C_2O_4)_3] + 3O_2 = 2LaCrO_3 + 12CO_2\uparrow$ (4)

Так было получают 1,56 г $LaCrO_3$ при 900 °C и 1,23 г $LaCrO_3$ при 1200 °C. [12]

4.Получение хромита лантана плавлением стехиометрической смеси

Данный способ получения хромита лантана основан на прокаливании смеси оксидов хрома и лантана, взятых в стехиометрическом соотношении при 900 °C на воздухе. [5]

Однако, несмотря на сравнительно высокую температуру синтеза, полученный этим способом хромит лантана оказывается нестабильным при высоких температурах – разлагается на исходные оксиды при T >1800 °C.

При получении хромита лантана путем прокаливания смеси оксидов лантана и хрома, взятых в стехиометрическом соотношении, в смесь добавляют 0,1–3,0 мас. % оксида лития T=400–800 °C. Хромит, полученный таким способом, химически более стабилен при высоких температурах.

5.Золь-гель метод получения хромита лантана

Золь-гель способ синтеза хромита лантана с добавкой алюминия позволяет приблизиться к получению требуемой доменной структуры частиц в виде микро-фаз или частиц, обладающих по распределению компонентов структурой «ядро–оболочка», что способствует равномерному распределению компонентов в объеме материала, включая стабилизирующую структуру добавку. В качестве стабилизирующей добавки выбирают моноалюминат лантана, который отличается от хромита как по составу, так и по структуре. В моноалюминате лантана при T=980 °C протекает полиморфный энантитропный переход ромбоэдрической структуры в кубическую. Синтез золей хромита с различным содержанием алюмината лантана проведен методом однофазного золя. После перевода золя в ксеросостояние и прокаливания при T=450 °C получили исходные порошки заданных составов. Синтез хромита лантана проводили на воздухе и в вакууме по керамической технологии при T=800–1500 °C с изотермической выдержкой в течение 1–5 ч. Методом рентгенофазового анализа установлено, что однофазными являются образцы, отвечающие составам $(La_2O_3))\cdot(Cr_2O_3)_x\cdot(Al_2O_3)_{(1-x)}$, в пределах значений $0,8 < x < 1,0$. В образцах, содержащих большее количество алюмината, в которых

присутствуют как индивидуальные фазы хромита и алюмината, так и твердый раствор данных компонентов, тепловые эффекты фазового перехода увеличиваются скачком и растут до состава эквимолярной смеси компонентов. Дальнейшее снижение доли хромита в материале приводит к адекватному уменьшению теплового эффекта фазового перехода. [1]

Также существует синтез золя хромита лантана без добавок. Золь-гель процесс синтеза LaCrO, включает следующие стадии: смешение солей лантана и хрома в водном растворе при pH=5, осаждение коллоидных частиц добавлением в раствор гидроксида аммония до pH=11, удаление избытка воды с получением геля, термообработка геля при T=400 °C, измельчение и термообработка аморфного порошка при T=900 °C с получением поликристаллического порошка $LaCrO_3$. [6]

6.Твердофазовый синтез

Для получения хромита лантана и твердых растворов типа $La_{(1-x)}Ca_xCrO_3$ использовали предварительно прокаленные при T=1200 °C оксид лантана, оксид хрома и оксид кальция. Синтез в смеси порошков проводили при T=1400 °C в окислительной атмосфере в течение 48 часов.

На протекание синтеза оказывает большое влияние состав газовой атмосферы. Реакция в отсутствии кислорода идет медленнее, наличие непрореагировавших оксидов в продукте реакции наблюдается вплоть до 1100 °C, в то время как для завершения реакции в атмосфере воздуха требуется более низкая температура 900 °C. Синтез без образования промежуточного продукта возможен при проведении процесса в вакууме. [4]

Также существует другой вариант твердофазного синтеза хромита лантана. Исходный продукт состоит из химически чистых оксидов лантана La_2O_3 и хрома Cr_2O_3 и карбоната кальция $CaCO_3$ с размером частиц 5–15 мкм. Смесь для синтеза приготовлена в вибромельнице, смешивание и помол вели в течение 12 ч. Массовое содержание каждого компонента рассчитано из уравнения реакции с учётом потерь при прокаливании (ппп) исходных сырьевых материалов. Синтез стандартного хромита лантана $LaCrO_3$ проводят 16 ч при T=1400 °C. После первичного 8 ч синтеза смесь перемешивают. [5]

7.Прочие способы синтеза

LaCrO можно получить также термическим разложением соединений La(III) и Cr(VI) – хроматов лантана, пиролизом раствора цитратных комплексов лантана и хрома в этиленгликоле, гидротермальным синтезом, индукционным плавлением, окислением с участием топливных жидких смесей, криохимическим синтезом. Термическое разложение хроматов лантана в атмосфере азота происходит при температуре не ниже 650 °C, в воздушной среде- при температуре не ниже 700 °C. Данным способом получают порошки $LaCrO_3$ с удельной поверхностью 14–21 $м^2/г$. [4]

Термообработка раствора цитратных комплексов лантана и хрома в этиленгликоле при T=200–300 °C приводит к образованию промежуточного

пористого продукта, в котором равномерно распределены катионы лантана и хрома. Измельчение и пиролиз данного продукта на воздухе при T=750–800 °C приводит к образованию мелкодисперсного порошка $LaCrO_3$, имеющего средний размер частиц менее 0,2 мкм. Пиролиз сопровождается потерей массы до 40 %. Содержание остаточного углерода в синтезированном таким способом хромите лантана составляет 0,08–0,15 %. [6]

Гидротермальный синтез хромита лантана протекает при T=700–1000 °C и давлении 100 МПа. Исходными компонентами для синтеза являются аморфный гидроксид хрома(III) и оксид лантана(III). Способ позволяет получать порошки хромита лантана с однородным размером частиц. В зависимости от температуры синтеза средний размер частиц порошка может составлять от 0,5 до 1,0 мкм. [8]

Синтез $LaCrO_3$ окислением исходных компонентов при участии жидких топливных смесей позволяет получать порошки с размером частиц около 0,25 мкм и однородные по размеру. Топливная смесь обеспечивает в ходе своего сгорания тепловой эффект, необходимый для реакции синтеза $LaCrO_3$. В качестве топлива обычно используют мочевину или производные триазинов. Большое количество газа, выделяемое в ходе горения топливной смеси, препятствует агломерации частиц порошка. [6]

Получение хромита лантана методом соосаждения. В 10 мл воды растворяют 1,81 г $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 1,40 г $Cr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. К полученному раствору приливают 20 мл 13 %-ого раствора аммиака, после чего немедленно выпадает зеленоватый хлопьевидный осадок:

$$La(NO_3)_3 + Cr(NO_3)_3 + 6NH_4OH = La(OH)_3\downarrow + Cr(OH)_3\downarrow + 6NH_4NO_3, \quad (5)$$

который отфильтровывают на бумажном фильтре и высушивают на воздухе. Полученные таким образом 1,35 г этого осадка прокаливают на газовой горелке до частичного разложения и удаления воды, а затем отжигают одну часть порошка (0,55 г) в течение 2 часов в печи при T=900 °C, а вторую часть (0,5 г) в течение 2 часов в печи при T=1200 °C. В печи протекает следующий процесс: $La(OH)_3 + Cr(OH)_3 = LaCrO_3 + 3H_2O\uparrow$

После отжига получено 0,45 г образца 900 °C и 0,51 г образца 1200 °C темно-зеленого цвета. [8]

Литература

1. Керамика и композиционные материалы // Доклады VI Всероссийской научной конференции. – Сыктывкар, 2007. – 76 с. (Коми научный центр УрО РАН).

2. Синтез и исследование твердых растворов на основе оксида индия в системах In_2O_3– $ZrO_2(HfO_2)$ для получения материала интерконнектора топливного элемента Л. В. Морозова, М. В. Калинина, П. А. Тихонов, И. А. Дроздова, О. А. Шилова –2016 г.

3.В. В. Шиловских, П. В. Качанов, Н. Г. Суходолов. Микроволновый синтез хромита лантана // Вестник СПбГУ. Сер. 4. Физика. Химия. Т. 3(61). 2016. Вып. 1
4.Анохин А.С. Функциональные керамические материалы на основе хромита лантана : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.11 / Анохин Александр Сергеевич; Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. – Москва, 2013. – 145 с.
5.Супоницкий Ю.Л., Питов В.А. Способ получения хромита лантана // Патент SU 1 699 923 A2. 1992 г.
6.Шевчик А.П. Резистивные материалы и изделия на основе хромита лантана : автореферат диссертация ... доктора технических наук : 05.17.11 / Шевчик Андрей Павлович; Санкт-Петербургский государственный технологический институт. – Санкт-Петербург, 2011. – 40 с.
7.Кузнецов М.В., Морозов Ю.Г. Шихта для получения сложных оксидных материалов // Патент RU 2442750. 1999 г.
8.Азиев Р.В. Чепига А.А. Королев В.В. Синтез хроматов и хромитов РЗЭ и твердых растворов на их основе // Отчет по десятинедельному практикуму. 2008 г. 18 с.
9.Назаров Е.Е., Вартанян М.А., Макаров Н.А. Конвективная сушка как способ получения ксерогеля для синтеза спекающих добавок золь-гель методом // Успехи в химии и химической технологии. ТОМ XXXI. 2017. № 3 – с. 75-77
10.Горшков В.А., Юхвид В.И. Способ получения керамического материала на основе хромита лантана // Патент SU 2 361 845 C1. 2007 г.
11.М. Д. Михайлов. Современные проблемы материаловедения. Нанокомпозитные материалы. Изд. Политехнического университета. 2010 г. 209 с.
12.Рулев М.И., Козлякова Е.С. Синтез $ScCrO_3$ // Отчет по десятинедельному практикуму. 2008 г. 9 с.

© Михеева В.А., Лемешев Д.О., 2026

УДК 666.7.629.7

Современные методы синтеза порошков ZRC с регулируемой структурой (ОБЗОР)

Д.А. Першаев, А.С. Болдин, И.И. Войтович, М.А. Вартанян
ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ

Во второй половине XX века бурное развитие ракетно-космической техники, ядерной энергетики и авиации стимулировало создание нового класса материалов – сверхвысокотемпературной керамики (СВТК), способной работать при температурах выше 2000 °C в окислительных и эрозионных средах. К таким материалам относятся карбиды, бориды и нитриды переходных металлов, среди которых особое место занимает карбид циркония (ZrC) благодаря уникальному сочетанию тугоплавкости, твёрдости, теплопроводности и устойчивости к нейтронному облучению. Несмотря на выдающиеся характеристики, широкое применение ZrC сдерживается сложностью получения плотных и однородных материалов. Высокая ковалентность связи и низкие коэффициенты самодиффузии требуют либо экстремально высоких температур спекания (свыше 2000 °C), либо применения активирующих добавок, которые часто ухудшают эксплуатационные свойства.

Для изготовления реальных изделий из карбида циркония критически важен синтез фазово-чистого ZrC из прекурсоров и его последующее спекание – либо в объемной форме, либо в виде покрытия. Традиционные методы синтеза порошков ZrC (карботермическое восстановление, самораспространяющийся высокотемпературный синтез) позволяют получать фазово-чистый продукт, но не всегда обеспечивают контроль стехиометрии, однородность распределения легирующих элементов и требуют последующего длительного измельчения.

Характеристика исходных материалов, такие как чистота, размер частиц, морфология, концентрация дефектов в значительной степени влияют на спекаемость и образование дефектного ZrC. Также ключевую роль в получении ZrC для конкретных областей применения играет выбор метода синтеза и соответствующих параметров обработки.

Карботермическое восстановление – наиболее распространенный химический процесс синтеза порошков различных бескислородных соединений, в т.ч. ZrC, ZrB_2, TiC и др. [1 - 3]. Как правило, этот способ реализуют восстановлением различных Zr-содержащих прекурсоров, например, ZrO_2 или солей циркония (оксихлорида, силиката, ацетата и др.).

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – это сравнительно новый и простой метод получения фазово-чистых керамических и интерметаллических соединений путем экзотермических реакций в области реакционной смеси. Применительно к получению ZrC такой синтез реализуют, в частности, через реакцию Zr + C + Al. В чистом виде Zr + C реагируют при сверхвысоких температурах (~3400 К), однако Al играет роль активатора процесса. При температуре выше 660 °C он начинает плавится, улучшая

контакт между реагентами и капиллярно пропитывая агломераты, взаимодействует с Zr с образованием интерметаллидов и выделением дополнительной теплоты [4]. Потенциальные преимущества метода СВС заключаются в том, что процесс требует меньше энергии (требуется только воспламенитель) и более короткого времени обработки, всего в несколько секунд. Температура горения может достигать 5000 К, скорость распространения очень высока (до 25 см/с). За последние десятилетия исследователи широко изучили этот процесс и используют его для получения соединений боридов и карбидов переходных металлов [4 – 6].

Альтернативным методом синтеза ZrC является золь-гель метод. Главные преимущества этого метода заключаются в том, что реагенты распределены гомогенно на молекулярном уровне, что снижает кинетические барьеры между оксидом/алкоксидом металла и углеродсодержащим прекурсором, а также синтез может быть осуществлен при относительно низкой температуре [7 – 9].

Модифицированные золь-гель методы. Основное преимущество таких методов заключается в исключении стадии механической обработки порошков и сопутствующих ей проблем, а также низкую температуру синтеза. Тем не менее, количество работ, посвященных синтезу карбидов металлов из растворов, остается очень ограниченным [10 – 11]. Метод получения из жидких полимерных прекурсоров выгоден благодаря возможности смешивания компонентов в жидкой фазе, что приводит к формированию однородной микроструктуры и улучшению механических и химических свойств. Преимущества полимерных прекурсоров заключаются в их стабильности, простоте в обращении и наличии стехиометрического количества Zr и C [12 – 14].

Химическое осаждение из газовой фазы – процесс, используемый для получения тонких покрытий высокой чистоты, не содержащих кислорода (ZrC, SiC, ZrB и др.). Однако для получения покрытия ZrC важно контролировать такие параметры, как поток газа, термодинамика и молярное соотношение прекурсоров, влияние источника углерода, температура осаждения, давление реагентов, природа подложки и ее положение и т.д., поскольку фаза ZrC образуется тогда, когда молярное соотношение циркония к углероду находится в диапазоне от 1:1 до 1:0,61. Нестехиометрический ZrC негативно влияет на структурные и химические свойства покрытия ZrC [15 – 16].

Анализ литературы по ZrC показывает, что рассмотренные выше процессы эффективны и распространены для проведения реакций и получения композитов на основе ZrC. Однако некоторые исследовательские группы также использовали альтернативные методы для синтеза тонкодисперсного порошка или тонких покрытий из ZrC. Так, в работе [17] было получено покрытие из ZrC на композите C/C с помощью реакции в расплавленных солях в интервале температур 800 – 1000 °C (раствор-расплавный метод). Использовали смесь расплавленных солей KCl, NaCl и K_2ZrF_6, где K_2ZrF_6 служил для переноса Zr из расплавленной соли на поверхность композита C/C.

Также исследователи получали высокопроводящие композиты C/C-ZrC путем микроволновой гидротермальной реакции $ZrCl_4$ и войлока из углеродного волокна с последующим уплотнением и графитизацией при температуре 2500 °C в течение 2 ч в среде аргона [18].

В. Крачуин и др. получили высокотвердные нанокристаллические пленки ZrC на подложке кремния методом импульсного лазерного осаждения из поликристаллической мишени ZrC при температуре 30 – 500 °C в среде высокочистого CH_4 [19]. Л. Чен и др. синтезировали инкапсулированный нанкристаллический (10 нм) ZrC в графитовом углероде методом импульсной плазмы в жидкости, где в качестве источников Zr и углерода использовали циркониевый электрод и этанол соответственно, образцы продемонстрировали высокую стойкость к окислению [20]. Л. Бай и др. синтезировали ультрадисперсный порошок ZrC (< 100 нм) с использованием радиочастотной плазмы при атмосферном давлении, в среде $ZrCl_4$ и CH_4. Этот процесс оказался перспективен для масштабирования [21]. Х. М. Куй и др. получили нановолокна ZrC сочетанием электроспиннинга и отжига при 1400 – 1600 °C с использованием раствора ацетилацетоната циркония и фенольных смол, растворенных в смеси растворителей этилового спирта и 2,4-пентадиона [22].

Литература

1.J. Li, Z.Y. Fu, W.M. Wang, H. Wang, S.H. Lee and K. Niihara. Preparation of ZrC by self-propagating high-temperature synthesis // Ceramics International. 2010. Vol. 36. P. 1681-1686.

2.R. Ebrahimi-Kahrizsangi, K. Javadi and A. Saidi. Combustion synthesis of Fe – ZrC composite from activated ZrO_2, C and Mg powders in presence of iron // Powder Metallurgy. 2012. Vol. 55(1). P. 71-75.

3.J. Dong, W. Shen, X. Liu, X. Hu, B. Zhang, F. Kang, J. Gu, D. Li and N.P. Chen. A new method synthesizing the encapsulated ZrC with graphitic layers // Materials Research Bulletin. 2001. Vol. 36(5-6). P. 933-938.

4.M. Song, B. Huang, M. Zhang and J. Li. Reaction Synthesis of Nano-scale ZrC Particulates by Self-propagating High-temperature Synthesis from Al–Zr–C Powder Mixtures // ISIJ International. 2008. Vol. 48(7). P. 1026-1029.

5.M. Zhang, Q. Hu, B. Huang, J. Li and J. Li. In situ Synthesis of Nano-sized ZrC and Its Formation Mechanism by Combustion Synthesis from Zr–C–Cu System // ISIJ International. 2011. Vol. 51(10). P. 1576-1579.

6.T. Tsuchida and S. Yamamoto. Mechanical activation assisted self-propagating high-temperature synthesis of ZrC and ZrB_2 in air from Zr/B/C powder mixtures // Journal of the European Ceramic Society. 2004. 24(1). P. 45-51.

7.C. Ang, T. Williams, A. Seeber, H. Wang and Y.B. Cheng. Synthesis and Evolution of Zirconium Carbide via Sol–Gel Route: Features of Nanoparticle Oxide–Carbon Reactions // Journal of the American Ceramic Society. 2013. Vol. 96(4). P. 1099-1106.

8.C.R. Rambo, J. Cao, O. Rusina and H. Sieber. Manufacturing of biomorphic (Si, Ti, Zr)-carbide ceramics by sol-gel processing // Carbon. 2005. Vol. 43(6). P. 1174-1183.

9.M. Umalas, V. Reedo, A. Lohmus and I. Hussainova. Synthesis of ZrC-TiC Blend by Novel Combination of Sol-Gel Method and Carbothermal Reduction // Key Engineering Materials. 2013. Vol. 527. P. 62-67.
10.C. Yan, R. Liu, Y. Cao, C. Zhang and D. Zhang. Synthesis of submicrometer zirconium carbide formed from inorganic–organic hybrid precursor pyrolysis // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2012. Vol. 64(1). P. 251-256.
11.I. Hasegawa, Y. Fukuda and M. Kajiwara. Inorganic-organic hybrid route to synthesis of ZrC and Si–Zr–C fibres // Ceramics International. 1999. Vol. 25(6). P. 523-527.
12.Q. Li, H. Zhou, S. Dong, Z. Wang, P. He, J. Yang, B. Wu and J. Hu. Fabrication of a ZrC – SiC matrix for ceramic matrix composites and its properties // Ceramics International. 2012. Vol. 38(5). P. 4379-4384.
13.X. Tao, W. Qiu and H. Li. Synthesis of Nanosized Zirconium Carbide (ZrC) by a Polymeric Precursor Route // Advanced Materials Research. 2012. Vol. 393-395(2012). P. 373-376.
14.Z. Chen, W. Wu, Z. Chen, X. Cong and J. Qiu. Microstructural characterization on ZrC doped carbon/carbon composites // Ceramics International. 2012. Vol. 38(1). P. 761-767.
15.Q. Liu, L. Zhang, L. Cheng and Y. Wang. Morphologies and growth mechanisms of zirconium carbide films by chemical vapor deposition // Journal of Coatings Technology and Research. 2009. Vol. 6(2). P. 269-273.
16.Y. Long, A. Javed, J. Chen, Z.K. Chen, X. Xiong. Phase composition, microstructure and mechanical properties of ZrC coatings produced by chemical vapor deposition // Ceramics International. 2014. Vol. 40(1A). P. 707-713.
17.S. Chen, H. Hu, Y. Zhang, C. Zhang, G. Li. Low Temperature Preparation of ZrC Coatings on C/C Composite via Molten Salt Reaction // Key Engineering Materials. 2013. Vol. 531-532. P. 79-83.
18.C. Li, K. Li, H. Li, Y. Zhang, L. Liu and C. Sun. Microstructure and thermal conductivity of carbon/carbon composites containing zirconium carbide // Journal of Materials Science. 2013. Vol. 48(2013). P. 7568-7573.
19.V. Craciun, E.J. McCumiskey, M. Hanna, C.R. Taylor. Very hard ZrC thin films grown by pulsed laser deposition // Journal of the European Ceramic Society. 2013. Vol. 33(12). P. 2223-2226.
20.L. Chen, C. Iwamoto, E. Omurzak, S. Takebe, H. Okudera, A. Yoshiasa, S. Sulaimankulova and T. Mashimo. Synthesis of zirconium carbide (ZrC) nanoparticles covered with graphitic “windows” by pulsed plasma in liquid // RSC Advances. 2011. Vol. 1. P. 1083-1088.
21.L. Bai, H. Zhang, H. Jin, F. Yuan, S. Huang and J. Li. Radio-Frequency Atmospheric-Pressure Plasma Synthesis of Ultrafine ZrC Powders// International Journal of Applied Ceramic Technology. 2013. Vol. 10(S1). P. E274-E281.
22.X.M. Cui, Y.S. Nam, J.Y. Lee, W.H. Park. Fabrication of zirconium carbide (ZrC) ultra-thin fibers by electrospinning // Materials Letters. 2008. Vol. 62(12-13). P. 1961-1964.

© Першаев Д.А., Болдин А.С., Войтович И.И., Вартанян М.А., 2026

УДК 666.3

Синтез керамики на основе zn_2sno_4, модифицированной добавками d-элементов

А.Д. Савельев, В.В. Анисимов, Н.А. Макаров
ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ

Ортостаннат цинка (Zn_2SnO_4) – сложный оксид со структурой обратной шпинели, сочетающий высокую термическую и химическую стабильность, широкую запрещённую зону (3,6–3,9 эВ) и прозрачность в видимом диапазоне [1, 2]. Эти свойства делают его перспективным материалом для использования в качестве слоя переноса электронов в перовскитных солнечных элементах [3], а также в газовых сенсорах [4] и фотокаталитических системах [5].

Ключевым инструментом управления функциональными характеристиками Zn_2SnO_4 является модификация ионами переходных металлов (d-элементов). Введение Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} или Fe^{2+} позволяет целенаправленно изменять электронную проводимость, ширину запрещённой зоны, дефектную структуру и микроструктуру керамики. Например, марганец способствует уплотнению материала, а кобальт и никель повышают проводимость [6 - 10]. Однако влияние природы d-элемента на процессы спекания и конечные свойства керамики требует детального изучения.

Целью данной работы является синтез керамики на основе Zn_2SnO_4, модифицированной добавками Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и Fe^{2+}, с помощью золь-гель метода в разных температурных режимах (1400 – 1550℃), для выявления оптимальных условий.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов для синтеза ортостанната цинка использовали кристаллогидраты хлорида олова (II) и нитрата цинка.

Смешение проводили в 8 мас. % водном растворе поливинилового спирта (ПВС) при комнатной температуре. В качестве осадителя добавляли карбонат аммония. Полученный гель выдерживали 48 ч при 25 °С, затем сушили в СВЧ-печи (800 Вт, 30 мин). Ксерогель измельчали и обжигали при 950 °С (скорость нагрева 2 °С/мин, выдержка 2 ч) для формирования фазы Zn_2SnO_4.

Модифицирование проводили введением кристаллогидратов хлоридов марганца (II) и железа (II), нитратов никеля (II) и кобальта (II) в количестве 5 мол. % в пересчете на прокаленное вещество. Смеси измельчали в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта (30 мин), сушили при 70 °С и подвергали термообработке при 950 °С (2 ч, 2 °С/мин). После повторного измельчения к порошку добавляли 5 мас. % ПВС и прессовали таблетки (диаметр 25,25 мм) при давлении 100 МПа. Обжиг проводили при 1400, 1500 и 1550 °С (выдержка 2 ч, скорость нагревания – 2 °С/мин).

Таблица 1 – Исходные материалы для синтеза Zn_2SnO_4 и модификаторов

Вещество	Формула	Химическая чистота
Хлорид олова (IV) 5-водный	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	ч.
Нитрат цинка 6-водный	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	ч.
Карбонат аммония	$(NH_4)_2CO_3$	ч.
Хлорид марганца (II) 4-водный	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	ч.д.а.
Нитрат кобальта (II) 6-водный	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	ч.
Нитрат никеля (II) 6-водный	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	ч.д.а.
Хлорид железа (II) 4-водный	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	ч.

Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3М, CuKα-излучение). Открытую пористость, водопоглощение и среднюю плотность рассчитывали по ГОСТ 2409–2014 методом гидростатического взвешивания. Линейную и объёмную усадку определяли по изменению геометрических размеров образцов до и после обжига.

Обсуждение результатов

Рентгенофазовый анализ (рис. 1, слева) показал, что синтезированный при 950 °C порошок Zn_2SnO_4 содержит основную фазу со структурой обратной шпинели (JCPDS 24-1470) и незначительные примеси SnO_2 и ZnO. При введении 5 мол. % d-элементов дополнительные пики оксидов добавок отсутствуют, что свидетельствует о формировании твёрдых растворов замещения $Zn_{2-x}Me_xSnO_4$. Наблюдается смещение дифракционных максимумов (рис. 1, справа), величина которых зависит от разницы в ионных радиусах Me^{2+} и Zn^{2+}.

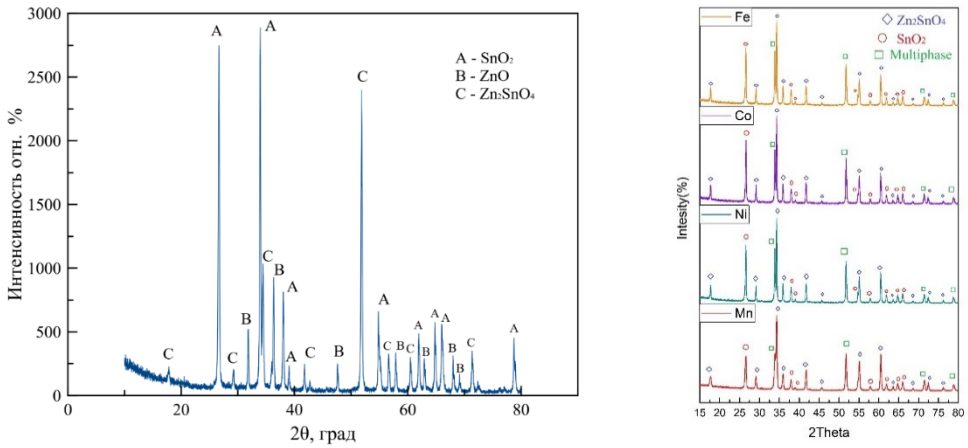


Рисунок 1 - Результат рентгенофазового анализа для порошка ортостанната цинка

Влияние добавок на процессы спекания оценивали по открытой пористости, усадке и плотности керамики (табл. 2, 3).

Таблица 2 – Открытая пористость (%) керамики Zn_2SnO_4 с добавками d-элементов

Добавка	Температура обжига, °C		
	1400 °C	1500 °C	1550 °C
Fe^{2+}	9,80	4,10	4,12
Ni^{2+}	15,23	16,20	15,20
Co^{2+}	19,50	18,50	17,20
Mn^{2+}	21,15	0,10	0,10

Наибольшее влияние на уплотнение демонстрирует добавка Mn^{2+}: при 1500 °C пористость снижается до 0,1%, а плотность достигает 5,90 г/см³ (табл. 2). Это объясняется близостью ионного радиуса Mn^{2+} (0,83 Å) к Zn^{2+}, высокой диффузионной активностью MnO и возможным переходом марганца в другие степени окисления, интенсифицирующим спекание. Добавки Co^{2+} и Ni^{2+} малоэффективны – пористость остаётся на уровне 15–20 % во всём диапазоне температур, что связано с меньшими ионными радиусами (0,69–0,75 Å) и, вероятно, торможением диффузии.

Таблица 3 – Линейная усадка, объёмная усадка и средняя плотность (T = 1550 °C)

Добавка	Линейная усадка, %	Объёмная усадка, %	Средняя плотность, г/см³
Fe^{2+}	20,74	52,95	5,71
Ni^{2+}	18,77	49,70	5,45
Co^{2+}	17,94	49,45	5,37
Mn^{2+}	19,84	46,91	5,90

Максимальная плотность (5,90 г/см³) достигнута для образца с Mn^{2+}, что согласуется с минимальной пористостью. Образцы с Fe^{2+} показывают наибольшую линейную и объёмную усадку (20,74 % и 52,95 % соответственно), однако их плотность (5,71 г/см³) ниже, чем у Mn-содержащей керамики, что может быть связано с образованием небольшого количества жидкой фазы или повышенным испарением компонентов.

Выводы

Введение 5 мол. % Mn^{2+} в керамику Zn_2SnO_4 снижает открытую пористость до 0,1% при 1500 °C и обеспечивает максимальную плотность 5,90 г/см³. Добавки Co^{2+} и Ni^{2+} в том же количестве неэффективны для уплотнения: пористость остаётся в интервале 15–20% во всём диапазоне температур спекания (1400–1550 °C). Добавка Fe^{2+} приводит к наибольшей линейной (20,74%) и объёмной (52,95%) усадке при 1550 °C, однако плотность керамики (5,71 г/см³) ниже, чем у Mn-содержащих образцов. По данным РФА, все исследованные d-элементы образуют твёрдые растворы замещения $Zn_{2-x}Me_xSnO_4$ без появления дополнительных фаз; величина смещения дифракционных максимумов коррелирует с разницей ионных радиусов. Таким образом, плотность и пористость керамики Zn_2SnO_4 определяются природой модифицирующего d-элемента, причём Mn^{2+} является оптимальным для получения плотного материала.

Литература:

1. Kim D. W. Photoelectrochemical Study of the Band Structure of Zn_2SnO_4 Prepared by the Hydrothermal Method / D. W. Kim, S. S. Shin, I. S. Cho, S. W. Lee, D. H. Kim, K. S. Hong // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – Vol. 131, No. 5. – P. 1862–1869. – DOI 10.1021/ja806719x.

2. Karthik K. R. G. Physical and Electrical Properties of Single Zn_2SnO_4 Nanowires / K. R. G. Karthik, B. P. Andreasson, C. Sun, S. S. Pramana, B. Varghese, C. H. Sow, N. Mathews, L. H. Wong, S. G. Mhaisalkar // ECS Transactions. – 2011. – Vol. 35, No. 10. – P. 27–34. – DOI 10.1149/1.3505875.

3. Nadeem S. Solution-Processed Zinc-Tin-Based Ternary Oxide Electron Transport Layers for Planar Perovskite Solar Cells / S. Nadeem, N. Shahzad, S. Mehmood, M. A. Malik, M. A. Malik, M. Shahid, F. Sher, J. Akhtar, M. A. R. Anjum // Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science. – 2025. – Vol. 222, No. 4. – P. 2400700. – DOI 10.1002/pssa.202400700.

4. Mane S. H. Hydrothermal synthesis of nanostructured Zn_2SnO_4 ternary metal oxide semiconductor for toxic gas sensing application and its characterization study / S. H. Mane, T. S. Wagh, G. H. Jain, M. K. Deore // Sensor Review. – 2024. – Vol. 44, No. 1. – P. 1–16. – DOI 10.1108/SR-04-2024-0317.

5. Hu W. Nanoarchitectonics of Zn_2SnO_4/ZnO heterostructure composites for better photocatalytic performance / W. Hu, W. Wang, Z. Chen, Y. Chen, X. Li // Ionics. – 2024. – Vol. 30. – P. 4133–4142. – DOI 10.1007/s11581-024-05553-x.

6. Zang G. Z. Effect of MnO on the Microstructure and Electrical Properties of SnO_2–Zn_2SnO_4 Ceramic Composites / G. Z. Zang, J. Du, R. Q. Chu, Z. J. Xu // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2019. – Vol. 30. – P. 3865–3870. – DOI 10.1007/s10854-019-00672-w.
7. Gao S. Influencing Factors of Low- and High-Temperature Behavior of Co-doped Zn_2SnO_4–Graphene–Carbon Nanocomposite as Anode Material for Lithium-Ion Batteries / S. Gao, B. Fan, R. Xu, L. Wang, J. Luo // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2017. – Vol. 794. – P. 14–20. – DOI 10.1016/j.jelechem.2017.03.020.
8. Arora I. Optoelectronic Property Correlation with Structure and Valence Band Spectra for Fe-Doped Zn_2SnO_4-Nanostructured Films / I. Arora, C. Ghorui, V. Natarajan, H. Singh, P. K. Sharma, A. K. Chaudhary, T. S. Sathiaraj // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2023. – Vol. 34, Article No. 2301. – DOI 10.1007/s10854-023-11736-5.
9. Hameed R. K. Structural, Morphological, and Optical Properties of Co and (Co, Fe) Co-doped Zn_2SnO_4 Nanoparticles Prepared by Hydrothermal Method for Antibacterial Activity / R. K. Hameed, S. M. H. AL-Jawad, N. J. Imran // Optical and Quantum Electronics. – 2024. – Vol. 56, Article No. 1103. – DOI 10.1007/s11082-024-07043-w.
10. Arora I. Enhancement of Mn^{2+} Contributions on Improvement of Electrical Characteristics for Sol–Gel Deposited $Zn_{2-x}Mn_xSnO_4$ Nanostructured Films / I. Arora, P. Kumar // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2020. – Vol. 31. – P. 12725–12734. – DOI 10.1007/s10854-020-03823-4.
© Савельев А.Д., Анисимов В.В., Макаров Н.А., 2026

УДК 625.72

Барьеры внедрения инноваций в дорожном хозяйстве: анализ организационно-правовых проблем и пути их решения

К.И. Соколова, А.Н. Кутлияров, И.А. Кутлияров
ФГБОУ ВО Башкирский государственный аграрный университет, Уфа, РФ

Дорожное хозяйство является одной из базовых отраслей экономики, напрямую влияющих на транспортную доступность, безопасность движения и инвестиционную привлекательность регионов. В последние годы в России активно декларируется курс на технологическое обновление инфраструктуры, внедрение новых материалов и цифровых решений.

Однако практика показывает, что значительная часть инновационных разработок остается на уровне экспериментальных участков или локальных проектов. Системного перехода к широкому применению инноваций в дорожном строительстве не происходит.

Объектом исследования является организационно-правовая среда дорожного хозяйства Российской Федерации, включающая систему государственного регулирования, контрактных отношений и нормативно-технического обеспечения.

Предмет исследования – совокупность организационных и правовых барьеров, сдерживающих внедрение инновационных технологий и материалов в дорожном строительстве.

Цель настоящей статьи — выявить основные административные и правовые барьеры внедрения инноваций и предложить комплекс мер по их преодолению.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

1. Проанализировать влияние действующей контрактной системы и методов ценообразования на мотивацию подрядчиков к применению инноваций.
2. Исследовать проблемы устаревшей нормативно-технической базы и ее влияние на прохождение экспертизы инновационных проектов.
3. Оценить потенциал контрактов жизненного цикла как инструмента стимулирования внедрения долговечных технологий.
4. Выявить проблемы координации отраслевой науки и предложить пути их решения.
5. Разработать рекомендации по совершенствованию организационно-правовой модели дорожного хозяйства с учетом задач национального проекта «Инфраструктура для жизни».

Организационно-правовая среда дорожного хозяйства. Дорожная отрасль функционирует в условиях жесткого государственного регулирования. Заказчиками выступают федеральные и региональные органы власти, а финансирование осуществляется преимущественно из бюджетных средств. Ключевую роль в управлении федеральной дорожной сетью играют структуры, подведомственные Федеральное дорожное агентство и Госкомпания «Автодор». При этом подрядные организации работают в рамках законодательства о контрактной системе, где на протяжении длительного

времени приоритет отдавался минимальной цене контракта. Такая модель объективно снижает мотивацию к внедрению более дорогих, но долговечных технологий.

Проблема ценообразования и контрактной системы. Исторически государственные закупки в строительстве были ориентированы на принцип наименьшей стоимости предложения. В условиях высокой конкуренции подрядчики стремятся снижать сметную стоимость, что зачастую приводит к использованию традиционных, проверенных, но не инновационных решений.

Инновационные материалы и технологии: требуют дополнительных испытаний; предполагают более высокие первоначальные затраты; не всегда имеют прямое отражение в действующих сметных нормативах.

В результате подрядчик экономически не заинтересован брать на себя риски внедрения новых решений.

Система ценообразования в строительстве часто не учитывает реальную стоимость жизненного цикла объекта. Расчеты производятся преимущественно на стадии строительства, без достаточного учета будущих расходов на содержание и ремонт.

Это приводит к парадоксальной ситуации: технология, обеспечивающая снижение эксплуатационных затрат на 20–30 %, оказывается менее привлекательной на этапе торгов из-за более высокой стартовой цены.

Устаревшая нормативно-техническая база. Серьезным барьером внедрения инноваций является несоответствие нормативной базы современному уровню развития технологий.

Многие ГОСТы и отраслевые стандарты разрабатывались десятилетия назад и ориентированы на традиционные материалы. Применение новых композитных вяжущих, полимерных модификаторов или цифровых систем мониторинга требует разработки специальных технических условий (СТУ) и прохождения дополнительных согласований.

Особую роль в экспертизе проектной документации играет Главгосэкспертиза России. В отсутствие прямого упоминания инновационного материала в действующих нормативных документах согласование проекта может затянуться или потребовать дополнительных обоснований.

Таким образом, нормативная система становится фактором сдерживания, а не стимулом развития.

Контракты жизненного цикла как инструмент реформирования. В странах Европы и США широко применяется модель долгосрочных контрактов, при которой подрядчик отвечает не только за строительство, но и за эксплуатацию объекта в течение 10–30 лет. Такая схема стимулирует использование более качественных и долговечных материалов, поскольку экономия на этапе строительства приводит к увеличению затрат в период эксплуатации. В России механизм контрактов жизненного цикла постепенно развивается, однако пока применяется ограниченно. Преимущества данной модели: перераспределение рисков между заказчиком и подрядчиком; повышение качества строительного контроля; ориентация на стоимость жизненного цикла, а не только на

начальную цену; снижение аварийности и повышение безопасности движения. Расширение практики контрактов жизненного цикла может стать ключевым фактором повышения инновационной активности отрасли [таблица 1].

Таблица 1 - Сравнительный анализ традиционной модели и модели КЖЦ

Критерий сравнения	Традиционная модель (ориентация на минимальную цену)	Модель Контракта жизненного цикла (КЖЦ)
Предмет контракта	Строительство или ремонт объекта	Строительство + последующее содержание и эксплуатация (10–30 лет)
Критерий эффективности	Минимальная стоимость строительства	Минимальная совокупная стоимость владения
Ответственность подрядчика	Завершение этапа строительства (гарантия 4-8 лет)	Качество объекта и его эксплуатационные характеристики весь срок контракта
Мотивация к инновациям	Низкая (риски дороги, нет стимула экономить на будущем)	Высокая (инновации снижают будущие затраты подрядчика)
Объект экономии	Материалы и технологии на этапе стройки	Энергоресурсы, ремонты, уборка на этапе эксплуатации
Риски превышения бюджета	Несет государство (доп. сметы на ремонт)	Несет подрядчик (включены в единый платеж)

Роль отраслевой науки и научно-исследовательских институтов. В советский период дорожная отрасль опиралась на развитую сеть специализированных научно-исследовательских институтов. Они занимались: разработкой нормативов; испытанием новых материалов; сопровождением крупных инфраструктурных проектов.

В настоящее время наблюдается фрагментация научных исследований и недостаточное финансирование прикладной науки. Отсутствие централизованной координации приводит к тому, что инновации не получают системного внедрения.

Для преодоления данной проблемы необходимо:

1. Государственное финансирование прикладных исследований;
2. Создание центров компетенций по инновационным материалам;
3. Интеграция научных организаций с производственными предприятиями;
4. Развитие цифровых платформ обмена данными и результатами испытаний.

Влияние организационных барьеров на безопасность. Отказ от внедрения инновационных решений влияет не только на экономику, но и на безопасность дорожного движения. Современные материалы позволяют: повысить сцепные свойства покрытия; увеличить устойчивость к колееобразованию; снизить риск разрушения дорожной одежды; улучшить видимость разметки и устойчивость к погодным воздействиям.

Недостаточная гибкость системы управления приводит к замедлению внедрения технологий, способных сократить аварийность и повысить эксплуатационную надежность трасс [таблица 2].

Таблица 2. Влияние внедрения инноваций на безопасность дорожного

Инновационное решение/материал	Влияние на эксплуатационные характеристики	Прямой эффект для безопасности движения
Щебеночно-мастичный асфальтобетон (ЩМА) с полимерными добавками	Высокая шероховатость, устойчивость к сдвигу, трещиностойкость	Сокращение тормозного пути, предотвращение заносов, отсутствие колеи
Высокопрочный долговечный цементобетон	Стабильность ровности покрытия, отсутствие деформаций	Устойчивость автомобиля при маневрах, комфорт управления
Световозвращающие материалы (стеклошарики) для разметки	Сохранение видимости разметки в темноте и при дожде	Снижение аварийности в ночное время и в сложных погодных условиях
Цифровые системы мониторинга (датчики в основании дороги)	Контроль состояния земляного полотна, раннее выявление пучин	Предотвращение внезапных разрушений и провалов

Перспективы в рамках национальных программ. Реализация национального проекта «Инфраструктура для жизни» на период 2025–2030 гг. создает окно возможностей для реформирования отрасли. Для достижения целевых показателей необходимо: переход к оценке проектов по критерию жизненного цикла; актуализация нормативно-технической базы; внедрение механизмов страхования инновационных рисков; развитие цифрового строительного контроля; стимулирование внедрения отечественных разработок.

Анализ организационно-правовых аспектов внедрения инноваций в дорожном хозяйстве показывает, что технологическое отставание отрасли обусловлено не дефицитом разработок, а системными барьерами управления. Ключевые проблемы заключаются в: ориентации контрактной системы на минимальную цену; устаревшей нормативной базе; недостаточной координации научных исследований; ограниченном применении контрактов жизненного цикла.

Для перехода от пилотных проектов к массовому внедрению инноваций требуется комплексная реформа организационно-управленческой модели отрасли.

Основными направлениями должны стать:

1. Расширение практики контрактов жизненного цикла;
2. Модернизация нормативно-технической документации;
3. Возрождение отраслевой науки;
4. Формирование системы оценки стоимости жизненного цикла;
5. Усиление роли строительного контроля и цифрового мониторинга.

Только при условии системных изменений дорожная отрасль сможет обеспечить устойчивое развитие инфраструктуры, повышение безопасности и достижение стратегических целей национальных программ.

Литература

1. Федеральный закон от 05.04.2013 № 44-ФЗ «О контрактной системе в сфере закупок товаров, работ, услуг для обеспечения государственных и муниципальных нужд» // Собрание законодательства РФ. — 2013. — № 14. — Ст. 1652.
2. Постановление Правительства РФ от 30.08.2017 № 1042 «Об утверждении Правил определения размера штрафа, начисляемого в случае ненадлежащего исполнения заказчиком, поставщиком (подрядчиком, исполнителем) обязательств, предусмотренных контрактом» // Собрание законодательства РФ. — 2017. — № 36. — Ст. 5458.
3. Распоряжение Правительства РФ от 04.11.2017 № 2438-р «Об утверждении перечня документов по стандартизации, обязательное применение которых обеспечивает безопасность дорожного хозяйства» // Собрание законодательства РФ. — 2017. — № 46. — Ст. 6824.
4. Кутлияров, Д.Н. Оценка состояния и комплексное обустройство водосбора р. Таналык Республики Башкортостан / Кутлияров Д.Н. // диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Московский государственный университет природообустройства. Уфа, 2009
5. Кутлияров, Д.Н. Оценка состояния и комплексное обустройство водосбора р. Таналык Республики Башкортостан / Кутлияров Д.Н. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Московский государственный университет природообустройства. Москва, 2009

6. Кутлияров, Д.Н. Программа для расчёта фильтрационных параметров при построении депрессионных кривых в теле грунтовых плотин с дренажным устройством (с использованием MS VISUAL C++) / Д.Н. Кутлияров, А.Н. Кутлияров // Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2017617769, 12.07.2017. Заявка № 2017613438 от 17.04.2017.
7. Туганова, Л.Р. Актуальные проблемы земельного кадастра Туганова Л.Р., Кутлияров Д.Н., Кутлияров А.Н. В сборнике: Аграрная наука в условиях модернизации и инновационного развития АПК России. Сборник материалов Всероссийской научно-методической конференции с международным участием, посвященной 100-летию высшего аграрного образования в Ивановской области. 2018. С. 396-399.

© Соколова К.И., Кутлияров А.Н., Кутлияров И.А., 2026

УДК 621.762.24

Технологические основы синтеза порошка оксида алюминия с использованием глубоких эвтектических растворителей

[1]М.А. Сотников, [2]В.В. Анисимов
ФГБОУ ВО Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, Москва, РФ
ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ

Неорганические керамические материалы на основе оксидов металлов нашли широкое применение в качестве катализаторов, люминофоров, материалов для специальной оптики, микро- и радиоэлектронной техники, рабочих тел лазеров, ядерного топлива, огнеупоров, композиционных материалов и др [1].

Долгое время порошки для неорганических керамических материалов на основе оксидов металлов получали методом твердофазного синтеза. В основе твердофазного синтеза лежат химические реакции, в которых, по крайней мере, один или несколько реагентов находится в твердом агрегатном состоянии [1]. Синтез в твердом состоянии протекает медленно из-за относительно больших диффузионных расстояний (обычно порядка размера частиц исходного сырья), протекает по сложному механизму и часто страдает от образования промежуточных фаз, которые трудно потом удалить [1]. Это приводит к неоднородности порошков и может отрицательно повлиять на их свойства.

Существует много схем производства порошков оксидов без использования твердофазного синтеза. Из них наиболее широко распространены гидротермальные и золь-гель методы, которые имеют преимущество перед твердофазными методами, поскольку они используют водные растворы или жидкие исходные реагенты, где диффузионные расстояния гораздо меньше, и обычно приводят к гомогенному продукту высокой чистоты. Продукты реакций также образуются быстрее или при более низких температурах, чем при твердофазном синтезе, что делает их потенциально привлекательными для промышленного применения. Однако для гидротермального метода получения порошков требуются дорогостоящие сосуды высокого давления, и поэтому его, как правило, невозможно масштабировать за пределы применения в небольших объемах [2]. А золь-гель метод довольно длительный (может занимать несколько дней) и в процессе сушки полученного конденсацией смеси прекурсоров геля происходит большая усадка материала.

Помимо гидротермальных и золь-гель методов одним из перспективных методов получения порошков оксидов является метод с использованием глубоких эвтектических растворителей (ГЭР). Применение ГЭР в технологии получения неорганических керамических материалов позволяет снизить количество вредных выбросов производства, температуру синтеза и спекания в сравнении с традиционным твердофазным методом.

Цель исследования: проанализировать и систематизировать информацию по глубоким эвтектическим растворителям, экспериментально подтвердить возможность их применения для синтеза порошков оксидов.

Задачи исследования были поставлены следующие:

1.Поиск и анализ источников литературы по методу синтеза материалов с использованием глубоких эвтектических растворителей;

2.Изучение технологических процессов, необходимых для синтеза порошка оксида алюминия с использованием глубоких эвтектических растворителей;

3.Экспериментальное осуществление технологических процессов (описание технологии синтеза);

4.Анализ полученных результатов.

Глубокие эвтектические растворители

Глубокие эвтектические растворители (англ. DES) — это системы, образованные из эвтектической смеси кислот Льюиса или Бренстеда и оснований, которые могут содержать различные анионные и/или катионные частицы [3].

Глубокие эвтектические растворители в своём составе имеют крупные несимметричные ионы с низкой энергией кристаллической решетки и соответственно с низкой температурой плавления. Обычно их получают реакцией комплексообразования соли четвертичного аммония или фосфония (акцептора водородной связи) с солью металла или другим донором водородной связи. Большое снижение температуры плавления смеси веществ, по сравнению с температурами плавления индивидуальных веществ (образование глубокой эвтектики), происходит из-за наличия большого числа водородных связей при образовании эвтектики.

Глубокие эвтектические растворители можно описать общей формулой:

$$Cat^{+}X^{-}zY \qquad (1)$$

где Cat^{+} — это, в принципе, любой катион аммония, фосфония или сульфония, а X^{-} — основание Льюиса, обычно галогенид-анион. Комплексные анионные соединения образуются между X^{-} и кислотой Льюиса или Бренстеда Y (z обозначает количество молекул Y, взаимодействующих с анионом) [3].

В зависимости от типа компонентов, участвующих в образовании эвтектической смеси, на сегодняшний день глубокие эвтектические растворители подразделяются на четыре типа, представленных в таблице 1 [3]. DES типа I состоят из соли четвертичного аммония и хлорида металла, типа II – из соли четвертичного аммония и гидрата хлорида металла, типа III – из солей аммония, сульфония или фосфония и донора водородной связи, а типа IV – из хлорида металла и донора водородной связи. Использование DES типа I ограничено высокой температурой плавления негидратированных галогенидов металлов, используемых для получения DES. Относительно низкая стоимость используемых для синтеза DES типа II гидратированных солей металлов, а

также их нечувствительность к воздуху и влаге, позволяет значительно расширить область применения глубоких эвтектических растворителей этого типа по сравнению с типом I. Однако, наибольшее внимание исследователей привлекают DES типа III, что связано с широким кругом соединений, используемых в качестве доноров водородной связи для синтеза [4].

Таблица 1

Классификация глубоких эвтектических растворителей

Тип	Общая формула	Обозначения
I	$Cat^+X^- zMCl_x$	M = Zn, Sn, Fe, Al, In
II	$Cat^+X^- zMCl_x yH_2O$	M= Cr, Co, Cu, Ni, Fe
III	$Cat^+X^- zRZ$	Z = $CONH_2$, COOH, OH
IV	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+ RZ + MCl_{x-1}^-$	M = Al, Zn; Z = $CONH_2$, OH

В работе [5], было предложено рассматривать DES, состоящие из неионогенных молекулярных компонентов (акцепторов и доноров водородной связи), в качестве нового типа DES (тип V). Такие DES демонстрировали характерное снижение температуры плавления, возникающее исключительно из-за образования сильной водородной связи.

Глубокие эвтектические растворители нашли широкое применение в химической промышленности, в биотехнологии, в фармацевтике, в «зелёной» химии. Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) обладают уникальными физическими свойствами, которые соответствуют критериям «зелёных» растворителей, включая безопасность, нетоксичность (особенно для природных ГЭР), негорючесть, нелетучесть, термическую стабильность, экологичность, биоразлагаемость и экономичность [6]. Изменяя компоненты DES и их молярные соотношения, можно получать новые глубокие эвтектические растворители с новыми свойствами (гидрофильные, гидрофобные, щелочные, нейтральные и др.) и приспособить их для конкретных приложений химической технологии.

Например, способность DES растворять целый спектр веществ позволяет их использовать для экстракции (извлечение металлов, биологически активных соединений из растений), катализа (используется в качестве среды химической реакции), синтеза новых материалов (нанопористых структур). Благодаря хорошей ионной проводимости глубокие эвтектические растворители применяются в электрохимии (в батареях и топливных элементов).

Однако некоторые DES могут иметь очень высокую вязкость из-за наличия крупных несимметричных ионов в своём составе, что затрудняет их использование в некоторых процессах, требующие транспортировку растворителя по трубопроводу на большие расстояния, некоторые растворители могут иметь ограниченную химическую стабильность в условиях проводимых технологических процессов, трудности с переработкой и повторным использованием, очень высокие затраты на крупномасштабные операции [7].

Применение глубоких электрических растворителей для производства керамики является довольно перспективным, так как, используя их, можно получить порошок, температура спекания которого намного меньше, чем при использовании других методов синтеза порошков.

Технология синтеза порошка оксида алюминия

В технологии синтеза порошка оксида алюминия был использован наиболее распространённый метод получения DES, состоящий из нескольких этапов: смешивание компонентов в заданном молярном соотношении, нагревание смеси на электрической плитке до умеренно повышенной температуры (60–100°C), перемешивание полученной жидкой смеси до образования однородной прозрачной жидкости [8]. Температура приготовления и температура плавления DES зависят от их состава. Для получения порошка оксида алюминия был использован глубокий эвтектический растворитель хлорид алюминия — мочевина в соотношении 1,5:1, температура приготовления которого составляет 80 °C, а температура плавления глубокого эвтектического растворителя составляет 13 °C.

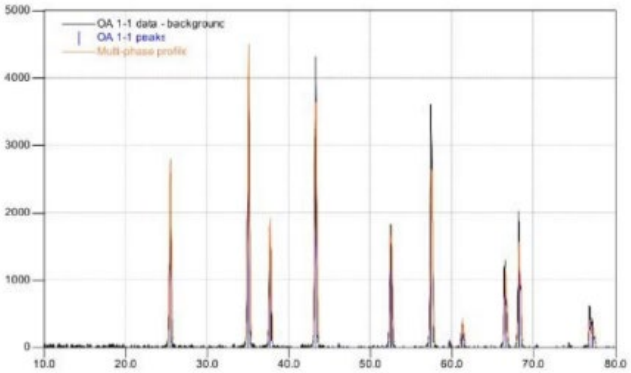
После приготовления, глубокий эвтектический растворитель был осажден в дистиллированной воде, образовалась неоднородная суспензия.

С помощью вакуумного фильтрования, с использование воронки Бюхнера и колбы Бунзена, от неоднородной суспензии был отделён осадок белого цвета.

Осадок был высушен и при температуре 900 °C прокалён в камерной электрической печи сопротивления.

Полученный после прокаливания порошок исследован с помощью рентгеновского дифрактометра.

На рисунках 1, 2 представлена рентгенограмма (результат анализа РФА) Al_2O_3 и расшифровка пиков рентгенограммы. Из рисунка 1 видно, что дифракционные пики острые и узкие, это показывает то, что образовалась хорошо закристаллизованная фаза с малым количеством дефектов. Градусы (рисунок 2), при которых наблюдаются максимумы интенсивности дифракционной картины (2Θ) соответствуют кристаллическим плоскостям корунда (Al_2O_3).



Интенсивность, у.е

Угол дифракции 2Θ, °

Рисунок 1 - Рентгенофазовая диаграмма порошка оксида алюминия, полученного методом глубоких эвтектических растворителей

2-Theta	D-Spacing	Intensity	Width	Confidence	Matches
15.703	5.6387	19	0.097	79.5%	
19.765	4.4880	15	0.103	76.6%	
20.694	4.2886	18	0.121	73.9%	
21.726	4.0872	16	0.137	78.9%	
22.316	3.9805	20	0.133	88.7%	
25.482	3.4927	1500	0.136	100%	A
28.090	3.1740	13	0.121	78.6%	
30.197	2.9571	20	0.124	95.5%	
31.508	2.8370	29	0.121	99.4%	
31.860	2.8065	16	0.112	89.2%	
33.349	2.6845	16	0.104	87.2%	
35.063	2.5571	2349	0.137	100%	A
35.707	2.5125	22	0.179	95.7%	
37.693	2.3845	1085	0.137	100%	A
38.923	2.3120	14	0.089	86.3%	
41.641	2.1671	25	0.140	99.2%	A
43.283	2.0886	2612	0.140	100%	A
44.926	2.0160	12	0.111	76.9%	
46.111	1.9669	45	0.144	100%	A
48.552	1.8736	10	0.125	73.9%	
50.464	1.8070	12	0.105	90.3%	
50.863	1.7937	14	0.122	93.8%	
51.440	1.7750	11	0.131	83.3%	
52.496	1.7417	1124	0.148	100%	A
57.458	1.6025	2149	0.153	100%	A
58.406	1.5788	10	0.095	73.1%	
59.691	1.5478	65	0.160	100%	A
61.234	1.5124	195	0.164	100%	A
62.086	1.4937	15	0.124	97.2%	
66.484	1.4052	787	0.167	100%	A
68.184	1.3742	1114	0.165	100%	A
70.395	1.3364	30	0.167	100%	A
71.431	1.3195	11	0.139	89.4%	
73.712	1.2842	7	0.137	74.2%	
74.309	1.2756	25	0.128	93.4%	A
75.152	1.2631	12	0.142	94.6%	
76.820	1.2398	362	0.134	100%	A
77.223	1.2351	384	0.129	100%	A
79.205	1.2084	11	0.119	91.2%	

Рисунок 2 - Расшифровка пиков рентгенофазовой диаграммы порошка оксида алюминия, полученного методом глубоких эвтектических растворителей

По результатам исследования можно сделать следующие выводы:

1. Глубокие эвтектические растворители – это системы, образованные из эвтектической смеси кислот Льюиса или Бренстеда и оснований, которые могут содержать различные анионные и/или катионные частицы. Большое снижение температуры плавления смеси веществ, по сравнению с температурами плавления индивидуальных веществ, происходит из-за наличия большого числа водородных связей при образовании эвтектики. Глубокие эвтектические растворители нашли широкое применение в химической промышленности, в биотехнологии, в фармацевтике, в «зелёной» химии, применяются при экстракции, проточном анализе, селективном выделении аналитов из сложных матриц и при синтезе в порошковой технологии.

2. Применение ГЭР в керамической технологии позволяет снизить количество вредных выбросов производства, температуру синтеза и спекания в сравнении с традиционным твердофазовым методом. Также ГЭР малотоксичны, менее горючи в сравнении с многими органическими

растворителями и также большая часть из них является биоразлагаемыми. Примером применения ГЭР в порошкой технологии является получение диоксида титана, оксида алюминия.

3. Существуют сложности в масштабировании применения ГЭР до промышленных масштабов ввиду их высокой вязкости, из-за чего необходимо поддержание постоянной повышенной температуры во избежание их затвердевания.

4. Проведённый эксперимент подтвердил возможность применения глубоких эвтектических растворителей в керамической технологии для синтеза порошка оксида алюминия при существенно более низкой температуре синтеза (900 °C), чем при традиционном способе получения оксида алюминия из бокситной руды (2100 °C).

Литература

1. Э.И. Денисова, В.В. Карташов, В.В. Рычков. Металлооксидные порошки: твердофазный синтез, свойства: учебно-методическое пособие. / Э.И. Денисова, В.В. Карташов, В.В. Рычков. — Екатеринбург: Федеральное агентство по образованию, Уральский гос. технический ун-т — УПИ., 2008 — 64 с.
2. R. Boston, P. Foeller, D. Sinclair, I. Reaney. Synthesis of barium titanate using deep eutectic solvents. / R. Boston, P. Y. Foeller, D. C. Sinclair, I. M. Reaney // Inorganic Chemistry. — 2017. — Т. 56. — №. 1. — С. 542-547.
3. E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder. Deep eutectic solvents (DES) and their applications. / E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder // Chemical reviews. — 2014. — Т. 114. — №. 21. — С. 110-118.
4. Морозова О. В. и др. Глубокие эвтектические растворители в биотехнологии. / Морозова О. В. и др. // Усп. биолог. химии. — 2023. — Т. 63. — С. 301-348.
5. Abranches O., Martins A., Silva P., Schaeffer N., Pinho P., Coutinho A. (2019) Phenolic hydrogen bond donors in the formation of nonionic deep eutectic solvents: the quest for type V DES. / Abranches O., Martins A., Silva P., Schaeffer N., Pinho P., Coutinho A. // Chemical Communications — 2019. — №55. — С. 102–106.
6. Farooq, A., Memon, H., Wang, Z. Characteristics of Deep Eutectic Solvents.[Электронный ресурс] // Deep Eutectic Solvents in the Textile Industry: [сайт]. — URL: https://doi.org/10.1007/978-981-97-6433-4_3 (дата обращения: 11.04.2025).
7. Binnemans K., Jones P. T. Ionic Liquids and Deep-Eutectic Solvents in Extractive Metallurgy: Mismatch Between Academic Research and Industrial Applicability. / K. Binnemans, P. T. Jones // Journal of Sustainable Metallurgy. — 2023. — № 2. — С. 423-438.
8. Dai Y., van Spronsen J., Witkamp G., Verpoorte R., Choi, Y. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. / Dai Y., van Spronsen J., Witkamp G., Verpoorte R., Choi, Y. // Analytica Chimica Acta. — 2013. — № 766. — С. 61–68.

© Сотников М.А., Анисимов В.В., 2026

УДК 666.3

Синтез ортосиликата цинка легированного ионами марганца $zN_2sIo_4:mN^{2+}$ в расплаве NACL и исследование его люминесцентных свойств

О.И. Харин, В.В. Анисимов, Н.А. Макаров
ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ

Сложные оксиды со структурой перовскита ABO_3 благодаря разнообразию свойств широко используются в различных областях промышленности [1]. К материалам с таким типом кристаллической решетки относится и метацерат стронция $SrCeO_3$, который является перспективным материалом для твердооксидных топливных элементов [2, 3], также заслуживают внимания его теплофизические [4, 5] и электрофизические [6] характеристики.

Основной метод получения $SrCeO_3$ – твердофазная реакция между карбонатом стронция и диоксидом церия. Недостатком твердофазового синтеза метацерата стронция является высокая химическая активность $SrCeO_3$, который может взаимодействовать с углекислым газом при нагревании. [7]. Это приводит к неполноте протекания реакции и наличием в готовом материале CeO_2 и $SrCO_3$. Чтобы этого избежать, возможно использование различных химических методов синтеза. [8, 9]. Перспективным способом получения оксидов металлов является применение глубоких эвтектических растворителей - систем, образованных из эвтектической смеси кислот Льюиса или Бренстеда и различных оснований. Глубокие эвтектические растворители можно представить общей формулой Cat^+X^-zY, где Cat^+ - катион аммония, фосфония или сульфония; X^- – основание Льюиса, обычно галогенид-ион [10]. Чаще всего для получения простых и сложных оксидов металлов используются композиции бетаина или солей холина с амидами, многоатомными спиртами или многоосновными карбоновыми кислотами.

Преимуществом использования глубоких эвтектических растворителей является возможность получения наночастиц оксидов, что в дальнейшем позволяет снизить температуру спекания керамики. Источниками металлов в данном методе служат различные соли, в некоторых случаях – оксиды и металлорганические соединения. Их выбор определяет структуру, фазовый состав и размер частиц конечного материала. Целью данной работы является получение метацерата стронция как твердофазным методом, так и при помощи глубокого эвтектического растворителя битартрат холина – малоновая кислота, а также изучение влияния выбора соли стронция на свойства конечного $SrCeO_3$.

Экспериментальная часть

Исходные соединения, использованные для синтеза метацерата стронция, представлены в таблице 1.

Таблица 1

Исходные соединения

Вещество	Формула	Чистота
Карбонат стронция	$SrCO_3$	ч
Оксид церия (IV)	CeO_2	хч
Малоновая кислота	$C_3H_4O_4$	чда
Битартрат холина	$C_9H_{19}NO_7$	чда
Хлорид стронция гексагидрат	$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	хч
Нитрат стронция	$Sr(NO_3)_2$	осч
Нитрат церия (III) гексагидрат	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	чда

Для получения метацерата стронция твердофазным методом использовали карбонат стронция и оксид церия (IV). Исходные вещества смешивали и измельчали шарами из диоксида циркония в планетарной мельнице в изопропаноле в течение 30 минут. Полученную суспензию сушили в сушильном шкафу при температуре 75 ℃. Готовый порошок прокаливали при 1000, 1200 и 1400 °С в течение 2 часов.

Для получения $SrCeO_3$ при помощи глубокого эвтектического растворителя смешивали битартрат холина и малоновую кислоту в мольном соотношении 1 : 2. Смесь нагревали на водяной бане и выдерживали при температуре 80℃ до образования прозрачной однородной жидкости. Далее добавляли 25 мл 1 М раствора соли стронция и 25 мл 1 М раствора нитрата церия (III) и перемешивали, выдерживая на водяной бане при 80 ℃ до застывания системы. Полученный гелеобразный осадок прокаливали при температуре 300 ℃ до окончания выделения дыма. В результате образовывался серый порошок с белыми вкраплениями, состоящий из крупных рыхлых агрегатов. Готовый прекурсор измельчали и прокаливали при 1000, 1200 и 1400 °С в воздушной среде в течение 2 часов.

Обсуждение результатов

На рисунке 1 изображены результаты рентгенофазового анализа образцов $SrCeO_3$, синтезированных при разных температурах. Фаза церата стронция появляется уже при температуре обжига, равной 1000 ℃, также при всех температурах наблюдается некоторое количество диоксида церия. Присутствие карбоната стронция в образце, обожженном при 1000 ℃, свидетельствует о неполноте протекания реакций и о недостаточности данной температуры для завершения синтеза. Повышение температуры приводит к изменению параметров решетки как $SrCeO_3$, так и CeO_2, что проявляется в сдвиге соответствующих пиков на дифрактограммах. Для церата стронция с ростом

температуры обжига наблюдается незначительное увеличение параметра a, параметр b практически не изменяется, а параметр c растет до температуры 1200 ℃. У диоксида церия происходит небольшое увеличение постоянной решетки при повышении температуры прокаливания.

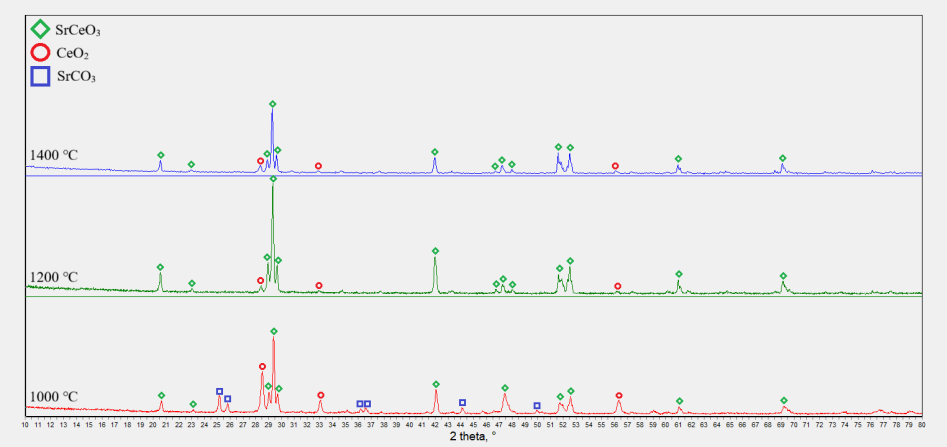


Рисунок 1 - Результаты РФА порошков $SrCeO_3$, полученных твердофазным синтезом при различных температурах

На рисунке 2 представлены дифрактограммы образцов, полученных при помощи глубокого эвтектического растворителя с использованием хлорида стронция. В образце, обожженном при 1000 °C, присутствует незначительное количество оксихлорида стронция Sr_4OCl_6. Смещение пиков фаз $SrCeO_3$ и CeO_2 с изменением температуры отсутствует, следовательно, не происходит изменения параметров решетки этих фаз.

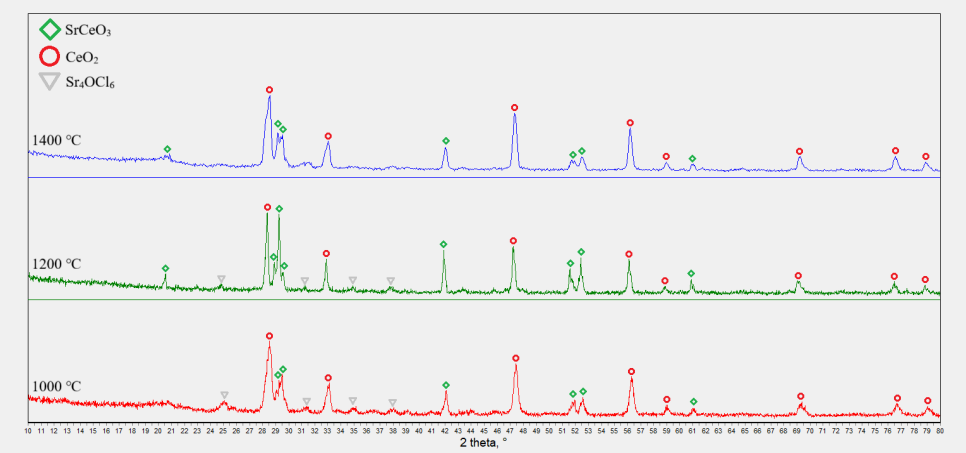


Рисунок 2 - Результаты РФА порошков $SrCeO_3$, полученных из $SrCl_2$ с использованием глубокого эвтектического растворителя при различных температурах

Результаты анализа образцов, полученных при помощи глубокого эвтектического растворителя битартрат холина – малоновая кислота и использованием нитрата стронция приведены на рисунке 3. После прокаливания порошков при 1200 ℃ наблюдается небольшое количество карбоната стронция, также присутствует ортоцерат стронция Sr_2CeO_4. Данная фаза является термически неустойчивой, и при нагревании разлагается на

$SrCeO_3$ и SrO; это наблюдается на дифрактограмме, соответствующей температуре 1400 ℃. Наличие фазы Sr_2CeO_4 может говорить о существовании в образце областей, сильно обогащенных стронцием относительно церия, и, следовательно, о значительных неоднородностях состава прекурсора по объему. Обнаруживается смещение пиков, соответствующих и церату стронция, и диоксиду церия. Постоянная решетки CeO_2 увеличивается с ростом температуры обжига. Все параметры решетки $SrCeO_3$ также растут.

Оптимальной температурной для получения $SrCeO_3$ при помощи глубоких эвтектических растворителей независимо от выбранной соли стронция можно считать 1400 °C, так как при более низких температурах возможно загрязнение продукта ортоцератом стронция и остаточным $SrCl_2$ или Sr_4OCl_6 при использовании хлорида стронция.

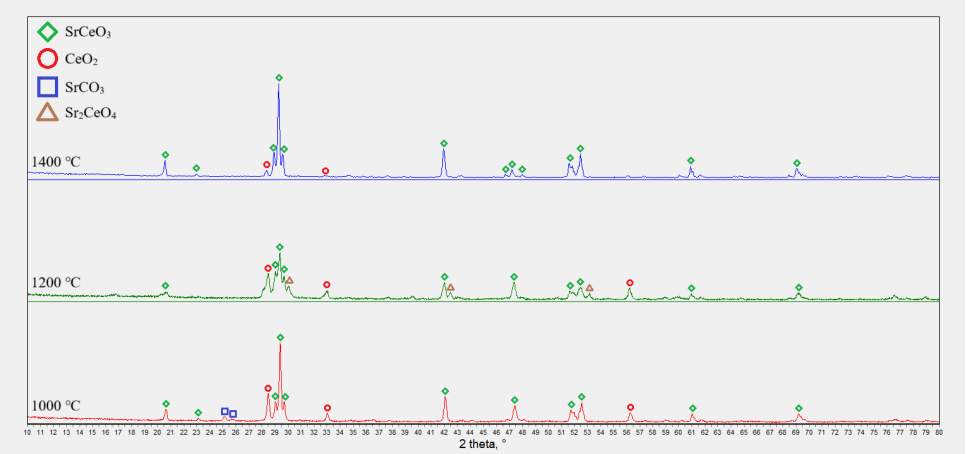


Рисунок 3 -Результаты РФА порошков $SrCeO_3$, полученных из $Sr(NO_3)_2$ с использованием глубокого эвтектического растворителя при различных температурах

На рисунке 4 изображены СЭМ-фотографии образцов $SrCeO_3$, полученных при температуре 1400 °C. Измерения проводились на оборудовании ЦКП им. Д.И. Менделеева. $SrCeO_3$, полученный твердофазным синтезом, состоит из индивидуальных угловатых частиц со средним диаметром 14,6 мкм, присутствуют зерна размером до 25 мкм. Ортоцерат стронция, синтезированный из хлоридов стронция и церия, образует плотные крупные агрегаты размером до 40 мкм. Средний размер отдельных зерен составляет 0,64 мкм, сами частицы имеют округлую форму. Образец $SrCeO_3$, полученный из $Ce(NO_3)_3$ и $Sr(NO_3)_2$, состоит из агрегатов со средним размером 12,2 мкм, которые, в свою, очередь, сложены округлыми частицами со средним диаметром 2,0 мкм. Наблюдается взаимное припекание некоторых зерен.

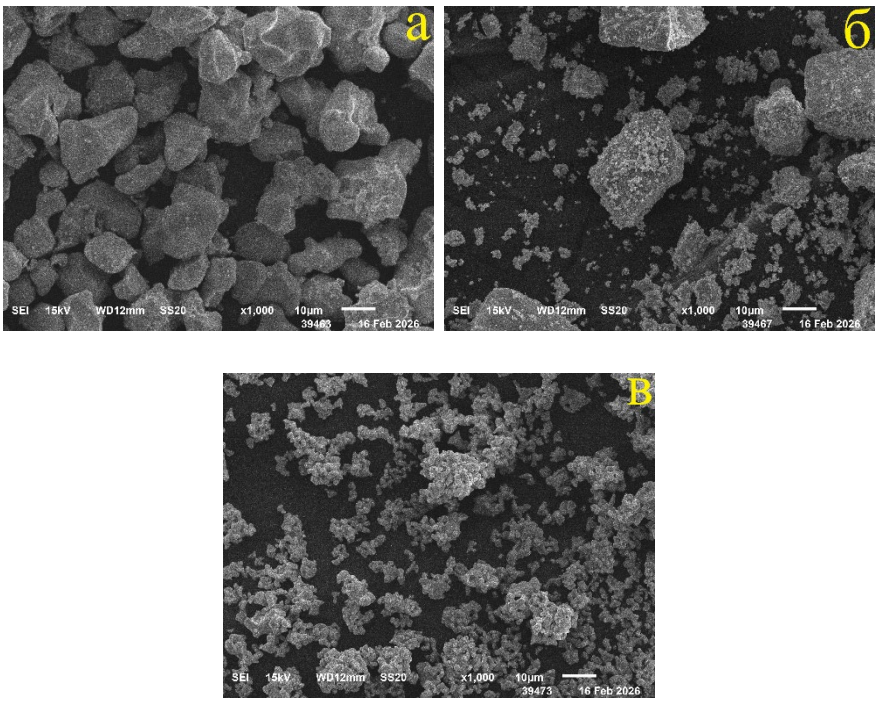


Рисунок 4 - СЭМ-фотографии образцов $SrCeO_3$, синтезированных при 1400 °С различными способами. а – твердофазный синтез; б - из $SrCl_2$ при помощи глубокого эвтектического растворителя; в - из $Sr(NO_3)_2$ при помощи глубокого эвтектического растворителя

Таким образом, синтез $SrCeO_3$ из солей при помощи глубокого эвтектического растворителя позволяет получить материал с меньшим размером зерна по сравнению с твердофазным методом, но требующий обязательной дезагрегации.

Элементный состав прокаленных при температуре 1400 °С образцов представлен в таблице 2.

Таблица 2

Результаты энергодисперсионной спектроскопии образцов $SrCeO_3$, прокаленных при 1400 °С

Метод синтеза	Атомная доля элемента, %					(Sr+Ca)/Ce
	Sr	Ce	O	Ca	Cl	
Твердофазный	15,48	19,39	64,57	0,55	-	0,827
Из $SrCl_2$	10,89	18,64	61,95	-	8,52	0,584
Из $Sr(NO_3)_2$	15,60	20,86	63,55	-	-	0,748

Присутствие кальция в материале, полученном твердофазным синтезом, объясняется наличием в исходном карбонате стронция некоторого количества карбоната кальция. Образцы метацерата стронция, полученные из $SrCl_2$, содержат значительное количество хлора, при этом содержание кислорода и стронция в них наименьшее. Независимо от способа получения материала, отношение количества атомов Sr к количеству атомов Ce значительно меньше 1. Это явление связано с наличием во всех образцах CeO_2 в различных

количествах, что подтверждают результаты рентгенофазового анализа. Большой избыток Ce по отношению к Sr в материале, синтезированном из хлорида стронция может объясняться испарением в ходе обжига как самого $SrCl_2$, так и оксихлорида Sr_4OCl_6.

Выводы

Опираясь на результаты проведенных исследований, можно заключить, что использование глубокого эвтектического растворителя битартрат холина – малоновая кислота для синтеза метацерата стронция позволяет получить материал с меньшим размером частиц по сравнению с твердофазовым синтезом. Выбор $Sr(NO_3)_2$ в качестве исходного компонента является более предпочтительным относительно $SrCl_2$ из-за образования при синтезе более рыхлых и мелких агрегатов, меньшего количества побочной фазы CeO_2 и отсутствию загрязняющих примесей, таких как ионы хлора.

Литература

1.Humayun, M., Li, Z., Israr, M., Khan, A., Lio, W., Wang, C., Shao, Z. Perovskite type ABO_3 oxides in photocatalysis, electrocatalysis, and solid oxide fuel cells: state of the art and future prospects // Chemical Reviews., 2025., v. 125., №. 6., pp. 3165-3241.

2.Mather, G.C., Islam, M.S. Defect and dopant properties of the $SrCeO_3$-based proton conductor // Chemistry of materials., 2005., v. 17., №. 7., pp. 1736-1744.

3.Yadav, D. Nirala, G., Yadav, S., Kumar, U., Upadhyay, S., Kumar, S. Study of structural, microstructure, impedance, and DC conductivity of Gd-doped $SrCeO_3$ ceramics // Applied Physics A., 2021., v. 127., №. 12., p. 964.

4.Yuan, J., Sun, J., Wang, J., Zhang, H., Dong, S., Jiang, J., Deng, L., Zhiu, X., Cao, X. $SrCeO_3$ as a novel thermal barrier coating candidate for high–temperature applications // Journal of Alloys and Compounds., 2018., v. 740., pp. 519-528.

5.Sachin Raj, P.V., Kumaresh Babu, S.P., Saravana Kumar, P., Dhayalan, R. Hot corrosion characteristics of $SrCeO_3$ as thermal barrier coating material // Next Materials., 2025. v. 8., p. 100607.

6.He, G., Zhang, W., Liu, Y., Nie, Y., Zhao, Z., He, Y., Zhou, H. Sintering characteristics, Raman spectra and the microstructure of novel low loss $SrCeO_3$ ceramics // Journal of Solid State Chemistry., 2024., v. 330., p. 124448.

7.Verma, H., Tripathi, A., Upadhyay, S. A comprehensive study of dielectric, modulus, impedance, and conductivity of $SrCeO_3$ synthesized by the combustion method // International Journal of Applied Ceramic Technology., 2024., v. 21., №. 4., pp. 3032-3047.

8.Chavan, S.V., Tyagi, A.K. Preparation and characterization of $Sr_{0.09}Ce_{0.91}O_{1.91}$, $SrCeO_3$, and Sr_2CeO_4 by glycine–nitrate combustion: Crucial role of oxidant-to-fuel ratio // Journal of materials research., 2004., v. 19., №. 11., pp. 3181-3188.

9.de Vries, K.J. Electrical and mechanical properties of proton conducting $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$ // Solid State Ionics., 1997., v. 100., №. 3-4., pp. 193-200.

10.Smith, E.L., Abbott, A.P., Ryder, K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // Chemical reviews., 2014., v. 114., №. 21., pp. 11060-11082.

©Харин О.И., Анисимов В.В., Макаров Н.А.

УДК 666.3

Получение метацерата стронция при помощи глубокого эвтектического растворителя битартрат холина–малоновая кислота

О.И. Харин, В.В. Анисимов, Н.А. Макаров
ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ

Сложные оксиды со структурой перовскита ABO_3 благодаря разнообразию свойств широко используются в различных областях промышленности [1]. К материалам с таким типом кристаллической решетки относится и метацерат стронция $SrCeO_3$, который является перспективным материалом для твердооксидных топливных элементов [2, 3], также заслуживают внимания его теплофизические [4, 5] и электрофизические [6] характеристики.

Основной метод получения $SrCeO_3$ – твердофазная реакция между карбонатом стронция и диоксидом церия. Недостатком твердофазового синтеза метацерата стронция является высокая химическая активность $SrCeO_3$, который может взаимодействовать с углекислым газом при нагревании. [7]. Это приводит к неполноте протекания реакции и наличием в готовом материале CeO_2 и $SrCO_3$. Чтобы этого избежать, возможно использование различных химических методов синтеза. [8, 9]. Перспективным способом получения оксидов металлов является применение глубоких эвтектических растворителей - систем, образованных из эвтектической смеси кислот Льюиса или Бренстеда и различных оснований. Глубокие эвтектические растворители можно представить общей формулой Cat^+X^-zY, где Cat^+ - катион аммония, фосфония или сульфония; X^- – основание Льюиса, обычно галогенид-ион [10]. Чаще всего для получения простых и сложных оксидов металлов используются композиции бетаина или солей холина с амидами, многоатомными спиртами или многоосновными карбоновыми кислотами.

Преимуществом использования глубоких эвтектических растворителей является возможность получения наночастиц оксидов, что в дальнейшем позволяет снизить температуру спекания керамики. Источниками металлов в данном методе служат различные соли, в некоторых случаях – оксиды и металлорганические соединения. Их выбор определяет структуру, фазовый состав и размер частиц конечного материала. Целью данной работы является получение метацерата стронция как твердофазным методом, так и при помощи глубокого эвтектического растворителя битартрат холина – малоновая кислота, а также изучение влияния выбора соли стронция на свойства конечного $SrCeO_3$.

Экспериментальная часть

Исходные соединения, использованные для синтеза метацерата стронция, представлены в таблице 1.

Таблица 1

Исходные соединения

Вещество	Формула	Чистота
Карбонат стронция	$SrCO_3$	ч
Оксид церия (IV)	CeO_2	хч
Малоновая кислота	$C_3H_4O_4$	чда
Битартрат холина	$C_9H_{19}NO_7$	чда
Хлорид стронция гексагидрат	$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	хч
Нитрат стронция	$Sr(NO_3)_2$	осч
Нитрат церия (III) гексагидрат	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	чда

Для получения метацерата стронция твердофазным методом использовали карбонат стронция и оксид церия (IV). Исходные вещества смешивали и измельчали шарами из диоксида циркония в планетарной мельнице в изопропаноле в течение 30 минут. Полученную суспензию сушили в сушильном шкафу при температуре 75 ℃. Готовый порошок прокаливали при 1000, 1200 и 1400 °С в течение 2 часов.

Для получения $SrCeO_3$ при помощи глубокого эвтектического растворителя смешивали битартрат холина и малоновую кислоту в мольном соотношении 1 : 2. Смесь нагревали на водяной бане и выдерживали при температуре 80℃ до образования прозрачной однородной жидкости. Далее добавляли 25 мл 1 М раствора соли стронция и 25 мл 1 М раствора нитрата церия (III) и перемешивали, выдерживая на водяной бане при 80 ℃ до застывания системы. Полученный гелеобразный осадок прокаливали при температуре 300 ℃ до окончания выделения дыма. В результате образовывался серый порошок с белыми вкраплениями, состоящий из крупных рыхлых агрегатов. Готовый прекурсор измельчали и прокаливали при 1000, 1200 и 1400 °С в воздушной среде в течение 2 часов.

Обсуждение результатов

На рисунке 1 изображены результаты рентгенофазового анализа образцов $SrCeO_3$, синтезированных при разных температурах. Фаза церата стронция появляется уже при температуре обжига, равной 1000 ℃, также при всех температурах наблюдается некоторое количество диоксида церия. Присутствие карбоната стронция в образце, обожженном при 1000 ℃, свидетельствует о неполноте протекания реакций и о недостаточности данной температуры для завершения синтеза. Повышение температуры приводит к изменению параметров решетки как $SrCeO_3$, так и CeO_2, что проявляется в сдвиге соответствующих пиков на дифрактограммах. Для церата стронция с ростом

температуры обжига наблюдается незначительное увеличение параметра a, параметр b практически не изменяется, а параметр c растет до температуры 1200 ℃. У диоксида церия происходит небольшое увеличение постоянной решетки при повышении температуры прокаливания.

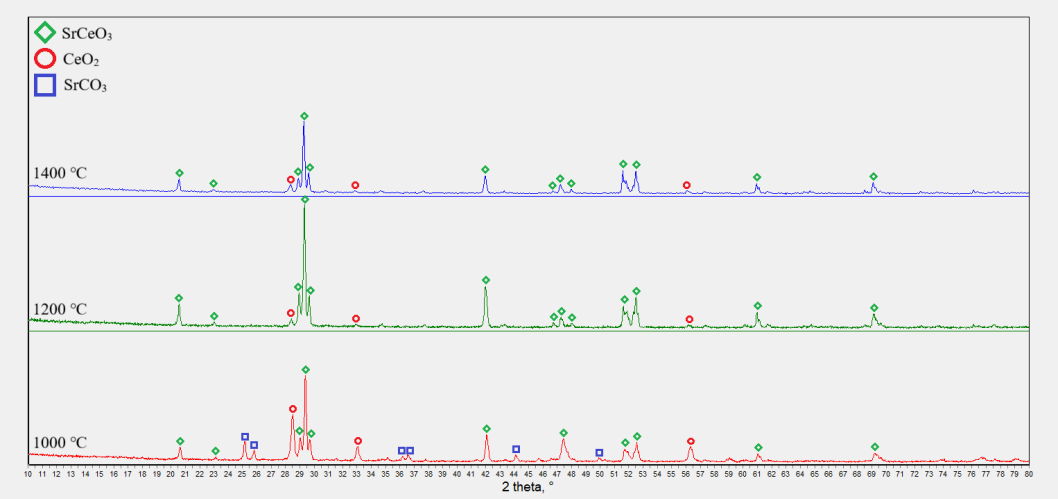


Рисунок 1 - Результаты РФА порошков $SrCeO_3$, полученных твердофазным синтезом при различных температурах

На рисунке 2 представлены дифрактограммы образцов, полученных при помощи глубокого эвтектического растворителя с использованием хлорида стронция. В образце, обожженном при 1000 °C, присутствует незначительное количество оксихлорида стронция Sr_4OCl_6. Смещение пиков фаз $SrCeO_3$ и CeO_2 с изменением температуры отсутствует, следовательно, не происходит изменения параметров решетки этих фаз.

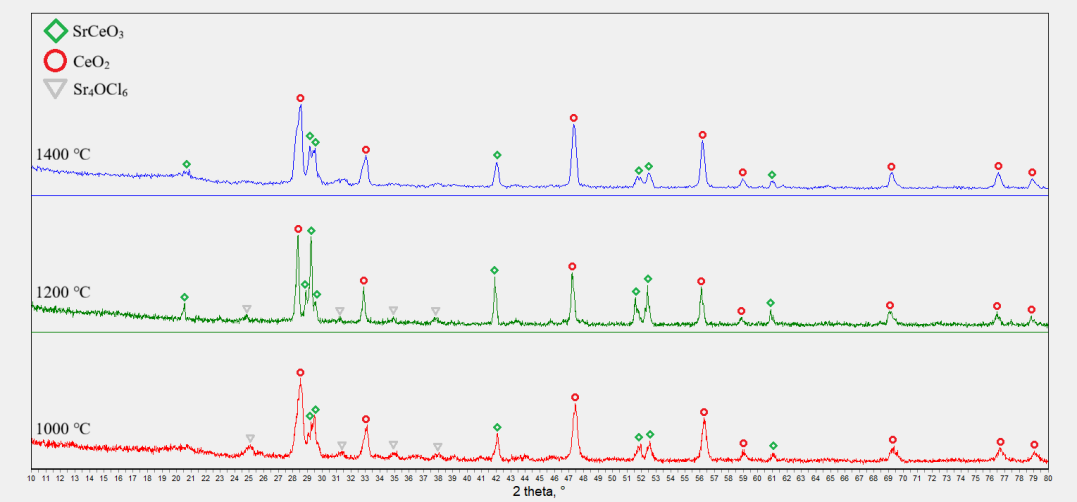


Рисунок 2 - Результаты РФА порошков $SrCeO_3$, полученных из $SrCl_2$ с использованием глубокого эвтектического растворителя при различных температурах

Результаты анализа образцов, полученных при помощи глубокого эвтектического растворителя битартрат холина – малоновая кислота и использованием нитрата стронция приведены на рисунке 3. После

прокаливания порошков при 1200 ℃ наблюдается небольшое количество карбоната стронция, также присутствует ортоцерат стронция Sr_2CeO_4. Данная фаза является термически неустойчивой, и при нагревании разлагается на $SrCeO_3$ и SrO; это наблюдается на дифрактограмме, соответствующей температуре 1400 ℃. Наличие фазы Sr_2CeO_4 может говорить о существовании в образце областей, сильно обогащенных стронцием относительно церия, и, следовательно, о значительных неоднородностях состава прекурсора по объему. Обнаруживается смещение пиков, соответствующих и церату стронция, и диоксиду церия. Постоянная решетки CeO_2 увеличивается с ростом температуры обжига. Все параметры решетки $SrCeO_3$ также растут.

Оптимальной температурной для получения $SrCeO_3$ при помощи глубоких эвтектических растворителей независимо от выбранной соли стронция можно считать 1400 °C, так как при более низких температурах возможно загрязнение продукта ортоцератом стронция и остаточным $SrCl_2$ или Sr_4OCl_6 при использовании хлорида стронция.

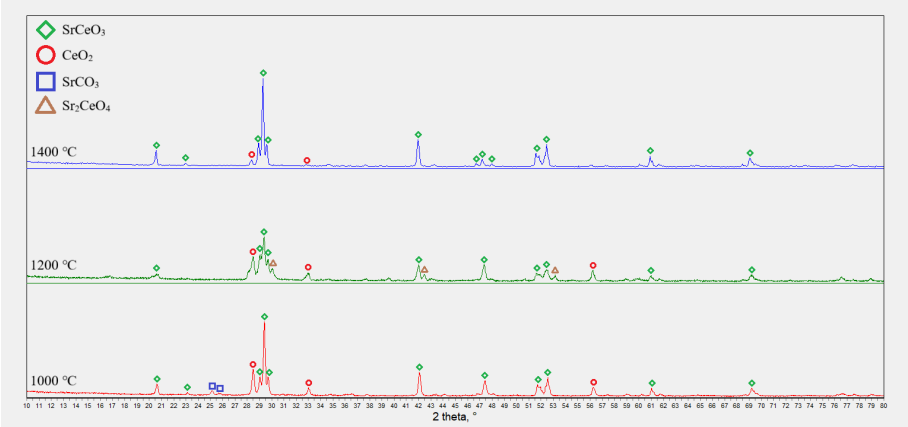


Рисунок 3 - Результаты РФА порошков $SrCeO_3$, полученных из $Sr(NO_3)_2$ с использованием глубокого эвтектического растворителя при различных температурах

На рисунке 4 изображены СЭМ-фотографии образцов $SrCeO_3$, полученных при температуре 1400 °C. Измерения проводились на оборудовании ЦКП им. Д.И. Менделеева. $SrCeO_3$, полученный твердофазным синтезом, состоит из индивидуальных угловатых частиц со средним диаметром 14,6 мкм, присутствуют зерна размером до 25 мкм. Ортоцерат стронция, синтезированный из хлоридов стронция и церия, образует плотные крупные агрегаты размером до 40 мкм. Средний размер отдельных зерен составляет 0,64 мкм, сами частицы имеют округлую форму. Образец $SrCeO_3$, полученный из $Ce(NO_3)_3$ и $Sr(NO_3)_2$, состоит из агрегатов со средним размером 12,2 мкм, которые, в свою, очередь, сложены округлыми частицами со средним диаметром 2,0 мкм. Наблюдается взаимное припекание некоторых зерен

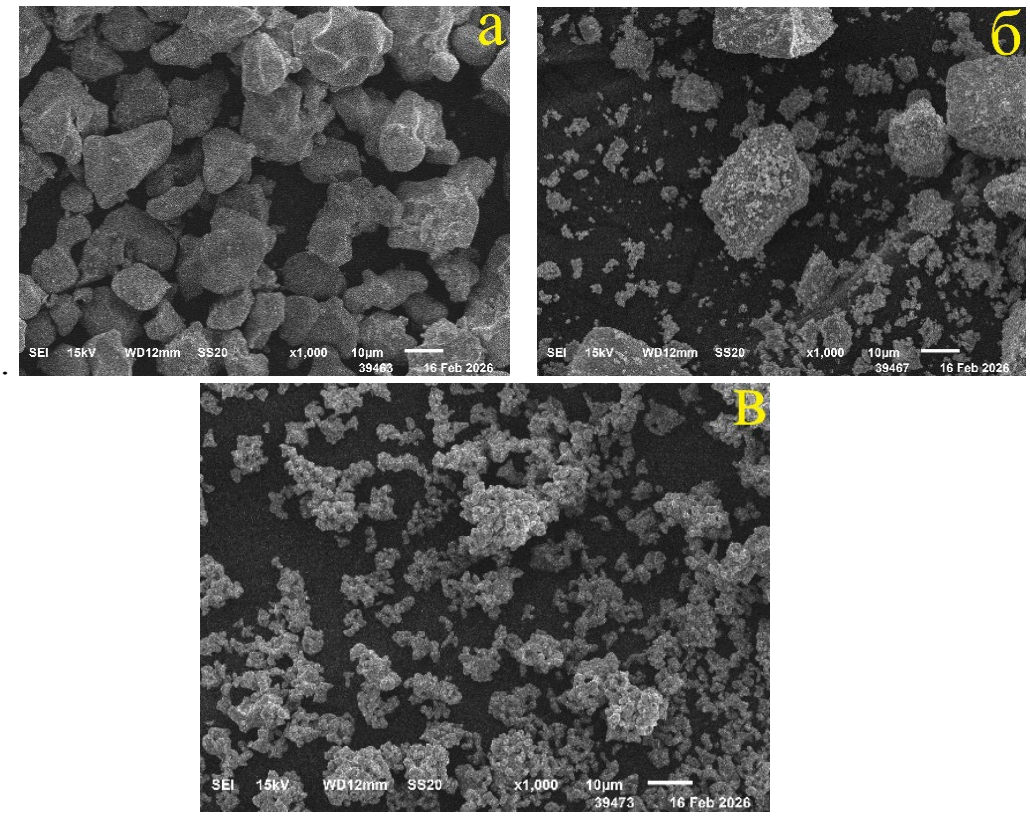


Рисунок 4 - СЭМ-фотографии образцов $SrCeO_3$, синтезированных при 1400 °С различными способами. а – твердофазный синтез; б - из $SrCl_2$ при помощи глубокого эвтектического растворителя; в - из $Sr(NO_3)_2$ при помощи глубокого эвтектического растворителя

Таким образом, синтез $SrCeO_3$ из солей при помощи глубокого эвтектического растворителя позволяет получить материал с меньшим размером зерна по сравнению с твердофазным методом, но требующий обязательной дезагрегации.

Элементный состав прокаленных при температуре 1400 °С образцов представлен в таблице 2.

Таблица 2

Результаты энергодисперсионной спектроскопии образцов $SrCeO_3$, прокаленных при 1400 °С

Метод синтеза	Атомная доля элемента, %					(Sr+Ca)/Ce
	Sr	Ce	O	Ca	Cl	
Твердофазный	15,48	19,39	64,57	0,55	-	0,827
Из $SrCl_2$	10,89	18,64	61,95	-	8,52	0,584
Из $Sr(NO_3)_2$	15,60	20,86	63,55	-	-	0,748

Присутствие кальция в материале, полученном твердофазным синтезом, объясняется наличием в исходном карбонате стронция некоторого количества карбоната кальция. Образцы метацерата стронция, полученные из $SrCl_2$, содержат значительное количество хлора, при этом содержание кислорода и стронция в них наименьшее. Независимо от способа получения материала,

отношение количества атомов Sr к количеству атомов Ce значительно меньше 1. Это явление связано с наличием во всех образцах CeO_2 в различных количествах, что подтверждают результаты рентгенофазового анализа. Большой избыток Ce по отношению к Sr в материале, синтезированном из хлорида стронция может объясняться испарением в ходе обжига как самого $SrCl_2$, так и оксихлорида Sr_4OCl_6.

Выводы

Опираясь на результаты проведенных исследований, можно заключить, что использование глубокого эвтектического растворителя битартрат холина – малоновая кислота для синтеза метацерата стронция позволяет получить материал с меньшим размером частиц по сравнению с твердофазовым синтезом. Выбор $Sr(NO_3)_2$ в качестве исходного компонента является более предпочтительным относительно $SrCl_2$ из-за образования при синтезе более рыхлых и мелких агрегатов, меньшего количества побочной фазы CeO_2 и отсутствию загрязняющих примесей, таких как ионы хлора.

Литература

1.Humayun, M., Li, Z., Israr, M., Khan, A., Lio, W., Wang, C., Shao, Z. Perovskite type ABO_3 oxides in photocatalysis, electrocatalysis, and solid oxide fuel cells: state of the art and future prospects // Chemical Reviews., 2025., v. 125., №. 6., pp. 3165-3241.

2.Mather, G.C., Islam, M.S. Defect and dopant properties of the $SrCeO_3$-based proton conductor // Chemistry of materials., 2005., v. 17., №. 7., pp. 1736-1744.

3.Yadav, D. Nirala, G., Yadav, S., Kumar, U., Upadhyay, S., Kumar, S. Study of structural, microstructure, impedance, and DC conductivity of Gd-doped $SrCeO_3$ ceramics // Applied Physics A., 2021., v. 127., №. 12., p. 964.

4.Yuan, J., Sun, J., Wang, J., Zhang, H., Dong, S., Jiang, J., Deng, L., Zhiu, X., Cao, X. $SrCeO_3$ as a novel thermal barrier coating candidate for high–temperature applications // Journal of Alloys and Compounds., 2018., v. 740., pp. 519-528.

5.Sachin Raj, P.V., Kumaresh Babu, S.P., Saravana Kumar, P., Dhayalan, R. Hot corrosion characteristics of $SrCeO_3$ as thermal barrier coating material // Next Materials., 2025. v. 8., p. 100607.

6.He, G., Zhang, W., Liu, Y., Nie, Y., Zhao, Z., He, Y., Zhou, H. Sintering characteristics, Raman spectra and the microstructure of novel low loss $SrCeO_3$ ceramics // Journal of Solid State Chemistry., 2024., v. 330., p. 124448.

7.Verma, H., Tripathi, A., Upadhyay, S. A comprehensive study of dielectric, modulus, impedance, and conductivity of $SrCeO_3$ synthesized by the combustion method // International Journal of Applied Ceramic Technology., 2024., v. 21., №. 4., pp. 3032-3047.

8.Chavan, S.V., Tyagi, A.K. Preparation and characterization of $Sr_{0.09}Ce_{0.91}O_{1.91}$, $SrCeO_3$, and Sr_2CeO_4 by glycine–nitrate combustion: Crucial role of oxidant-to-fuel ratio // Journal of materials research., 2004., v. 19., №. 11., pp. 3181-3188.

9.de Vries, K.J. Electrical and mechanical properties of proton conducting $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$ // Solid State Ionics., 1997., v. 100., №. 3-4., pp. 193-200.
10.Smith, E.L., Abbott, A.P., Ryder, K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // Chemical reviews., 2014., v. 114., №. 21., pp. 11060-11082.\
© Харин О.И., Анисимов В.В., Макаров Н.А., 2026

УДК 691

Разработка композиционных строительных материалов на основе техногенного сырья (фосфогипс, шлаки, золы) и наноструктурированной пенокерамики

А.Р. Ахтямова
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ

Введение: Одной из актуальных задач современной строительной индустрии является увеличение объёмов производства энергоэффективных и звукоизолирующих материалов при одновременном снижении затрат за счёт использования техногенных отходов [1]. К таким отходам относятся фосфогипс (отход производства экстракционной фосфорной кислоты), шлакозольные отходы, доменные шлаки, отсевы гипсового и известнякового щебня. Запасы фосфогипса исчисляются миллионами тонн, однако уровень его утилизации остаётся низким [2]. Целью представленных исследований являлось обоснование состава сырьевой смеси для получения, гипсового вяжущего и изделий на его основе из фосфогипса, а также анализ технологии получения наноструктурированной пенокерамики строительного назначения.

1. Сырьевая смесь для получения, гипсового вяжущего и изделий на его основе.

Предложена сырьевая смесь, содержащая следующие компоненты в мас. %:

- двуводный фосфогипс — 70–78;
- наполнитель — 19–27,5;
- негашёная известь — 1,4–1,9;
- вода — остальное.

Фосфогипс используется в виде отходов производства экстракционной фосфорной кислоты с естественной удельной поверхностью 3500–4500 см²/г и естественной влажностью 30–35% [3]. Наполнитель имеет удельную поверхность 4500–5000 см²/г и может быть представлен шлакозольными отходами, доменным шлаком, отсевом гипсового или известнякового щебня. Водотвёрдое соотношение составляет 0,18–0,24.

Технология изготовления изделий включает следующие этапы:

- подсушка фосфогипса в течение 2–3 суток;
- при необходимости измельчение фосфогипса до указанной удельной поверхности;
- помол наполнителя в шаровой мельнице;
- смешивание компонентов до гомогенного состояния;
- добавление воды до достижения водотвёрдого соотношения 0,18–0,24;
- прессование в пресс-формах при давлении 15–25 МПа;
- выдержка сформованных изделий в камере при относительной влажности воздуха 95–98% в течение 16–32 суток.

Физико-механические характеристики полученных материалов:

- прочность при сжатии в возрасте 28 суток — 10–12 МПа;
- коэффициент размягчения — 0,7–0,75;

- повышение звукоизолирующих свойств — на 15%.

Технический результат, заявленный в патенте, — повышение звукоизолирующих свойств.

2. Наноструктурированная пенокерамика строительного назначения.

Разработана технология получения наноструктурированной пенокерамики методом прямого вспенивания. Керамические пены создаются путём вовлечения атмосферного воздуха в суспензию [4]. В качестве сырья используются глины, диатомиты, кремнистые минералы, цеолитные породы, а также керамические и шлаковые отходы.

Технологический процесс включает:

- приготовление суспензии;
- механическое вспенивание или газовыделение с добавлением поверхностно-активных веществ;
- формование;
- сушку;
- спекание термообработкой при 950–1100°C в течение 10–12 часов.

В результате физико-химических превращений формируются равномерно закрытые микропоры диаметром до 120 мкм. Толщина стенок микропор варьирует от 1,8 до 6,3 мкм. Структура образована кластерными микрочастицами размерами 15–200 нм с кристаллической связью твердофазного муллита.

Характеристики полученного материала:

- средняя плотность — 450–850 кг/м³;
- предел прочности при сжатии — 3–8 МПа;
- теплопроводность — 0,12–0,15 Вт/(м·°C);
- морозостойкость — не менее 50 циклов.

Материал обладает влагостойкостью за счёт микроструктуры закрытых ультрамикропор, устойчив к химическому и физическому воздействию. В статье также отмечается, что в 2014–2015 годах была разработана программа повышения квалификации в области производства наноструктурированной пенокерамики по проекту Фонда инфраструктурных и образовательных программ «РОСНАНО».

3. Технологические аспекты использования фосфогипса в стеновых изделиях.

Фосфогипс по содержанию сульфата кальция относится к гипсовому сырью 1–2-го сорта. Его недостатками являются склонность к налипанию, смерзаемость, гигроскопичность, наличие свободных кислот и высокое содержание свободной влаги, что затрудняет хранение, транспортировку и переработку.

Образование кристаллизационных структур на основе дисперсных минеральных систем, включая фосфогипс (удельная поверхность которого превышает 3000 см²/г), возможно при двух условиях:

1. частицы дисперсной фазы находятся на расстоянии, допускающем кристаллизационные контакты;

2. концентрация растворённого вещества в дисперсионной среде превышает растворимость гидрата (метастабильное состояние по В. Оствальду).

Для сближения частиц дигидрата гипса применяется прессование водных паст с одновременным отводом воды (фильтрационное прессование) либо прессование полусухих смесей (В/Г = 0,15–0,2). Введение в систему полуводного гипса позволяет повысить пересыщение жидкой фазы относительно двуводного гипса.

Прессование жёстких смесей, содержащих 70–80% фосфогипса и 20–30% гипсового, ангидритового или сульфатно-шлакового вяжущего, под давлением 5–20 МПа позволяет получать изделия с прочностью при сжатии 5 МПа и более. Организация такого производства не требует больших капитальных вложений и может использовать оборудование для прессования грунтоблоков или технологические линии заводов силикатного кирпича.

Выводы и перспективы

На основе анализа трёх источников можно сделать следующие выводы:

1. Разработана сырьевая смесь для получения гипсового вяжущего и изделий на его основе, позволяющая утилизировать фосфогипс (70–78 мас.%) с добавлением наполнителя (19–27,5 мас.%) и негашёной извести (1,4–1,9 мас.%). Прочность полученных материалов составляет 10–12 МПа, звукоизоляция повышается на 15%.
2. Разработана технология наноструктурированной пенокерамики строительного назначения с закрытыми микропорами (диаметр до 120 мкм), прочностью 3–8 МПа, теплопроводностью 0,12–0,15 Вт/(м·°С) и морозостойкостью не менее 50 циклов.
3. Фосфогипс может перерабатываться по упрощённой безобжиговой технологии прессования жёстких смесей, что снижает капитальные затраты и позволяет использовать существующее оборудование.
4. Оба подхода (фосфогипсовые композиты и пенокерамика) используют техногенные отходы (фосфогипс, шлаки, золы, керамические отходы), что способствует ресурсосбережению и снижению себестоимости продукции.

Перспективой является промышленное внедрение указанных технологий в регионах, располагающих запасами фосфогипса и глинистого сырья, а также подготовка инженерных кадров в области наноструктурированных композиционных материалов.

Литература

1.Патент РФ №2413688 С2. Сырьевая смесь для получения гипсового вяжущего и изделий на его основе / Шаяхметов У.Ш., Мустафин А.Г., Недосеко И.В., Васин К.А., Бабков В.В., Мирсаев Р.Н., Шаяхметов А.У., Мустафин И.А., Багаутдинов Н.Я. Заявка 2009103066/03 от 30.01.2009. Опубликовано 10.03.2011. Бюл. №7.

2.Синицин Д.А., Шаяхметов У.Ш., Рахимова О.Н., Халиков Р.М., Недосеко И.В. Наноструктурированная пенокерамика строительного назначения:

технология производства и применения // Нанотехнологии в строительстве. – 2021. – Том 13, №4. – С. 213–221. DOI: 10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221.
3.Шаяхметов У.Ш., Мустафин А.Г., Бабков В.В., Недосеко И.В., Кагирова З.Ф. Стеновые изделия на основе фосфогипса // Строительные материалы. – С. 29–30.
4.Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С., Уракаев Ф.Х., Буркитбаев М.М., Мустафин А.Г. Долговременная защита строительных конструкций с использованием наноразмерных покрытий на основе серы // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2019. Т. 11. № 3. С. 276-287.

© Ахтямова А.И., 2026

УДК 666.3.03

Влияние дефлокулянтов на реологические свойства корундовых шликеров

[1, 2]О.Д. Пашков, [2]А.В. Беляков, [2]Л.А. Плясункова, [2]А.А., Лебедев
[1]АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология имени А.Г: Ромашина», Обнинск, РФ;
[2]ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, РФ

Керамические материалы активно применяют в различных областях техники. При этом изделия обычно должны иметь требуемую форму и размеры. Этого достигают способом и условиями формования заготовок, которые должны обеспечить условия получения после обжига керамического изделия с заданными свойствами. Таким образом, правильный выбор способа формования будет влиять на последующую обработку материала и его состав [1].

Формование заготовок из керамических порошков - сложный технологический этап, на который влияет форма и размеры изделия, пористость получаемой керамики, применяемый метод спекания [2]. В настоящее время широко используют добавки в формовочные массы, влияющие как на свойства получаемой керамики, так и на свойства предшествующих технологических стадий [3].

Для формования сложнопрофильных заготовок часто применяют горячее парафиновое литьё, изостатическое прессование, шликерное литье [4]. В последние годы активно ведут работы по внедрению технологий 3Д печати для формования заготовок и даже изделий из керамических материалов [5]. Шликерное литье остается простым и легко масштабируемым методом формования, не требующим сложного аппаратурного оформления. Ключевой задачей в технологии шликерного литья является получение высоконаполненных суспензий с объемной долей твердого вещества более 50 об.%. Это позволит уменьшить деформации при удалении временной технологической связки (ВТС) и уменьшит требуемое для этого время.

Решить эту задачу помогает правильный выбор дефлокулянтов, обеспечивающих снижение влажности без повышения вязкости. Действие таких дефлокулянтов основано на электростатическом и стерическом эффектах отталкивания. Дефлокулянты снижают агрегационную способность и повышают седиментационную устойчивость получаемых шликеров.

Материалы и методы

В данной работе исследовали дефлокулянты отечественной фирмы «Оргполимер синтез» серий Клеон SP29; 30; 34; 36 – сополимеры метакриловой и акриловой кислот, Акремон DSP3 – полиакрилат натрия, Акремон D-1AA-MD – полиакрилат натрия, Клеон РА – полиакрилат аммония, и их влияние на реологию корундовых шликеров. В качестве материала для приготовления шликера был использован реактивный глинозем СМАЛОКС. Перемешивание

материала с дистиллированной водой осуществляли в планетарной мельнице с мелющими телами в течение 15 минут, после чего вязкость определяли на вибрационном вискозиметре.

Результаты и обсуждение

Начальным этапом было получение саморастекающего шликера без использования добавок. Так было установлено, что минимальная влажность, при которой шликер саморастекался, составила 24%. Для данной влажности оценивали оптимальное количество каждого дефлокулянта и определяли концентрацию, при которой наблюдается перезарядка частиц и рост вязкости.

Так было установлено (рис. 1), что оптимальной концентрацией для дефлокулянта является 0,2 – 0,4 масс.%. При превышении содержания 0,4% происходила перезарядка и увеличение вязкости. Следующим этапом была оценка минимальной влажности, при которой можно было получить шликер. Достигнутое снижение влажности составило 16 масс.%, что равно 56 об.%. по твердому веществу.

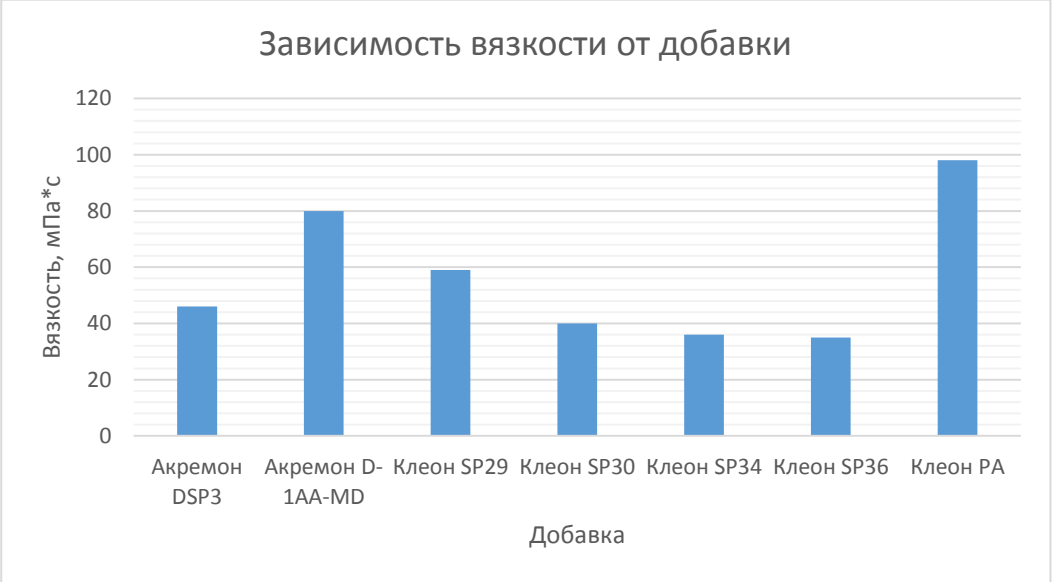


Рисунок 1 - На рисунке представлены дефлокулянты отечественной фирмы «Оргполимер синтез». Акремон DSP3 – полиакрилат натрия, Акремон D-1AA-MD – полиакрилат натрия; серий Клеон SP29; 30; 34; 36 – сополимеры метакриловой и акриловой кислот; Клеон PA – полиакрилат аммония

Было установлено, что минимальную вязкость обеспечивали дефлокулянты серии Клеон SP. При этом с повышением молекулярной массы дефлокулянта (цифра после SP) наблюдали снижение вязкости. Так минимальная влажность была достигнута при использовании Клеон SP36. Из чего следует, что наилучшее снижение вязкости в случае корундорвых шликеров обеспечивают сополимеры метакриловой кислоты, с молекулярной массой цепи 12 000 – 14 000.

Заключение

Достигнутая влажность 16 масс.% обеспечивает получение высоконаполненных корундовых шликеров с объемной долей твердого вещества свыше 55 об%.

Исследование показывает, что наиболее предпочтительными с точки зрения органической структуры являются добавки на основе сополимеров метакриловой кислоты, оптимальная молекулярная масса которых составляет 12000 – 14000. Применение данных добавок позволит значительно ускорить набор массы при формовании крупногабаритных толстостенных изделий и снизить расслоение частиц в шликере.

Литература

1. Харитонов Д,В. Тычинская М., Анашкина А.А., Макаров Н.А., Лемешев Д.О. Керамические материалы для авиации и космоса П/Учебное пособие РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022, ISBN 978-5-7237-1994-1 (12 декабря 2022 года) - 120 с.
2. Беляков А.В., Пашков О.Д., Дементьева А.Г., Алымова Я.А., Демаков А.М. Сравнительный анализ способов получения крупногабаритных изделий технологией шликерного литья (обзор) // Успехи в химии и химической технологии. - 2022. - №3. - С. 22-25.
3. Беляков А.В., Пашков О.Д., Овечкина В.А., Реологические свойства корундовых шликеров с поверхностно активными веществами // Современные технологии композиционных материалов. – 2024. №1. – с. 19 - 24.
4. Харитонов Д.В., Лемешев Д.О., Анашкина А.А., Куликова Г.И., Горчакова Л.И., Кораблева Е.А. Специальные керамические огнеупоры на основе волластонита и корундомуллита / Учебное пособие РХТУ им. Д.И, Менделеева, 2023,ISBN 978-5-7237-2017-6. 148 с.
5. Xiaomei Sun, Tao Zeng, Yikai Zhou, Kun Zhang, Guodong Xu, Xiaohong Wang, Su Cheng. 3D printing of porous SiC ceramics added with SiO_2 hollow microspheres // Ceramic International, DOI – 10.1016/j.ceramit.2020.06.047 – 2020 с.22797 – 22804.

© Пашков О.Д., 2026

УДК 666.3.03

Шликерное литье кварцевой керамики с гранулами

О.Д. Пашков, Д.А. Михалевский, Л.А. Плясункова
АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология имени А.Г: Ромашина», Обнинск, РФ

Формование керамических материалов является важным технологическим этапом, на котором закладываются размеры и форма изделий. Для формования применяют различные методы, отличающиеся сложностью аппаратурного оформления и своими ограничениями.

Шликерное литье является универсальным методом формования керамических материалов, позволяющий получать сложнопрофильные, в том числе крупногабаритные изделия [1]. Ограничением метода является длительность процесса формования, так для получения изделий с толщиной стенки более 30 мм требуется выдержка в форме более двух суток [12]. Кроме того, при длительном формовании протекают процессы агрегации и оседания частиц, что приводит к неравномерности структуры по высоте изделий [3]. Таким образом, одной из ключевых задач при использовании технологии шликерного литья является сокращение времени формования при сохранении однородности материала.

Для сокращения времени формования применяют такие методы как литье под давлением и электрофоретическое формование [4,5]. Однако их эффективность ограничена толщиной изделий (до 30 мм), поскольку дальнейший набор массы определяется фильтрационными процессами через сформированную стенку [6]

Альтернативным способом формования является введение в шликер пористого наполнителя, выполняющего функцию внутренней фильтрующей матрицы. В этом случае часть жидкости из шликера поглощается наполнителем, что приводит к снижению влажности системы, повышению вязкости и замедлению седиментационных процессов. Предложенный в работе метод позволяет ускорить набор массы и снизить склонность к расслоению при выдержке в форме

Экспериментальная часть

Шликер получали па основе кварцевого стекла с влажностью 15 масс.% и объёмной долей твердой фазы не менее 60%. В качестве наполнителя использовали гранулы, полученные из порошка кварцевого стекла.

Порошок кварцевого стекла получали путём мокрого помола в течение 24 часов с последующей сушкой в гипсовой форме и дополнительным сухим помолом в шаровой мельнице до удельной поверхности не менее 7000 $см^2/г$. Далее проводили гранулирование в смесителе-грануляторе с использованием временной связки на основе 10%-ного раствора поливинилового спирта, Полученные гранулы просеивали через сито с размером ячейки З мм и сушили на воздухе в течение 48 часов.

Введение наполнителя в шликер осуществляли в смесителе при постепенном добавлении гранул в течение 5 минут с последующим перемешивании течение 5 минут. Наполнитель вводили шликер до сохранения саморастекаемости массы, количество наполнителя в составе материала составило 20 масс. % по сухому веществу,

Образцы обжигали при температуре 1265°С, с выдержкой 3 часа, после чего определяли свойства, представленные в табл.1

Результаты и обсуждение

Скорость набора определяли на образцах размером 150х80х20мм при формовании в гипсовых формах до полного заполнения. Время полного набора в случае шликера без наполнителя составило 7 часов, тогда как д ля набора формы с наполнителем требовалось менее 3 часов.

© Пашков О.Д., 2026

УДК 691

Керамические композиционные материалы на основе пирофиллитового сырья и фосфатных связующих: технологии и университетский трансфер

А.Р. Ахтямова
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ

Введение: Пирофиллит и кварц-пирофиллитовое сырьё являются перспективными материалами для производства огнеупорных и керамических композитов. Месторождения Республики Башкортостан содержат значительные запасы такого сырья. Целью представленных исследований являлось описание технологий получения керамических композиционных материалов (включая пенокерамику и трубчатые изделия) на основе пирофиллита и фосфатных связующих, а также методологических инструментов трансфера этих нанотехнологий из университетов в региональную стройиндустрию.

1. Огнеупорные силикатные материалы для футеровки тепловых агрегатов.

Разработан способ изготовления огнеупорных силикатных материалов (патент RU 2145311 C1). Способ включает смешение шамотного заполнителя (фракции менее 8 мм и менее 3 мм) с вяжущим на основе самораспадающегося феррохромового шлака [1]. Перед добавлением жидкого стекла в шихту вводят пену на основе синтетических пенообразователей или гидролизатов протеина в количестве 2,4–3,4%. Соотношение компонентов (мас.%): шамот фракции менее 8 мм – 25–34, шамот фракции менее 3 мм – 25–34, самораспадающийся феррохромовый шлак – 13–21,6, жидкое стекло – 15,6–26, пена – 2,4–3,4. Полученный материал имеет объёмный вес 1450–1750 кг/м³, прочность на сжатие после сушки (90°C, 24 часа) – 5,0–7,5 МПа, после обжига (1000°C, 48 часов) – более 15 МПа, термостойкость – более 30 теплосмен, рабочую температуру до 1300°C [2].

2. Линия для изготовления трубчатых изделий из керамики.

Предложена линия для изготовления трубчатых изделий из керамики на основе кварц-пирофиллитового сырья и фосфатного связующего (патент RU 108004 U1) [3]. Первый участок подготовки шихты включает автоматизированное оборудование для грубого помола до фракции 0,5–10 мм и тонкого помола до фракции 1–5 мкм [4]. Второй участок формовки включает поршневой пресс, экструдер со сменной оснасткой, средства для сушки (180–220°C) и размерной обработки полуфабрикатов. Третий участок термической обработки включает камерную электропечь с возможностью обжига при температуре 650–750°C. Технические характеристики изделий: предел прочности при сжатии – не менее 50 МПа, термостойкость (800°C – вода) – не менее 50 циклов, температура применения – до 1300°C, линейная усадка – не более 0,5% [5].

3. Линия для изготовления изделий из стеклокристаллической пенокерамики.

Разработана линия для изготовления изделий из стеклокристаллической пенокерамики (патент RU 120418 U1). Средства для подготовки шихты содержат оборудование для помола необработанного или обожжённого пирофиллита до дисперсности 1–300 мкм, оборудование для формирования суспензии глины месторождения Алексеевское и накопительную ёмкость для карбида титана (дисперсность 10–100 мкм) в качестве газообразующей добавки. Соотношение компонентов (мас.%): пирофиллит 50–88, глина 11–49, карбид титана 0,05–1,0. Формовка осуществляется в керамических коробах на основе электрокорунда и муллита на фосфатной связке. Туннельная газопламенная печь щелевого типа с верхним и нижним размещением горелок поддерживает в средней части температуру 1100–1200°C. Характеристики изделий: плотность 350–600 кг/м³, предел прочности при сжатии – не менее 35 МПа, термостойкость (200°C) – не менее 50 циклов, температура применения – от –45 до +60°C.

4. Методологические инструменты университетского трансфера нанотехнологий.

Разработаны методологические инструменты трансфера востребованных нанотехнологий из университетов в региональную стройиндустрию (статья 2021 года). Эффективными инструментами являются: создание базовых кафедр на предприятиях, функционирование научно-образовательных центров, участие работодателей в учебно-производственной практике. В качестве примера приведена разработка технологии получения мелкоштучных стеновых и перегородочных изделий на базе наноструктурированных гипсовых вяжущих (размер частиц ≈2–100 нм). Для микроанализа наноматериалов используется растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6610LV, для рентгеноструктурного и фазового анализа – рентгеновский дифрактометр D2 PHASER. Развитие инновационной экосистемы университета обеспечивает коммерциализацию результатов интеллектуальной деятельности в сфере нанотехнологий, востребованных строительной отраслью региона.

Выводы и перспективы

Результаты исследований показывают возможность получения огнеупорных, керамических и теплоизоляционных материалов и изделий на основе пирофиллитового сырья, кварц-пирофиллита, шамота, феррохромового шлака и фосфатных связующих. Разработаны линии для изготовления трубчатых изделий и стеклокристаллической пенокерамики с заданными техническими характеристиками. Методологические инструменты университетского трансфера позволяют эффективно внедрять эти нанотехнологии в региональную строительную отрасль. Промышленная разработка месторождений пирофиллита является актуальной задачей для Республики Башкортостан.

Литература

1.Патент RU 2145311 C1. Способ изготовления огнеупорных силикатных материалов для футеровки вагонеток обжига кирпича и других тепловых агрегатов / Усманов М.М., Исхаков Ф.Ш., Салихов Р.Р., Васильев В.В., Макрушин В.А., Буланцев В.С., Кондратьев М.Н., Шаяхметов У.Ш. Заявка 98113539/03 от 07.07.1998. Опубликовано 10.02.2000.

2. Патент RU 108004 U1. Линия для изготовления трубчатых изделий из керамики / Шаяхметов У.Ш., Васин К.А., Якупова Л.В., Фахретдинов И.А., Набиуллин И.Р., Ахметьянова А.И., Недосеко И.В., Багаутдинов Н.Я. Заявка 2010142790/03 от 19.10.2010. Опубликовано 10.09.2011.

3. Патент RU 120418 U1. Линия для изготовления изделий из стеклокристаллической пенокерамики / Шаяхметов У.Ш., Мурзакова А.Р., Васин К.А., Багаутдинов Н.Я., Юмабаев Ю.С., Шаяхметов Р.У., Бакунов В.С., Якупова Л.В., Недосеко И.В. Заявка 2011129728/03 от 15.07.2011. Опубликовано 20.09.2012.

4. Шаяхметов У.Ш., Ларькина А.А., Халиков Р.М., Синицин Д.А., Недосеко И.В. Методологические инструментарии университетского трансфера востребованных нанотехнологий в региональную стройиндустрию // Нанотехнологии в строительстве. – 2021. – Том 13, № 1. – С. 12–17. DOI: 10.15828/2075-8545-2021-13-1-12-17.

5. Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С., Уракаев Ф.Х., Буркитбаев М.М., Мустафин А.Г. Долговременная защита строительных конструкций с использованием наноразмерных покрытий на основе серы // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2019. Т. 11. № 3. С. 276-287.

© Ахтямова А.И., 2026

УДК 546

Высокотемпературная ползучесть и структурные изменения пирофиллит-фосфатных композитов

И.Р. Байчурина, С.С. Баймурзина
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ

Введение: Пирофиллит ($H_2Al_2(SiO_3)_4$) является гидросиликатом алюминия, обладающим высокой огнеупорностью, химической стойкостью и хорошей обрабатываемостью. Месторождение Куль-Юрт-Тау (Республика Башкортостан) содержит значительные запасы пирофиллитового сырья, представленного в основном пирофиллит-кварцевыми и кварц-пирофиллитовыми сланцами с примесями серицита и диаспора [1]. Целью представленных исследований являлось изучение физико-химических основ высокотемпературной деформации и ползучести керамических композиционных материалов на основе этого сырья и фосфатных связующих, а также оценка перспектив его промышленного использования.

В качестве связующих использовали ортофосфорную кислоту (H_3PO_4) и алюмохромфосфатное связующее (АХФС). Образцы готовили смешиванием порошковых компонентов различных фракций [2]. Тонкомолотую составляющую получали из пирофиллита и оксида алюминия; в качестве зернистого наполнителя (размер частиц до 3 мм) применяли обожжённое при 1200 °С сырьё и дробленое кварц-пирофиллитовое сырьё (КПФС).

Испытания на ползучесть проводили на установке, разработанной в ГУП БашНИИстрой, методом одноосного сжатия. Установка позволяла регистрировать деформацию в зоне равномерного распределения напряжений, исключая «концевые эффекты» [3]. Температура измерялась платина-платинородиевыми термопарами ПП-1; нагрев осуществлялся карбидкремниевыми нагревателями до 1550 °С. Образцы-цилиндры имели диаметр 36 мм и высоту 50 или 76 мм. Нагрузку создавали грузами в диапазоне от 0,2 до 8 МПа. Относительную деформацию ε рассчитывали по формуле: $\varepsilon = (\Delta l / l_0) \cdot 100\ \%$ [4].

Деформация композиций при нагреве под нагрузкой.
На примере системы КПФС-H_3PO_4 (рис. 2 в статье) показано, что до температур около 1100 °С наблюдается расширение образца, причём с ростом нагрузки расширение уменьшается [5]. Выше 1100 °С происходит сжатие. Температура начала сжатия повышается с увеличением температуры предварительной термообработки композиций. Стабильная структура формируется после выдержки при 850 °С в течение 1 ч; в таких образцах содержатся ортофосфат алюминия $AlPO_4$ (С-форма) и пирофосфат кремния SiP_2O_7.

Композиция на АХФС имеет аналогичный ход деформации, но температура начала сжатия снижается в среднем на 50 °С, а величина деформации больше при тех же внешних условиях.Для составов из кварц-пирофиллитового сырья

деформация начинается при нагреве выше 1380–1430 °C, что связано с образованием легкоплавких силикофосфатов и стекла.

Изменение структуры и свойств после ползучести. Микроструктура композиции КПФС (зернистый)-H_3PO_4 после испытаний на ползучесть при 1350 °C (рис. 6) показывает уплотнение материала. Сравнительные характеристики до и после деформации приведены в таблице:

Показатель	До испытания	После испытания
Открытая пористость, %	28,5	21,2
Максимальный размер пор, мкм	48	42
Средний размер пор, мкм	31	28
Плотность, г/см³	1,68	1,76

Деформация при ползучести сопровождается усадкой образца, уменьшением открытой пористости и среднего размера пор. Формирование и эволюция структуры происходят под нагрузкой в присутствии жидкой фазы.

Вязкое течение возможно при возникновении жидкой фазы. Для композиций характерно резкое увеличение ползучести в интервале 1150–1200 °C. Введение крупнозернистого наполнителя в количестве 30–60 % повышает деформационную стойкость материала и снижает скорость ползучести на 1–2 порядка.

Выводы и перспективы.

Результаты исследований показывают возможность получения материалов и изделий с заданными техническими характеристиками огнеупорного, технического и строительного назначения на основе пирофиллитового сырья месторождения Куль-Юрт-Тау и фосфатных связующих. Композиции с ортофосфорной кислотой предпочтительнее для работы при высоких температурах и нагрузках, так как они деформируются меньше, чем на АХФС. Установленные механизмы ползучести позволяют прогнозировать поведение материалов в эксплуатации. Промышленная разработка месторождения является актуальной задачей для Республики Башкортостан, которая в настоящее время не располагает собственной сырьевой базой для производства керамики и огнеупоров.

Литература

1. Абзгильдин Ф.Ю., Амиров Р.А., Байрашев Р.Р., Шаяхметов У.Ш. О возможностях использования пирофиллитовых сланцев месторождения Куль-Юрт-Тау в безобжиговых жаростойких материалах на фосфатной связке. — В кн.: Геология, минералогия и технология пирофиллитового сырья. — Свердловск: УрО АН СССР, 1991. — С. 161—169.
2. Шаяхметов У.Ш., Мустафин А.Г., Амиров Р.А. Пирофиллит и материалы на его основе. — М.: Наука, 2007. — 168 с.
3. Шаяхметов У.Ш., Мустафин А.Г. Особенности высокотемпературной ползучести безобжиговых керамических материалов. — М.: Химия, 2005. — 224 с.
4. Шаяхметов У.Ш. Фосфатные композиционные материалы и опыт их применения. — Уфа: РИЦ «Старая Уфа», 2001. — 176 с.
5. Массалимов И.А., Берестова Т.В., Ахметшин Б.С., Садиков Э.И., Мустафин А.Г. Получение наночастиц серы в реакции тиосульфата натрия с одно- и двухосновными кислотами в области низких концентраций и изучение их антифунгальной активности // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 54. № 5. С. 74-81.

© Байчурина И.Р. Баймурзина С.С., 2026

УДК 546

Кинетика твердения алюмофосфатных композиций при нагреве

И.Р. Байчурина
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ

Введение. Алюмофосфатные связующие обладают уникальной способностью формировать твердофазные структуры со многими классами наполнителей, включая оксиды, алюмосиликаты и другие неорганические материалы. Данное свойство используется в производстве огнеупорных изделий по безобжиговой технологии, что позволяет снизить энергозатраты и упростить технологический процесс. Однако в работах по исследованию и получению термостойких композитов на фосфатных связках недостаточно изучены физико-химические процессы, описывающие кинетику формирования структуры при низких температурах. Эти процессы необходимы для создания технологии производства профилированных керамических изделий, в том числе трубчатых, плиточных и других форм. Целью данной работы являлось изучение кинетики упрочнения алюмофосфатных нанокерамических композиций Al_2O_3–H_3PO_4 применительно к производству огнеупорных изделий.

Методология. Для проведения исследований использовались составы на основе корунда α-Al_2O_3 с размерами фракций 40–60 мкм и алюмофосфатов. Выбор указанного диапазона фракций обусловлен необходимостью получения плотной упаковки частиц наполнителя при одновременном обеспечении достаточной реакционной способности поверхности. Нагревание образцов осуществлялось при температурах 50, 70, 90, 110, 130 и 150°C со скоростью подъёма температуры 5°C в минуту. Скорость нагрева выбрана с целью моделирования реальных условий термической обработки полуфабрикатов керамических изделий. Изучение кинетики твердения состава на основе оксида алюминия и фосфорной кислоты проводилось в указанном интервале температур с фиксацией прочности при сжатии σ_сж через определённые промежутки времени. Механизм твердения композиций Al_2O_3–H_3PO_4 основан на физико-химических процессах синтеза полимерных гидрофосфатов алюминия, которые образуют прочные адгезионные связи с поверхностью корундовых микрочастиц. Критерием, определяющим возможность получения термостойких композиций, является соразмерность интенсивности химического взаимодействия компонентов с процессами структурообразования.

Результаты для температурного интервала 50–80°C. Изучение кинетики твердения в интервале температур 50–150°C показало, что при температурах до 80°C включительно слабое упрочнение происходит в течение первых двух часов. Прочность при сжатии σ_сж составляет не более 0,4 МПа, что недостаточно для формирования профилированных изделий на данном этапе технологического процесса их изготовления. При таких значениях прочности невозможно осуществлять операции транспортировки полуфабрикатов, их

механическую обработку (резку, шлифовку, сверление отверстий) и последующую загрузку в печи для термической обработки без риска разрушения изделий.

Результаты для температурного интервала 90–150°С. При более высоких температурах нагрева (90°С и выше) наблюдается существенное ускорение процессов твердения. Значение прочности нанокерамики после 2 часов выдержки достигает величины более 1 МПа. Указанный уровень прочности является достаточным для выполнения всех необходимых технологических операций, включая транспортировку полуфабрикатов между участками, механическую обработку (размерную обработку, нарезку по длине) и дальнейшую термическую обработку в печах. При этом с повышением температуры от 90 до 150°С скорость набора прочности возрастает, что связано с ускорением реакций поликонденсации и структурообразования.

Физико-химические механизмы твердения. Алюмофосфатные связки представляют собой коллоидные растворы алюмофосфатов, полученные в результате взаимодействия глинозема Al_2O_3 с 70–85% ортофосфорной кислотой. Полиморфные модификации оксида алюминия по отношению к фосфорной кислоте ведут себя различно, что вызывает отличия в процессах кинетики твердения. Тонкомолотый электрокорунд медленно взаимодействует с ортофосфорной кислотой уже при комнатной температуре с образованием растворимых в воде кислых фосфатов алюминия, количество которых в течение времени увеличивается. Твердение композиций с алюмофосфатными связками обусловливается образованием полиморфных фосфатов, полимеризацией и поликонденсацией при их нагревании, а также образованием нерастворимых фосфатов при взаимодействии с оксидами огнеупорных наполнителей. Дегидратация и кристаллизация образовавшихся алюмофосфатов заканчиваются в интервале повышенных температур 700–800°С, что определяет конечные эксплуатационные характеристики огнеупорных изделий.

Формирование наноструктур. Повышенная вязкость и адгезия алюмофосфатных композиций к различным материалам обусловлены формированием в композициях агрегированных макромолекул алюмогидрофосфатов. Взаимодействие между ионами алюминия и ортофосфатными группами ведёт к образованию кластерных наноструктур. При достаточно высокой концентрации олигомерных структур в фосфатной нанокомпозиции наступает мицеллообразование – переход системы в коллоидное состояние. При этом начинается агрегация длинноцепочечных электролитов в заряженные частицы – мицеллы, содержащие до 50–100 олигомеров. С увеличением ионной силы раствора молекулярная масса полимерных структур растёт, что способствует дальнейшему упрочнению материала. Для конструирования фосфатных вяжущих первостепенное значение имеет кинетический фактор, поскольку кинетика реакций определяет не только характер отверждения (при комнатной температуре или нагреве), но и возможность использования композиций в качестве огнеупорных материалов.

Фрактальная интерпретация кинетики твердения. Наиболее важным технологическим свойством алюмофосфатных связок в производстве огнеупоров является способность к твердению. Сложнейшие процессы кинетики упрочнения корректно объясняются в рамках фрактальной концепции, которая включает три последовательные стадии. Первая стадия – получение наноструктурированных коллоидных систем алюмофосфатов. Вторая стадия – гелеобразование по механизму агрегации фрактальных кластеров с размерами 35–79 нм. На этой стадии происходит формирование пространственной сетки, связывающей частицы наполнителя. Третья стадия – кристаллизация и упрочнение при нагревании, в ходе которой аморфная структура переходит в кристаллическую с достижением максимальных прочностных характеристик.

Выводы. Проведённые исследования позволяют сделать следующие выводы. Прочностные свойства и кинетика твердения алюмофосфатной керамики при нагревании определяются трансформациями полимерных гидрофосфатов алюминия, которые образуются в результате взаимодействия оксида алюминия с ортофосфорной кислотой. При температуре нагрева ниже 80°C прочность при сжатии после 2 часов не превышает 0,4 МПа, что недостаточно для выполнения технологических операций с профилированными изделиями. При температуре нагрева выше 90°C значение прочности при сжатии σ_сж алюмофосфатной композиции достигает более 1 МПа после 2 часов выдержки, что обеспечивает возможность транспортировки, механической и дальнейшей термической обработки полуфабрикатов. Дегидратация и кристаллизация алюмофосфатов завершаются в интервале температур 700–800°C, что определяет конечные эксплуатационные характеристики огнеупорных изделий, включая предел прочности, термостойкость и температуру применения. Фрактальная модель (наноструктурированные коллоидные системы → агрегация фрактальных кластеров 35–79 нм → кристаллизация и упрочнение) корректно описывает кинетику твердения алюмофосфатных композиций при нагреве и может быть использована для прогнозирования свойств огнеупорных материалов на стадии их технологической разработки.

Литература

1.Шаяхметов У. Ш., Фахретдинов И. А., Халиков Р. М., Третьякова В. С. Кинетика твердения при нагреве алюмофосфатных композиций // Доклады Башкирского университета. 2017. Т. 2. № 1. С. 14–16.

2.Шаяхметов У. Ш., Фахретдинов И. А., Халиков Р. М., Третьякова В. С. Кинетика твердения при нагреве алюмофосфатных композиций // Доклады Башкирского университета. 2017. Т. 2. № 2. С. 212.

3.Бакунов В. С., Халиков Р. М., Шаяхметов А. У., Хайдаршин Э. А., Шаяхметов А. К. Твердение алюмофосфатной композиции при нагреве // Огнеупоры и техническая керамика. 2016. № 3. С. 24–27.

4.Хайдаршин Э. А., Шаяхметов У. Ш., Халиков Р. М., Фахретдинов И. А., Шаяхметов А. К. Физико-химические особенности твердения алюмофосфатной композиции // Вестник Башкирского университета. 2016. Т. 21. № 1. С. 27–31.

5.Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Массалимов Б.И., Уракаев Ф.Х. Кинетика роста наночастиц серы при их осаждении из водных растворов полисульфида кальция // Журнал физической химии. 2024. Т. 98. № 1. С. 124-140.

6.Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Массалимов Б.И., Ильясова Р.Р., Мустафин А.Г. Химическое осаждение наночастиц серы в водно-органических средах // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 75. № 8. С. 48-59.

© Байчурина И.Р., 2026

УДК 546

Теория возмущения для бинарных и тройных смесей

И.Р. Байчурина
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ

Введение: Одной из важных величин, применяемых в термодинамическом описании смесей, являются химические потенциалы компонентов. Методы термодинамики не позволяют найти явное выражение для зависимости химического потенциала от параметров состояния. Эта задача может быть решена с помощью экспериментальных исследований или методами статистической механики. Целью работы являлось статистическое обоснование уравнения состояния жидких смесей на основе теории возмущения в изобарически-изотермическом ансамбле.

Методология. В рамках теории возмущения в предположении парной аддитивности межмолекулярных сил была записана статистическая сумма системы в изобарически-изотермическом ансамбле. Введена базисная система с известным потенциалом межмолекулярного взаимодействия. Различие между реальным и базисным потенциалами рассматривалось как возмущение. С помощью модифицированных майеровских функций и метода обобщенных кумулянтных разложений получено выражение для термодинамического потенциала Гиббса. Учет слагаемых первого порядка теории возмущения позволил вывести выражения для коэффициентов активности компонентов.

Результаты для бинарных смесей. В линейном приближении теории возмущения получено выражение для удельного объема бинарной смеси. Это выражение включает три вклада: удельный объем базисной системы, поправки, связанные с взаимодействием одинаковых молекул каждого компонента, и поправку, связанную с взаимодействием разных молекул. Для вычисления этих поправок предложен метод, использующий экспериментальные данные. Поправка для чистого компонента определяется как разность между экспериментальным удельным объемом этого компонента и удельным объемом базисной системы. Поправка на межкомпонентное взаимодействие находится через экспериментальный объем бинарной смеси при фиксированной концентрации.

На основе полученных выражений были рассчитаны удельные объемы бинарной смеси гексан – додекан при температуре 353 К и двух значениях давления: 0,1 и 98,1 мегапаскаля. Отклонение теоретических значений от экспериментальных составило от 0,1 до 0,5 процента при ошибке эксперимента 0,5 процента. Для проверки применимости теории к смесям, составленным из резко отличающихся компонентов, были рассчитаны удельные объемы смеси бензол – изооктан при температуре 420 К для различных давлений и концентраций. Теоретические результаты также совпали с экспериментальными данными в пределах ошибок измерений.

Результаты для тройных смесей. Проведены аналогичные двухкомпонентным системам расчеты для трехкомпонентной смеси. Получено

выражение для термодинамического потенциала Гиббса тройной смеси в линейном приближении теории возмущения. Выведено выражение для удельного объема тройной смеси, которое включает вклад базисной системы, поправки для каждого из трех чистых компонентов и поправки для каждой из трех пар компонентов. Для учета слагаемых второго порядка теории возмущения, которые вносят вклад в коэффициенты активности при более высоких концентрациях, предложена диаграммная техника, позволяющая непосредственно записывать выражения для термодинамического потенциала.

На основе полученных выражений были рассчитаны удельные объемы тройной смеси гексан – додекан – гексадекан при температуре 273 К и различных концентрациях. Для расчета использовались экспериментальные данные об удельных объемах чистых компонентов и бинарных смесей при тех же температуре и давлении. Результаты расчетов показали хорошее согласие с экспериментальными данными.

Выводы. Теория возмущения в изобарически-изотермическом ансамбле позволяет статистически обосновать эмпирическое уравнение Маргулиса для коэффициентов активности компонентов жидких смесей. Полученные выражения для удельных объемов бинарных и тройных смесей дают совпадение с экспериментом в пределах ошибок измерений, составляющих 0,1–0,5 процента. Теория не ограничивается бинарными и тройными растворами и справедлива для систем с любым числом компонентов. Предложенная диаграммная техника позволяет систематически учитывать вклады все более высоких порядков теории возмущения. Критерием применимости теории является малость относительной разности между объемом чистого компонента и объемом базисной системы.

Литература

1.Фахретдинов И. А., Шаяхметов У. Ш. I. Статистическое обоснование уравнения состояния смесей на основе теории возмущения в изобарически-изотермическом ансамбле. Вестник Башкирского университета. 2012. Т. 17. №1(I). С. 439–443.

2.Фахретдинов И. А., Шаяхметов У. Ш. II. Анализ экспериментальных данных. Вестник Башкирского университета. 2012. Т. 17. №1(I). С. 444–448.

3.Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С., Уракаев Ф.Х., Буркитбаев М.М., Мустафин А.Г. Долговременная защита строительных конструкций с использованием наноразмерных покрытий на основе серы // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2019. Т. 11. № 3. С. 276-287.

4.Massalimov I.A., Akhmetshin B.S., Massalimov B.I., Urakaev F.Kh. Kinetics of the growth of sulfur nanoparticles during their precipitation from aqueous solutions of calcium polysulfide // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2024. Т. 98. № 1. С. 120-134.

© Байчурина И.Р., 2026

УДК 546

Сравнительный анализ технических решений линий для производства керамических изделий.

С.С. Баймурзина
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ

Общая структура линий: Линия для изготовления керамических изделий содержит три основных участка. Первый участок предназначен для подготовки шихты. Второй участок предназначен для формовки полуфабрикатов изделий [2]. Третий участок предназначен для термической обработки полуфабрикатов изделий. Линия также включает средства для транспортировки сырья и полуфабрикатов внутри и между участками, а также блоки питания и управления. Транспортировка осуществляется, в том числе, с помощью ленточных транспортёров [3]. Выход первого и вход второго участков соединены посредством первого ленточного транспортёра. Выход второго и вход третьего участков соединены посредством второго ленточного транспортёра. Выход третьего участка соединён посредством третьего ленточного транспортёра со складом готовой продукции.

Подготовка шихты: Первый участок подготовки шихты включает автоматизированное оборудование для грубого и тонкого помола компонентов. Сырьё может быть представлено кварц-пирофиллитовым сырьём, а также алюмосиликатным сырьём, включающим глинозём, электрокорунд и/или пирофиллит.

Оборудование для грубого помола может включать щековые или валковые дробилки, а также виброситовые устройства. Грубый помол осуществляется до фракции 0,5–10 мм или, в другом варианте, до фракции 5–0,5 мм [4]. Оборудование для тонкого помола включает шаровые мельницы сухого и мокрого помола. Тонкий помол осуществляется до фракции 1–5 мкм или, в другом варианте, до фракции 50–5 мкм. В одном из вариантов первый участок содержит оборудование для разделения алюмосиликатного сырья по трём фракциям: 0,5–1,0 мм – 28–45%, 200–500 мкм – 8–25%, менее 200 мкм – 5–15%.

Оборудование для тонкого помола может быть снабжено каналами для подачи оксида алюминия или огнеупорной глины. Первый участок также включает оборудование для дозирования и смешивания ингредиентов. В качестве связующего используются фосфатное связующее (в том числе металлфосфатное) или нанодисперсное неорганическое связующее на основе натриевого жидкого стекла или алюмохромфосфатного связующего [5]. Также в состав шихты может вводиться пластифицирующий компонент, включающий бентонит, каолин или глину огнеупорную дисперсностью 50–100 мкм. Оборудование для смешивания выполнено с возможностью дозированной подачи из накопительных емкостей связующего и модифицирующей добавки в виде тугоплавкого соединения металла (алюминий, цирконий или хром). В одном из вариантов соотношение компонентов шихты составляет, мас.%: алюмосиликатное сырьё 76–88, неорганическое связующее 5–8,

пластифицирующий компонент – остальное. В другом варианте соотношение составляет: кварц-пирофиллит 35–50, каолин – остальное. На выходе первого участка получают однородную шихтовую смесь пластичной консистенции. В одном из вариантов смесь дополнительно формуют в виде дисков для плотного размещения в полости пресс-экструдера.

Формовка полуфабрикатов: Второй участок для формовки полуфабрикатов изделий включает поршневой пресс и экструдер. В одном из вариантов поршневой пресс выполнен в виде вакуумного пресс-экструдера. Вакуумный пресс-экструдер включает корпус и шарнирно закреплённые на нём поворотный цилиндр с экструдером. Корпус может быть выполнен в виде горизонтально расположенной силовой рамы. Поворотный цилиндр с экструдером имеет возможность перемещения в вертикальной плоскости. Экструдер снабжён сменной оснасткой для изменения номенклатуры изделий. В состав сменной оснастки могут входить насадки для формования полуфабрикатов различного проходного сечения. В одной из насадок могут быть установлены дополнительные мундштуки для формования в стенках изделий полых каналов и/или открытых пазов. В одном из вариантов сменная профилирующая насадка выполнена с возможностью формования полуфабрикатов профильных изделий с открытыми пазами или внутренними каналами различного сечения. Формующие поверхности сменной профилирующей насадки могут быть снабжены защитным слоем из группы тугоплавких соединений: борид железа, карбид, нитрид или карбонитрид титана, карбид хрома или оксид алюминия.

Термическая обработка: Третий участок для термической обработки полуфабрикатов изделий включает камерную электропечь. Камерная электропечь выполнена с возможностью обработки изделий при определённых температурах. В одном из вариантов температура обработки составляет 650–750°С. В другом варианте температура обработки составляет 650–850°С. В варианте линии для производства плиток используется иная схема термической обработки: первая обжиговая печь для технологического обжига концентрата кварц-пирофиллитового сырья при температуре 1100–1200°С и вторая обжиговая печь туннельного типа для обжига полуфабрикатов плиток при температуре 1200–1300°С.

Технические характеристики готовых изделий: В описаниях линий приведены следующие заявленные технические характеристики готовых керамических изделий. Предел прочности при сжатии составляет до 50 МПа для трубчатых и профильных изделий и более 70 МПа для плиток. Термостойкость составляет не менее 50 циклов (по воде). Температура применения составляет до 1300°С для трубчатых и профильных изделий и до 1400°С для плиток. Линейная усадка составляет не более 0,5% (для трубчатых изделий) либо около нуля (для плиток). Для плиток также указана объёмная масса в диапазоне 0,5–2,5 г/см³ и количество теплосмен в рабочем режиме более 100.

Литература

1. Шаяхметов У.Ш., Мустафин А.Г., Амиров Р.А. Пирофиллит и материалы на его основе. – М.: Наука, 2007. – с.50. (цитируется в патенте RU 82213 U1 в качестве прототипа)
2. Патент RU 79886 U1, Российская Федерация. (цитируется в патенте RU 108004 U1 в качестве прототипа; полные библиографические данные в загруженных файлах отсутствуют)
3. Шаяхметов У.Ш. Фосфатные композиционные материалы и опыт их применения. – Уфа: РИЦ «Старая Уфа», 2001. (цитируется в патентах RU 108004 U1 и RU 2563899 C2)
4. Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Массалимов Б.И., Уракаев Ф.Х. Кинетика роста наночастиц серы при их осаждении из водных растворов полисульфида кальция // Журнал физической химии. 2024. Т. 98. № 1. С. 124-140.
5. Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Массалимов Б.И., Ильясова Р.Р., Мустафин А.Г. Химическое осаждение наночастиц серы в водно-органических средах // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 75. № 8. С. 48-59.

© Баймурзина С.С., 2026

УДК 546

Сравнительный анализ технологий производства огнеупорных изделий на основе алюмосиликатного сырья и фосфатных связующих

С.С. Баймурзина
ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, РФ

Система производства огнеупорных изделий из алюмосиликатного сырья

Первое отделение состоит из трёх последовательных участков. На первом участке осуществляют обжиг концентрата кварц-пирофиллитового сырья при температуре от тысячи ста до тысячи двухсот градусов Цельсия [1]. На втором участке проводят сухой грубый помол компонентов до фракции от десяти до одного миллиметра, а затем мокрый тонкий помол до фракции от пятидесяти до пяти микрометров. Третий участок предназначен для сушки и повторного дробления коржей тонкомолотых фракций.

Второе отделение содержит оборудование для получения водного раствора ортофосфорной кислоты или её металлофосфатных соединений. В качестве связующего могут использоваться алюмофосфатное или алюмохромфосфатное связующее.

Третье отделение обеспечивает предварительное смешивание различных фракций кварц-пирофиллитового сырья, шамота и огнеупорной глины [2]. Соотношение компонентов следующее: кварц-пирофиллит составляет от сорока до пятидесяти массовых процентов, шамот — от десяти до сорока пяти массовых процентов, остальное — огнеупорная глина. Шихта может содержать шамот в виде отходов промышленных предприятий, что снижает себестоимость продукции.

Четвёртое отделение содержит агрегаты полусухого или пластического формования, которые снабжены сменной оснасткой для получения изделий различной номенклатуры.

Пятое отделение осуществляет нагрев полуфабрикатов до температуры от ста двадцати до тысячи двухсот градусов Цельсия со скоростью от двадцати до ста градусов в час [3]. Согласно описанию, снижение температуры нагрева менее ста двадцати градусов не позволяет получить прочные и термостойкие изделия, а превышение температуры более тысячи двухсот градусов связано с дополнительным усложнением оборудования.

Целью разработки является создание эффективной технологии изготовления шамотно-графитовых стопорных пробок для непрерывной разливки стали. Технологическая схема включает отделения подготовки компонентов шихты, подготовки фосфатного связующего, смешивания, формовки полуфабрикатов и термической обработки.

Подготовка алюмосиликатного сырья включает помол и разделение по фракциям. Крупная фракция от пятисот до тысячи микрометров составляет

сорок пять процентов, средняя фракция от двухсот до пятисот микрометров — восемнадцать процентов, мелкая фракция менее двухсот микрометров — шесть процентов [4]. Состав шихты следующий: алюмосиликатное сырьё составляет от семидесяти четырёх до восьмидесяти массовых процентов, неорганическая связка — от восьми до шестнадцати массовых процентов, углеродсодержащий компонент — от десяти до двенадцати массовых процентов.

В качестве углеродсодержащего компонента испытывались технический графит, технический углерод и таурит дисперсностью от двух десятых до семи десятых микрометра. Таурит представляет собой сланец-кварц-мусковит-углеродистую породу чёрного цвета [5]. Химический состав таурита следующий: углерод от трёх с половиной до десяти процентов, оксид кремния от пятидесяти до восьмидесяти процентов, оксид алюминия двенадцать и восемь десятых процента, оксид железа три и шестьдесят семь сотых процента, оксид кальция тридцать пять сотых процента, оксид магния шестьдесят семь сотых процента, оксид калия два процента, оксид натрия двадцать пять сотых процента.

На основании загруженных данных, образцы с тауритом показали предел прочности при сжатии сорок ньютонов на квадратный миллиметр, тогда как образцы с техническим углеродом — тридцать шесть ньютонов на квадратный миллиметр. Температура начала деформации под нагрузкой ноль целых две десятых мегапаскаля составила тысячу пятьсот градусов Цельсия для образцов с тауритом и тысячу четыреста шестьдесят градусов для образцов с техническим углеродом. Объёмный вес составил один и восемьдесят две сотых грамма на кубический сантиметр для образцов с тауритом и один и восемь десятых грамма на кубический сантиметр для образцов с техническим углеродом. Сделан вывод, основанный на загруженных данных, что изделия на основе таурита по эксплуатационным характеристикам превосходят аналоги с техническим углеродом.

Формовка полуфабрикатов осуществляется с использованием прессового оборудования и типовых форм, выполненных преимущественно в виде разборных стаканов из нержавеющей стали. Формы оснащены приспособлениями для нарезания резьбы. Нагрев полуфабрикатов в сушильной камере производится до температуры от ста восьмидесяти до двухсот двадцати градусов Цельсия со скоростью шесть градусов в минуту с последующей выдержкой около двух часов до полного удаления влаги. Обжиг осуществляется в газопламенной туннельной печи с поддержанием температуры в средней части от четырёхсот до пятисот градусов Цельсия в зависимости от скорости транспортировки, состава и конфигурации изделий.

Физико-технические характеристики полученных стопорных пробок: огнеупорность более тысячи семисот тридцати градусов Цельсия, предел прочности при сжатии двести килограммов на квадратный сантиметр, температура начала деформации при нагрузке ноль целых две десятых мегапаскаля — тысяча пятьсот градусов Цельсия, кажущаяся пористость двадцать две и девять десятых процента, объёмный вес один и восемьдесят две

сотых грамма на кубический сантиметр. Изготовлена и внедрена в производство партия шамотно-графитовых стопорных пробок для непрерывной разливки стали.

Литература

1. Стрелов К.К., Кащеев И.Д., Мамыкин П.С. Технология огнеупоров. М.: Металлургия, 1988. С. 417-440.

2. Будинков П.П., Бережной А.С. и др. Технология керамики и огнеупоров. М.: ГИЛСАСМ, 1962. С. 368-371.

3. Шаяхметов У.Ш., Мурзакова А.Р., Гончаренко Е.А. Технология углеродсодержащей композиционной керамики. Огнеупоры и техническая керамика. № 12. 2013. С. 36-39.

4. Массалимов И.А., Берестова Т.В., Ахметшин Б.С., Садиков Э.И., Мустафин А.Г. Получение наночастиц серы в реакции тиосульфата натрия с одно- и двухосновными кислотами в области низких концентраций и изучение их антифунгальной активности // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 54. № 5. С. 74-81.

5. Massalimov I.A., Akhmetshin B.S., Massalimov B.I., Urakaev F.Kh. Kinetics of the growth of sulfur nanoparticles during their precipitation from aqueous solutions of calcium polysulfide // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2024. Т. 98. № 1. С. 120-134.

© Баймурзина С.С., 2026

УДК 546.41'313.8:543.422.4

Структурная характеристика и фазовая однородность тройного карбоната $CABASR(co_3)_3$

К.Е. Ковина, Б.С. Ахметшин, И.А. Массалимов, О.Д. Ишумбаева
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, РФ

Представлены результаты РФА-характеризации тройной карбонатной системы Ca–Ba–Sr, синтезированной карбонизацией полисульфидных растворов [2].

На рентгенограмме (рис. 1) зафиксированы рефлексы, соответствующие гетерометаллической карбонатной фазе с арагонитоподобной структурой. Основные рефлексы: 2θ=24,8° (101), 29,6° (111), 32,1° (021), 35,7° (112), 46,3° (212), 48,9° (122).

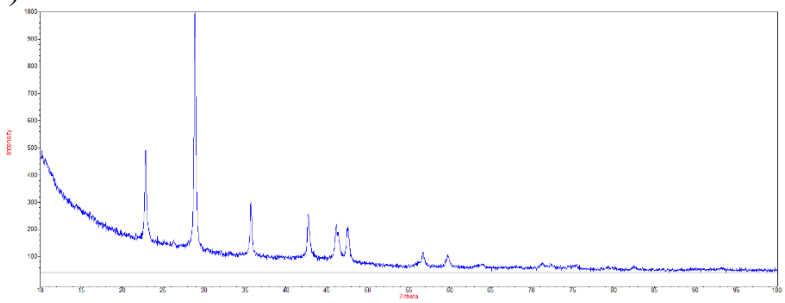


Рисунок 1 - Рентгенограмма тройного карбоната $CaBaSrCO_3$

Критически важным результатом является полное отсутствие на дифрактограмме пиков, характерных для индивидуальных карбонатов: $CaCO_3$ (кальцит, 2θ=29,4°), $BaCO_3$ (витерит, 2θ=24,5°) и $SrCO_3$ (стронцианит, 2θ=24,1°) [3]. Также не обнаружены рефлексы двойных карбонатов. Это однозначно свидетельствует о формировании единой гомогенной фазы состава $CaBaSrCO_3$, а не механической смеси бинарных соединений. Смещение дифракционных максимумов относительно положений, характерных для двойных карбонатов, объясняется одновременным изоморфным замещением в кристаллической решетке тремя типами катионов с различными ионными радиусами (Ca^{2+} — 1,00 Å, Sr^{2+} — 1,18 Å, Ba^{2+} — 1,35 Å) [4]. Расчет размера когерентно рассеивающих областей показал наличие наноразмерных кристаллитов со средним размером 110–170 нм. Удельная поверхность материала составляет 14–19 м²/г. Полученный тройной карбонат перспективен как прекурсор сложных оксидов и матрица люминофоров.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 25-26-00767)

Литература

1. Фархутдинов Р.Г., Федяев В.В., Ахметшин Б.С., Гарипова М.И., Уфимцева М.Г. Влияние обработок препаратом на основе полисульфида кальция на всхожесть семян и урожайность растений пшеницы // Аграрный вестник Урала. 2020. № 4 (195). С. 38-46.

2. Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С., Уракаев Ф.Х., Буркитбаев М.М., Мустафин А.Г. Долговременная защита строительных конструкций с использованием наноразмерных покрытий на основе серы // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2019. Т. 11. № 3. С. 276-287.
3. Массалимов И.А., Берестова Т.В., Ахметшин Б.С., Садиков Э.И., Мустафин А.Г. Получение наночастиц серы в реакции тиосульфата натрия с одно- и двухосновными кислотами в области низких концентраций и изучение их антифунгальной активности // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 54. № 5. С. 74-81.
4. Massalimov I.A., Akhmetshin B.S., Massalimov B.I., Urakaev F.Kh. Kinetics of the growth of sulfur nanoparticles during their precipitation from aqueous solutions of calcium polysulfide // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2024. Т. 98. № 1. С. 120-134.

© Ковина К.Е., 2026

УДК 546.41'313.8:543.422.4

Рентгенофазовая характеристика двойных карбонатов щелочноземельных металлов систем ca–ba, ba–sr и ca–sr

К.Е. Ковина, Б.С.Ахметшин, И.А.Массалимов, О.Д. Ишумбаева
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, РФ

Исследованы структурные особенности двойных карбонатов, полученных карбонизацией полисульфидных растворов. РФА подтвердил формирование единых кристаллических фаз [1].

Для $BaSr(CO_3)_2$ (рис. 1) зафиксированы рефлексы при 2θ=24,5° (111), 29,2° (111), 35,4° (021), 43,2° (121), характерные для арагонитоподобной структуры. Отсутствие пиков при 2θ=24,1° ($SrCO_3$) и 24,5° ($BaCO_3$) подтверждает формирование твердого раствора [2].

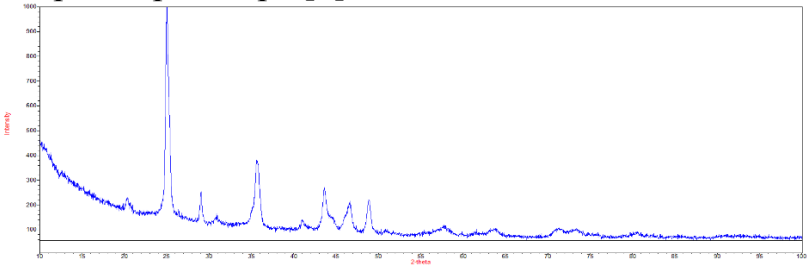


Рисунок 1 - Рентгенограмма $BaSr(CO_3)_2$

Для $CaBa(CO_3)_2$ (рис. 2) наблюдаются рефлексы при 2θ=25,1° (111), 29,8° (111), 36,2° (021), 39,4° (200), 43,1° (121), соответствующие арагонитоподобной решетке с искажениями [3]. Отсутствие рефлексов $CaCO_3$ (кальцит, 2θ=29,4°) и $BaCO_3$ (витерит, 2θ=24,5°) указывает на гомогенность фазы.

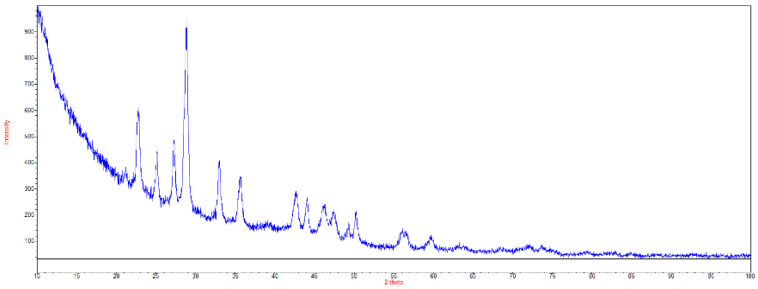


Рисунок 2 - Рентгенограмма $CaBa(CO_3)_2$

Для $CaSr(CO_3)_2$ (рис. 3) зафиксированы пики при 2θ=23,2° (104), 29,1° (104), 36,0° (110), 39,5° (113), 43,2° (202), характерные для кальцитоподобной структуры [4]. Отсутствие рефлексов индивидуальных карбонатов подтверждает изоморфное замещение.

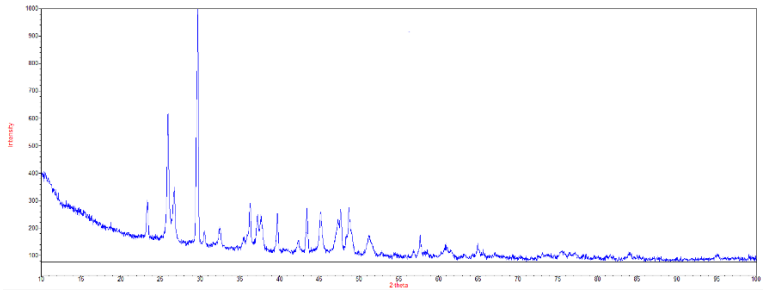


Рисунок 3 - Рентгенограмма $CaSr(CO_3)_2$

Размер кристаллитов составляет 90–200 нм, удельная поверхность — 11–22 м²/г. Материалы перспективны для люминесцентных систем и функциональной керамики.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 25-26-00767)

Литература

1.Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Массалимов Б.И., Уракаев Ф.Х. Кинетика роста наночастиц серы при их осаждении из водных растворов полисульфида кальция // Журнал физической химии. 2024. Т. 98. № 1. С. 124-140.
2.Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Массалимов Б.И., Ильясова Р.Р., Мустафин А.Г. Химическое осаждение наночастиц серы в водно-органических средах // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 75. № 8. С. 48-59.
3.Фархутдинов Р.Г., Федяев В.В., Ахметшин Б.С., Гарипова М.И., Уфимцева М.Г. Влияние обработок препаратом на основе полисульфида кальция на всхожесть семян и урожайность растений пшеницы // Аграрный вестник Урала. 2020. № 4 (195). С. 38-46.
4.Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С., Уракаев Ф.Х., Буркитбаев М.М., Мустафин А.Г. Долговременная защита строительных конструкций с использованием наноразмерных покрытий на основе серы // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2019. Т. 11. № 3. С. 276-287.

© Ковина К.Е., 2026

УДК 666.3:621.9

Технологические линии для производства керамических изделий на основе пирофиллитового сырья с автоматизированной подготовкой шихты и термической обработкой

Р.М. Сабангулов
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ

Обе технологические линии используют в качестве матричного компонента пирофиллитовое сырье.

Для линии трубчатых изделий:

- Применяется кварц-пирофиллитовый концентрат, подвергаемый грубому (0,5–10 мм) и тонкому (1–5 мкм) помолу .
- В качестве связующего используется водный раствор металлофосфатных соединений (фосфаты Al, Zr, Cr).
- Допускается введение модифицирующих добавок (тугоплавкие соединения металлов, 0,1–0,3 от массы связующего) и оксида алюминия или огнеупорной глины (0,1–0,5 от массы тонкой фракции).

Для линии пенокерамики:

- Используется необработанный или обожженный пирофиллит (помол 1–300 мкм), глина месторождения Алексеевское и неорганическая газообразующая добавка — карбид титана (дисперсность 10–100 мкм).
- Оптимальное соотношение компонентов шихты (мас.%): пирофиллит 50–88, глина 11–49, карбид титана 0,05–1,0.
- Замена карбида кремния на карбид титана обоснована более высокими пенообразующими свойствами при меньшем расходе.

Обе линии построены по трехучасточной схеме: подготовка шихты → формовка полуфабрикатов → термическая обработка. Управление процессами осуществляется автоматизированными системами [1, 2].

Линия 1 (трубчатые изделия) [1]:

- Участок 1: автоматизированные щековые дробилки, вибросита, шаровые мельницы сухого и мокрого помола, дозаторы и смеситель-бегун для получения гомогенной суспензии.
- Участок 2: поршневой пресс и экструдер со сменной оснасткой (позволяет изменять сечение, формировать полые каналы и пазы в стенках). Сушка полуфабрикатов при 180–220 °C с выдержкой ~2 часа. Размерная обработка алмазным инструментом.
- Участок 3: камерная электропечь с нагревателями и системой автоматической корректировки времени обжига. Рабочий температурный диапазон 650–750 °C .

Линия 2 (стеклокристаллическая пенокерамика) [2]:

- Участок 1: аналогичное автоматизированное оборудование помола и дозирования. Формирование глинистой суспензии заданной плотности и влажности перед смешиванием.

•Участок 2: автоматизированное заполнение и уплотнение шихты в типовые формы в виде керамических коробов на основе электрокорунда и муллита на фосфатной связке. Использование форм исключает последующую механическую доработку геометрии.

•Участок 3: туннельная газопламенная печь щелевого типа с роликовым транспортером. Горелки размещены сверху и снизу для равномерного температурного поля. Ролики входной/хвостовой частей выполнены из жаростойкой углеродистой стали, средней части — из муллитокорунда и карборунда. Режим скоростного обжига: нагрев до 1150 °С за 40 мин, выдержка 60 мин, охлаждение до 500 °С за 20 мин. Общий цикл 1,5–2,5 часа. После печи предусмотрен леер для отжига.

Параметры изделий получены экспериментально на базе БГПУ им. М. Акмуллы и соответствуют заявленным в документам значениям.

•Трубчатые керамические изделия [1]: предел прочности при сжатии ≥ 50 МПа, термостойкость ≥ 50 циклов (перепад 800 °С – вода), линейная усадка ≤ 0,5%, температура применения до 1300 °С [1, реферат и описание, с. 9]. Предназначены для использования в качестве электроизоляторов, токовводов и конструкционных элементов высокотемпературных агрегатов.

•Изделия из стеклокристаллической пенокерамики [2]: плотность 0,3–0,6 т/м³, теплопроводность 0,2–0,4 Вт/(м·К), предел прочности при сжатии ≥ 35 МПа, термостойкость ≥ 50 циклов (200 °С), температура применения от -45 до +60 °С. Применяются как легкие стеновые блоки, теплоизоляция трубопроводов и конструкционные элементы гражданского и промышленного строительства.

Технические решения позволяют внедрять линии на предприятиях, оснащенных стандартным керамическим оборудованием [1, 2]. Использование сменной оснастки расширяет номенклатуру продукции без капитальной реконструкции. Применение низкотемпературного обжига (650–750 °С) для трубчатых изделий снижает энергопотребление и требования к жаростойкости конструкции печи по сравнению с аналогами, работающими при 1200–1300 °С. В линии пенокерамики скоростной обжиг сокращает время цикла в 10–15 раз относительно традиционных систем. Использование местного сырья и минимальных доз газообразующих добавок снижает себестоимость шихты . Автоматизация дозирования и контроля температур минимизирует брак [1, 2].

Вывод

Представленные технологические линии демонстрируют эффективный подход к производству керамики на основе пирофиллитового сырья [3]. Несмотря на различия в целевом назначении продукции, обе системы реализуют единые технологические принципы: многостадийный автоматизированный помол, точное дозирование компонентов, применение сменной формообразующей оснастки и строго контролируемые режимы термической обработки [1, 2]. Данные решения обеспечивают стабильное достижение высоких физико-механических и теплофизических показателей при одновременном снижении капитальных и эксплуатационных затрат.

Литература

1.Полезная модель РФ № 108 004 U1. «Линия для изготовления трубчатых изделий из керамики». Заявка № 2010142790/03 от 19.10.2010. Опубликовано 10.09.2011. Патентообладатель: ГОУ ВПО «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы».

2.Заявка на полезную модель РФ № 2011129728/03. «Линия для изготовления изделий из стеклокристаллической пенокерамики». Дата подачи 15.07.2011. Опубликовано 20.09.2012. Патентообладатель: ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы».

3.Massalimov I.A., Akhmetshin B.S., Massalimov B.I., Urakaev F.Kh. Kinetics of the growth of sulfur nanoparticles during their precipitation from aqueous solutions of calcium polysulfide // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2024. Т. 98. № 1. С. 120-134.

© Сабангулов Р.М., 2026

УДК 666.777/620.173.25

Физико-химические основы получения композиционных керамических и огнеупорных материалов на основе пирофиллитового сырья месторождения куль-юрт-тау и фосфатных связующих

Р.М. Сабангулов
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий г. Уфа, РФ

Сырьевая база месторождения представлена преимущественно кварц-пирофиллитовыми сланцами, содержащими в среднем 40–55% пирофиллита, а также серицит (до 10–45%), диаспор (5–45%) и кварц (до 70%) [2, 3]. Химический состав характеризуется низким содержанием щелочных оксидов (K_2O+Na_2O = 0,2–1,0 мас.%) и красящих примесей [2]. Пирофиллит химически инертен, обладает высокой кислотоупорностью и огнеупорностью (~1680 °C) [1, 3]. В качестве связующих использовали ортофосфорную кислоту (H_3PO_4) и алюмохромфосфатное связующее (АХФС). Их применение обусловлено способностью образовывать гомогенные растворы неорганических полимеров, обеспечением технологической прочности при комнатной температуре или умеренном нагреве (до 500–600 °C), а также возможностью регулировки реологических свойств формовочных масс [1, 2].

Твердение композитов на основе H_3PO_4 начинается при 250–300 °C и завершается к 400 °C за 1–2 ч [1, 2]. Взаимодействие кислоты с алюмосиликатной составляющей приводит к образованию водорастворимых фосфатов алюминия и кремния, которые частично переходят в водонерастворимое состояние, формируя прочную трёхмерную структуру. Прочность при сжатии в этом интервале достигает 30–50 МПа [1]. При использовании АХФС структурообразование происходит при нормальных условиях за счёт твердения самого связующего; основная прочность (15–20 МПа) набирается за 7 суток, с дальнейшим ростом при нагреве до 110–250 °C [1]. Оптимальная концентрация связующего составляет до 25 мас.%, массовое соотношение «твердая:жидкая фаза» варьируется в пределах 2:1–3:1 [1, 2]. Скорость нагрева до 300 °C существенно влияет на прочность: для изделий диаметром 20–30 мм оптимальна скорость ~1 град/мин, для крупногабаритных (d=40 мм) — 0,2–0,8 град/мин [2].

Термографический анализ (ДТА, ТГ) фиксирует ступенчатое удаление химически связанной воды в интервалах 130–275 °C и 470–900 °C [1, 3]. При нагреве выше 1100 °C прочность композиций монотонно растёт [2]. Рентгенофазовый анализ подтверждает образование ортофосфата алюминия ($AlPO_4$), метафосфата алюминия/хрома $Al(Cr)(PO_3)_3$, пирофосфата кремния ($Si_2P_2O_7$) и муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) [1, 3]. В диапазоне 900–1450 °C наблюдаются экзотермические эффекты, связанные с кристаллизацией фосфатов (570, 970–990 °C) и образованием муллита (980–1030 °C) и кристобалита (1350 °C) [1, 3]. Выше 1200 °C в системе формируется жидкая фаза (пирофосфат кремния), объём которой снижается при уменьшении доли

пирофиллита [1]. Большая часть фосфатных новообразований остаётся рентгеноаморфной при нагреве до 1450 °C со скоростью 0,5–1 град/мин [1].

Формирование изделий осуществляется методами полусухого прессования, трамбования и пластического формования (включая экструзию) [1, 2]. Полученные материалы характеризуются низким коэффициентом термического расширения, малой теплопроводностью, высокой термостойкостью (≥50 циклов 800 °C — вода) и морозостойкостью [1]. Предел прочности при сжатии составляет не менее 50 МПа, дополнительная линейная усадка при 1200 °C — не более 0,5% [2]. Рабочий температурный интервал применения — до 1250–1350 °C в зависимости от состава исходной шихты [1, 2]. Введение тонкомолотого пирофиллита в композиции с зернистыми наполнителями снижает температуру начального твердения, повышает прочность при умеренных температурах (до 700 °C) и уменьшает разупрочнение в интервале 700–1000 °C за счёт образования сложных полимерных форм фосфатов алюминия и кремния [1].

На основе разработанных составов изготовлены футеровочные элементы термических агрегатов «Aichelin» и «Ipsen», горелочные камни для обжиговых вагонеток, керамические плиты, электроизоляционные втулки и трубки [1, 2]. Технология не требует значительных капитальных и энергетических затрат, так как основная термообработка проводится при температурах до 700 °C или в изотермических условиях [2]. Освоение месторождения Куль-Юрт-Тау позволит обеспечить региональную промышленность доступным сырьём, снизить зависимость от импортных огнеупоров и создать энергоэффективные производственные линии для выпуска конструкционной и электротехнической керамики [2, 3].

Заключение

Установлены физико-химические закономерности взаимодействия пирофиллитового сырья месторождения Куль-Юрт-Тау с ортофосфорной кислотой и алюмохромфосфатным связующим [1, 2]. Определены оптимальные параметры структурообразования, кинетики твердения и термообработки, обеспечивающие высокие эксплуатационные характеристики композитов [1, 2]. Разработанные материалы рекомендованы в качестве огнеупорных и конструкционных изделий для работы в температурном интервале до 1350 °C [1, 2]. Технология характеризуется простотой, энергоэффективностью и подтверждённой промышленной применмостью [1, 2].

Литература

1. Мурзакова А.Р., Шаяхметов У.Ш., Юмабаев Ю.С., Шаяхметов Р.У. Композиционные материалы на основе корундового и пирофиллитового сырья // Перспективные материалы. 2012. №3. С. 81–86.

2. Мурзакова А.Р., Шаяхметов У.Ш., Бакунов В.С. Композиционные материалы из пирофиллитового сырья месторождения Куль-Юрт-Тау // Огнеупоры и техническая керамика. 2011. №3. С. 36–40.

3.Мурзакова А.Р., Якупова Л.В., Шаяхметов У.Ш., Мустафин А.Г. Пирофиллитовое сырье месторождения Куль-Юрт-Тау – перспективы использования // Вестник Башкирского университета. 2011. Т. 16. №1. С. 33–35.

© Сабангулов Р.М., 2026

УДК 631.879.4

Способ переработки отходов производства полисульфида кальция для получения концентрированных полисульфидных растворов

Д.А. Струков, Б.С. Ахметшин
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, РФ

Одной из актуальных проблем в химической технологии производства удобрений является утилизация отходов, образующихся при синтезе полисульфида кальция [1]. В процессе реакции получения целевого продукта – водного раствора полисульфида кальция – образуется значительное количество твердого осадка (15-30% от массы исходных реагентов), который содержит элементную серу и соединения кальция, включая карбонат, гидроксид и сульфид кальция [2]. Существующие методы переработки, такие как нейтрализация фосфорной кислотой или добавление полугидрата сульфата кальция с каолином, требуют дополнительных затрат на реагенты и не решают проблему снижения содержания серы в отходах.

В данной работе предложен способ переработки указанных отходов путем их смешивания с раствором гидроксида калия с последующей термохимической обработкой. В ходе реакции при интенсивном перемешивании и температуре 90°C в течение часа удается получить раствор плотностью 1,35–1,42 г/см³, содержащий смесь полисульфидов кальция и калия [3]. Данный раствор отделяется от осадка методом декантации. Экспериментально установлено, что из 3,8 кг исходных отходов, содержащих 34% серы, после обработки получают 3,5 литра концентрированного раствора, при этом остаточное содержание элементной серы в осадке снижается до 3,4% [4].

Таким образом, предложенный метод позволяет не только существенно снизить содержание элементной серы в отходах производства, но и получить дополнительный ценный продукт – концентрированный полисульфидный раствор. Полученный раствор может найти применение в сельском хозяйстве в качестве удобрения, антифунгального средства и раскислителя почвы, а также в строительстве в качестве гидрофобизатора. Преимуществом способа является также возможность возврата обработанного осадка обратно в производственный цикл для синтеза полисульфида кальция, что повышает общую экологичность и экономическую эффективность производства.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 25-26-00767)

Литература

1.Массалимов И.А., Мустафакулов Ш.С., Массалимов Б.И. и др. Способ переработки отходов производства полисульфида кальция // Патент России № 2852262. 2025. Бюл. № 34.

2.Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Массалимов Б.И., Уракаев Ф.Х. Кинетика роста наночастиц серы при их осаждении из водных растворов полисульфида кальция // Журнал физической химии. 2024. Т. 98. № 1. С. 124-140.

3.Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Массалимов Б.И., Ильясова Р.Р., Мустафин А.Г. Химическое осаждение наночастиц серы в водно-органических средах // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 75. № 8. С. 48-59.
4.Фархутдинов Р.Г., Федяев В.В., Ахметшин Б.С., Гарипова М.И., Уфимцева М.Г. Влияние обработок препаратом на основе полисульфида кальция на всхожесть семян и урожайность растений пшеницы // Аграрный вестник Урала. 2020. № 4 (195). С. 38-46.

© Струков Д.А., 2026

УДК 546.32'226:543.53

Рентгеноструктурная характеристика тройной сульфатной соли CABASR$(so_4)_3$, полученной методом кислотного осаждения

[1]Е.А. Жигалова, [1]Б.С. Ахметшин, [1]И.А. Массалимов, [1]В.А. Никитина
[1]Институт геологии УФИЦ РАН, Уфа, РФ
[2]ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ

Тройные сульфаты щелочноземельных металлов представляют значительный интерес как перспективные материалы для радиационно-защитных композитов, люминесцентных систем и модификаторов строительных вяжущих [1]. Однако получение гомогенных фаз состава $CaBaSr(SO_4)_3$ с высокой степенью чистоты остается сложной задачей, поскольку традиционные методы часто приводят к образованию механических смесей индивидуальных сульфатов [2]. В данной работе проведена рентгенофазовая характеристика (РФА) образца неорганического соединения состава $CaBaSr(SO_4)_3$, синтезированного методом контролируемого кислотного осаждения серной кислотой при температуре 23,0 ± 0,5 °C из полисульфидных растворов кальция, бария и стронция с последующей гидразиновой очисткой [3]. Исследование выполнено на дифрактометре в диапазоне углов рассеяния 2θ = 10–100°. Цель анализа – подтвердить формирование единой кристаллической фазы, оценить степень чистоты продукта и отсутствие посторонних примесей исключительно на основании дифракционной картины [4].

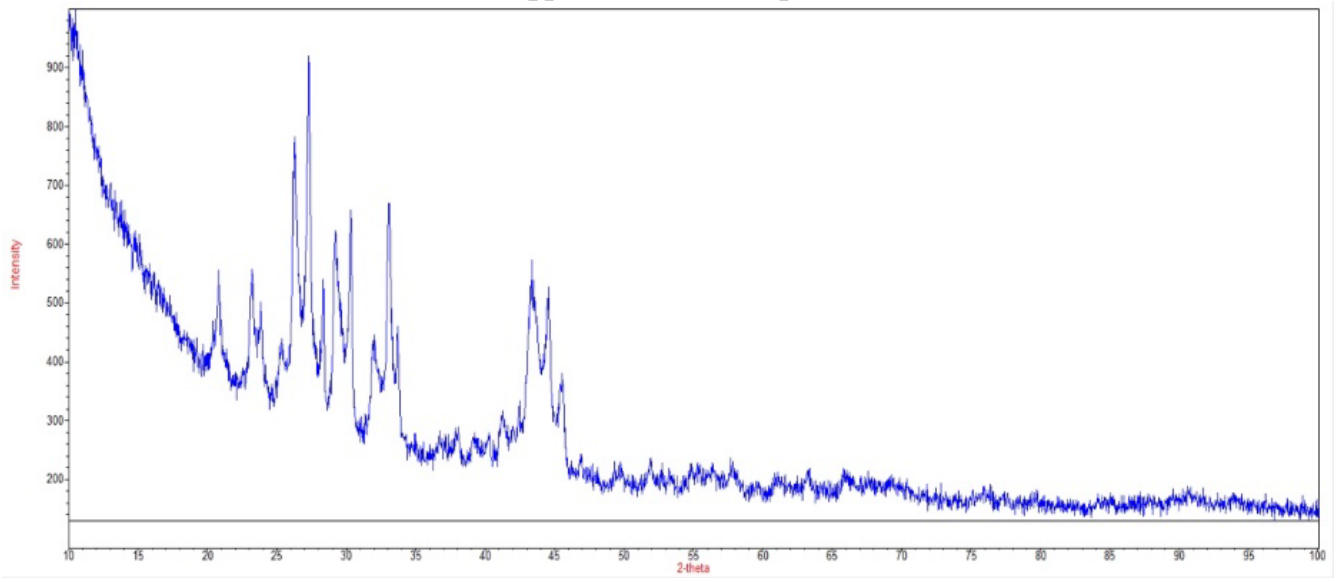


Рисунок 1 - Дифрактограмма рентгеновского излучения (XRD) образца тройного сульфата $CaBaSr(SO_4)_3$, синтезированного методом контролируемого кислотного осаждения из полисульфидных растворов.

На полученной дифрактограмме рис. 1 чётко прослеживаются несколько характерных зон:

1.Область 10–20°: наблюдается плавное снижение интенсивности сигнала без выраженных максимумов. Это типичный фон для сульфатных систем и не указывает на наличие аморфных включений.

2.Область 20–50°: здесь зарегистрирована основная группа дифракционных пиков. Наиболее интенсивные и чёткие максимумы расположены приблизительно при 26°, 29°, 33° и 34°. Пики имеют узкую симметричную форму и высокую амплитуду (до 900 отн. ед.), что прямо свидетельствует о хорошем структурном упорядочивании вещества и равномерном размере кристаллитов.
3.Область 50–100°: график выравнивается до низкого фонового уровня (150–200 отн. ед.) без дополнительных пиков. Отсутствие лишних рефлексов в высокочастотной зоне подтверждает отсутствие не прореагировавших исходных компонентов, побочных фаз.

Совокупность полученных данных позволяет сделать следующие выводы. Узкие и высокие пики в диапазоне 25–35° свидетельствуют о высокой кристалличности вещества, указывая на формирование полноценной кристаллической решётки, а не рыхлого осадка или геля. На дифрактограмме не зафиксировано посторонних рефлексов, что подтверждает фазовую чистоту продукта: полученное вещество представляет собой единое химическое соединение, а не механическую смесь отдельных сульфатов кальция, бария и стронция, при этом доля целевой фазы оценивается как превышающая 98,5%. Положение и соотношение пиков соответствуют искажённой структуре типа барита ($BaSO_4$), где замена части ионов бария на кальций и стронций приводит к незначительному смещению узлов решётки, что отражено в характере дифракционной картины, но не нарушает общей упорядоченности материала.

Таким образом, рентгенофазовый анализ полностью подтверждает успешность синтеза предложенным методом кислотного осаждения при комнатной температуре, вследствие позволяет получать структурно совершенный, фазово чистый тройной сульфат $CaBaSr(SO_4)_3$ без применения высоких температур и сложных стадий очистки. Дифракционная картина демонстрирует стабильную кристаллическую архитектуру материала, что открывает возможности для его практического применения в качестве функционального наполнителя, компонента радиационно-защитных композитов, модификатора вяжущих систем или компонента люминесцентных материалов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 25-26-00767)

Литература

1.Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Массалимов Б.И., Уракаев Ф.Х. Кинетика роста наночастиц серы при их осаждении из водных растворов полисульфида кальция // Журнал физической химии. 2024. Т. 98. № 1. С. 124-140.
2.Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Массалимов Б.И., Ильясова Р.Р., Мустафин А.Г. Химическое осаждение наночастиц серы в водно-органических средах // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 75. № 8. С. 48-59.
3.Massalimov I.A., Akhmetshin B.S., Massalimov B.I., Urakaev F.Kh. Kinetics of the growth of sulfur nanoparticles during their precipitation from aqueous solutions

of calcium polysulfide // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2024. Т. 98. № 1. С. 120-134.
4.Массалимов И.А., Берестова Т.В., Ахметшин Б.С., Садиков Э.И., Мустафин А.Г. Получение наночастиц серы в реакции тиосульфата натрия с одно- и двухосновными кислотами в области низких концентраций и изучение их антифунгальной активности // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 54. № 5. С. 74-81.
© Жигалова Е.А., Ахметшин Б.С., Массалимов И.А., Никитина В.А., 2026

УДК 546.32'226:543.53

Рентгеноструктурная верификация формирования изоморфной двойной фазы Caba(So4)2 при окислительном осаждении из полисульфидных систем

Е.А. Жигалова, Б.С. Ахметшин, И.А Массалимов, В.А. Никитина
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ

Синтез двойных сульфатов щелочноземельных металлов методами прямого соосаждения часто приводит к образованию фазово-неоднородных продуктов, представляющих собой механическую смесь индивидуальных сульфатов (гипса и барита) [1]. Ключевой задачей данного исследования является подтверждение формирования единой кристаллической решётки с изоморфным замещением катионов в продукте, синтезированном методом контролируемого окисления полисульфидных прекурсоров. Синтез целевого продукта $CaBa(SO_4)_2$ осуществлялся путём взаимодействия разбавленных растворов полисульфида кальция CaS_5 и полисульфида бария BaS_4 с 10%-ной серной кислотой. Режим синтеза предусматривал строгий термоконтроль реакционной среды при 26,5 ± 0,4 °C для выравнивания кинетики осаждения катионов, различающихся по энергии гидратации. Очистка продукта проводилась двухступенчато: водной промывкой и обработкой раствором гидразин-гидрата при 53 °C [2]. Структурная характеристика полученного порошка выполнена методом рентгенофазового анализа (РФА) в диапазоне углов 2θ = 10–100°, дифрактограмма представлена на рис.1.

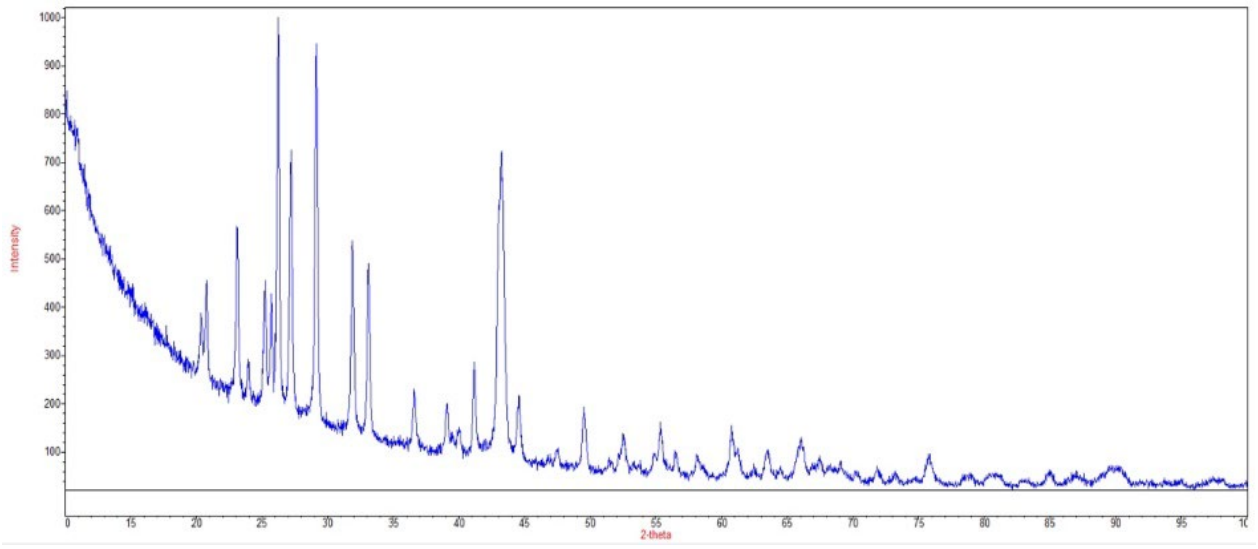


Рисунок 1 - Дифрактограмма рентгеновского излучения (XRD) синтезированного образца двойного сульфата $CaBa(SO_4)_2$.

Анализ полученной дифрактограммы позволяет сделать однозначные выводы о фазовом составе синтезированного материала:

1. Доминирование основных рефлексов: в диапазоне малых и средних углов (20°–35°) зафиксирована серия высокоинтенсивных, узких пиков

(максимумы в области 26° и 29°) [3]. Высокая интенсивность данных рефлексов (более 900 отн. ед.) свидетельствует о высокой степени структурной упорядоченности и формировании крупных кристаллитов с игольчато-призматической морфологией.

2. Подтверждение изоморфизма: положение пиков соответствует искажённой структуре типа барита ($BaSO_4$). Смещение рефлексов по сравнению с эталонным баритом подтверждает внедрение ионов кальция (радиус 0,99 Å) в структуру бария (радиус 1,35 Å), что приводит к сжатию кристаллической решётки и образованию твердого раствора $CaBaSO_4$, а не смеси фаз.
3. Высокая фазовая чистота: в области высоких углов (50°–100°) дифрактограмма демонстрирует ровную базовую линию с низким уровнем шума и отсутствием выраженных пиков, характерных для побочных продуктов. Это подтверждает эффективность выбранного протокола очистки и отсутствие остаточной элементной серы.

На основании этого, рентгеноструктурный анализ подтвердил, что предложенный способ термоконтролируемого кислотного осаждения из полисульфидных прекурсоров позволяет получать фазово-чистый (>98,8%) двойной сульфат $CaBa(SO_4)_2$. Синхронизация кинетики осаждения ионов кальция и бария при 26,5 °C обеспечивает синтез единой изоморфной фазы, пригодной для использования в радиационно-защитных композитах и оптических материалах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 25-26-00767)

Литература

1.Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Массалимов Б.И., Ильясова Р.Р., Мустафин А.Г. Химическое осаждение наночастиц серы в водно-органических средах // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 75. № 8. С. 48-59.

2.Фархутдинов Р.Г., Федяев В.В., Ахметшин Б.С., Гарипова М.И., Уфимцева М.Г. Влияние обработок препаратом на основе полисульфида кальция на всхожесть семян и урожайность растений пшеницы // Аграрный вестник Урала. 2020. № 4 (195). С. 38-46.

3.Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С., Уракаев Ф.Х., Буркитбаев М.М., Мустафин А.Г. Долговременная защита строительных конструкций с использованием наноразмерных покрытий на основе серы // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2019. Т. 11. № 3. С. 276-287.

©Жигалова Е.А., Ахметшин Б.С., Массалимов И.А., Никитина В.А.,2026

СЕКЦИЯ 2. НАУЧНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 621.9.025.77

Агрегатная структура композиционных алмазосодержащих материалов и применение их в режущем слое алмазного инструмента

[1]С.И. Церман, [2]А.В. Беляков,
ООО «Адель»,
ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Уфа, РФ

Режущий слой, являющийся основным элементом алмазного инструмента, представляет из себя композиционный алмазосодержащий материал. Наполнитель его в виде алмазных зерен образует структуру этого композита, при ее взаимодействии с обрабатываемым материалом осуществляется сам процесс резания. Эффективность инструмента определяется типом структуры режущего слоя. Авторами настоящей работы представлен алмазный инструмент с так называемой «агрегатной» структурой. По эффективности резания она сопоставима с упорядоченной структурой. Она сопоставима по стоимости материалов для производства и не требует специального технологического оборудования. Инструмент разработан, испытан и запущен в серийное производство.

Операциями механической обработки часто завершают технологический процесс изготовления изделий из хрупких неметаллических материалов (ХНМ): горных пород, бетона, керамики и огнеупоров. Для этого применяют алмазный инструмент. Рабочий слой алмазного инструмента на металлических связках состоит из двух основных компонентов: металлической матрицы и удерживаемых в ней режущих алмазных зерен (наполнителя). Это позволяет относить его к классу композитов - композиционных алмазосодеращих материалов (КАМ) [1, 2]. Осуществляющие резание алмазы при эксплуатации инструмента обладают специфическим свойством: режущая способность их граней, определяющая режущие свойства инструмента, зависит от качества (марки) алмазов и нагрузки на инструмент. Эта нагрузка на алмазы в инструменте определяется свойствами обрабатываемого материала, интенсивностью (скоростью) резания и режимных параметров процесса (окружной скорости инструмента, вертикальной и горизонтальной подач) [3]. Дополнительным фактором, определяющим качество инструмента, является оптимальная скорость износа металлической матрицы КАМ, которая должна быть сопоставима со скоростью износа режущих зерен. Совокупность всех этих факторов трудно учесть при создании качественного универсального инструмента для обработки широкого класса ХНМ. Для этого требуется тонкий подбор алмазов и связки в его режущем слое. Но этого недостаточно для

полной оценки качества КАМ: здесь необходим учет такой стороны структурного фактора, как расположение алмазов в режущем слое [4].

Понимание особенности работы алмазной структуры в режущем слое зависит от оценки изнашивания единичного режущего зерна и группы зерен в КАМ [3, 5]. На рисунке 1 приведена кинограмма разрушения алмазного зерна, демонстрирующая особенности его износа [3].

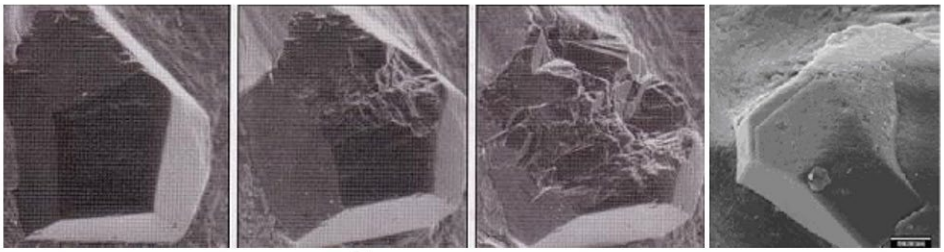


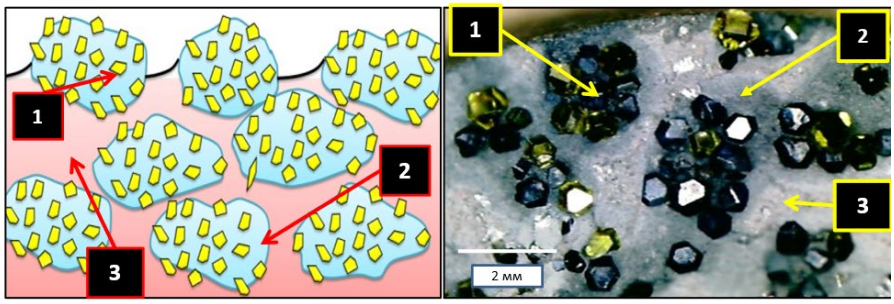
Рисунок 1 - Последовательность изнашивания алмазного зерна при резании [3]:
а – **стадия 1:** исходное зерно, начало изнашивания. Образование «площадок износа» на режущих гранях, при этом реализуется самая высокая режущая способность алмаза;
б – **стадия 2:** при достаточной нагрузке на зерно проявляется расширение «площадок» и образование микросколов, снижающие режущую способности;
в – **стадия 3:** формирование из микросколов макросколов, приводящее к последующим разрушениям и выкрашиванию зерна, ещё более понижающее режущую способность;
г – «затупление» алмаза при недостаточной нагрузке на него из-за расширения «площадок износа» (**а**) и заполировка режущей грани (**г**), приводящее к потере режущей способности.

Стадия 1 (а) – это наиболее эффективное состояние алмазов-резцов. Оно характерно для сочетания показателей: прочное зерно и умеренные нагрузки. Ситуация «г» относится к незначительным нагрузкам на зерно, возникающее из-за увеличения «площадок износа».

При рассмотрении резания ансамблем зерен необходимо учитывать распределение общей нагрузки между отдельными зернами [5, 6, 7]. При этом уровень выступания алмазов из матрицы, с которым связана эффективность резания группой зерен, зависит от характера распределения их в матрице КАМ [8]. Упорядоченное расположение близких по размерам алмазов с их послойной укладкой организуют таким образом, чтобы в плоскости реза зерна равномерно перекрывали площадь резания. Нагрузка при этом равномерно распределена между зернами, и износ алмазов минимален [9, 10]. Снижается износ алмазов и при сильно повышенных концентрациях алмазов, т.к. нагрузка распределяется между ними практически равномерно. В конструкции «Моналит» [7] содержание алмазов в режущем слое может превышать 50 об. % (к=200), при этом за счет малых нагрузок на отдельные зерна изнашивание их минимально. Из-за малой нагрузки на зерна инструмент «Моналит» эффективен только для

малых форм алмазного инструмента: шлифовальных головок, сверл, фрез, имеющих малую площадь контакта с обрабатываемой деталью.

При условии полноценного использования алмазных зерен до их разрушения высокая их концентрация в режущем слое обеспечивает высокий ресурс инструмента. Однако низко нагруженные концентрированные алмазы быстро теряют режущую способность [3, 5]. Существуют приемы повышения скорости резания: это – «смягчение» (снижение стойкости к износу) матрицы и уменьшение контактной площади резания. Последнее условие можно обеспечить если, например, разделить режущий слой на сегменты, прорезать на сегментах пазы и, наконец, создать разрывы структуры внутри КАМ, «передвинув» и собрав все зерна в агрегаты. А «смягчить» можно только безалмазные участки матрицы, организовав их локальное включение в матрицу между агрегатами. Эти принципы предложено реализовать в конструкции 5 [4]. На них структурно базируется конструкция сегментов с агрегированными алмазами [11]. В ней зерна во всем режущем слое, собраны в концентрированные агрегаты, удерживаемые «твердой» (износостойкой) матрицей, а концентрированные агрегаты окружены безалмазной «мягкой» матрицей (рисунок 2).



а б

Рисунок 2 - Алмазная структура с агрегированными режущими зернами (по материалам [4]):
1- агрегат алмазных зерен; 2- матрица алмазного агрегата; 3- междуагрегатная безалмазная матрица
а. Конструкция КАМ с агрегированными алмазами;
б. Излом сегмента в инструменте для шлифовки абразивного бетона

На рисунке 3 представлены вскрытые сегменты калибратора для горных пород. Алмазные агрегаты в «твердой» темной матрице размещены в «мягкой» светлой матрице. На фотографии алмазного агрегата видны выступающие из него вскрытые алмазы (рис. 3б).

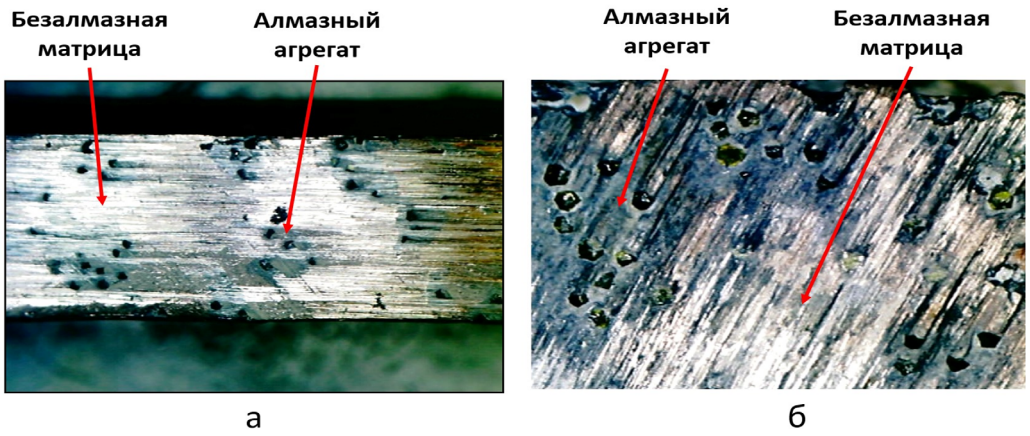


Рисунок 3 - Конструкция КАМ с агрегированными алмазами в сегментах для калибровки твердых горных пород:
а. Поверхность режущего слоя с агрегированными алмазами (увеличение 2,5х);
б. Алмазный агрегат в «твердой» матрице и безалмазная «мягкая» матрица (увеличение 8х)

Для «мягкой» матрицы выбирают материал быстро изнашиваемый, для «твердой» агрегатной матрицы применяют износостойкие материалы с меньшей скоростью изнашивания. В результате в процессе обработки ХНМ режущие агрегаты выступают из поверхности рабочего слоя инструмента (рис. 2а). Они начинают выполнять роль микросегментов в инструменте, облегчая отвод шлама из зоны резания и снимая дополнительную стружку микросегментами с обрабатываемого материала [12]. На рисунке 4 показано образование режущего рельефа на агрегированных сегментах при резке такого труднообрабатываемого материала, как огнеупор из бакора БК-38. Для сравнения приведено изображение режущей поверхности инструмента по бакору традиционной конструкции с неориентированным распределением алмазных зерен, произведенного нашими коллегами из другой фирмы.



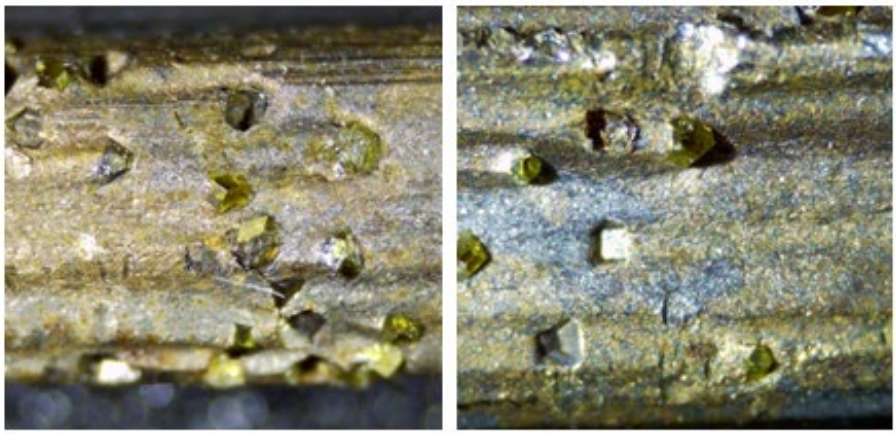
Рисунок 4 - Формирование режущего рельефа на поверхности кругов для резки изделий из твердого огнеупора:

а. Инструмент с агрегированными алмазами (увеличение 5х);

б. Инструмент со случайным расположением алмазов (увеличение 5х)

На рисунке 4-а видно выступание агрегатов из режущего слоя. Размер этого выступания определяется разницей износостойкости обеих матриц, а также алмазоудержанием, достигаемым прочностью и малым износом «твердой» агрегатной области матрицы. На рисунке 4-б каждый алмаз-резец работает индивидуально, независимо от других зерен.

В конструкции агрегированных КАМ заложено применение алмазов премиального качества при высокой локальной концентрации в агрегатах. При этом малая нагрузка на высокопрочные зерна выводит значительную их часть в состояние начального износа (рис. 1а). В этом состоянии алмазы обладают высокой режущей способностью, которая может сохраняться вплоть до вымывания алмазов из матрицы. На рисунке 5 изображен режущий слой отработавших на операции резки бакора кругов с агрегированными алмазами и качественного инструмента со специальной конструкцией режущего слоя [4].



а б

Рисунок 5 - Состояние алмазных зерен в агрегированном режущем слое (а) и слое со свободным расположением алмазов (б) (увеличение 20х)

В агрегате на рисунке 5а значительная часть алмазов находится во «вскрытом» состоянии, в то время как у конкурирующего инструмента (на рис.4б) состояние режущего слоя сдвинуто в сторону поврежденных алмазов. Это отражено в таблице 1.

Таблица 1. Состояние зерен на режущей поверхности инструмента различной конструкции при резке бакора.

№ п/п	Конструкция	Состояние алмазных зерен, %		
		вскрытые	поврежденные	удаленные
1	конструкция 4а	42	33	25
2	конструкция 4б	23	45	32

Разработанные на производстве ООО «Адель» в сотрудничестве с кафедрой керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева связанные с агрегированной структурой КАМ позволили создать алмазный инструмент, сочетающий высокую режущую способность при ресурсе, сопоставимом с инструментом ведущих производителей. Инструмент был успешно испытан на операциях резки и шлифовки ХНМ на различных материалах: при обработке монокристаллов, керамики, различных огнеупоров, горных пород. При этом инструмент показал универсальные свойства – его применяли для различных типов горных пород и огнеупоров независимо от трудности обработки и абразивности материалов. Такие свойства инструменту придают выбор алмазов, их концентрации и оптимизированное сочетание стойкостных свойств «твердой» и «мягкой» матрицы. Сегменты на базе КАМ с агрегированной структурой для резки огнеупоров и шлифовки бетонов серийно производит ООО «Адель».

Литература

1.Верещагин В.А. Композиционные алмазосодержащие материалы и покрытия / Верещагин В.А., Журавлев В.В. – Мн.: Навука і тэхніка, 1991. – 208 с.
2.Манашев, И.Р. Применение в сегментах для алмазного инструмента композитной связки на нитридкремниевой матрице вместо карбидвольфрамовой / И.Р. Манашев, А.В. Беляков, С.И. Церман // Конструкции из композиционных материалов. – 2022. - №1. – С. 35-43.
3.Davis, P.R. An Indicator System For Saw Grit / P.R. Davis, M.L. Fish, S. Peacock and D.N. Wright // Industrial Diamond Review – N 3, 1996, pp 78- 87.
4.Беляков А.В., Церман С.И. Металломатричные алмазные композиционные материалы в инструменте для интенсивной обработки хрупких неметаллов /А.В. Беляков, С.И. Церман //Современные технологии композиционных материалов: материалы VIII Всероссийской научно-практической молодежной конференции. – Уфа:РИЦ УУНиТ, 2023 – с. 26-37.
5.Ардамацкий А.Л. Алмазная обработка оптических деталей. – Л.: Машиностроение. Ленинградское отд-ние. 1978. – 232 с.
6.Engels A. The Role of Particles Per Carat in Diamond Tool Behaviour / Industrial Diamond Review – N 2, 2003, pp 39-45.
7.Балыков, А.В. Алмазно-абразивная обработка деталей из хрупких неметаллических материалов / А.В. Балыков – М.: «Янус-К», 2017. – 420 с.
8.Беляков А.В. Резка труднообрабатываемых хрупких неметаллических материалов / А.В. Беляков, С.И. Церман // Добыча, обработка и применение природного камня: сб. науч. тр. Вып. 12. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2012. – С. 168-173.
9.Pyun S.P. Study for cutting performance in arrayed diamond saw blade/ S.P. Pyun, H.W. Lee, J.H. Park / 1st International Industrial Diamond Conference 20-21 October 2005, Barcelona.
10. Дмитров А.И. Совершенствование процессов камнеобработки путем использования инструмента нового поколения «МонАлиТ» / Дмитров А.И.,

Сухонос С.И., Вовк Д.Н. // Добыча, обработка и применение природного камня. Вып.6: Сб. науч. тр. – Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2006. – С. 207-211.
11. Церман, С. И. Сегменты алмазного инструмента с комбинированной структурой для обработки твердых хрупких материалов – путь к созданию «умных сегментов» / С. И. Церман, А. В. Беляков // Новые огнеупоры. – 2016. – №11. – С. 52-58.
12.Беляков А.В. Структурирование алмазоносного слоя в инструменте для резки природного камня / А.В. Беляков, С.И. Церман // Добыча, обработка и применение природного камня: сб. науч. тр. Вып. 14. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2012. – С. 203-208.
© Церман С.И, Беляков А.В., 2026

УДК 676

Белый лист: исследование тетрадной бумаги как многослойного композита

Н.А. Бочкарева, Ф.Р. Хузина, М.Н. Запивахина
Бирский филиал ФГБОУ ВО Уфимского университета науки и технологий
Бирск, РФ

Бумажное производство берет свое начало в глубокой древности, в тот исторический период, когда у общества возникла потребность зафиксировать свои взаимоотношения. В поисках более практичных носителей информации древние люди пробовали писать на дереве, его коре, листьях, коже, металлах, кости. На Руси же самым распространенным материалом для письма была береста - определенные слои коры березы.

Сегодня можно без преувеличения можно сказать, что каждый человек использует бумагу или изделия из неё повсеместно. Даже при широком распространении радио, телевидения, компьютерной техники бумага, как средство хранения информации, не перестаёт играть важную роль.

Целью работы является вопрос, связанный с основными физическими свойствами бумаги, используемой для производства школьных тетрадей, оценка качества бумаги.

Правильный выбор бумаги по её свойствам позволяет получить необходимое качество конкретной полиграфической продукции. Показатели качества бумаги, определяющие её печатные свойства могут быть объединены в следующие группы:

Геометрические: гладкость, толщина и масса 1м^2, плотность и пористость;

Оптические: оптическая яркость, непрозрачность, лоск (глянец);

Механические:(прочностные и деформационные): прочность поверхности к выщипыванию, разрывная длина или прочность на разрыв, прочность на излом, влагопрочность, мягкость и упругость при сжатии и т.д.;

Сорбционные: гидрофобность - стойкость к действию воды, впитывающая способность растворителей печатных красок.

В современных условиях качеству школьных тетрадей предъявляются еще более жесткие требования: внешний вид и прочность обложки - она должна быть гладкой, и через нее не должен просвечивать текст; листы тетради должны быть белыми и прочными, авторучка - хорошо писать по поверхности листа, а чернила не растекаться по поверхности бумаги. Кроме того, обрез тетради должен быть качественным, должны соблюдаться перпендикулярность сторон и совпадение линий линовки на обеих сторонах листа, скобы должны быть точно по сгибу тетради и не ломаться при разгибании.

Для школьников наибольшее значение имеют виды бумаги, использующихся для выпуска учебной литературы и тетрадей. При анализе рынка школьных тетрадей проводилось анкетирование учащихся и исследование используемых школьниками тетрадей. Для анализа была сделана выборка тетрадей, содержащих 12-18-24 листов в блоке.

Цель работы: определить плотность тетрадной бумаги.

Приборы и принадлежности: динамометр чувствительный (для определения силы поверхностного натяжения жидкости), линейка, ножницы, шаблон, карандаш.

1.Отобор образцов бумаги:

2.С помощью шаблона вырезаем по образцу из предложенных типов бумаги размером 10х10см. Определяем вес каждого образца. Исходя из формулы (1)

$$P = m \cdot g, \quad (1)$$

находим массу каждого образца. Чтобы определить массу 1м^2 бумаги, надо полученные значения массы умножить на 100. Полученные значения заносим в таблицу.

3.Определение толщины листа с помощью микрометра. Значение толщины бумаги замеряется с точностью до 0,01мм.

4.Определили плотность бумаги по формуле(2):

$$p = \frac{m}{V}, \text{ где } V = S \cdot h \quad (2)$$

5.Полученные результаты занесены в таблицу 1:

Таблица 1 – полученная таблица с результатами

Образец	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	№10
Масса, г	6,12	5,61	6,12	7,14	6,22	5,61	6,12	5,91	5,61	6,12
Плотность, г\см3	0,75	0,69	0,75	0,86	0,76	0,69	0,74	0,73	0,69	0,75
Средняя плотность	0,74									

Полученные результаты показывают, что качество всех представленных образцов тетрадей близко к нормам, содержащимся в ГОСТах. Наиболее качественные тетради выпускают ОАО «Архангельский ЦБК».

История человечества тесно связана с постоянным прогрессом, развитием технологий, новыми открытиями и изобретениями. Некоторые технологии устарели и стали историей, другие, такие как колесо или парус, используются до сих пор. Бесчисленное количество открытий было утрачено в водовороте времени, иные, не оценённые современниками, ждали признания и внедрения десятки и сотни лет. Согласно социологического исследования, призванного ответить на вопрос о том, какие же изобретения считаются нашими современниками наиболее значимым, выявлено, что первое место занимает Огонь, второе – Колесо и Повозка, третье – Письменность, четвертое – Бумага. Бумага получила во всем мире широчайшее распространение, постепенно завоевывая все новые и новые сферы применения.

Литература

1. Алексеев, И. А. Бумага и полиграфические материалы / И. А. Алексеев. – Москва : Книга, 1988. – 240 с.

2. Балашов, В. Н. Технология производства бумаги / В. Н. Балашов. – Москва : Лесная промышленность, 1989. – 304 с.

3. Березина, Н. П. Физико-химические свойства бумаги / Н. П. Березина. – Москва : МГУП, 2005. – 150 с.
4. Иванов, В. С. Химия целлюлозы и полимеров / В. С. Иванов. – Москва : Химия, 1975. – 352 с.
5. Качество бумаги и картона: сборник стандартов. – Москва : Издательство стандартов, 1987. – 320 с.
6. Козлов, В. Н. Полиграфические материалы / В. Н. Козлов. – Москва : МГУП, 2003. – 288 с.
7. Петров, А. А. История книгопечатания и бумаги / А. А. Петров. – Москва : Книга, 1981. – 208 с.
8. Смирнов, В. П. Технология производства бумаги и картона / В. П. Смирнов. – Москва : Лесная промышленность, 1985. – 288 с.
9. Федоров, А. В. Физические свойства бумаги и их влияние на качество полиграфической продукции / А. В. Федоров. – Москва : МГУП, 2008. – 180 с.

© Бочкарева Н.А., 2026

УДК 626.855

Оценка эффективности применения холодной регенерации асфальтобетона на месте с использованием новых полимерно-битумных реагентов для условий высокой транспортной нагрузки

А.Д. Бочкова, И.А. Кутлияров, А.Н. Кутлияров
ФГБОУ ВО Башкирский государственный аграрный университет, Уфа, РФ

Главной целью исследования является комплексная оценка инженерно-экономической эффективности технологии холодной регенерации асфальтобетона на месте с применением новых полимерно-битумных реагентов для восстановления дорожных покрытий, эксплуатирующихся в условиях интенсивного и тяжелого движения.

Для достижения поставленной цели необходимо выполнить ряд **следующий задач**:

-анализ состава и свойств новых полимерно-битумных реагентов в сравнении с традиционными материалами;

-определение оптимальных составов и технологических параметров устройства слоя холодной регенерации с применением ПБР;

-лабораторное исследование физико-механических свойств образцов регенерированного материала (прочность на сжатие и растяжение при раскалывании, водостойкость, сопротивление усталости);

-сравнительный анализ данных натурных испытаний участков дорог, отремонтированных по традиционной технологии и с использованием ПБР;

-оценка экономического эффекта и снижения углеродного следа от внедрения данной технологии.

Холодная регенерация на месте является ведущей ресайклинг-технологией в дорожном хозяйстве, позволяющей повторно использовать существующее дорожное полотно (до 100% фрезерованного материала) без его вывоза и с минимальным привлечением новых каменных материалов. Однако классические вяжущие на основе битумных эмульсий не всегда обеспечивают долговременную эксплуатационную надежность восстановленных покрытий под высокой транспортной нагрузкой (более 3000 авт./сут., включая долю тяжелых грузовиков >15%). Это связано с ограниченной ранней прочностью, относительно низкой сопротивляемостью пластическим деформациям и образованию усталостных трещин.

Новые полимерно-битумные реагенты, представляющие собой стабильные эмульсии или жидкие составы на основе битума, модифицированного СБС- (стирол-бутадиен-стирол) или СБР- (стирол-бутадиеновый каучук) полимерами, призваны нивелировать эти недостатки (рисунок 1). Полимерная модификация значительно улучшает эластично-вязкие свойства конечного вяжущего в регенерированном слое.



Рисунок 1 - Применение полимерно-битумного реагента

Сложно представить современное производство асфальта без использования такого вяжущего, как битум. Он является главным компонентом, отвечающим за формирование прочных связей между щебнем, песком, и при необходимости минеральным порошком и другими добавками (рисунок 2).



Рисунок 2 - Современное производство асфальта с использованием полимерно-битумного вяжущего

Экспериментальная часть и статистика

В рамках исследования были изучены образцы, изготовленные из фрезерованного асфальтобетона с крупностью 20 мм. В качестве вяжущих использовались:

1) стандартная катионная битумная эмульсия ЭБК-2;

2) Полимерно-битумный реагент «ПБР-М» на основе СБС-модификатора.

Данные результатов испытаний приведены в таблице 1

Таблица 1 - Результаты лабораторных испытаний (средние значения через 28 суток твердения)

Показатель	ЭБК-2	ПБР-М	Прирост, %
Предел прочности на сжатие при 20°С, МПа	4.2	5.8	+38.1
Прочность на растяжение при раскалывании, МПа	0.55	0.82	+49.0
Коэффициент водостойкости	0.78	0.92	+17.9
Модуль упругости (динамический), МПа	3200	4100	+28.1
Количество циклов до усталостного разрушения	120 000	280 000	+133.3

Данные показывают значительное улучшение ключевых прочностных и долговечных характеристик при использовании ПБР.

На участках федеральной автодороги с интенсивностью движения 6500 авт./сут. (доля грузового транспорта 22%) были устроены опытные отрезки длиной 1 км. Мониторинг в течение 3 лет выявил:

На контрольном участке (ЭБК-2): Через 2 года появилась сетка усталостных трещин на 15% площади, средняя глубина колеи к концу 3-го года составила 4.2 мм.

На опытном участке (ПБР-М): Единичные усталостные трещины (<3% площади) зафиксированы только к концу 3-го года. Глубина колеи не превышала 2.1 мм. Индекс ровности оставался в норме на 25% выше, чем на контрольном участке.

Применение технологии с ПБР, несмотря на более высокую стоимость реагента на 20-30%, снижает общую стоимость жизненного цикла (LCC) на 15-20% за счет:

Сокращения сроков работ.

Увеличения межремонтного периода на 40-50%.

Снижения затрат на транспортировку материалов на 60-70%. Экологический выигрыш складывается из сокращения выбросов CO_2 на 25-30%

Выводы. Новые полимерно-битумные реагенты, применяемые в технологии холодной регенерации на месте, кардинально повышают структурную прочность, трещино- и сдвигоустойчивость восстановленного дорожного покрытия, выводя его на уровень, достаточный для восприятия высоких транспортных нагрузок.

Полученный материал демонстрирует повышенную долговечность, что подтверждается как лабораторными испытаниями), так и натурными наблюдениями.

Технология является технически и экономически обоснованной, обеспечивая значительный ресурсосберегающий и экологический эффект за счет полной утилизации старого покрытия и снижения углеродного следа. Её внедрение соответствует принципам циклической экономики и устойчивого развития транспортной инфраструктуры.

Рекомендуется широкое внедрение технологии с ПБР при ремонте и капитальном восстановлении дорог категорий I-III, особенно в условиях дефицита качественных каменных материалов и ужесточения экологических норм.

Литература

1. Носов С.В., Бондаренко А.А. Анализ современного состояния дорожного хозяйства России // Транспортное строительство. – 2023. – № 5. – С. 12–18.
2. Pavement Life Cycle Assessment: State of the Art / Harvey J., Meijer J., Ozer H. – Springer, 2020. – 280 p.
3. Кутлияров, А.Н. Особенности малоэтажного строительства / А.Н. Кутлияров, Д.Н. Кутлияров // В сборнике: Проблемы сохранения и преобразования агроландшафтов. материалы Международной интернет-конференции, посвященной 225-летию со дня рождения С.Т. Аксакова. 2016. С. 227-229.
4. Кутлияров, Д.Н. Решение жилищных вопросов в Республике Башкортостан / Д.Н. Кутлияров, А.Н. Кутлияров // В сборнике: Состояние, проблемы и перспективы развития АПК. Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 80-летию ФГОУ ВПО Башкирский ГАУ. Министерство сельского хозяйства РФ, Министерство сельского хозяйства РБ, Башкирский государственный аграрный университет. 2010. С. 189-190.
5. Кутлияров, А.Н. Роль гис-технологий в прогнозировании и планировании использования земель / А.Н. Кутлияров, Д.Н. Кутлияров // В сборнике: Инновационному развитию агропромышленного комплекса - научное обеспечение. Материалы Международной научно-практической конференции в рамках XXII Международной специализированной выставки «АгроКомплекс-2012».. Министерство сельского хозяйства РФ, Министерство сельского хозяйства РБ, Башкирский государственный аграрный университет, Башкирская выставочная компания. 2012. С. 116-119.
6. Кутлияров, Д.Н. Оценка состояния и комплексное обустройство водосбора р. Таналык Республики Башкортостан / Кутлияров Д.Н. // диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Московский государственный университет природообустройства. Уфа, 2009
7. Кутлияров, Д.Н. Оценка состояния и комплексное обустройство водосбора р. Таналык Республики Башкортостан / Кутлияров Д.Н. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Московский государственный университет природообустройства. Москва, 2009

8. Кутлияров, Д.Н. Программа для расчёта фильтрационных параметров при построении депрессионных кривых в теле грунтовых плотин с дренажным устройством (с использованием MS VISUAL C++) / Д.Н. Кутлияров, А.Н. Кутлияров // Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2017617769, 12.07.2017. Заявка № 2017613438 от 17.04.2017.
9. Якупова, Г.Ф. Экологическое прогнозирование и планирование как функция управления / Г.Ф. Якупова, Д.Н. Кутлияров, А.Н. Кутлияров // В сборнике: Наука молодых – инновационному развитию АПК. Материалы XI Национальной научно-практической конференции молодых ученых. Башкирский государственный аграрный университет. 2018. С. 252-257.
© Бочкова А.Д., 2026

УДК 625.855

Оценка усталостной долговечности модифицированных асфальтобетонов как фактор климатической адаптивности дорожных одежд

А.Д. Бочкова, И.А. Кутлияров, А.Н. Кутлияров
ФГБОУ ВО Башкирский государственный аграрный университет, Уфа, РФ

Современные автомобильные дороги эксплуатируются в условиях постоянного роста интенсивности движения, увеличения осевых нагрузок и усугубляющегося воздействия климатических факторов. Для регионов с континентальным климатом, характеризующихся значительными годовыми перепадами температур (от -30°С до +35°С) и частыми переходами через 0°С, проблема обеспечения долговечности асфальтобетонных покрытий стоит особенно остро .

Основной причиной разрушения дорожных одежд является усталостное повреждение материала под действием повторяющихся динамических нагрузок от транспортных средств, усугубляемое температурными напряжениями и воздействием противогололедных реагентов. Традиционные методы контроля качества асфальтобетона, базирующиеся на испытаниях при квазистатическом нагружении в соответствии с ГОСТ, не позволяют в полной мере прогнозировать поведение материала в реальных условиях эксплуатации . Как отмечается в современных исследованиях, составы, имеющие сходные прочностные показатели при статическом нагружении, могут существенно различаться по сопротивлению усталостному разрушению .

В дорожно-строительной практике многих европейских государств и США уже давно используются стандарты, предусматривающие испытание асфальтобетона при циклическом нагружении, что в большей степени соответствует реальным режимам эксплуатации . Внедрение подобных подходов в отечественную практику является важным шагом на пути к созданию климатически адаптированных дорожных одежд.

Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы является оценка влияния модифицирующих добавок на усталостную долговечность асфальтобетона как критерий его климатической адаптивности и эксплуатационной надежности.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

Проанализировать существующие методологии оценки усталостной долговечности асфальтобетонных материалов.

Выполнить экспериментальное исследование усталостной прочности двух составов асфальтобетона (традиционного и модифицированного) при циклическом нагружении.

Провести сравнительный анализ полученных результатов с использованием различных критериев оценки момента разрушения.

Обосновать целесообразность применения показателя усталостной долговечности при проектировании составов асфальтобетона для сложных климатических условий.

Усталостное разрушение асфальтобетона представляет собой процесс постепенного накопления повреждений в материале под действием повторяющихся нагрузок, приводящий к образованию и развитию микротрещин, которые впоследствии объединяются в макротрещины.

Для исследования усталостной прочности в мировой практике наиболее широко применяются методы, регламентированные стандартами EN 12697-24 и EN 12697-25 . Эти методы предусматривают проведение испытаний цилиндрических образцов на косвенное растяжение при циклическом нагружении. Принципиальная схема испытания заключается в приложении повторяющейся нагрузки по синусоидальному закону к образцу, помещенному в климатическую камеру, что позволяет моделировать различные температурные условия эксплуатации.

Ключевым вопросом при оценке усталостной долговечности является выбор критерия потери работоспособности материала. В современной практике используются два основных подхода :

Критерий снижения жесткости, при котором момент разрушения фиксируется при двукратном снижении начального модуля упругости материала (или двукратном увеличении начальной деформации).

Энергетический критерий (ER-критерий Hopman), основанный на анализе изменения «энергетического коэффициента» $ER(N) = |E(N)| \cdot N$, где $|E(N)|$ – модуль жесткости для N-го цикла нагружения. Момент начала образования макротрещин соответствует началу снижения значения ER(N).

Исследования показывают, что значения усталостной прочности, определенные по этим двум критериям, достаточно близки, что позволяет использовать любой из них для сравнительной оценки материалов.

Результаты экспериментальных исследований

Для проведения сравнительного анализа были использованы данные экспериментальных исследований двух составов асфальтобетона типа Б марки II :

Состав 1 (контрольный) – традиционный асфальтобетон без модифицирующих добавок.

Состав 2 (модифицированный) – асфальтобетон с добавкой «Афтисотдор» на основе карбоновых кислот и смол растительного происхождения, обеспечивающей повышение адгезии битума к заполнителю.

При испытаниях по стандартным методикам ГОСТ [4] оба состава показали практически равные значения прочности при статическом нагружении при 20°С – в интервале 3,8-4,0 МПа. Однако при переходе к циклическим испытаниям, моделирующим реальные условия эксплуатации, различия стали существенными.

Сравнительный анализ усталостной долговечности

Ключевым результатом исследования является выявление принципиальной разницы в поведении двух составов при циклическом нагружении.

На рисунке 4 в работе представлены кривые, отражающие зависимость количества циклов до образования макротрещин от уровня напряжений в цикле нагружения для обоих составов. Анализ этих данных показывает:

При высоком уровне напряжений (соответствующем наиболее тяжелым условиям нагружения) модифицированный состав демонстрирует большее количество циклов до разрушения по сравнению с контрольным. Это свидетельствует о его повышенной способности сопротивляться усталостным повреждениям при максимальных нагрузках.

При снижении уровня напряжений положительный эффект от введения добавки усиливается. Кривые на графике расходятся, и разница в количестве циклов до разрушения между составами увеличивается. Это означает, что в реальных условиях эксплуатации, где доминируют нагрузки среднего и низкого уровня, преимущества модифицированного состава проявляются в наибольшей степени.

Принципиальный вывод заключается в том, что положительное влияние адгезионной добавки на свойства асфальтобетона проявилось только при циклическом нагружении, которое соответствует реальному режиму эксплуатации покрытия. При традиционных статических испытаниях это преимущество выявить не удалось.

Полученные результаты хорошо коррелируют с данными других исследователей. Установлено, что комплексная модификация структуры щебеночно-мастичного асфальтополимербетона реакционноспособным термопластом марки «Elvaloy-AM» позволила повысить усталостную долговечность при динамическом нагружении в 1,6 раза. При этом отмечается, что модифицированные материалы обладают меньшей температурной чувствительностью в диапазоне от 20°C до -30°C, что особенно важно для регионов с резко-континентальным климатом.

Методология сравнительного анализа усталостной долговечности может быть расширена за счет оценки предела выносливости – максимальной относительной деформации, при которой разрушение наступает при заданном количестве циклов нагружения (например, 1 000 000 циклов). Как показано в нормативных материалах , более долговечным является тот состав, который способен воспринимать большую относительную деформацию при заданном количестве циклов или выдерживать большее количество циклов при заданной деформации. Именно такой подход позволяет ранжировать материалы по их эксплуатационной надежности.

Проведенные исследования позволяют сформулировать следующие основные выводы:

Традиционные методы контроля качества асфальтобетона, основанные на испытаниях при статическом нагружении, не являются достаточными для

прогнозирования долговечности покрытий в реальных условиях эксплуатации. Составы с равными статическими прочностными характеристиками могут существенно различаться по усталостной долговечности.

Введение модифицирующих добавок, повышающих адгезию битума к заполнителю (на примере добавки «Афтисотдор»), позволяет значительно повысить усталостную прочность асфальтобетона при циклическом нагружении. Положительный эффект от модификации возрастает при снижении уровня действующих напряжений, что соответствует реальному спектру нагрузок в дорожной одежде.

Оценка усталостной долговечности должна стать обязательным элементом проектирования составов асфальтобетона, предназначенных для устройства покрытий в сложных климатических условиях и на участках с интенсивным динамическим нагружением (остановки общественного транспорта, перекрестки, зоны торможения, развязки).

Дальнейшие исследования в этом направлении должны быть направлены на разработку критериев нормирования усталостной долговечности для различных дорожно-климатических зон и категорий дорог, а также на создание методик прогнозирования срока службы покрытий на основе результатов ускоренных усталостных испытаний.

Таким образом, использование показателя усталостной долговечности при проектировании и подборе составов асфальтобетона является эффективным инструментом повышения климатической адаптивности и эксплуатационной надежности современных дорожных одежд.

Литература

1. Пример сравнительного анализа двух вариантов асфальтобетона по критериям усталостной долговечности // ГАРАНТ [Электронный ресурс].
2. Исследование усталостной долговечности щебеночно-мастичных асфальтобетонов / Е. А. Ромасюк, Э. Л. Радюкова, В. А. Сныга [и др.] // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2024. – Выпуск 2024-1(165) Современные строительные материалы. – С. 43-49.
3. Исследование усталостной прочности асфальтобетона с модифицирующей добавкой // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1-1.
4. ГОСТ 12801-98. Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний. – М.: Госстрой России, 1998. – 36 с.
5. Кутлияров, Д.Н. Оценка состояния и комплексное обустройство водосбора р. Таналык Республики Башкортостан / Кутлияров Д.Н. // диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Московский государственный университет природообустройства. Уфа, 2009
6. Кутлияров, Д.Н. Оценка состояния и комплексное обустройство водосбора р. Таналык Республики Башкортостан / Кутлияров Д.Н. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Московский государственный университет природообустройства. Москва, 2009

7. Кутлияров, Д.Н. Программа для расчёта фильтрационных параметров при построении депрессионных кривых в теле грунтовых плотин с дренажным устройством (с использованием MS VISUAL C++) / Д.Н. Кутлияров, А.Н. Кутлияров // Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2017617769, 12.07.2017. Заявка № 2017613438 от 17.04.2017.
8. Туганова, Л.Р. Актуальные проблемы земельного кадастра Туганова Л.Р., Кутлияров Д.Н., Кутлияров А.Н. В сборнике: Аграрная наука в условиях модернизации и инновационного развития АПК России. Сборник материалов Всероссийской научно-методической конференции с международным участием, посвященной 100-летию высшего аграрного образования в Ивановской области. 2018. С. 396-399.

© Бочкова А.Д., 2026

УДК 666.9.03

Влияние кремнезёмистого заполнителя, полученного из рисовой шелухи, на схватывание гипсовых вяжущих

Н.В. Гудимов, Д.Д. Матвеева, А.И. Захаров
ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, РФ

Рисовая шелуха — это побочный продукт переработки риса, составляющий примерно 20% массы необработанного зерна. Ежегодно в мире образуется сотни миллионов тонн рисовой шелухи. Ее утилизация представляет серьёзную экологическую проблему, особенно в странах с развитым рисоводством (Китай, Индия, страны Юго-Восточной Азии) [1]. В России также есть регионы с развитым рисоводством, такие как Краснодарский край и другие.

Рисовая шелуха характеризуется высоким содержанием аморфного кремнезема (АК) до 20%, а также органических веществ (целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин и др.) [2]. При сжигании рисовой шелухи получают золу (ЗРШ), которая содержит до 90% аморфного кремнезема (АК) [3]. Благодаря высокому содержанию кремнезема рисовая шелуха служит источником сырья для получения высокочистого кремнезема, используемого не только в строительстве, но и в производстве стекла, керамики, вяжущих материалов.

В последние десятилетия в России активно ведутся работы по поиску эффективных способов утилизации золы рисовой шелухи (ЗРШ) – отхода переработки риса, обладающего высоким содержанием аморфного кремнезема (АК). Одним из перспективных направлений считается применение ЗРШ в производстве гипсовых вяжущих и изделий на их основе. Состав и свойства ЗРШ сильно зависят от условий обжига, от сорта риса и места его выращивания. Варьированием условий окисления шелухи можно получить золу разного качества: высокоуглеродистую (черный цвет), низкоуглеродистую (серый цвет), или безуглеродистую (белый цвет) [4]. В работе [5] авторы опубликовали результаты исследований влияния температуры обжига и эффективности кислотной обработки в производстве диоксида кремния из РШ. С целью получения чистого кремнезема, ускорения процессов гидролиза, разложения органических компонентов, выщелачивание РШ 0,5М растворами соляной или серной кислот было проведено перед процессом сжигания в течение 30 мин. Материал после кислотного травления обжигали в муфельной печи при температурах 500, 600, 700, 800 и 900 °С в течение 2 часов. При контролируемом обжиге температура горения в диапазоне 500–700 °С, аморфный кремнезем (АК) является основным компонентом золы. При обжиге выше 700 °С, содержал значительные количества кристаллического кварца, кристобалита и тридимита.

При температуре обжига около 1000 градусов весь аморфный кремнезем (АК) в РШ и ЗРШ переходит в кристаллические фазы: кварца, тридимита и кристобалита [6]. Полученный термообработкой кремнезем может найти

применение в качестве заполнителя в сухих смесях различной основы, в том числе смесях на основе гипса.

Целью работы было исследование сроков схватывания гипсовой смеси с кремнеземом, полученным в результате термообработки рисовой шелухи.

Исходным сырьём были отходы производства, рисовая шелуха (РШ) и продукт термической обработки РШ около 600 °С, в окислительной атмосфере, зола рисовой шелухи (ЗРШ).

Анализ химического состава ЗРШ, полученный с помощью метода рентгеновской флюоресценции представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав золы рисовой шелухи (ЗРШ) обожженной при 600 °С

Образец	Содержание компонентов, мас.%						
	C	SiO_2	K_2O	P_2O_5	MgO	CaO	Al_2O_3
ЗРШ	6.32	82.42	6.27	2.92	0.69	1.07	0.29

Как видно из табл.1 ЗРШ содержит значительные примеси, прежде всего, углерод, которые могут повлиять на формовочные свойства сухих смесей на основе гипса, поэтому было решено подвергнуть исходные вещества (РШ и ЗРШ) термической обработке. Были произведены обжиги в муфельной печи, при 1000 °С в течение 2 часов выдержки, в воздушной атмосфере, рисовой шелухи (РШ), а также ЗРШ.

После термообработки в муфельной печи, получившийся кристаллический кремнезем (КК) был помолот в шаровой мельнице 6 часов с массовым соотношением КК и мелющих тел 1:5. Затем были приготовлены гипсовые смеси, содержащая до 70 % КК. Для этих смесей использовали одинаковое количество дистиллированной воды для затворения. Обе эти смеси не застыли больше 1 суток, произошло расслоение твёрдой и жидкой фазы. Отсюда сделали вывод, так как углерод, который мог повлиять как ПАВ на сроки схватывания, был полностью удалён обжигом при 1000 °С. Остались только примеси оксиды щелочных (K_2O, Na_2O) и щелочноземельных металлов (CaO, MgO), которые так же влияют на сроки схватывания. Эти примеси оксиды щелочных металлов хорошо растворяются в воде, примеси щелочноземельных металлов плохо, но тоже растворяются в воде.

Дальнейшее удаление примесей и влияние этого на сроки схватывания приведены в таблице 2. Для этого были взяты: 1) промытая рисовая шелуха (РШ); 2) промытая зола рисовой шелухи (ЗРШ); 3) помолотая зола рисовой шелухи (ПЗРШ). ПЗРШ была помолота в шаровой мельнице 1 час, с массовым соотношением ЗРШ и мелющих тел 1:5. Промывка производилась для удаления примесей из РШ, ЗРШ, ПЗРШ. Промывка составляла 1 час, в горячей дистиллированной воде 80 °С, при постоянном размешивании. Массовое соотношение РШ, ЗРШ, ПЗРШ к дистиллированной воде 1:40. После промывки РШ, ЗРШ, ПЗРШ фильтровались через фильтры “Синяя лента”, сушились в сушильном шкафу и обжигались в муфельной печи в воздушной атмосфере при

температуре 1000 °С. После обжига в муфельной печи, проводился помол в шаровой мельнице 6 часов с массовым соотношением КК и мелющих тел 1:5. Затем, готовилась гипсовая формовочная смесь, содержащая до 70 % КК. Сроки схватывания определялись на малом приборе Вика, по описанной методике [7]. Для всех гипсовых смесей использовали одинаковое количество воды затворения, 40 массовых долей дистиллированной воды. Результаты экспериментов показаны в табл.2.

Таблица 2. Сроки схватывания формовочных масс.

Время схватывания	Промытая РШ КК	Промытая ЗРШ КК	Промытая ПЗРШ КК	Дважды промытая ЗРШ КК
Начало, мин	84	34	29	25
Конец, мин	94	43	38	31,5

Из таблицы 2 хорошо видно, что процесс промывки в горячей дистиллированной воде 80 °С, при постоянном размешивании влияет на сроки схватывания гипсовых формовочных масс. Так же влияет на удаление водорастворимых примесей вид и дисперсность сырья. Если брать КК, полученный из рисовой шелухи (РШ), с более крупными соответственно частицами, то примеси плохо удаляются. После обжига при 600 °С частицы ЗРШ становятся меньше и примеси удаляются лучше. После помола частицы ЗРШ становятся ещё мельче, что положительно влияет на удаление примесей. Частицы ПЗРШ из-за своего маленького размера хорошо спекаются, при обжиге в муфельной печи, при 1000 °С и их так же приходится молоть после обжига 6 часов.

В результате проведенной работы было установлено, что примеси, содержащиеся в кремнеземе, полученном термообработкой рисовой шелухи и используемом в качестве заполнителя смесей на основе гипса, оказывают значительное влияние на сроки схватывания, а именно существенно их замедляют. Термическая обработка и отмывка в дистиллированной воде позволяют сократить сроки схватывания.

Широкий состав примесей в шелухе риса требует тщательного анализа вклада отдельных соединений на процесс схватывания гипса, в присутствии значительного количества заполнителя из кремнезема, источником которого является шелуха риса.

Литература

1. Данг Н.Т., Тихонов В.В., Балмашнов М.А., Нгуен М.Х. Новая технология утилизации отходов рисового производства/ Электронный источник: https://www.bibliofond.ru/view.aspx?id=898533

2. Рис и его качество (перевод с англ.) / Под ред. Е.П. Козьминой. – М.: Колос. 1976. 400 с.

3. Аскарулы К., Азат С., Елеуов М., Керимкулова А.Р., Жантикеев У.Н., Бердиханов А.Е. Получение оксида кремния из рисовой шелухи методом термической обработки// Горение и плазмохимия № 17.2019. С. 183-188.
4. Hewlett, P.C. and Liska, M., Eds., Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 5th Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 285-339.
5. Huang et al. Influence of rice husk ash on strength and permeability of ultra-high performance concrete// Constr. Build. Mater. 2017, 149. Pp. 621-628.
6. Горшков В.С., Савельев В.Г., Фёдоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений/ М.: Высш. Шк. 1988. 400 с.
7. Свентская Н.В., Потапова Е.Н. Специальные технологии производства вяжущих материалов/ Под ред. Чиркова Р.Г. Лаб. практикум. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2019. 99 с.

© Гудимов Н.В., 2026

УДК 666.9

Композиционный материал на основе белого полимерцемента

С.С. Кишневская, В.А. Гурьянов, И.Н. Тихомирова
ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, РФ

Современное промышленное, индустриальное и гражданское строительство характеризуется высокими требованиями к составу и декоративным характеристикам архитектурных и композиционных материалов. С этой точки зрения перспективными являются полимерцементы, которые представляют собой минеральное вяжущее, совмещенное с органическим полимером и обладающее поэтому достоинствами обоих компонентов. Они обладают улучшенными прочностными показателями, адгезионной способностью, трещиностойкостью, истираемостью, влагостойкостью, возможностью применения в условиях агрессивных химических сред, что позволяет расширить область их применения. Декоративные полимерцементные материалы на основе белого цемента применяются при создании изделий и покрытий, для которых определяющее значение имеют однородность структуры, обеспечение возможности создания широкой гаммы цветовых композиций при введении в состав пигментов и стойкость к воздействию различных климатических факторов.

Работа посвящена разработке оптимальных составов полмерцементных композиций на основе белого цемента марки ПЦБ 1-500-Д0, кварцевого заполнителя, а в качестве органической составляющей использовали низковязкий двухкомпонентный эпоксидный состав на базе модифицированной эпоксидной ХТ-116А и аминного отвердителя ХТ-116Б в различных концентрациях.

На первом этапе были определены основные характеристики самого белого цемента, а затем определяли оптимальное количество кварцевого заполнителя поскольку его присутствие в составе оказывает существенное влияние на такие характеристики, как механическая прочность, усадка, трещиностойкость и водопотребность. Кварцевый песок, являясь основным инертным компонентом композиции, определяет плотность упаковки зёрен, характер порового пространства и условия формирования цементного камня.

. Исходный кварцевый песок представлял собой частицы с размером 0,2–0,5 мм. После помола кварцевого песка в фарфоровой мельнице в течение 6 часов был проведён ситовой анализ с целью определения сформировавшегося гранулометрического состава, результаты которого приведены на рис.1.



Рисунок 1 - Распределение частиц по фракциям (мм) в кварцевом заполнителе



Рисунок 2 - Зависимость водопотребности от массовой доли заполнителя в составе

Полученный гранулометрический состав создаёт предпосылки для более плотной упаковки зёрен в цементной системе и может оказывать определяющее влияние на структурные и прочностные характеристики исследуемых композиций.

Изменение нормальной густоты цементного теста при варьировании содержания кварцевого заполнителя отражает изменение водопотребности системы, обусловленное соотношением дисперсной вяжущей фазы и инертного молотого кварца. Введение заполнителя в целом сопровождается снижением нормальной густоты по сравнению с исходным цементным тестом, после чего показатель изменяется в узком диапазоне значений без выраженной монотонности (рис.2). Первичное уменьшение нормальной густоты при введении заполнителя связано со снижением суммарной удельной поверхности смеси. Белый цемент обладает значительно более развитой поверхностью частиц (4110 см²/г) по сравнению с кварцевым песком (2500 см²/г), поэтому частичная замена цемента менее дисперсным материалом уменьшает количество воды, необходимой для смачивания частиц и обеспечения требуемой консистенции. Небольшое увеличение нормальной густоты при дальнейшем росте доли заполнителя объясняется изменением условий упаковки зерен. При определённом соотношении компонентов возрастает объём межзерновых пустот, что требует дополнительного количества воды для обеспечения подвижности системы и равномерного распределения цементного теста между частицами песка. При ещё большем содержании заполнителя нормальная густота вновь уменьшается, поскольку система приобретает характер зернистой структуры, в которой вода выполняет преимущественно роль смазывающей среды между частицами заполнителя, а доля высокодисперсной цементной фазы становится недостаточной для существенного увеличения водопотребности. Изменение нормальной густоты определяется совместным влиянием дисперсности компонентов и плотности их упаковки. Полученные результаты показывают, что введение кварцевого заполнителя в целом снижает водопотребность цементной композиции, а

локальные отклонения показателя связаны с перестройкой структуры смеси при изменении соотношения фаз.

Определение влияния количества заполнителя в смеси на прочностные характеристики проводили на образцах, твердевших в течение 28 суток в воздушно-влажных условиях. Результаты приведены на рис. 3 и 4.

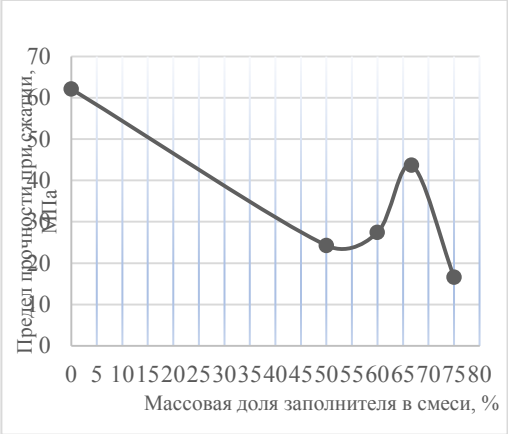


Рисунок 3 - Зависимость предела прочности при сжатии от массовой доли заполнителя в смеси

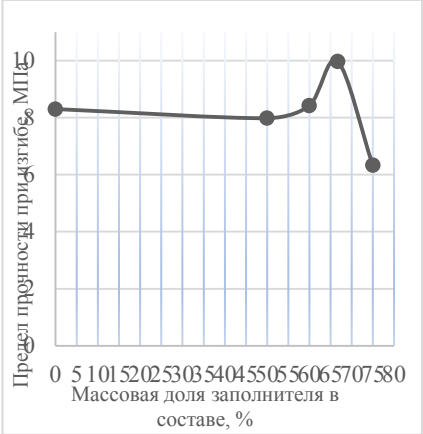


Рисунок 4 - Зависимость предела прочности при изгибе от массовой доли заполнителя в смеси

Существенное изменение значений предела прочности при сжатии при введении заполнителя обусловлено принципиальным изменением структуры материала и характера восприятия нагрузки. При добавлении заполнителя часть объёма цементного камня замещается инертной фазой, не участвующей в процессах гидратационного твердения. В результате снижается доля непрерывной связующей среды, обеспечивающей монолитность структуры, и возрастает влияние межфазных границ между цементной матрицей и зернами заполнителя. Именно эти зоны становятся определяющими для прочностных характеристик, поскольку в них концентрируются напряжения и формируются начальные микроповреждения при нагружении. Однако и для этой характеристики существует оптимальное соотношение между цементом и заполнителем равное 1:2, которое обеспечивает достаточно высокое значение прочности при сжатии - 44 МПа. При этом формируется оптимальная структуры: цементное тесто присутствует в количестве, достаточном для создания непрерывной связующей фазы, одновременно обеспечивая плотную упаковку зерен заполнителя и эффективную передачу нагрузки через минеральный каркас. Дальнейшее увеличение доли заполнителя приводит к нарушению структурной целостности композиции вследствие недостатка вяжущего, что выражается в ухудшении сцепления между компонентами и росте внутренней дефектности материала.

Введение заполнителя в меньшей степени влияет на прочность при изгибе, при оптимальном его количестве даже повышает эту характеристику примерно на 25%. Зерна песка выполняют роль армирующих элементов, способствующих перераспределению возникающих напряжений и ограничению развития микротрещин в цементной матрице. В результате взаимодействие между

частицами становится более эффективным, а сопротивление внешним нагрузкам возрастает. Наиболее благоприятные условия для восприятия напряжений наблюдаются при массовой доле заполнителя равной 67%, когда объём вяжущего достаточен для полного связывания зёрен песка, а кварцевый каркас обеспечивает дополнительную структурную устойчивость материала. В этих условиях достигается максимальная эффективность совместной работы компонентов системы. Дальнейшее увеличение содержания заполнителя приводит к снижению прочности при изгибе. Это связано с уменьшением доли цементной матрицы, обеспечивающей сцепление зёрен и передачу напряжений в структуре материала.

Следующий этап исследований был посвящен оптимизации количества вводимой в белый цемент полимерной составляющей (эпоксидная смола+отвердитель) и определению основных характеристик полимерцемента. Класс и марка использованного органического связующего выбраны на основе литературных данных и опыта исследований в этом направлении, проводившихся на кафедре общей технологии силикатов. Исследования проводили на цементном тесте

Зависимость нормальной густоты цементного теста от содержания эпоксидной смолы носит убывающий характер (рис 5).

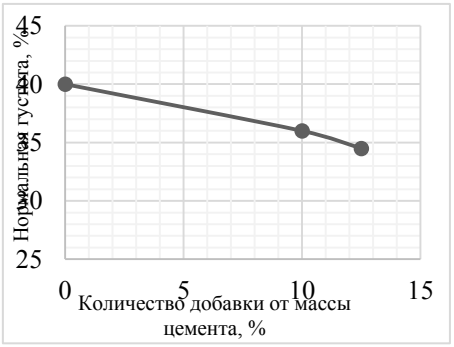


Рисунок 5 - Зависимость нормальной густоты от содержания эпоксидной смолы в полимерцементном тесте

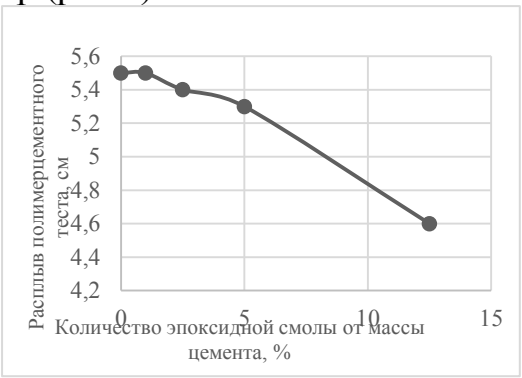


Рисунок 6 - Зависимость удобоукладываемости от содержания эпоксидной смолы в полимерцементном тесте

При введении малых количеств добавки изменение показателя незначительно, однако дальнейшее увеличение доли эпоксидной смолы сопровождается последовательным снижением нормальной густоты.

Наблюдаемая тенденция объясняется тем, что эпоксидная смола частично замещает водную фазу и снижает водопотребность системы. Кроме того, полимерная добавка способствует более плотному распределению частиц в смеси и уменьшению трения между ними, что приводит к повышению подвижности при меньшем содержании воды. В результате для достижения нормальной консистенции требуется меньшее количество воды, что и отражается в снижении значения нормальной густоты.

Полученные значения сроков схватывания (табл. 1) соответствуют нормативным требованиям и могут быть приняты в качестве контрольных при

оценке влияния полимерных добавок. Введение эпоксидной смолы приводит к заметному смещению сроков схватывания в сторону их увеличения. По мере роста её содержания фиксируется последовательное удлинение как начальной, так и завершающей стадий схватывания, причём наиболее выраженный эффект наблюдается при максимальной дозировке добавки.

Таблица 1. Влияние органических добавок и их концентрации на сроки схватывания полимерцементного теста

Вид вяжущего	Бездобавочный белый цемент	10% Эпоксидной смолы	12,5% Эпоксидной смолы
Начало схватывания, мин	140	155	175
Конец схватывания, мин	175	190	215

Для состава с содержанием эпоксидной смолы 12,5 % от массы цемента зафиксированы наибольшие значения времени схватывания. По сравнению с исходным составом продолжительность начального периода возрастает на 42 %, а конечного — на 47 %, что свидетельствует о существенном изменении кинетики твердения.

Подобное поведение можно объяснить тем, что эпоксидная смола, распределяясь в системе, формирует пространственную полимерную фазу, которая ограничивает интенсивность взаимодействия цемента с водой. В результате замедляется развитие гидратационных процессов и увеличивается время формирования первичной структуры цементного камня.

Удобоукладываемость является одним из ключевых параметров для цементных и полимерцементных систем, поскольку она определяет способность смеси к укладке и формированию однородной структуры. Ее оценивали по расплыву конуса при одновременном вибрировании (рис. 6). Введение эпоксидной смолы, обладающей высокой вязкостью, приводит к снижению расплыва цементного теста и, как следствие, ухудшению удобоукладываемости. Тем не менее, по сравнению с другими органическими добавками, эпоксидная смола оказывает менее выраженное отрицательное влияние на данный показатель. Даже при максимальной концентрации уменьшение расплыва полимерцементного теста составляет около 16 %, что свидетельствует о сравнительно благоприятном влиянии данного полимера на технологические свойства смеси.

Динамика нарастания прочностных характеристик полимерцементного вяжущего с различным количеством эпоксидной смолы отражена на рис. 7-9. Анализ полученных результатов приводит к выводу, что на начальных этапах твердения полимерцемент с указанной концентрацией органической добавки твердеет быстрее по сравнению с исходным вяжущим, но примерно через 2 недели скорость набора прочности начинает снижаться. Это объясняется замедлением процесса гидратации цемента. Повышенное содержание смолы

ведёт к захвату части воды и снижению степени гидратации, а также её скорости. Прочность на изгиб у полимерцементных образцов является одной из наиболее критичной прочностной характеристикой, поскольку слабой стороной цемента. Приведённая графическая зависимость (рис. 8) позволяет пронаблюдать яркую тенденцию на увеличение прочности на изгиб с увеличением содержанием эпоксидной смолы в полимерцементе.

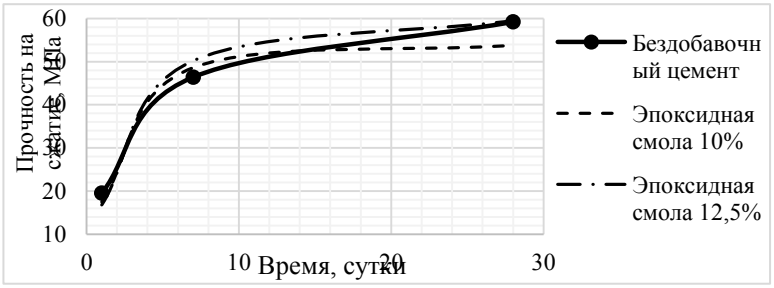


Рисунок 7 - Кинетика набора прочности на сжатие образцами с разным содержанием эпоксидной смолы.

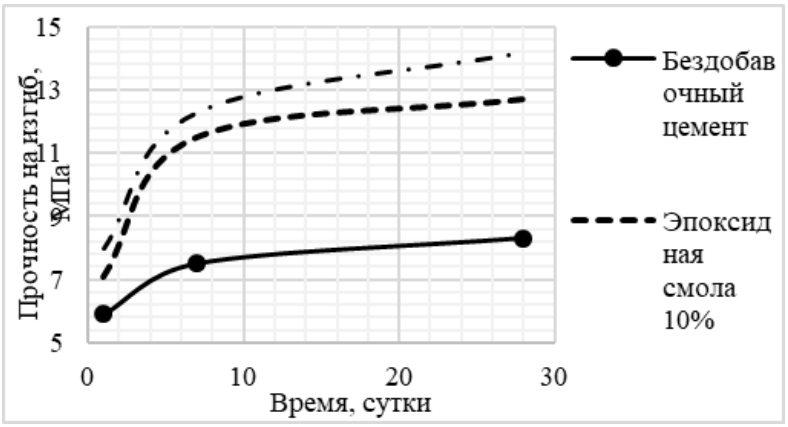


Рисунок 8 - Кинетика набора прочности на изгиб образцами с разным содержанием эпоксидной смолы

Данное явление объясняется крайне высокими значениями разрушающего напряжения при изгибе у чистой отвержденной эпоксидной композиции (не менее 120 МПа, согласно паспортным данным). То есть свойство чистого органического компонента переносится на полимерцементную смесь, придавая ей высокие значения прочности на изгиб. Содержание эпоксидной смолы в 12,5 % позволяет добиться повышения прочности на 28-ые сутки более чем на 50 %, по сравнению с бездобавочным цементом.

Кроме этого полимерцемент обладает более высокой ударной прочностью (рис.9). При максимальном количестве эпоксидной смолы она повышается примерно в два раза, то есть эпоксидная смола делает камень менее хрупким и более стойким к изгибающим и ударным нагрузкам.

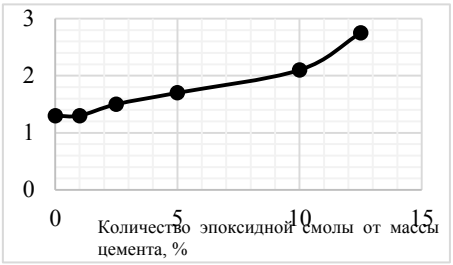


Рисунок 9 - Влияние концентрации эпоксидной смолы в полимерцементе на его ударную прочность



Рисунок 10 - Влияние концентрации эпоксидной смолы в полимерцементе на его водопоглощение

Эпоксидная смола придаёт полимерцементному камню гидрофобные свойства, резко снижая его водопоглощение (рис.10). Органический полимер заполняет поровое пространство, каольматирует внутренние и внешние полости, что не позволяет большому количеству воды проникать в цементный камень. Полимерцементный образец с содержанием эпоксидной смолы 12,5 % позволяет уменьшить водопоглощение на 56 %.

Таким образом, благодаря значительному повышению прочности на изгиб и удар, а также увеличению устойчивости к абразивным нагрузкам и воздействию влаги, материалы, созданные на основе данного полимерцемента, рекомендуемы к использованию, например, в качестве напольных покрытий и подоконников. Кроме того, использование белого полимерцемента в сочетании заполнителем для и пигментами позволит получать композиционные материалы для создания самых разнообразных художественных и дизайнерских изделий.

Литература

1.Полимерцементные и полимерные бетоны, бетонополимеры: учебное пособие / В. А. Полуэктова. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2018. – 106 с.

2.Попов, К.Н. Полимерные и полимерцементные бетоны, растворы и мастики: учеб. для студентов / К.Н. Попов – М., Высшая школа, 1987. – 72 с.

3.Хозин В.Г., Абдулхакова А.А., Старовойтова И.А., Зыкова Е.С. Цементные композиции, модифцированные водной эмульсией эпоксидного олигомера // Строительные материалы. 2017. №5. С. 73-77.

4.Анисимова С.В., Шурыгина Ю.Н., Павликова С.М., Коршунов А.Е. Полимерные водные дисперсии в технологиях применения сухих строительных смесей // Строительные материалы. 2018. № 3. С. 80–84.

5.Si-Yao G., Xu Z., Ji-Zhou C., Ben M., Huai-Shuai S., Pan W., Lihai Z., Jie R. Mechanical and interface bonding properties of epoxy resin reinforced Portland cement repairint mortar // Construction and Building Materials. 2020. №264. С. 1-9.

© Кишневская С.С., 2026

УДК: 625.7/.8(470.57)

Современные технологии строительства и реконструкции автомобильных дорог в условиях республики башкортостан

В.В. Осокина, И.А. Кутлияров, А.Н. Кутлияров
ФГБОУ ВО Башкирский государственный аграрный университет, Уфа, РФ

Автомобильные дороги являются важнейшим элементом транспортной инфраструктуры, обеспечивающим экономическое развитие регионов и повышение качества жизни населения. Республика Башкортостан, занимающая площадь более 143 тысяч квадратных километров, обладает развитой сетью автомобильных дорог общей протяжённостью свыше 30 тысяч километров. Однако значительная часть дорожной сети требует модернизации и применения современных технологий строительства.

Климатические условия региона характеризуются резко континентальным климатом с холодной продолжительной зимой (температура до -40°С) и жарким летом (до +40°С). Такие перепады температур создают особые требования к конструкциям дорожных одежд и применяемым материалам. Кроме того, сложный рельеф местности (Уральские горы, Предуралье, Зауралье) требует индивидуального подхода к проектированию и строительству автомобильных дорог.

Целью данной статьи является анализ современных технологий строительства и реконструкции автомобильных дорог, применяемых в условиях Республики Башкортостан, а также оценка их эффективности и перспектив развития.

1. Особенности дорожного строительства в Республике Башкортостан

1.1. Климатические и геологические условия

Территория Республики Башкортостан расположена в IV-V дорожно-климатических зонах, что определяет специфические требования к проектированию и строительству автомобильных дорог. Основные климатические факторы, влияющие на состояние дорожных конструкций:

Температурный режим: Среднегодовая амплитуда колебаний температуры составляет 70-80°С, что приводит к интенсивному образованию температурных трещин в асфальтобетонных покрытиях. Глубина промерзания грунтов достигает 1,8-2,0 м, что требует устройства морозозащитных слоёв значительной толщины.

Водно-тепловой режим: Весеннее оттаивание земляного полотна сопровождается переувлажнением грунтов и снижением их несущей способности. В этот период ограничивается движение тяжеловесных транспортных средств по дорогам регионального значения.

Геологические условия: На территории республики распространены глинистые грунты повышенной пучинистости, карстовые образования в районах развития карбонатных пород, а также горные массивы с выходами скальных грунтов. Это требует применения специальных конструктивных решений для обеспечения устойчивости земляного полотна.

1.2. Состояние дорожной сети

По данным Министерства транспорта и дорожного хозяйства Республики Башкортостан, состояние дорожной сети характеризуется следующими показателями:

- Дороги федерального значения: 1 247 км (в том числе М-5 «Урал», М-7 «Волга»)
- Дороги регионального значения: 14 856 км
- Дороги местного значения: 18 432 км
- Доля дорог, соответствующих нормативным требованиям: 48,7%

Основными проблемами дорожной сети являются:

- Недостаточная несущая способность дорожных одежд для пропуска современных транспортных нагрузок
- Высокий уровень износа покрытий на дорогах регионального и местного значения
- Наличие участков с неудовлетворительной ровностью и сцепными качествами
- Недостаточное количество искусственных сооружений, требующих реконструкции

2. Современные технологии строительства дорожных одежд

2.1. Технология холодной регенерации

Одной из наиболее перспективных технологий реконструкции автомобильных дорог является холодная регенерация (ресайклинг) существующих дорожных одежд. Сущность технологии заключается в переработке материалов существующей дорожной одежды на месте производства работ с добавлением вяжущих материалов (цемента, битумной эмульсии, вспененного битума).

Преимущества технологии:

- Сокращение сроков строительства на 30-40% по сравнению с традиционными методами
- Снижение стоимости работ на 25-35%
- Экологичность за счёт повторного использования материалов
- Возможность производства работ при температуре воздуха от +5°C

Оборудование для холодной регенерации:

- Ресайклеры Wirtgen WR 240/WR 250
- Автогрейдеры для планировки
- Катки комбинированные и пневмоколёсные
- Автоцистерны для воды и вяжущих материалов

В Республике Башкортостан технология холодной регенерации успешно применяется при реконструкции дорог регионального значения. Например, при реконструкции участка дороги Уфа — Оренбург протяжённостью 12 км экономия составила 47 млн рублей по сравнению с традиционной технологией.



Рисунок 1 - Процесс укладки асфальта бетона

2.2. Технология укрепления грунтов

Для повышения несущей способности земляного полотна и устройства конструктивных слоёв дорожных одежд широко применяется технология укрепления грунтов минеральными и органическими вяжущими.

Укрепление грунтов цементом применяется для устройства оснований дорожных одежд. Оптимальное содержание цемента составляет 4-8% от массы грунта в зависимости от его гранулометрического состава. Прочность укреплённого грунта достигает 4-6 МПа, что обеспечивает распределение нагрузок на значительную площадь.

Укрепление грунтов битумными эмульсиями эффективно для песчаных и супесчаных грунтов. Расход эмульсии составляет 3-5% от массы грунта. Преимуществом является водостойкость получаемого материала и возможность производства работ при повышенной влажности грунта.

Комплексное укрепление (цемент + битумная эмульсия) позволяет получить материал с улучшенными деформационными характеристиками и повышенной трещиностойкостью.

2.3. Применение геосинтетических материалов

Геосинтетические материалы находят широкое применение в дорожном строительстве Республики Башкортостан для решения следующих задач:

Армирование асфальтобетонных покрытий выполняется с использованием стеклосеток и геосеток из базальтового волокна. Армирующие прослойки укладываются на границе слоёв асфальтобетона или на поверхности трещиноватого основания. Эффективность армирования проявляется в замедлении образования отражённых трещин в 2-3 раза.

Разделение и фильтрация обеспечивается нетканым геотекстилем,

укладываемым на границе земляного полотна и дренирующего слоя. Геотекстиль предотвращает взаимопроникновение материалов и обеспечивает отвод воды.

Армирование земляного полотна геосетками позволяет увеличить крутизну откосов насыпей, уменьшить объёмы земляных работ и повысить устойчивость конструкции.

На участках с неблагоприятными грунтовыми условиями (слабые глинистые грунты, торфяники) применяются георешётки для создания армированных платформ, распределяющих нагрузку на большую площадь основания.

3. Инновационные материалы для дорожного строительства

3.1. Щебёночно-мастичный асфальтобетон (ЩМА)

Щебёночно-мастичный асфальтобетон является высокоэффективным материалом для устройства верхних слоёв покрытий на дорогах с интенсивным движением. Особенности структуры ЩМА:

- Повышенное содержание щебня (70-80% по массе)
- Применение стабилизирующих добавок (целлюлозное волокно, минеральное волокно)
- Использование модифицированного битума

Преимущества ЩМА:

- Высокая устойчивость к колееобразованию
- Повышенная шероховатость покрытия
- Долговечность в 1,5-2 раза выше обычного асфальтобетона
- Снижение уровня шума от движения транспорта

В Республике Башкортостан ЩМА применяется на федеральных дорогах М-5 и М-7, а также на городских магистралях г. Уфы. Стоимость ЩМА выше обычного асфальтобетона на 15-20%, однако увеличенный срок службы обеспечивает экономическую эффективность его применения.

3.2. Полимерно-битумные вяжущие

Модификация битума полимерами позволяет существенно улучшить эксплуатационные характеристики асфальтобетонных покрытий. Основные типы модификаторов:

Термоэластопласты (СБС) — наиболее распространённый тип модификаторов, повышающий эластичность и теплостойкость битума. Оптимальная дозировка составляет 3-5% от массы битума.

Термопласты (полиэтилен, полипропилен) — повышают теплостойкость и снижают температурную чувствительность битума. Применяются в сочетании с термоэластопластами.

Резиновая крошка — продукт переработки автомобильных шин, обеспечивающий повышение трещиностойкости и усталостной долговечности асфальтобетона.

Применение полимерно-битумных вяжущих особенно актуально для условий Республики Башкортостан, где требуется обеспечить работоспособность покрытий в широком диапазоне температур.

3.3. Цементобетонные покрытия

Цементобетонные покрытия являются альтернативой асфальтобетонным на дорогах с высокой интенсивностью движения тяжёлых транспортных средств. Преимущества цементобетонных покрытий:

- Срок службы до 25-30 лет без капитального ремонта
- Высокая несущая способность
- Устойчивость к воздействию нефтепродуктов
- Светлая поверхность, улучшающая видимость в тёмное время суток

В Республике Башкортостан цементобетонные покрытия применяются на подъездах к промышленным предприятиям, автозаправочным станциям и складским комплексам. Перспективным является применение непрерывно армированных цементобетонных покрытий (НАЦП) на высоконагруженных участках федеральных дорог.

4. Контроль качества дорожно-строительных работ

4.1. Лабораторный контроль

Система контроля качества дорожно-строительных работ включает входной, операционный и приёмочный контроль.

Входной контроль предусматривает проверку качества поступающих материалов:

- Щебень: зерновой состав, прочность, морозостойкость, содержание пылевидных частиц
- Песок: модуль крупности, содержание глинистых частиц
- Битум: глубина проникания, температура размягчения, растяжимость
- Асфальтобетонная смесь: температура, состав, водонасыщение

Операционный контроль включает проверку технологических параметров:

- Толщина укладываемых слоёв
- Температура смеси при укладке
- Степень уплотнения
- Ровность поверхности

Приёмочный контроль предусматривает оценку показателей готового покрытия:

- Коэффициент уплотнения (не менее 0,98-0,99)
- Ровность по рейке (просвет не более 3-5 мм)
- Коэффициент сцепления (не менее 0,35-0,45)
- Прочность сцепления слоёв

5. Перспективы развития дорожной отрасли Республики Башкортостан

5.1. Программы развития дорожной сети

В соответствии с государственной программой «Развитие транспортной системы Республики Башкортостан» на период до 2030 года планируется:

- Увеличение доли дорог, соответствующих нормативным требованиям, до 85%
- Строительство новых автомобильных дорог протяжённостью 500 км
- Реконструкция существующих дорог протяжённостью 2 500 км
- Строительство и реконструкция 150 мостовых сооружений

Общий объём финансирования программы составляет 420 млрд рублей, в том числе из федерального бюджета — 180 млрд рублей.

5.2. Внедрение инновационных технологий

Перспективными направлениями развития дорожной отрасли являются:

Интеллектуальные транспортные системы (ИТС) — внедрение автоматизированных систем управления дорожным движением, метеорологического мониторинга, весогабаритного контроля.

Цифровизация проектирования — применение BIM-технологий для создания информационных моделей автомобильных дорог, обеспечивающих управление жизненным циклом объекта.

Экологические технологии — использование вторичных материалов (переработанный асфальтобетон, шлаки металлургических производств, резиновая крошка) в конструкциях дорожных одежд.

Тёплые асфальтобетонные смеси — технологии приготовления и укладки асфальтобетона при пониженных температурах (120-140°С вместо 150-170°С), обеспечивающие снижение энергопотребления и увеличение сезона производства работ.

Заключение

Строительство и реконструкция автомобильных дорог в Республике Башкортостан требует комплексного подхода, учитывающего сложные климатические и геологические условия региона. Современные технологии холодной регенерации, укрепления грунтов, применения геосинтетических материалов и модифицированных вяжущих позволяют существенно повысить качество и долговечность дорожных конструкций при оптимизации затрат.

Внедрение инновационных материалов — щебёночно-мастичного асфальтобетона, полимерно-битумных вяжущих, цементобетонных покрытий — обеспечивает соответствие дорожных конструкций современным требованиям по несущей способности и безопасности движения.

Дальнейшее развитие дорожной отрасли связано с цифровизацией процессов проектирования и строительства, внедрением интеллектуальных транспортных систем, применением экологически эффективных технологий. Реализация государственных программ развития транспортной инфраструктуры позволит существенно улучшить состояние дорожной сети Республики Башкортостан и повысить качество транспортного обслуживания населения.

Литература

1. СП 34.13330.2021 «Автомобильные дороги». Актуализированная редакция СНиП 2.05.02-85*.
2. СП 78.13330.2012 «Автомобильные дороги». Актуализированная редакция СНиП 3.06.03-85.
3. ГОСТ Р 58861-2020 «Дороги автомобильные общего пользования. Асфальтобетон дорожный. Технические условия».
4. Государственная программа «Развитие транспортной системы Республики Башкортостан» на 2020-2030 годы.

5. Методические рекомендации по применению технологии холодной регенерации дорожных одежд. М.: Росавтодор, 2021.
6. Справочная энциклопедия дорожника. Том II. Ремонт и содержание автомобильных дорог. М.: РОСДОРНИИ, 2019.
7. Кутлияров, Д.Н. Оценка состояния и комплексное обустройство водосбора р. Таналык Республики Башкортостан / Кутлияров Д.Н. // диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Московский государственный университет природообустройства. Уфа, 2009
8. Кутлияров, Д.Н. Оценка состояния и комплексное обустройство водосбора р. Таналык Республики Башкортостан / Кутлияров Д.Н. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Московский государственный университет природообустройства. Москва, 2009
9. Кутлияров, Д.Н. Программа для расчёта фильтрационных параметров при построении депрессионных кривых в теле грунтовых плотин с дренажным устройством (с использованием MS VISUAL C++) / Д.Н. Кутлияров, А.Н. Кутлияров // Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2017617769, 12.07.2017. Заявка № 2017613438 от 17.04.2017.
10. Туганова, Л.Р. Актуальные проблемы земельного кадастра Туганова Л.Р., Кутлияров Д.Н., Кутлияров А.Н. В сборнике: Аграрная наука в условиях модернизации и инновационного развития АПК России. Сборник материалов Всероссийской научно-методической конференции с международным участием, посвященной 100-летию высшего аграрного образования в Ивановской области. 2018. С. 396-399.
11. Kutliyarov, D.N. Очистка нефтяных шламов / Kutliyarov D.N., Kutliyarov A.N. // Oil and Gas. 2016. № 6 (96). С. 93-98.
12. Кутлияров, А.Н. Земли в Республике Башкортостан: охрана и мониторинг / Кутлияров А.Н., Кутлияров Д.Н., Рамазанова Г.З. // В сборнике: Молодежная наука и АПК: проблемы и перспективы. Материалы VII Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых. Башкирский государственный аграрный университет. 2014. С. 213-218.

© Осокина В.В., Кутлияров И.А., Кутлияров А.Н., 2026

УДК 621.644:662.998

Технология изготовления теплоизоляторов из керамически-гибких материалов для защиты нефте- и газопроводов от промерзания

Р.М. Сабангулов, А.Ш. Гайсина
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ

Промерзание нефте- и газопроводов в северных регионах снижает пропускную способность, вызывает гидратные пробки, рост давления и коррозию, повышая аварийность и экономические потери. Современные требования к теплоизоляционным материалам включают высокую эффективность при минимальной толщине слоя, стойкость к экстремальным температурам, долговечность, экологическую безопасность, а также простоту монтажа и обслуживания.

Нормативные требования к тепловой изоляции трубопроводов зафиксированы в ГОСТ 31913–2011 и СП 61.13330.2012 [1, 2], где подчёркивается необходимость применения материалов с низкой теплопроводностью ($\lambda \leq 0{,}06$ Вт/(м·°С)), высокой огнестойкостью (класс НГ) и устойчивостью к влаге.

Исследования ВНИИСТ по защите трубопроводов от коррозии и промерзания [3] показывают, что традиционные теплоизоляционные материалы, такие как минеральная вата и пенополистирол, имеют определённые эксплуатационные ограничения, включая высокую гигроскопичность и ограниченный срок службы при перепадах температур. Перспективным решением проблемы выступают керамические теплоизоляционные покрытия, концепция которых предложена в патенте РФ № 2456321 [4]. В документе отмечены их ключевые преимущества: широкий температурный диапазон (от −65°С до +1200°С), низкая теплопроводность и негорючесть. Практический опыт применения новых теплоизоляционных решений подтверждён публикациями в журналах «Нефтяное хозяйство» и «Газовая промышленность» [5, 6]. Авторы, анализируя результаты внедрения керамически-гибких покрытий на объектах ПАО «Газпром» и ПАО «Транснефть», отмечают снижение теплопотерь на 25–40% по сравнению с традиционными решениями и увеличение межремонтного периода в 2–3 раза. Конкретные требования к теплоизоляции трубопроводов в условиях Крайнего Севера сформулированы в технических регламентах ПАО «Газпром» и ПАО «Транснефть» [7, 8], где подчёркивается необходимость использования материалов, устойчивых к циклическим температурным нагрузкам и агрессивным средам. Исследования НИИ строительных материалов [9] показывают, что оптимальное сочетание керамических микросфер со специальными связующими (акриловыми, силиконовыми или силикатными полимерами) позволяет добиться баланса между термостойкостью и гибкостью материала. Зарубежный опыт, обобщённый в стандартах ASTM C1045-17 и API RP 1170 [10, 11], также подтверждает перспективность керамических покрытий для теплоизоляции магистральных трубопроводов в условиях экстремальных

температур и сложных климатических зон, что делает технологию востребованной на глобальном уровне.

Таким образом, совокупность научных исследований, нормативных требований и практического опыта однозначно указывает: керамически гибкие теплоизоляторы представляют собой перспективное решение для защиты нефте и газопроводов от промерзания. Цель работы - детализация технологии изготовления теплоизоляторов из керамически-гибких материалов для защиты нефте- и газопроводов от промерзания с учётом актуальных отраслевых требований и климатических вызовов.

Технология изготовления керамически-гибких материалов

Разработка и производство керамически-гибких теплоизоляторов — многоэтапный процесс, требующий строгого соблюдения технологических параметров на каждом этапе. Рассмотрим последовательность изготовления таких материалов, от подготовки сырья до контроля качества готовой продукции.

Этап 1. Подготовка сырья. На начальном этапе осуществляется подготовка всех компонентов состава. Проводится просеивание и классификация керамических микросфер по размерам (диаметром 10–100 мкм) для обеспечения равномерности структуры будущего материала. Одновременно готовится связующее вещество — акриловые, силиконовые или силикатные полимеры с добавлением пластификаторов, которые повышают эластичность конечного продукта. На этом же этапе производится точное дозирование всех компонентов согласно утверждённой рецептуре, что критически важно для достижения заданных характеристик теплоизоляции.

Этап 2. Смешивание компонентов. Полученные компоненты поступают в высокоскоростной миксер, где происходит их тщательное смешивание. В процессе перемешивания к смеси микросфер и связующего вводятся функциональные добавки: ингибиторы коррозии — для защиты металлических поверхностей трубопровода; антипирены — для повышения огнестойкости материала; пластификаторы — для улучшения гибкости и эластичности; пигменты с УФ-защитой — для предотвращения деградации материала под воздействием солнечного излучения. Особое внимание уделяется контролю вязкости смеси, которая должна находиться в диапазоне 20000–40000 сПз. Это обеспечивает оптимальные условия для последующего формирования изделий и гарантирует равномерное распределение всех компонентов.

Этап 3. Формирование изделий. В зависимости от типа конечного продукта применяются различные методы формирования:

- Для матов и одеял: смесь наносится на армирующую основу — стеклоткань или базальтовое полотно. Такой подход обеспечивает механическую прочность и предотвращает деформацию материала в процессе эксплуатации. После нанесения следует этап сушки для начального отверждения.
- Для жидких составов: готовая смесь фасуется в тару с сохранением текучести. Такие составы впоследствии наносятся на поверхность

трубопроводов методом распыления, кистью или валиком, образуя тонкий и равномерный теплоизоляционный слой.

- Для цилиндров и сегментов: смесь формуется в специальных пресс-формах с последующей термообработкой. Этот метод позволяет создавать изделия точной геометрической формы, идеально подходящие для монтажа на трубопроводы различного диаметра.

Этап 4. Отверждение материала. После формирования изделия подвергаются процессу отверждения, который включает: сушку при контролируемой температуре +60…80 °C в течение 4–8 часов; полимеризацию связующего компонента, обеспечивающую прочное сцепление всех элементов структуры; постепенное охлаждение для минимизации внутренних напряжений в материале. Этот этап критически важен для достижения заявленных эксплуатационных характеристик: прочности, гибкости и долговечности.

Этап 5. Контроль качества. Готовая продукция проходит серию испытаний для подтверждения соответствия техническим требованиям:

- проверка теплопроводности: показатель λ не должен превышать 0,06 Вт/(м·°C), что гарантирует высокую теплоизоляционную эффективность;
- испытание на гибкость: материал должен выдерживать изгиб с радиусом не менее 50 мм без образования трещин, что важно для монтажа на криволинейных поверхностях;
- проверка адгезии к металлу: сила сцепления должна быть не менее 0,5 МПа, чтобы исключить отслоение покрытия в процессе эксплуатации;
- тестирование влагопоглощения: допустимый уровень — не более 1 % за 24 часа, что обеспечивает защиту от коррозии и сохранение теплоизоляционных свойств во влажной среде;
- огневые испытания: материал должен соответствовать классу НГ (негорючий), что критично для объектов нефтегазовой отрасли.

Этап 6. Монтаж на нефте- и газопроводы. Перед установкой теплоизоляционного покрытия проводится подготовка поверхности трубопровода: очистка от ржавчины, загрязнений и старых покрытий; обезжиривание для улучшения адгезии; грунтование антикоррозийным составом для дополнительной защиты металла. В зависимости от типа теплоизоляционного материала применяются разные способы монтажа:

- жидкие составы наносятся в 2–3 слоя кистью, валиком или распылителем с промежуточной сушкой каждого слоя;
- маты и одеяла оборачиваются вокруг трубы с нахлёстом 50–100 мм и фиксируются бандажами для предотвращения смещения;
- цилиндры и сегменты устанавливаются на трубопровод и стыкуются между собой с проклейкой швов термостойким скотчем для создания герметичного покрытия.

Для дополнительной защиты в условиях открытой эксплуатации или агрессивных сред поверх теплоизоляционного слоя наносится финишное покрытие с УФ-стабилизаторами либо устанавливается металлический кожух.

Результаты и эффективность применения

Практические испытания на участках трубопроводов в условиях Крайнего Севера подтвердили высокую эффективность керамически-гибких теплоизоляторов [5, 6, 8]:

- снижение теплопотерь на 25–40 % по сравнению с традиционной минеральной ватой;
- полная защита от промерзания при температурах до −50 °C;
- сокращение затрат на подогрев транспортируемой среды на 15–20 %;
- увеличение межремонтного периода в 2–3 раза благодаря долговечности и устойчивости материала к внешним воздействиям.

Рассмотренная технология изготовления керамически-гибких теплоизоляторов обеспечивает надёжную защиту нефте- и газопроводов от промерзания в экстремальных климатических условиях, в т. ч. в регионах Крайнего Севера. Применение таких материалов позволяет снизить теплопотери на 25–40 %, сократить затраты на подогрев транспортируемой среды на 15–20 % и увеличить межремонтный период в 2–3 раза за счёт их долговечности, влагостойкости и негорючести. Внедрение технологии способствует повышению энергоэффективности транспортировки углеводородов, снижению эксплуатационных расходов и минимизации экологических рисков аварий. Перспективными направлениями дальнейшего совершенствования являются оптимизация термостойкости (до +1500 °C) и разработка «умных» покрытий с интегрированными датчиками контроля состояния.

Литература

1. ГОСТ 31913-2011. Материалы и изделия теплоизоляционные. Термины и определения.
2. СП 61.13330.2012. Тепловая изоляция оборудования и трубопроводов (актуализированная редакция СНиП 41-03-2003).
3. Отчёт ВНИИСТ. Испытания керамических теплоизоляторов на магистральных трубопроводах. — М.: ВНИИСТ, 2021.
4. Патент РФ № 2456321. Керамическое теплоизоляционное покрытие / Иванов А.В., Петров С.Н. — Опубл. 20.07.2012.
5. Применение керамических покрытий для теплоизоляции магистральных нефтепроводов в условиях Крайнего Севера // Нефтяное хозяйство. — 2022. — № 5. — С. 45–50.
6. Опыт внедрения гибких керамических теплоизоляторов на объектах ПАО «Газпром» // Газовая промышленность. — 2021. — № 12. — С. 33–38.
7. Регламент ПАО «Газпром» Р Газпром 2-3.5-1047-2016. Теплоизоляция трубопроводов.
8. Регламент ПАО «Транснефть» РНТ 01.01.03-2020. Защита трубопроводов от промерзания и коррозии.
9. Исследования НИИ строительных материалов. Свойства керамических композитов для теплоизоляции инженерных коммуникаций. — М.: НИИ строительных материалов, 2020.

10. ASTM C1045-17. Standard Guide for Calculating Thermal Performance of Thermal Insulation. — West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017.
11. API RP 1170. Recommended Practice for Thermal Insulation of Onshore Pipelines. — Washington, DC: American Petroleum Institute, 2019.

© Сабангулов Р.М., Гайсина А.Ш., 2026

УДК 625.72

Метод мониторинга и прогнозирования адгезии полиуретанового покрытия в условиях перезащиты

А.Г. Сагадеев (аспирант), О.Р. Латыпов
ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, РФ

Электрохимическое воздействие высокого потенциала на границе раздела "металл-полимер" является ключевым фактором, влияющим на деградацию свойств защитных покрытий [1-2]. Избыточное накопление электронов на поверхности стенки трубопровода приводит к перестройке двойного электрического слоя и нарушению энергетического баланса между функциональными группами полимера и оксидным слоем металла. Таким образом, система «трубопровод-покрытие» постепенно теряет целостность, что проявляется в ухудшении адгезии и возникновении участков отслоения покрытия [3].

Для исследования границы «металл-полимер» и определения физико-механических свойств системы предлагается методика, сочетающая в себе методы импедансной спектроскопии, контроля адгезии методом отрыва и электрометрических измерений [4]. Оценка изменения электроизолирующих свойств осуществляется на основании величины фазового сдвига высокочастотного сигнал, поскольку полиуретановое покрытие рассматривается как элемент электрического конденсатора, влияющий на емкостные и резистивные свойства системы [5-7].

В качестве источника высокочастотного сигнала применимы генераторы трассопоисковых комплексов типа «Сталкер». Высокие частоты моделируемого сигнала позволяют повысить скорость спектроскопии и применить метод в условиях эксплуатации для мониторинга и прогноза свойств покрытия.

Синхронный мониторинг суммарного потенциала электрохимической защиты, физико-механических свойств покрытия и сдвига фазы тока позволяет установить математическую зависимость между измеренными величинами параметров системы и искомой величиной угла фазы тока, соответствующей величине параметра в определенный момент времени. Скорость изменения адгезии в данном случае является величиной, которая позволяет произвести комплексную оценку параметров в едином временном интервале.

$$\upsilon_A = \frac{A_i - A_{i+1}}{t_{i+1} - t_i}, \quad (1)$$

где A – адгезия защитного покрытия, Па;
i – порядковый номер испытания.
t – продолжительность воздействия блуждающего тока между испытаниями.

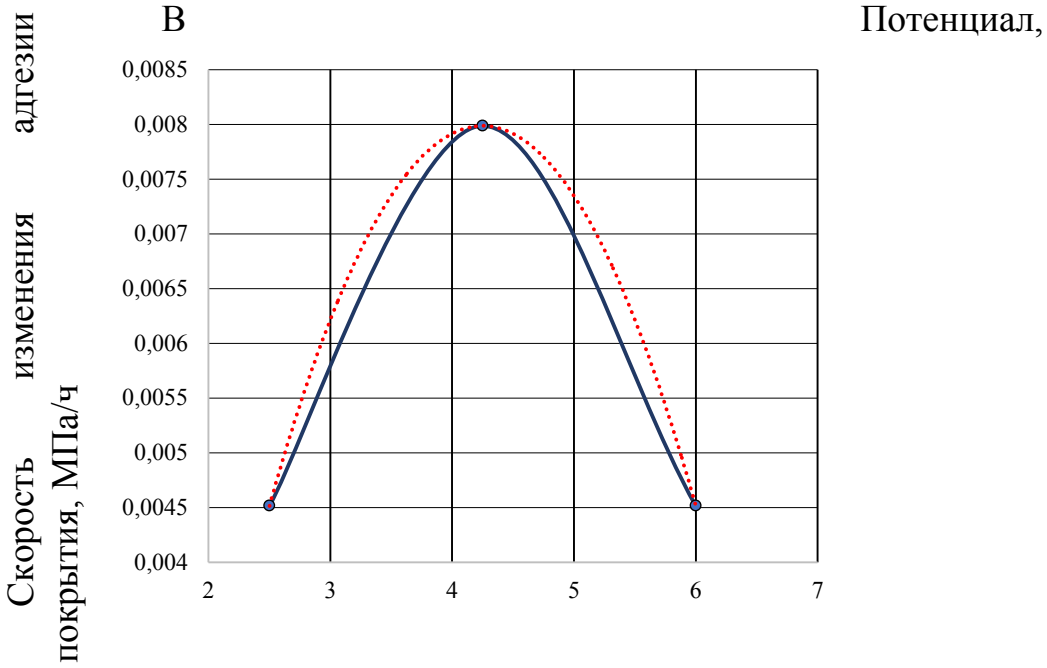


Рисунок 1 - График скорости изменения адгезии покрытия в зависимости от приложенного потенциала $-\varphi$, В.

Аппроксимация полученных данных позволила определить зависимость (2) скорости изменения адгезии покрытия от величины приложенного потенциала.

$$\upsilon_A = -0{,}0011 \cdot \varphi^2 + 0{,}0096 \cdot \varphi - 0{,}0125. \quad (2)$$

Таким образом можем вычисли величину адгезии покрытия по формуле (3)

$$A = (0{,}0096 \cdot \varphi - 0{,}0011 \cdot \varphi^2 - 0{,}0125) \cdot t. \quad (3)$$

Величина фазы тока, соответствующая величине адгезии в момент времени t определяем из формулы (4).

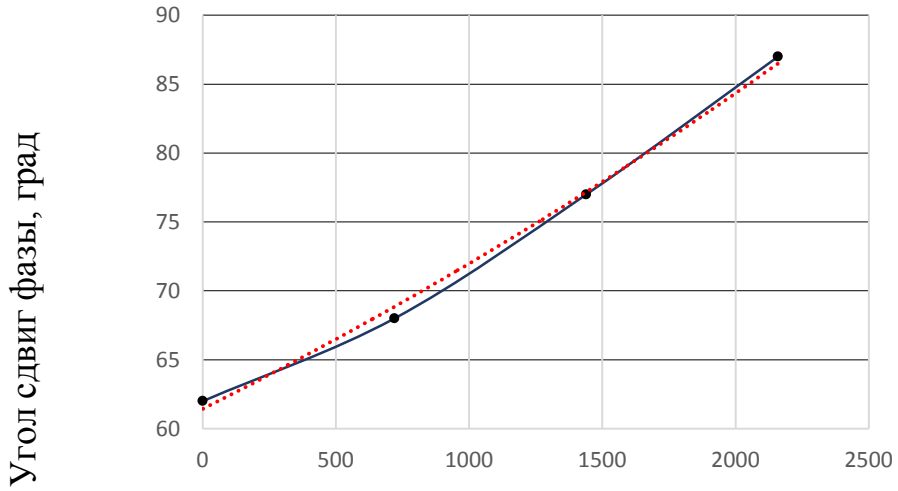


Рисунок 2 - Зависимость угла фазы тока θ от времени воздействия блуждающего тока

$$\theta = 61{,}429 \cdot e^{-0.0002 \cdot t}, \quad (4)$$

где θ – угол фазы тока;

t – время воздействия блуждающего тока.

Таким образом практическая значимость системы методов заключается в возможности реализации количественной оценки состояния защитного покрытия трубопровода в условиях влияния блуждающих токов, что позволит выполнять прогнозирование деградации покрытия трубопровода без проведения разрушающего контроля.

Литература

1.О критериях опасности коррозии подземных стальных трубопроводов, вызываемой блуждающими токами / Л.И. Фрейман. – ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ, 2003, том 39, №2, с. 194-199.

2.Исследование адгезионных свойств и механизма образования покрытия, наносимого методом финишного плазменного упрочнения / Тополянский П.А. Ч. 2 // Мастер. 7-й междунар. практ. конф.-выставки «Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки», 12–15 апр. 2005 г., Санкт-Петербург.– СПб.: Изд-во. СПбГПУ, 2005 – С. 316–333.

3.Вэй Б., Мустафин Ф.М. Экспериментальное исследование снижения переходного сопротивления изоляционных покрытий // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2015. – № 2 (100). – С. 159–169.

4.Сагадеев А.Г. Изменение физико-механических характеристик полиуретанового покрытия трубопровода под действием перезащиты, обусловленной воздействием блуждающих токов // Научное обозрение: актуальные вопросы теории и практики: сборник статей XXII Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение». – 2026. – С. 60 -63.

5.Фуркин А.В. Совершенствование методик идентификации и оценки опасности источников блуждающих токов, воздействующих на магистральные нефтегазопроводы : диссертация … кандидата технических наук : 25.00.19 / Фуркин Алексей Владимирович. – Ухта, 2012. – 145 с.

6.Кузнецов П.Л. Анализ характерных зависимостей импеданса и эквивалентного последовательного сопротивления электролитических конденсаторов от частоты // Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации: матер. XII-ой Междунар. науч.-практ. конф. – 2015. – С. 316-319.

7.Протасов В.Н., Мурадов А.В. Про выбор объективных норм и методов контроля исходной адгезии противокоррозионного полимерного покрытия металла и ее изменения в различных условиях эксплуатации // Территория Нефтегаз. – 2008. – № 2. – С. 42–51.

© Сагадеев А.Г., 2026

УДК 625.72

Особенности проектирования и строительства автомобильных дорог в условиях вечной мерзлоты

К.И. Соколова, А.Н. Кутлияров, И.А. Кутлияров
ФГБОУ ВО Башкирский государственный аграрный университет, Уфа, РФ

Предметом исследования выступают инженерно-технические методы и принципы проектирования, направленные на обеспечение устойчивости и долговечности автомобильных дорог в условиях вечной мерзлоты, а также процессы деформации, возникающие при оттаивании грунтов основания.

Целью работы является обобщение и анализ современных подходов к проектированию и строительству автомобильных дорог в криолитозоне, выявление наиболее эффективных технологий для предотвращения деформаций земляного полотна и обеспечения его тепловой устойчивости в условиях изменяющегося климата.

Задачи исследования:

1. Проанализировать основные причины деформаций автомобильных дорог, построенных на многолетнемерзлых грунтах.
2. Рассмотреть существующие принципы проектирования земляного полотна с использованием мерзлых грунтов в основании.
3. Изучить современные конструктивно-технологические решения (термостабилизация, теплоизоляция) для сохранения мерзлого состояния грунтов.
4. Провести сравнительный анализ эффективности различных методов на основе данных натурных экспериментов.
5. Сформулировать рекомендации по выбору стратегии строительства в зависимости от инженерно-геокриологических условий.

В работе использованы методы анализа и обобщения научно-технической литературы и нормативной документации (СП, ОДМ), а также изучение и сопоставление данных, полученных в ходе натурных экспериментальных исследований и научных публикаций по теме.

Строительство автомобильных дорог в районах Крайнего Севера, Сибири и Дальнего Востока сопряжено с наличием сложных инженерно-геокриологических условий — вечной мерзлоты. Многолетнемерзлые грунты (ММГ) обладают высокой несущей способностью только в мерзлом состоянии. При оттаивании они теряют свою прочность, дают значительные осадки, что приводит к деформациям и разрушению дорожного покрытия . Актуальность темы многократно возрастает в связи с освоением арктических территорий и наблюдаемыми тенденциями глобального потепления климата, которые усиливают риски деградации мерзлоты .

Анализ проблем и принципов проектирования. Основная проблема при возведении насыпи заключается в нарушении теплового баланса. Удаление растительного и мохового покрова, а также само тело насыпи изменяют условия теплообмена, что может привести к отеплению основания и

оттаиванию грунта . В результате возникают неравномерные осадки, трещины, оползни откосов.

Существует два основных принципа проектирования оснований на ММГ, закрепленных в нормативной документации (например, СП 25.13330):

1. **Принцип I:** Многолетнемерзлые грунты основания используются в мерзлом состоянии, сохраняемом в процессе строительства и в течение всего периода эксплуатации дороги.

2. **Принцип II:** Многолетнемерзлые грунты основания используются в оттаивающем или оттаянном состоянии (допускается их оттаивание на расчетную глубину) .

Выбор принципа зависит от геокриологических условий (температуры грунта, льдистости) и технико-экономического обоснования. Принцип I, как правило, применяется при низкотемпературной (ниже -1°С...-1.5°С) мерзлоте и требует обязательного проведения мероприятий по сохранению мерзлоты. Принцип II возможен для малольдистых грунтов, когда расчетные осадки после оттаивания не превышают допустимых значений.

Для реализации Принципа I и борьбы с негативными последствиями оттаивания применяется комплекс инженерных мер.

1. Термостабилизация грунтов. Наиболее эффективным методом сохранения мерзлоты является использование сезонно-действующих охлаждающих устройств (СОУ) — термостабилизаторов. Это устройства, которые работают по принципу естественной конвекции: зимой они охлаждают грунт, а летом автоматически отключаются.

2. Применение теплоизоляционных материалов. Для уменьшения теплопотока от тела насыпи в основание используются теплоизоляционные прослойки (пенополистирол, пеноплекс и др.). На том же участке дороги «Лабытнанги — Харп» на одном из южных откосов (наиболее подверженного тепловому воздействию) поверх теплоизоляции уложили слой геотекстиля и мелкого щебня .

3. Использование геосинтетических материалов. Геотекстиль и георешетки применяются для армирования насыпей, предотвращения выпучивания грунта и в качестве фильтрующих слоев в дренажных системах .

Для наглядного сравнения рисков и эффективности различных подходов, ниже представлены две таблицы.

Таблица 1. Основные причины деформаций земляного полотна на ММГ

Причина деформации	Механизм воздействия	Вероятные последствия
Нарушение теплового режима	Уничтожение мохового покрова, тепловыделение от насыпи приводит к оттаиванию	Просадки земляного полотна, разрыв дорожной одежды, потеря ровности.

Причина деформации	Механизм воздействия	Вероятные последствия
	подстилающего льдистого грунта.	
Водная эрозия и обводнение	Скопление воды у подошвы насыпи (термокарстовые озера) усиливает отепляющее воздействие.	Размягчение грунта основания, снижение несущей способности, сплывы откосов .
Морозное пучение	Сезонное промерзание-оттаивание деятельного слоя, миграция влаги к фронту промерзания.	Неравномерное поднятие поверхности, трещины в покрытии

Таблица 2. Сравнительная характеристика методов обеспечения устойчивости дорог на ММГ

Метод / Технология	Принцип действия	Преимущес-тва	Недостатки/Особен-ности
Применение термостабилиза-торов	Искусственное замораживание грунта в основании с помощью СОУ (сезонно-действующих охлаждающих устройств) .	Высокая эффективность в сохранении мерзлоты, возможность применения на проблемных участках (мосты, опоры).	Высокие капитальные затраты на установку (на пилотном проекте ~700 тыс. руб.), необходимость мониторинга.
Укладка теплоизоляции	Снижение теплопотока в мерзлое основание (использование пенополистирола и др.) .	Снижает глубину сезонного оттаивания, проста в устройстве.	Не охлаждает грунт, только замедляет его нагрев. Может быть недостаточно при высокотемпературной мерзлоте.
Использование местных грунтов с	Обеспечение такой высоты насыпи, при	Использова-ние местных материалов,	Не всегда применимо из-за ограничений по высоте насыпи,

Метод / Технология	Принцип действия	Преимущес-тва	Недостатки/Особен-ности
соблюдением высоты насыпи	которой многолетнемерзло е основание не оттаивает в процессе эксплуатации.	относительна я дешевизна.	требует точных теплотехнических расчетов .



Рисунок 1 - Типичные термокарстовые деформации земляного полотна. Просадки и продольные трещины дорожного покрытия, вызванные оттаиванием подстилающих многолетнемерзлых грунтов**.**

Проектирование и строительство автомобильных дорог в условиях вечной мерзлоты представляет собой сложную инженерную задачу, требующую обязательного учета геокриологических прогнозов на весь срок службы сооружения. Опыт эксплуатации показывает, что игнорирование особенностей ММГ или неверный выбор принципа проектирования ведет к быстрому разрушению дорог и огромным затратам на их восстановление.

Современные технологии, в первую очередь системы термостабилизации грунтов в сочетании с теплоизоляционными и геосинтетическими материалами, позволяют эффективно реализовывать принцип сохранения мерзлоты и обеспечивать требуемую устойчивость и долговечность дорожных конструкций . Важнейшим элементом становится организация геокриологического мониторинга (включая цифровые модели и термометрические скважины) для контроля состояния основания и своевременного принятия мер . Дальнейшее развитие нормативной базы и внедрение инновационных материалов является ключевым условием для успешного освоения арктических регионов.

Литература

1. Скрыльников, И. Г. Проектирование и эксплуатация земляного полотна автомобильных дорог в районах распространения многолетнемерзлых грунтов : с использованием теории риска : диссертация ... кандидата технических наук : 05.23.11 / Илья Геннадьевич Скрыльников. – Саратов, 2012. – 167 с.
2. ОДМ 218.000-000. Рекомендации по проектированию земляного полотна на вечной мерзлоте с использованием местных грунтов (в развитие ВСН 84-89). – М.: Росавтодор, 2012.
3. Кутлияров, Д.Н. Оценка состояния и комплексное обустройство водосбора р. Таналык Республики Башкортостан / Кутлияров Д.Н. // диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Московский государственный университет природообустройства. Уфа, 2009
4. Кутлияров, Д.Н. Оценка состояния и комплексное обустройство водосбора р. Таналык Республики Башкортостан / Кутлияров Д.Н. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Московский государственный университет природообустройства. Москва, 2009
5. Кутлияров, Д.Н. Программа для расчёта фильтрационных параметров при построении депрессионных кривых в теле грунтовых плотин с дренажным устройством (с использованием MS VISUAL C++) / Д.Н. Кутлияров, А.Н. Кутлияров // Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2017617769, 12.07.2017. Заявка № 2017613438 от 17.04.2017.
6. Туганова, Л.Р. Актуальные проблемы земельного кадастра Туганова Л.Р., Кутлияров Д.Н., Кутлияров А.Н. В сборнике: Аграрная наука в условиях модернизации и инновационного развития АПК России. Сборник материалов Всероссийской научно-методической конференции с международным участием, посвященной 100-летию высшего аграрного образования в Ивановской области. 2018. С. 396-399.

© Соколова К.И., Кутлияров И.А., Кутлияров А.Н., 2026

УДК 678

Эффект памяти формы в аморфных полимер-минеральных композитах: влияние влажности и температуры на триггер деформации

Г.Г. Салихова, А.Д. Бочкова, К.И. Соколова
ФГБОУ ВО Башкирский государственный аграрный университет, Уфа, РФ

Первое поколение керамических композитов (CMC – Ceramic Matrix Composites) базировалось на армировании микронными волокнами SiC или углеродными нитями. Это позволило перейти от хрупкого разрушения к псевдопластичному поведению (появление «усов» на диаграмме напряжение–деформация). Однако дальнейшее повышение механических характеристик уперлось в ограничения, связанные с размером структурных элементов. Переход к наноструктурированию открыл новые возможности. Введение наночастиц (SiC, Al_2O_3, ZrO_2, графена) в матрицу или на поверхность армирующих волокон позволяет: уменьшить размер критических дефектов (поры, примеси) за счет более плотной упаковки зерен, активировать механизмы дислокационной пластичности в керамике при комнатной температуре (наблюдается в Al_2O_3 с размером зерна <50 нм), создать «наноклин» (нано-вязкость) за счет отклонения трещины на наночастицах или графеновых плоскостях.

Ключевые технологические методы наноструктурирования:

1. Искровое плазменное спекание (SPS) – позволяет сохранить наноразмер зерна за счет сверхбыстрого нагрева.

2. Золь-гель внедрение наномодификаторов в поры предварительно спеченной заготовки.

3. Химическое осаждение из паровой фазы с наноуправлением (CVD с пульсацией реагентов).

Результат: достижение прочности на изгиб >1,5 ГПа при трещиностойкости >12 МПа·м$^{1/2}$ для композитов SiC/SiC с наноармированием (против 5–7 МПа·м$^{1/2}$ для обычной керамики).

Наиболее прорывной технологией последних пяти лет стали керамические композиты с автономным залечиванием микротрещин. Идея заимствована у живой природы (заживление костей или древесины). В керамике реализуются три основных механизма:

1. Окислительное залечивание (для неоксидной керамики SiC, Si_3N_4). При нагреве на воздухе трещина окисляется с образованием SiO_2, который увеличивается в объеме, заполняет полость и «склеивает» берега трещины.

2. Высокотемпературная диффузия с участием добавок (например, Y_2O_3 или Al_2O_3). При нагреве выше 1000°C эти фазы образуют жидкость, которая капиллярно затягивается в трещину.

3. Внедрение микрокапсул с восстановителем (например, нано-Al), которые разрушаются при трещине, вступают в реакцию с окружающей средой, и продукт реакции запечатывает дефект.

Сравнительная эффективность (данные 2022–2025 гг.)

Таблица 1. Эффективность восстановления прочности для различных типов самовосстанавливающихся керамических композитов

Тип композита	Механизм залечивания	Температура активации, °C	Восстановление прочности (K_IC), %	Время залечивания
SiC/SiC (с добавкой Al_2O_3)	Окисление + жидкофазное спекание	900–1100	85–92	1–2 часа
ZrB_2-SiC	Образование стекла SiO_2 + $ZrSiO_4$	700–900	65–75	30 мин
Al_2O_3/TiC (капсулы Al)	Реакция Al + O_2 → Al_2O_3 (объемный рост)	600–800 (локальный разогрев)	70–80	10–15 мин
Si_3N_4/Y_2O_3	Растворение-осаждение через вязкую фазу	1000–1200	90–95	3–5 часов

Несмотря на впечатляющие результаты, промышленное внедрение самовосстанавливающихся керамических композитов сталкивается с проблемами:

1. Однократность действия (большинство систем залечивают трещину только один раз в одном месте).
2. Чувствительность к среде (окислительный механизм не работает в вакууме или инертной атмосфере).
3. Деградация свойств матрицы при введении капсул или легкоплавких добавок (снижение модуля упругости на 10–15%).

Однако новые подходы, такие как распределенные сети углеродных нанотрубок, покрытых слоем восстанавливающегося карбида (SiC@CNT), позволяют реализовать многократное залечивание. При этом роль «проводника тепла» и одновременно источника материала выполняет нанотрубка, по которой локально пропускают ток (джоулев нагрев), инициируя реакцию точно в зоне трещины.

Таблица 2. Сравнение характеристик керамических композитов трех поколений

Характеристика / Параметр	Традиционная керамика (Al_2O_3, ZrO_2)	КМК с микроармированием (SiC/SiC, 2000–2015 гг.)	**Новое поколение (нано + self-healing), 2025+**
Рабочая температура (воздух), °C	до 1000	до 1400	до 1600 (с покрытием)
Трещиностойкость K_IC, МПа·м$^{1/2}$	3–5	8–12	12–18 (после залечивания возврат к 15+)
Циклическая долговечность (тыс.	0,1–0,5	1–5	>20 (с промежуточным

циклов нагр/охл)			отжигом)
Способность к самовосстановлению	нет	частичная (только SiC)	**многократная, управляемая**
Основной лимитирующий фактор	рост трещин	расслоение на границе волокно-матрица	стабильность микрокапсул

Эволюция керамических композиционных материалов от пассивных структур к активным саморегулируемым системам стала возможной благодаря синтезу нанотехнологий и биомиметического дизайна. Наноструктурирование позволяет достичь беспрецедентной плотности и прочности, а встраивание механизмов самовосстановления решает многовековую проблему внезапного катастрофического разрушения керамики.

В ближайшем будущем (2026–2030 гг.) ожидается:

1. Создание промышленных партий гиперзвуковых обтекателей из самовосстанавливающихся композитов ZrB_2-SiC.
2. Использование аддитивных технологий для печати композитов с градиентом свойств и встроенными каналами для «лекарства» от трещин.
3. Внедрение в ядерной энергетике композитов SiC/SiC с функцией залечивания радиационных дефектов.

Таким образом, лозунг «от наноструктурирования к самовосстанавливающимся системам» – это не маркетинг, а реальный технологический маршрут развития керамического материаловедения на ближайшее десятилетие.

Литература

1. Папынов Е.К., Шичалин О.О., Медков М.А. и др. Искровое плазменное спекание функциональных керамик специального назначения на основе UO_2, ZrO_2, Fe_3O_4/α-Fe_2O_3 // Физика и химия стекла. — 2019. — Т. 45, № 6. — С. 578-589.
2. Еремеева Ж.В. и др. Искровое плазменное спекание заготовок из карбида бора, полученного различными методами // Материаловедение. — 2018. — № 4. — С. 34-41.
3. Седанова Е.П. Закономерности формирования, структурно-фазовое состояние и механические характеристики SiC керамики, синтезированной искровым плазменным спеканием прекерамических бумаг: Научный доклад. — Томск: ТПУ, 2022.
4. Иванов О.Н., Япрынцев М.Н., Васильев А.Е. и др. Особенности микроструктуры металлокерамического композита на основе матрицы из термоэлектрического теллурида висмута и ферромагнитного наполнителя // Стекло и керамика. — 2021. — № 11. — С. 23-29.
5. Евдокимов А.А., Сивков А.А., Герасимов Д.Ю. Высокотемпературное плазменное спекание смеси различных фракций продукта

плазмодинамического синтеза // Известия высших учебных заведений. Физика. — 2018. — Т. 61, № 4. — С. 125-130.
6. Мараховский М.А., Мараховский В.А., Панич А.А. Перспективы методов интенсивного спекания пьезокерамических материалов // Известия ЮФУ. Технические науки. — 2020. — № 5.

© Салихова Г.Г., 2026

УДК 691.3

Оптимизация гранулометрического состава мелкого заполнителя как фактор формирования плотной структуры вибропрессованного бетона

В.А. Яханов, А.П. Далецкий
ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, РФ

Минерально-сырьевая база строительной отрасли Республики Башкортостан формирует фундамент региональной индустрии строительных материалов. Наряду с традиционной добычей скальных пород, существенный сегмент рынка занимают природные пески и продукты переработки промышленных отходов обогащения. В технологии бетонов одной из определяющих характеристик заполнителя является модуль крупности. Рост данного показателя традиционно коррелирует со снижением водопотребности смеси и оптимизацией расхода вяжущего [1]. Однако вовлечение в производство мелкозернистых песков зачастую лимитируется сложностями при уплотнении смеси, что ограничивает их применение преимущественно сферой строительных растворов.

Неравномерность залегания месторождений и геологическая специфика региона обуславливают вариативность качественных характеристик поставляемого сырья. С целью нивелирования рисков нестабильности параметров и обеспечения серийного выпуска изделий с эталонными физико-механическими свойствами, в производственный цикл интегрирована многоступенчатая система фракционирования [2]. Каскадное ситовое разделение и использование струнных грохотов позволяют эффективно сепарировать инертные материалы на узкие фракции, одновременно очищая их от пылевидных и глинистых примесей. Такая технологическая подготовка обеспечивает прецизионное регулирование гранулометрического состава, позволяя получать заполнитель с заданными параметрами вне зависимости от исходного состояния карьерного материала.

Современным вектором развития дорожной индустрии является переход к производству двухслойных бетонных изделий. В данной конструктивной схеме функциональное разделение слоев позволяет оптимизировать работу материала: основной слой обеспечивает восприятие эксплуатационных нагрузок, в то время как лицевой слой отвечает за эстетические и защитные характеристики.

Для формирования высококачественного декоративного слоя критическое значение имеет использование гомогенного песка фракции 0–5 мм. Максимальная однородность заполнителя способствует достижению предельной плотности упаковки зерен в цементной матрице, что минимизирует интегральную пустотность и снижает вероятность возникновения поверхностных дефектов. Данный фактор является определяющим для повышения трещиностойкости и долговечности композита [3].

В рамках экспериментальной программы, выполненной в соответствии с ГОСТ 8735-88, были проведены сравнительные лабораторные испытания образцов

песчано-гравийной смеси (ПГС). Сравнительному анализу подвергались пробы материала в естественном состоянии, а также составы, прошедшие процесс обогащения через систему сит (5–8 мм) и специализированный струнный грохот. Результаты определения зернового состава до просеивания приведены в таблице 1.

Таблица № 1. Результаты определения зернового состава до просеивания

Размеры сита, мм	Частные остатки, %	Полные остатки, %
40	2,83	2,83
30	0	0
25	1,17	4
20	3	10,37
15	3,33	13,5
12,5	3,17	17,83
10	4,33	17,83
7,5	6,5	24,33
5	9,5	33,83
2,5	11,7	45,53
1,25	9,5	55,03
0,63	11,17	66,2
0,315	26,5	92,7
0,16	6,5	99,2
Проход	0,8	100

Согласно классификации по зерновому составу, исследуемый песок имеет модуль крупности $M_{кр}$=3,00, что позволяет отнести его к категории крупных песков.

Результаты определения зернового состава после просеивания через грохот с ячейками сита 5-8 мм приведены в таблице 2.

Таблица № 2. Результаты определения зернового состава после сита с ячейками 5-8 мм

Наименование остатков	Размеры сит, мм					
	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	Проход через 0,16
Частные, %	9,70	14,60	23,30	46,00	5,70	0,7
Полные, %	9,70	24,30	47,60	93,60	99,3	100,0

Согласно классификации по зерновому составу, исследуемый песок имеет модуль крупности $M_{кр}$=2,75, что позволяет отнести его к категории крупных песков.

Результаты определения зернового состава после просеивания через грохот со струйным ситом приведены в таблице 3. Расстояния между струнами менее 7 мм.

Таблица № 3. Результаты определения зернового состава после струйного сита

Наименование остатков	Размеры сит, мм					
	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	Проход через 0,16
Частные, %	1,50	7,40	22,90	59,60	7,90	0,7
Полные, %	1,50	8,90	31,80	91,40	99,3	100,0

Согласно классификации по зерновому составу, исследуемый песок имеет модуль крупности $М_{кр}$=2,33, что позволяет отнести его к категории средних песков.

Для верификации оптимальных параметров гранулометрического состава заполнителей реализована программа контрольных испытаний. Оценка качества базового слоя проводилась по показателям прочности на сжатие, в то время как для лицевого слоя дополнительно исследовалась интенсивность износа при истирающих воздействиях [4]. Данный дифференцированный подход направлен на достижение синергетического эффекта, обеспечивающего структурную целостность основания и повышенную долговечность декоративного покрытия. Параметры исследуемых составов систематизированы в таблице 4.

Таблица № 4. Исходные данные для проведения испытаний

Номер состава	Модуль крупности песка, мм
1	3,00
2	2,75
3	2,33

Ниже представлены результаты испытаний на прочность для основного слоя (таблица5), а также результаты испытаний на прочность (таблица 6) и истираемость (таблица 7) для облицовочного слоя.

Таблица № 5. Результаты испытаний образцов основного слоя на прочность

Номер состава	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте	
	7 суток	28 суток
1	43,1	46
2	42,8	45,5
3	42,2	44,8

Таблица № 6. Результаты испытаний образцов лицевого слоя на прочность

Номер состава	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте	
	7 суток	28 суток
1	40,1	43,6
2	36,9	40,4
3	35,6	39,8

Таблица № 7. Результаты испытаний на истираемость лицевого слоя

Номер состава	Масса образца до испытания, г	Масса образца после четырёх циклов испытания, г	Площадь истираемой грани образца, см	Истираемость, г/см^2
1	564	525	49,98	0,72
2	570	532	49,98	0,76
3	566	530	49,98	0,78

Результаты проведенного исследования позволяют констатировать, что применение песка с модулем крупности 3,0 является оптимальным для формирования основного (базового) слоя, обеспечивая достижение максимальных показателей механической прочности цементного камня. Несмотря на сохранение высокого прочностного потенциала при использовании данного заполнителя в облицовочном слое, зафиксировано нежелательное развитие макрошероховатости поверхности. В противовес этому, использование песка с модулем крупности 2,33 обеспечивает высокую эстетическую ценность изделий за счет формирования гомогенного микрорельефа поверхности. При этом прочностные характеристики соответствуют проектному классу В30, что в полной мере удовлетворяет нормативным требованиям к элементам мощения.

Внедренная технология внутризаводской подготовки и фракционирования инертных материалов подтвердила свою эффективность как инструмент повышения стабильности свойств сырьевой базы. Оптимизация алгоритмов просеивания и выходного контроля позволяет предприятию эффективно вовлекать в оборот локальные минеральные ресурсы. Это способствует диверсификации логистических цепочек, снижению себестоимости продукции и повышению воспроизводимости технологических процессов.

Установленная корреляция между зерновым составом заполнителя и качеством фактуры лицевого слоя позволяет не только варьировать визуальные характеристики продукции, но и повышать эксплуатационный ресурс формующего оборудования. Снижение воздействия мелкозернистых смесей на рабочие органы (пуансоны) минимизирует их износ. Полученные результаты открывают перспективы для расширения номенклатуры изделий с повышенными требованиями к декоративности, включая системы типа «Колормикс», где чистота и насыщенность цветопередачи напрямую детерминированы параметрами микрорельефа поверхности.

Литература

1. Юрьев В. В., Резван С. А. Совершенствование технологии производства двухслойной тротуарной плитки методом полусухого вибропрессования // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура, 2021, № 3 (84), С. 105–112.

2. Ефименко Ю. С., Касторных Л. И. Особенности подбора составов бетона для двухслойных элементов мощения // Вестник гражданских инженеров, 2020, № 4 (81), С. 112–118.
3. Сватовская Л. Б., Макарова Т. В. Влияние гранулометрии заполнителя на плотность и износостойкость декоративных бетонов // Вестник гражданских инженеров, 2021, № 5 (88), С. 134–139.
4. Лотов В. А. Влияние комплексных химических добавок на структуру и свойства жестких бетонных смесей для дорожных // Вестник гражданских инженеров, 2022, № 2 (91), С. 105–112.
© Яханов Д.А., Далецкий А.П., 2026

УДК 691.3

Роль современных модифицирующих добавок в производстве тротуарной плитки «колормикс»

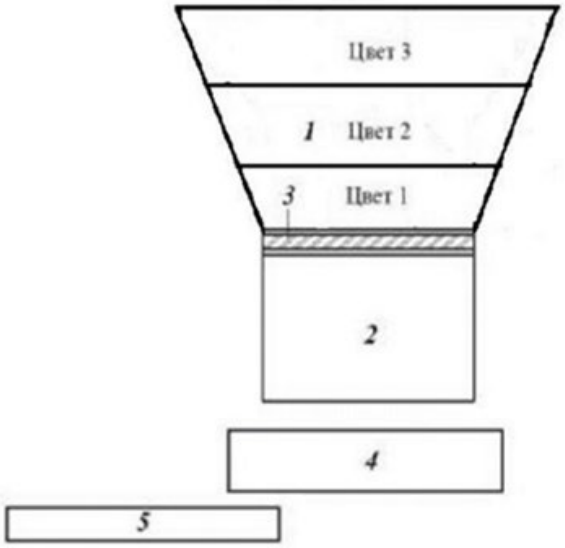
В.А. Яханов, А.П. Далецкий
ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

Прогресс в строительной сфере создает потребность в благоустройстве больших территорий, что значительно увеличивает спрос на тротуарную плитку. Со временем требования потребителей к этой продукции становятся все более высокими, что приводит к необходимости улучшения качества, долговечности и внешнего вида производимого товара. Для решения этих проблем важно в первую очередь разработать состав бетонной смеси, который обеспечит лучшие физико-механические свойства тротуарной плитки. В настоящее время существует множество способов для улучшения характеристик бетона. Чтобы выбрать наиболее оптимальный состав бетонной смеси, необходимо ознакомиться с характеристиками химических добавок и оценить их влияние на бетон. Комплексный подход к проектированию состава бетона подразумевает создание сбалансированной системы, способной противостоять агрессивным факторам внешней среды и интенсивным механическим нагрузкам. В этом контексте модифицирующие добавки перестают быть лишь вспомогательными компонентами, превращаясь в ключевой инструмент управления структурообразованием бетонного камня.

Сегодня вибропрессование является наиболее распространенным методом производства тротуарной плитки. Технологический процесс базируется на применении жестких бетонных смесей, характеризующихся предельно низким водоцементным отношением. На первом этапе готовая бетонная смесь помещается в специализированную пресс-форму, установленную в матрице вибропресса. Во время формования смесь подвергается действию вибрации и давления пуансона, в результате чего получается плотное изделие [1]. Затем протекает процесс набора отпускной прочности тротуарной плитки, при котором поддоны с отформованной плиткой помещаются в камеры и находятся в естественных условиях в течение одного-двух суток.

Метод полусухого вибропрессования позволяет производить двухслойную плитку, если камнеформовочная машина оснащена двумя бункерами. Первый слой, который является рабочим, обладает высокими физико-механическими свойствами, в то время как второй слой, предназначенный для декорирования, может быть любого цвета благодаря добавлению колера в бетонную смесь. Себестоимость двухслойной плитки значительно меньше однослойной цветной плитки, так как колер используется только в тонком верхнем слое. В современных технологиях производства представлено изделие «КолорМикс», которое обеспечивает совершенно новый внешний вид [2]. Тротуарная плитка, произведенная по технологии «КолорМикс», может быть окрашена в три цвета одновременно - такое сочетание воспроизводит натуральные оттенки гранита,

песчаника, мрамора или даже коры и сухой листвы. Технологическая схема производства двухслойной плитки «КолорМикс» представлена на рисунке 1.



1 – промежуточный приемочный бункер; 2 – основной бункер; 3 – шибер; 4 – трансферкара; 5 – матрица пресс-формы

Рисунок 1 - Технологическая схема производства двухслойной тротуарной плитки «КолорМикс».

Цветная смесь каждого пигмента раздельно поочерёдно подается в промежуточную часть бункера вибропресса. После этого при постепенном открытии шибера происходит подача смеси в основной бункер. На следующем этапе цветная смесь попадает в трансферкару, которая использует возвратно-поступательные движения для равномерного заполнения формы. Дополнительное разглаживание бетонной смеси обеспечивается возвратно-поступательными движениями трансферкары. В результате на лицевой поверхности готового изделия образуется плавный переход оттенков.

Актуальным способом повышения физико-механических характеристик тротуарной плитки является использование добавок в процессе производства. Химические добавки для бетона предназначены для улучшения свойств изделий, в которые они вводятся, а также для повышения строительных характеристик бетона и обеспечения дополнительных свойств [3]. Добавки могут быть введены в бетонную смесь в жидком, твёрдом или пастообразном виде и представляют собой химические соединения как органической, так и неорганической природы.

В настоящее время имеется большое количество добавок, что связано с необходимостью снижения расходов на дорогостоящие сырьевые компоненты и улучшением физико-механических свойств готовых изделий, а также использованием вторичных материалов. Другим фактором применения добавок

в бетонной смеси является их модифицирующий эффект. Многие добавки достигают положительного результата благодаря химической структуре цемента, которая может варьироваться. Модифицирующий эффект зависит от тонкости помола цемента и удельного расхода при производстве бетонной смеси. Поэтому рациональный выбор добавки для улучшения свойств готового бетонного изделия может быть сложным [4]. Использование различных добавок в процессе производства бетонных изделий должно обосновываться необходимыми технологическими характеристиками, установленными действующими стандартами.

Нормативные документы, относящиеся к производству тротуарной плитки, устанавливают требования к качеству всех применяемых добавок. Для классификации модификаторов можно выделить следующие принципы: механизм действия на основные компоненты цемента, химический состав модификаторов и функциональные признаки. Пластификаторы и суперпластификаторы занимают значительную долю на рынке химических добавок для бетона, их применение при производстве тротуарной плитки позволяет снизить затраты на укладку и уплотнение смесей. Научные исследования обосновывают использование добавок суперпластификаторов в процессе производства вибропрессованных изделий.

Методика оценки эффективности химических добавок регламентируется ГОСТ 24211-2008 и базируется на сравнении показателей модифицированного и контрольного составов. Несмотря на то, что в производстве вибропрессованной плитки используются сверхжесткие смеси, классификация пластифицирующих добавок традиционно основывается на их способности увеличивать подвижность состава. Так, наиболее эффективные добавки первой группы позволяют переводить смесь из категории П1 в П5 без ущерба для прочности, в то время как модификаторы второй и третьей групп обеспечивают менее выраженный пластифицирующий эффект (до марок П4 и П3 соответственно). Для оценки эффективности конкретной добавки необходимо сравнивать показатели качества основного и контрольного составов.

На сегодняшний день одной из широко используемых добавок в производстве бетонных изделий методом полусухого вибропрессования является «Мурасан БВА» от компании «МС-Баухим». Она снижает межфазное трение частиц, ускоряет набор ранней прочности и способствует формированию закрытой структуры поверхности. Это не только повышает морозостойкость и эстетическую привлекательность изделий, но и оптимизирует производственный цикл, сокращая время выдержки плитки в камерах твердения.

Литература

1. Коровяков В. Ф. Особенности производства высококачественной тротуарной плитки методом вибропрессования // Технологии бетонов, 2023, № 2 (199), С. 34–39.

2. Головнев И. В. Совершенствование технологии производства декоративных бетонных элементов мощения методом полусухого вибропрессования // Строительные материалы и изделия, 2023, № 4, С. 12–18.
3. Лотов В. А. Влияние комплексных химических добавок на структуру и свойства жестких бетонных смесей для дорожных // Вестник гражданских инженеров, 2022, № 2 (91), С. 105–112.
4. Брыков А. С. Роль функциональных аддитивов в обеспечении проектной долговечности тротуарных покрытий // Промышленное и гражданское строительство, 2024, № 3, С. 45–51.

© Яханов Д.А., Далецкий А.П., 2026

УДК 691:620.3

Наноразмерные защитные покрытия для строительных материалов из газобетона

[1]Д.М. Афзалов, [1]Ш.С. Мустафокулов, [2]Д.А. Струков
[1]Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ
[2]Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений Академии наук Республики Башкортостан, Уфа, РФ

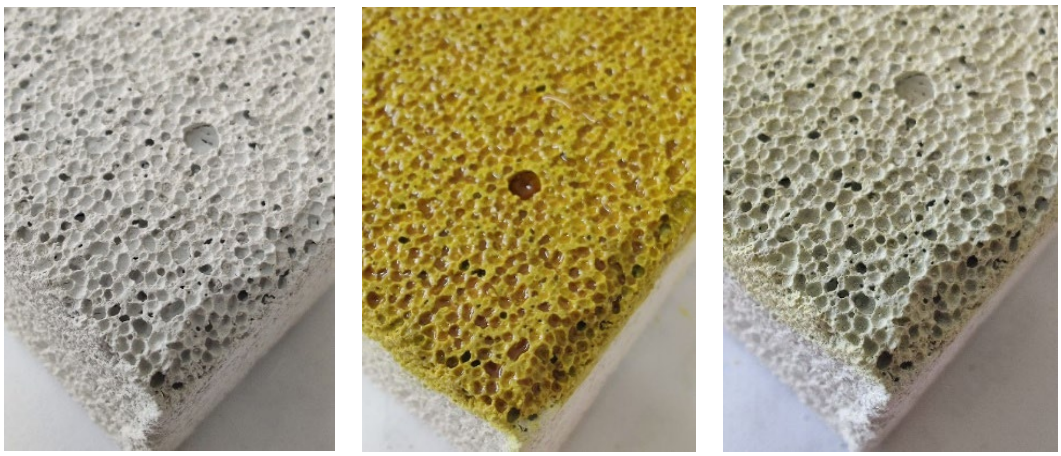
Задача создания надёжных защитных покрытий повышающих механические характеристики бетонных строительных конструкций (свай, мостов, арок перекрытий, тоннелей, лотков, водопропускных труб, колодцев, тротуарных и дорожных плит, бордюрных камней и др.) эксплуатирующихся в условиях воздействия атмосферных факторов и грунтовых вод актуальна.

Увеличение долговечности и надёжности дорожных конструкций, эксплуатирующихся в условиях воздействия механических и атмосферных факторов, обычно достигается применением различного рода защитных — лакокрасочных и кремнийорганических — покрытий, а также различного рода пропиток проникающего действия. Самый главный недостаток лакокрасочных и кремнийорганических покрытий — недолговечность самих защитных покрытий. Во всех наземных объектах есть элементы конструкций, подверженные интенсивному воздействию влаги и грунтовых вод: фундаментные блоки, лотки, колодцы, участки стен цокольных этажей, сваи, арки, перекрытия, бордюрные камни, тротуарная плитка, элементы конструкций мостов, водопропускных труб и др. Для их защиты нельзя обойтись образованием тонкой плёнки защитного состава на поверхности материала, нужно применение веществ, которые бы проникали глубоко внутрь материала и предохраняли его от проникновения воды при ее постоянном присутствии. В этих случаях используют различные связующие (полимерные, кремнийорганические, жидкое стекло, расплав серы и пр.). Каждому из перечисленных материалов присущи недостатки. Например, органические и кремнийорганические соединения, несмотря на высокую эффективность в начале срока эксплуатации, постепенно претерпевают деструкцию и теряют свои защитные функции. Таким образом, на настоящее время отсутствует универсальный метод, пригодный для обеспечения долговременной защиты строительных материалов от проникновения воды в условиях ее постоянного присутствия.

Кроме перечисленных способов долговременной защиты строительных материалов, предложены перспективные составы для поверхностного нанесения — пенетрон, ксайпекс и др. Их действие заключается в следующем: после нанесения эти составы вступают в реакцию с материалом бетона, в результате в порах бетона нарастают кристаллы. По истечении определённого времени (несколько месяцев) часть порового пространства заполняется

наросшими кристаллами, в результате существенно увеличивает прочность и водоотталкивающие свойства бетона. Но широкое распространение подобных материалов ограничивается их относительно высокой стоимостью.

В качестве средства долговременной защиты строительных материалов предлагается обработки пористых поверхностей строительных материалов новым серосодержащим составом [1,2]. Разработанный пропиточный состав на основе серы обеспечивает защиту строительных материалов от атмосферных воздействий и агрессивных сред в течение длительного времени. Технология обработки элементов конструкций и изделий проста и доступна: как и большинство лакокрасочных материалов, они наносятся кистью, наливом, распылением, погружением при любых положительных температурах. Принципиальная новизна предлагаемого решения заключается в том, что гидрофобизация достигается с применением материала неорганической природы – серы. Наличие серы в порах строительных материалов придаёт им водоотталкивающие свойства на длительное время – в отличие от органических лакокрасочных материалов. Оригинальность подхода заключается в том, что на стадии пропитки используется растворимое в воде вещество, в составе которого молекулы серы попадают в мельчайшие поры материала [3-6]. На этапе сушки это вещество распадается и на поверхности пор образуется нерастворимый в воде (гидрофобный) слой элементной серы. Применение глубокой пропитки позволяет наряду с повышением прочности и морозостойкости, уменьшением водопоглощения существенно повысить стойкость к атмосферным фактором, химической стойкостью к кислотам, солевым растворам, нефтепродуктам. Минеральная природа покрытия обеспечивает его долговечность, а присущие элементной сере водоотталкивающие свойства перекрывает доступ воды [7-9].



а б в

Рисунок 1 - Изображение образца газобетона: а – исходный, необработанный; б – обработанный кистью во влажном состоянии; в - высушенный после обработки.

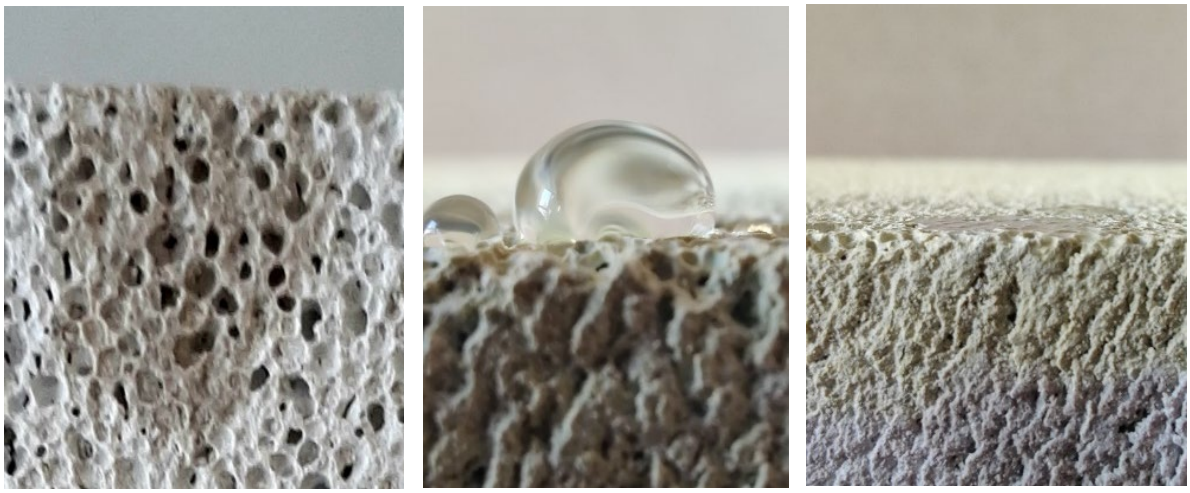
Поверхности, обработанные предлагаемым составом, приобретают не только гидрофобные свойства, но также и ярко выраженные бактерицидные свойства, в результате предотвращается процессы гниения и образования

плесени, например поверхности газобетона, обработанные раствором (см. рис.1). Из рис.1 можно сделать выводы, пропиточный раствор хорошо проникает в поры газобетона в результате обработки кистью на глубину более 1 см и высыхая образует водонепроницаемую пленку на поверхности пор. Сравнивая изображения на рис.1а и на рис.1в можно отметить, что высушенная после обработки поверхность газобетона практически не отличается от исходного, поверхность приобретает лишь оттенок жёлтого цвета.

На рис.2 приведены изображения капель воды на разных поверхностях газобетона. На рис.2а приведено изображение капли воды на поверхности необработанного газобетона, видно, что капля сразу после попадания на поверхность впитывается порами газобетона. Этому способствует развитая система пор этого материала, поры присутствуют не только на поверхности, но повсюду в объеме. Пористая структура придаёт газобетону прекрасные теплоизолирующие, но в тоже время газобетон приобретает свойства поглощать воду. Поэтому актуальна проблема уменьшения водопоглощения газобетона. Этому соответствует поверхность представленная на рис.2б, рисунке капля находится на поверхности газобетона до тех пор пока не высохнет (рис.2в).

На основании проделанных работ можно сделать следующие выводы:

1. Рассмотрена обработка газобетона раствором на основе полисульфида кальция, во время которой происходит проникновение в мельчайшие поры материала молекул раствора с последующим разрушением последних, в результате чего на поверхности образуется наноразмерный слой, предохраняющий от проникновения в поры материала воды.
2. Установлено, что пропиточный раствор обладает высокой проникающей способностью и проникает в мельчайшие поры материалов, из него формируется гидрофобный слой из наночастиц серы и карбонатов кальция, что создает возможности образования гидрофобных и супергидрофобных поверхностей.



а б в

Рисунок 2 - Изображение капель воды на поверхности газобетона: а – на необработанной поверхности; б – на обработанной и высушенной поверхности; в - на обработанной и высушенной поверхности после высыхания.

3. Рентгенофазовый анализ показал, что защитный слой, осаждаемый на поверхность бетона и газобетона, состоит из наночастиц серы, а также из наночастиц соединений кальция — витерита и кальцита, — имеющих размеры в диапазоне от 20 нм до 200 нм. Методом ультрафиолетовой спектроскопии установлено присутствие серы, а методом рентгеновской дифрактометрии показано формирование частиц нанокомпозита из серы, витерита и кальцита.
4. При поверхностной обработке газобетона образуется химически стойкий супергидрофобный нанокомпозитный слой, который проникает на достаточную глубину, надежно защищая материал от проникновения воды и химических веществ.
5. Результаты поверхностной обработки бетонных изделий пульверизатором, погружением и обработкой с применением вакуумирования показывают, что все эти методы эффективны, и что при эксплуатации газобетонных изделий можно применять поверхностную обработку пульверизацией,
6. Данные, полученные для бетонных изделий, указывают, что обработку раствором на основе полисульфида кальция можно применять в условиях долговременного и постоянного действия воды в натурных изделиях промышленного и дорожного строительства, защитные свойства им придает гидрофобное наноразмерное покрытие из частиц серы в порах материала.

Литература

1. И.А. Массалимов, В.В. Бабков, А.Г. Мустафин Состав для обработки строительных материалов и способ их обработки Патент РФ, №2416589, заявл. 23.09.2009; опубл. 20.04.2011. Бюл. №11. 6 с.
2. И.А. Массалимов, Р.Р. Янахметов, А.Е. Чуйкин, А.Н. Хусаинов, А.Г. Мустафин. Способ обработки строительных материалов полисульфидными растворами. Евразийский патент №024383, опубл. 30.09.2016.

3. Massalimov I.A., Yanakhmetov M.R., Chuykin A.E., Mustafin A.G. Protection of Building Constructions with Sulfur Impregnating Solution. Study of Civil Engineering and Architecture (SCEA). June 2013. Vol. 2. Issue 2. pp.19-24.
4. Массалимов И.А., Мустафин А.Г., Чуйкин А.Е., Волгушев А.Н., Массалимов Б.И., Хусаинов А.Н. Упрочнение и увеличение водонепроницаемости бетона покрытиями на основе наноразмерной серы. Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2010. №2. С. 54-61.
5. Массалимов И.А., Янахметов М.Р., Чуйкин А.Е. Прочность и долговечность бетона, модифицированного пропиточными составами на основе серы // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2015. Том 7. №3.–С.61-75.
6. Массалимов И.А., Янахметов М.Р., Чуйкин А.Е., Массалимов Б.И., Уракаев Ф.Х., Уралбеков Б.М., Буркитбаев М.М. Гидрофобизация плотного и мелкозернистого бетонов полисульфидными растворами. Нанотехнологии в строительстве. 2017.Том 8, No 5. С. 85–99.
7. Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Массалимов Б.И., Мустафин А.Г. Новые защитные покрытия на основе наночастиц серы, полученных из полисульфида калия // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 1. С. 27–36. https:// doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-27-36.
8. Massalimov I.A., Massalimov B.I., Mustafin A.G. Improving the performance characteristics of gas concrete impreg nated with calcium polysulfide. Nanotechnologies in Construction. 2021;13(6): 343–349. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021 13-6-343-349.
9. Massalimov I.A., Massalimov B.I., Akhmetshin B.S., Khusainov A.N., Mustafakulov Sh.S., Mustafin A.G. Hydrophobization of concrete and aerated concrete by impregnation with calcium polysulfide. Nanotechnologies in construction. 2024; 16(2): 140–151. https:// doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-140-151.

© Афзалов Д.М., 2026

УДК 546.22;691

Применение композиций на основе серы для защиты строительных материалов

[1]Ахметшин Б.С., [1]Авзалов Д.М., [1,2]Массалимов И.А., Ш.С. [1]Мустафокулов
[1]ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа
[2]Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений с опытным производством Академии наук Республики Башкортостан, Уфа,

В концепции экологической безопасности России одной проблем является задача по сокращению объёмов накопления промышленных и бытовых отходов. Улучшение строительно-эксплуатационных свойств бетона и железобетонных изделий гражданского и промышленного строительства, а также разработка способов ускорения технологических процессов, в частности, повышение долговечности, коэффициента эффективности являются важнейшими задачами, определяющими эффективность инвестиционных вложений в строительстве.

Одним из путей рациональной переработки промышленных отходов является сера и на их основе получение гидрофобизирующего вещества. Элементная сера входит в пятёрку наиболее широко используемых современной промышленностью химических продуктов. Однако, несмотря на огромные объёмы использования серы современной промышленностью (только серной кислоты в мире производится более 200 млн. тонн в год, 60% которой производится из комовой серы) в настоящее время производство серы значительно превышает ее потребление. Существование такой диспропорции прогнозируется и в дальнейшем (по крайней мере, до 2030 г.). Это обусловлено производством попутной (регенеративной) серы при переработке постоянно возрастающих объёмов серосодержащего углеводородного сырья (газ, нефть) и более глубокой очисткой от серы продуктов нефтепереработки, отходящих и дымовых газов коксохимических, металлургических и энергетических производств, что продиктовано ужесточением требований к защите окружающей среде. Между тем спрос на основные виды серной продукции стабилизировался, а в ряде направлений имеет тенденцию к уменьшению благодаря внедрению новых технологий.

Наиболее перспективными направлениями являются разработка новых, наукоемких серосодержащих материалов, цена которых заметно превышает цену самой серы как сырья, и расширение использования серы в нетрадиционных материалоемких сферах. Хотя в результате многолетних интенсивных исследований свойств элементной серы накоплен значительный фактический материал, необходимость разработки новых путей применения серы требует проведения дальнейших исследований ее характеристик с применением современной научной аппаратуры. Большие научные ожидания в этой области связываются с развитием нанотехнологий. Представляется весьма актуальной разработка методов использования хорошо известных ценных

свойств серы, таких, как бактерицидность и гидрофобность, для наночастиц серы. Для решения этой задачи необходимо разработать способы получения наночастиц серы (наносеры) методами, удобными для практического применения, определить морфологию, размеры и структуру образующихся частиц серы, изучить кинетические закономерности их изменения и возможности стабилизации наносеры с целью длительного хранения, и создать технологии получения функциональных препаратов различного назначения на основе наносеры.

На предприятиях нефтегазового комплекса России накоплены значительные запасы элементной серы, поэтому необходимо искать новые направления ее утилизации. Накопление серы на предприятиях нефтяного и газового комплекса, а также такие свойства серы как гидрофобность, бактерицидность, низкая токсичность и др., делают это вещество полезным для практических приложений. Области применения серы могут быть расширены путем ее получения в высокодисперсном состоянии методами механической активации и массовой нуклеации из водных растворов. В применяются растворы полисульфидов щелочноземельных металлов и тиосульфатов щелочных металлов. Оба способа основаны на свойстве ионов S_4^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ к отщеплению атомарной серы при уменьшении pH (разбавление или подкисление растворов).

Все известные строительные материалы (бетон, кирпич, шифер, гипс, известняк и др.) являются пористыми и гидрофильными, т.е. при соприкосновении с водой они ею смачиваются, в результате вода легко попадает внутрь материалов. Основной причиной деградации строительных конструкций является атмосферно-химический фактор. Агрессивные химические и атмосферные компоненты, обуславливающие карбонизацию, отложение сульфатов, хлоридные реакции, циклы "мороз-оттепель", увеличение механического воздействия - все это способствует деградации пор, снижению водонепроницаемости и уменьшают прочность бетона и других строительных материалов. Вода действует как носитель для всех агрессивных агентов и химических реакций, описанных выше. Поэтому совсем несложно понять важность гидроизоляции бетона и других материалов. Даже в отсутствие агрессивных химических факторов вода может вызвать серьёзные разрушения путём инфильтрации через поры бетона или через низкокачественный бетон. Попадая в поры, вода постепенно растворяет и вымывает компоненты, из которых состоят бетон и кирпич и в результате материал постепенно теряет прочность и осыпается. Особенно быстро разрушаются части зданий непосредственно примыкающие к поверхности земли. Если же материал здания или конструкции подвергается повторяющимся циклам "мороз - оттепель", когда вода, превращаясь в лёд, увеличивается в объёме (приблизительно на 9%), создает давление, вызывающее появление трещин и разрушения бетона, то процесс деградации материала существенно ускоряется.

Основной причиной деградации пористых строи тельных конструкций является атмосферно-химический фактор. Применение защитных покрытий позволяет повысить долговечность зданий и сооружений за счет уменьшения количества воды, проникающей в поры, но основной проблемой в этой области является срок службы самого покрытия, особенно в условиях постоянного воздействия воды и знакопеременных температур. Проблема долговременной защиты бетонных конструкций, подверженных интенсивному воздействию влаги и грунтовых вод, не решена до сих пор – имеющиеся пропиточные составы глубокого проникновения достаточно дороги и не во всех случаях могут быть эффективно сульфидными растворами также защищен патентами российским и евразийским [1,2].

В связи с этим актуальным является поиск нового эффективного и удобного метода долговременной защиты строительных конструкций и изделий с применением различных способов [3,4]. Один из методов защиты основан на создании водоотталкивающего эффекта у строительных материалов с применением пропитки расплава серы [3–4], однако применение метода ограничено сложностью использования, связанного с получением расплава и необходимостью вакуумирования.

В наших работах предложен новый метод, позволяющий повысить долговечность зданий и соору жений за счет уменьшения количества воды, проникающей в поры. Разработанный пропиточный состав на основе серы обеспечивает защиту строи тельных материалов от атмосферных воздействий и агрессивных сред в течение длительного времени. Технология обработки элементов конструкций и изделий проста и доступна: как и большинство лакокрасочных материалов, они наносятся кистью, наливом, распылением, погружением при любых положительных температурах. Принципиальная новизна предлагаемого решения заключается в том, что гидрофобизация достигается с применением материала неорганической природы – серы. Наличие серы в порах строительных материалов придает им водоотталкивающие свойства на длительное время – в отличие от органических лакокрасочных материалов. Оригинальность подхода заключается в том, что на стадии пропитки используется растворимое в воде вещество, в составе которого молекулы серы попадают в мельчайшие поры материала. На этапе сушки это вещество распадается, и на поверхности пор образуется нерастворимый в воде (гидрофобный) слой из наночастиц элементной серы. Применение глубокой пропитки позволяет наряду с повышением прочности и морозостойкости, уменьшением водопоглощения существенно повысить стойкость к атмосферным факторам, к кислотам, солевым растворам, нефтепродуктам. Минеральная природа покрытия, сформированного из наночастиц серы, обеспечивает его долговечность, а присущие элементной сере водоотталкивающие свойства перекрывают доступ воды. Поверхности, обработанные предлагаемым составом, приобретают не только гидрофобные свойства, но также и ярко выраженные бактерицидные свойства, в результате предотвращаются процессы гниения и образования плесени.

Этот метод повышает механические характеристики строительных конструкций, эксплуатирую щихся в условиях воздействия атмосферных факторов и грунтовых вод. Метод гидрофобизации полисульфидными растворами также защищен патентами российским и евразийским [1,2,5,6].

На основе композиций, созданных с применением методов механохимии, были разработаны эффективные гидрофобизирующие составы для строительных материалов (бетона, кирпича и др.), позволившие существенно снизить (в 5-7 раз) водопоглощение, повысить на 40-70 % механическую прочность и в 1,5-2 раз морозостойкость. Исследования показали, что в процессе пропитки сера в молекулярной форме в составе раствора полисульфида кальция, благодаря низкой вязкости, попадает в мельчайшие поры материалов, а при высыхании раствора на внутренних стенах пор генерируется высокодисперсный гидрофобный слой серы с высокой адгезией к основе, препятствующий проникновению влаги. После осушения покрытие не растворяется в воде и большинстве других жидкостей, стойко по отношению к ряду агрессивных жидких сред.

Результаты показывают, что на эффективность способа гидрофобизации методом пропитки материалов раствором на основе серы. Преимуществом предложенного метода также является возможность регулирования глубины и степени пропитки материала, меняя кратность и длительность обработки, и плотность раствора [4,5]. В конечном счете, эффективность предложенного метода гидрофобизации строительных материалов обеспечивает генерация высокодисперсных частиц серы в поровом пространстве в условиях изменения pH.

Литература

1. Массалимов И.А., Бабков В.В., Мустафин А.Г. Состав для обработки строительных материалов и способ их обработки // Патент РФ № 2416589. C04B 41/45. / № 2009135548/03; заявл. 23.09.2009; опубл. 20.04.2011. Бюл. № 11. 6 с.
2. Массалимов И.А., Янахметов Р.Р., Чуйкин А.Е., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г. Способ обработки строительных материалов полисульфидными растворами // Патент 024383 Евразийский, C04B 41/50. C04B 28/36 / № 201400277; заявл. 26.03.2014; опубл. 30.09.2016. Бюл. № 9. 5 с
3. Массалимов И.А., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С., Хусаинов А.Н., Мустафакулов Ш.С., Мустафин А.Г. Гидрофобизация бетона и газобетона пропиткой полисульфидом кальция. Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2024. Т. 16. № 2. С. 140-151.
4. Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С., Уракаев Ф.Х., Буркитбаев М.М., Мустафин А.Г. Долговременная защита строительных конструкций с использованием наноразмерных покрытий на основе серы // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2019. Т. 11. № 3. С. 276-287

5. Массалимов И.А., Янахметов Р.Р., Чуйкин А.Е., Хусаинов А. Н., Мустафин А. Г. Способ обработки строительных материалов полисульфидными растворами. Патент РФ №201400277, от 2014.03.26
6. Массалимова И.А., Мустафакулова Ш.С., Массалимова Б.И., Ахметшина Б.С., Ильясовой Р.Р., Мустафина А.Г.
Способ переработки отходов производства полисульфида кальция. Патент РФ №2852504 по заявке 2025118380 от 02.07.2025 . Опубликовано: 09.12.2025 Бюл. № 34

© Ахметшин Б.С., 2026

УДК 541.124.16:541.12.031

Дисперсные неорганические пероксиды с высоким энергосодержанием

Ерин Д.В., Мустафокулов Ш.С., Струков Д.А.
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа

Многие процессы переработки минерального сырья, неорганического синтеза, материаловедения предполагают использование веществ в измельчённом состоянии. Использование современных измельчительных устройств с высокой интенсивностью механической обработки позволяет получать активированные вещества, обладающие высокой реакционной способностью и растворимостью в различных средах. Кристаллическая решётка частиц, подвергнутых ударным воздействиям, приобретает дополнительную энергию (избыточную энтальпию), которая существенно снижает энергетические барьеры прохождения химических реакций в твёрдой фазе, а также способствует химическим реакциям в гетерогенных средах. Все это позволяет активированным веществам вступать в различные реакции, которые невозможно реализовать в обычных условиях. Количественной характеристикой термодинамики таких систем с дефектами, называемых активными твердыми веществами, является избыточная свободная энтальпия. Она выражает избыток энергии ΔH, который имеют вещества, прошедшие механическую обработку, по сравнению с энергией этих веществ до обработки [1,2]:

$$\Delta H = H_т^* - H_т \qquad (1)$$

здесь $H_т^*$ – свободная энтальпия активного твёрдого вещества, $H_т$ – свободная энтальпия того же вещества в исходном основном состоянии при температуре Т. Величина ΔH есть количество энергии, выделяемое системой в процессе её перехода в стабильное состояние. Активность механически обработанных дисперсных материалов определяется наличием высоких значений удельной поверхности и избыточной свободной энтальпии.

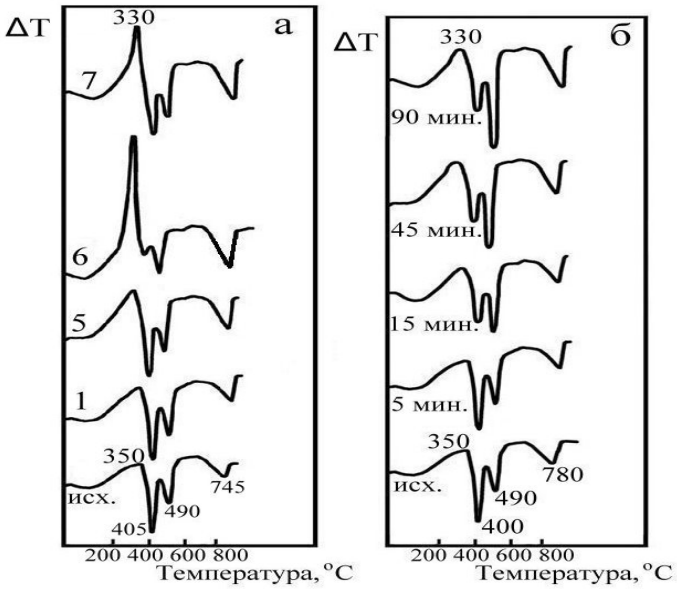


Рисунок 1 - Тепловые эффекты на кривых ДТА CaO_2, обработанного (а) – в дезинтеграторе и (б) – в планетарной мельнице.

Наиболее распространёнными способами определения величины ΔН являются дифференциальный термический анализ (ДТА) и сканирующая калориметрия (ДСК), которые, как известно, служат для исследования процессов разложения, плавления, структурных переходов, происходящих в веществе при непрерывном нагревании или охлаждении. Получил распространение метод термического анализа и для изучения энергетического состояния механически обработанных веществ.

К настоящему времени проведено много исследований, посвящённых их строению и свойствам и установлены многочисленные возможности применения на практике неорганических перекисей [3]. Пероксиды щёлочноземельных металлов привлекают внимание исследователей и технологов возможностью их использования во всех случаях, когда необходимо иметь источник химически связанного, легко выделяющегося кислорода. Как правило, эти соединения обладают значительной термической устойчивостью и менее подвержены влиянию влаги и углекислого газа из воздуха по сравнению с пероксидами щелочных металлов, что позволяет использовать их в металлургии, химии полимеров, неорганическом синтезе и др. [3]. Основным технологическим параметром, обуславливающим возможность применения пероксидов, является температура разложения их на окись и активный кислород. Наиболее устойчивый из всех известных в настоящее время пероксидов металлов – пероксид бария начинает активно выделять кислород при 500ºС и теряет его полностью при 900°С, а пероксид кальция начинает активно выделять кислород при 350ºС [3].

Пероксид бария, наряду с функцией поставщика кислорода применяется в металлургии для получения металлического бария, используется для создания жаропрочных защитных покрытий листовой и ленточной стали, применяется для очистки фенола и сточных вод от фосфатов, для создания дезинфицирующих аэрозольных сред и др. Пероксид кальция может быть

использован для очистки сточных вод и вредных газовых выбросов, для отбеливания пряжи и бумаги. Весьма эффективно CaO_2 может быть использован в качестве неядовитого дезинфицирующего средства при хранении семян и зерна, фруктов и овощей, очистки воды, для борьбы с грибковыми заболеваниями растений, в качестве биологически активной подкормки для птиц и животных и др. Пероксид стронция, ввиду сложности его получения, а также меньшей активности, применяется гораздо реже. Основная область его применения это пиротехника. Кроме того пероксид стронция может применяться в качестве присадки к маслам ввиду его противозадирных свойств [3].

Приведённые выше области применения пероксидов кальция, бария и стронция указывают на актуальность изучения их свойств. Особенно интересны возможности получения этих соединений в высокодисперсном и активированном состоянии. Именно это направление исследований позволяет надеяться на расширение областей использования этого класса химических продуктов.

В данном разделе изучено влияние механической обработки в дезинтеграторе и планетарной мельнице на термические и структурные характеристики образцов CaO_2 полученных повторным пропусканием порошков через дезинтегратор, а также в результате длительной обработки материалов в планетарной мельнице. Далее в тексте принято, что номер образца N – это кратность обработки, а продолжительность обработки τ и N связаны формулой $\tau = 0.01$ N.

На рис.1 показаны Тепловые эффекты на кривых ДТА CaO_2, обработанного в режиме в дезинтеграторе (а) и планетарной мельнице (б). Видно, что у образцов, обработанных в режиме в дезинтеграторе сразу же после однократной обработки появляются экзотермические пики, свидетельствующие о накоплении энергии. С увеличением кратности обработки пики на кривых ДТА возрастают. В тоже время для образцов обработанных в планетарной мельнице увеличение не столь очевидно.

Рассмотрим данные полученные для CaO_2. Здесь также следует отметить хорошее согласие между данными полученными методами ДТА и ДСК. Обработка CaO_2 в центробежной мельнице приводит к аккумуляции энергии в количестве 21,3 кДж/моль (данные ДТА), что составляет 79% от энергии ΔG=26.9 кДж/моль, необходимой для разложения пероксида по схеме: $CaO_2 \rightarrow CaO + O$. Измерение величины экзотермического пика при помощи метода ДСК дало значение ΔG=21.8 кДж/моль (данные ДСК), что составляет 81% от энергии разложения пероксида кальция. При обработке CaO_2 в течение 90 минут в планетарной мельнице достигнуто максимальное значение ΔG=1.6 кДж/моль, что существенно меньше данных, полученных при обработке CaO_2 в дезинтеграторе. В таблице также приводятся данные ΔG=28.0 кДж/моль полученные при обработке CaO_2 в дезинтеграторе.

Аналогичная картина наблюдается и для BaO_2. Сравнение величины ΔG полученной методами ДТА и ДСК для BaO_2 показывает, что отличие между ними лежит в пределах 8%, что также является достаточно хорошим согласием.

Обработка BaO_2 в центробежной мельнице приводит к аккумуляции энергии в количестве 25,4 кДж/моль (данные ДТА), что составляет 34% от энергии ΔG=75 кДж/моль, необходимой для разложения пероксида бария по схеме: $BaO_2 \rightarrow BaO + O$. Данные ДСК дают ΔG=23.5 кДж/моль, что составляет 31% от энергии разложения. При обработке BaO_2 в планетарной мельнице достигнуто максимальное значение ΔG=4.9 кДж/моль, что существенно меньше данных, полученных при обработке BaO_2 в дезинтеграторе, и составляет 7% от энергии разложения. В работе [4] при обработке BaO_2 в дезинтеграторе было достигнуто максимальное значение ΔG=30 кДж/моль, что составило 40% от энергии разложения пероксида бария [5-7].

Заключение

На основании исследований процесса аккумуляции энергии дисперсными частицами различной химической природы в устройствах с различным характером ударного воздействия можно сделать следующие выводы:

1. анализ процесса аккумуляции энергии дисперсными частицами различной химической природы в устройствах с различным характером ударного воздействия, показал, что накопление энергии в процессе механической обработки в центробежной мельнице происходит более интенсивно по сравнению с планетарной мельницей, причём, установлено, что ударные воздействия в центробежной мельнице приводят к накоплению избыточной энтальпии в виде отчётливых экзотермических пиков на кривых ДТА, в то время как после обработки в планетарной мельнице на кривых ДТА фиксируются тепловые эффекты, имеющие более пологий характер [8-13];

2. характер тепловых эффектов на кривых ДТА указывает, что в процессе обработки в центробежной мельнице образуются дефекты структуры определённого вида в узком энергетическом интервале, в то время как после обработки в планетарной мельнице образуются дефекты в широком диапазоне энергий.

Литература

1. E.G. Avvakumov. Mechanical Activation of Chemical Processes. Novosibirsk: Nauka. 1986. 305 p.

2. Heinicke. G. Tribochemistry. Berlin. Akadem.-Verl. 1984.

3. Вольнов В.И. Перекисные соединения щёлочноземельных металлов. – М.: Наука, 1983, 134с

4. Массалимов И.А., Сангалов Ю.А. Влияние интенсивной механической обработки на разложение пероксида бария // Журнал прикладной химии. – 2001. – т.74. – №5. – С.545 – 548.

5. Массалимов И.А., Киреева М.С., Сангалов Ю.А. Структура и свойства пероксида бария после механической обработки // Неорганические материалы. – 2002. – Т.38, №4. – С. 449 – 453;

6. Массалимов И.А., Сангалов Ю.А. Влияние механической активации кристаллических веществ ударными воздействиями на их физико-химические превращения. // Химическая промышленность сегодня. – 2004. – №5 – С. 11 – 20.;

7. Массалимов И.А. Структурная неустойчивость и микронапряжения в пероксидах щелочно–земельных металлов после механической обработки // Неорганические материалы. – 2004. – Т.40, №. 11. – С.1 – 5
8. Массалимов И.А. Изменение структурных характеристик неорганических материалов в процессе механической обработки // Неорганические материалы. – 2007. – №12 – С.56-60.
9. Массалимов И.А. Структурная неустойчивость и микронапряжения в пероксидах щелочно–земельных металлов после механической обработки // Неорганические материалы. – 2004. – Т.40, №. 11. – С.1 – 5.
10. Массалимов И.А., Сангалов Ю.А. Влияние интенсивной механической обработки на разложение пероксида бария // Журнал прикладной химии. – 2001. – т.74. – №5. – С.545 – 548.
11. Массалимов И.А. Возможный механизм передачи энергии механическим ударом // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – №10. – С. 161 – 164.
12. Массалимов И.А., Кильмаметов А.Р. Влияние механической обработки на структуру пероксида бария // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – №10. – С. 165 – 169.

© Ерин Д.В., 2026

УДК 546.22-121

Современные направления применения композиций на основе серы

[1,2]Массалимов И.А., [1]Мустафин А.Г.
[1]ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ
[2]Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений с опытным производством Академии наук Республики Башкортостан, Уфа, РФ

Элементная сера одним из наиболее важных материалов используемых современной промышленностью, она входит в пятерку наиболее широко используемых химических продуктов. Сера является неметаллом, и относится к тем немногим веществам, которые можно встретить не только в виде соединений, но также и в виде самородного вещества. Возможно, это обстоятельство послужило причиной раннего использования этого химического элемента для нужд человечества. Ранние цивилизации удовлетворяли свои потребности легко доступной самородной серой, покрывавшей поверхность кратеров действующих и потухших вулканов. Уже в древности было замечено, что дым от сжигания серы обладает очищающими свойствами и это обстоятельство использовали в качестве инсектицида и для очищения комнат, в которых проводили лечение больных. С древнейших времён при кожных заболеваниях, заболеваниях суставов, при отравлениях врачи использовали серу и изготовленные на основе измельчённой серы серные бальзамы.

Но подлинным стимулом для применения серы в огромных масштабах явилась промышленная революция, основой которой была химия. Производство серы имеет ключевое значение для многих отраслей промышленности и экономики в целом. Этот химический элемент широко используется в различных процессах, что делает его важным базовым сырьём для: химической и резиновой промышленности, сельского хозяйства, медицины, строительства, новых технологий и др. Ранее элементарная сера добывалась на склонах вулканов, а также из подземных месторождений, где она находилась в почти чистом виде, но в настоящее время в качестве источника серы преобладают другие методы. Текущее производство серы является побочным продуктом других промышленных процессов, таких как переработка сульфидных металлов, нефти и газа. В этих процессах сера часто встречается в виде нежелательных или вредных соединений, в основном сероводорода. В промышленности сероводород восстанавливается до элементарной серы с помощью процесса Клауса.

Современное мировое производство серы в 2025 году составило около 84 млн. тонн по данным USGS -федерального агентства США, специализирующегося на исследованиях в области наук о Земле, природных ресурсов и картографии. В 2026 году прирост останется уровне примерно 2,6–3 млн. тонн в год. В первую десятку производителей серы входят: Китай, США, Саудовская Аравия, Россию, ОАЭ, Канада, Казахстан, Индия, Япония, Южная Корея**.**

В настоящее время наиболее важным направлением использования серы является производство серной кислоты – около 90 % всей получаемой в мире серы сегодня перерабатывается и затем потребляется в виде серной кислоты. В общем производстве производимой в мире серной кислоты более половины изготавливается из элементной серы, остальное количество производится из пирита и отходящих газов. По данным на 2024 год, ежегодное производство серной кислоты в мире в целом составляло от 230 млн до 260 млн. тонн. В существенно меньших объёмах серу потребляют другие производители химической продукции и целлюлозно-бумажные комбинаты, использующие серу для выпуска целлюлозы, для производства средств защиты растений от грибковых заболеваний, для вулканизации резины, синтеза различных серосодержащих соединений и др.

В настоящее время в мире имеет место переизбыток производства серы, обусловленный сероочисткой нефти и газа в виде крупномасштабных бросовых отходов так называемой нефтегазовой серы [1]. Использование излишка высококачественной и дешёвой серы, измеряемого миллионами тонн, представляет задачу мирового масштаба и ее решение сулит немалые выгоды стране, обладающий весомыми запасами этого элемента.

Сера образует многоатомные молекулы с различными химическими формулами, наиболее известным аллотропом является октасульфур, цикло-S_8. Октасульфур — это мягкое, ярко-жёлтое твёрдое вещество без запаха, которое легко возгоняется. При повышенных температурах ниже температуры плавления циклооктасера изменяется с α-октасеры на β-полиморф. Структура кольца S_8 практически не изменяется при этом фазовом изменении, которое влияет на межмолекулярные взаимодействия. Между температурами плавления и кипения октасера снова меняет свой аллотроп, превращаясь из β-октасеры в γ-серу, что снова сопровождается более низкой плотностью, но повышенной вязкостью из-за образования полимеров. При более высоких температурах вязкость уменьшается по мере того, как происходит деполимеризация. Расплавленная сера приобретает тёмно-красный цвет при температуре выше 200°C. Сера, в дополнение к углероду, азоту, кислороду, водороду и фосфору, является одним из основных метаболических питательных веществ в экосфере. Как и другие элементы, она циркулирует и метаболизируется через литосферу, гидросферу и атмосферу в биогеохимическом цикле.

Одним из наиболее распространённых и актуальных направлений применения серы является использование ее для получения полисульфидных растворов. Полисульфиды это многосернистые соединения общей формулы Me_kS_n, В структуре этих соединений имеются цепи атомов —S—S(n)—S. Известны многочисленные полисульфиды водорода, общей формулы H_2S_n, где n меняется от 2 до 23. Это жёлтые маслянистые жидкости, по мере увеличения содержания серы, окраска изменяется от жёлтой до красной. Полисульфиды щелочных и щелочноземельных металлов образуются при взаимодействии элементарной серы с соответствующим сульфидом (при сплавлении или в концентрированном растворе) или гидроксидом.

Наиболее известным из ряда полисульфидов является полисульфид кальция. Первое упоминание о применении полисульфида кальция для обработки растений касается его использования в 1833 год в Шотландии. Но первенство его открытия в 1851 приписывают Грюзо (Grison), главному садовнику Версаля, который распространил его для защиты растений от милдьи в широком масштабе. С тех пор как обработка «lime sulfur» получила широкую известность полисульфид кальция получил название «вода Грюзо» или по-английски «Grison Liquid», по-французски «Eau Grison». Полисульфид кальция применяется для различных целей и в каждом случае он получал, своё название: жидкость Флеминкса, антискабин, сулка кальция полисульфид и др. Внешне он представляет собой прозрачную жидкость вишневого цвета, густота окраски которой зависит от плотности раствора. Молекулы полисульфида кальция растворены в воде и имеют формулу CaSx, где x- число атомов серы в молекуле, величина (x) может меняться в интервале от 2 до 7, но чаще всего она равна 4 или 5. Реакцию образования пентасульфида кальция CaS5 из трёх молей гидроокиси кальция и 12-ти молей серы можно записать в виде:

$3Ca(OH)_2 + 12S = 2\ CaS_5 + CaS_2O_3 + 3H_2O(1)$

Полисульфид кальция применяется в виде водных растворов, но его можно выделить в виде сухого порошка, выпариванием в роторном испарителе или использованием распылительной сушилки, но порошок не устойчив для длительного хранения и при выдерживании на воздухе распадается постепенно на элементную серу и карбонат кальция. В классификаторе химических веществ указывается формула CaS_x, а в графе структура для всех неорганических полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов указывается, что структура не определена. В настоящее время интерес к полисульфидным растворам вызван возможностью использования их для получения химическим осаждением наночастиц серы [3-5]. А как показывают многочисленные исследования, когда у веществ и соединений, когда они достигают размеров меньше чем 100 нм, у них появляются необычные свойства: повышенные активность химическая и биологическая и много других необычных свойств (механических, оптических, тепловых и др.). Не остается в стороне и элементная сера, у неё, во-первых, изменяются (возрастает) ее самое главное качество фунгицидность.

Известно, что препараты серы выделяют пары элементарной серы, проникающей в мицелий и споры гриба благодаря растворению в веществах клетки (возможно, в липидах). Сера является акцептором водорода и способствует нарушению нормального течения реакций гидрирования/дегидрирования. Вещество в оболочке или внутри жизнеспособных спор превращается в сероводород, подавляющий ферменты дыхания – полифенолаксидазу и прочие. Процесс образования сероводорода тесно связан и с прорастанием спор и жизнеспособностью гриба. Споры, которые потеряли способность к прорастанию, сероводород из серы образовывать не могут. Поэтому, синтез серодоворода можно рассмотреть как детоксикацию элементарной серы. Сероводород является фунгитоксичным. **В**

результате обработки фитопатогенных грибов наночастицами серы фунгицидные свойства многократно возрастают [3]. Это обстоятельство позволяет использовать полисульфидные растворы как прекурсоры для получения наночастиц серы и обработки ими растений.

С самого начала необходимо отметить, что сера является универсальным фунгицидом, и он подавляет в той или иной степени большинство патогенных организмов. Использование препаратов на основе серы приводит подавлению всех исследованных патогенных организмов, а применение ее в виде наночастиц со средним размером 20 нм увеличивает антифунгальную эффективность в 10 раз по сравнению с данными полученными для микронных частиц со средним размером 70 мкм. Сравнение действия двух видов наночастиц элементарных неорганических веществ (серы и серебра) одинакового размера в 20 нм указывает на их приблизительно одинаковую эффективность равную 20-25 мг/мл. Среди неорганических соединений по антифунгальным свойствам наночастицы серы уступают лишь пероксидам щелочноземельных металлов (CaO_2, SrO_2, BaO_2), которые выделяют атомарный кислород и за счет этого уничтожают все патогенные грибы. С точки зрения практического применения представляют интерес экологически безопасные пероксид кальция и сера Оба вещества (S и CaO_2) их можно рекомендовать его в качестве протравителя семян и антифунгального средства при длительном хранении фруктов и фруктов.

Рассматривая антифунгальные свойств серы мы должны учитывать, что сера применяется не только для защиты растений, но и в медицине. В связи с этим интересно сравнить ее антифунгальную эффективность с известными лекарственными средствами. Данные указывают на высокую эффективность флуцитозина и мирамистина при лечении многих грибковых болезней. Но надо иметь в виду также, что сера незаменима при лечении определённых видов грибковых заболеваний. Эффективность тебуканозола, карбендазима и его производных выше, чем эффективность наночастиц серы, но надо иметь в виду, что все эти вещества обладают токсичностью превышающей токсичность серы. Наряду с хорошо известным антифунгальным воздействием препаратов на растения, необходимо отметить, что наночастицы серы проявляют и свойства стимуляторов роста растений, они влияют на величины лабораторной всхожести и массы проростков. Эти параметры характеризуют препараты с точки зрения их способности ускорять рост растений и являются очень важными показателями благоприятствования функционирования растений. лабораторной всхожести семян, вычисляется как процентное содержание растений взошедших после посева из протравленных и непротравленных (контрольных) семян.

Сообщается [4], что наночастицы серы обладают широким спектром антимикробной активности и, следовательно, могут быть использованы для лечения микробных инфекций и потенциально для решения проблемы устойчивости к антибиотикам. Таким образом, в будущем наночастицы серы могут стать эффективной, нетоксичной и экономически выгодной

альтернативой наночастицам других драгоценных металлов. В работе [5] указывается, что наночастицы серы играют важную роль в снижении окислительного стресса, что привело к значительному увеличению активности против раковых клеток, а также наночастицы серы уменьшили большинство патологических изменений, вызванных клетками асцитной карциномы Эрлиха у мышей, что подтверждено гистопатологическим исследованием, что может подтвердить пригодность использования наночастиц серы в качестве антиоксиданта и противоракового средства. Кроме того, различные типы раковых клеток обладают уникальными свойствами, которые могут быть использованы наночастицами для воздействия на эти раковые клетки. На протяжении десятилетий сера применялась для лечения многих дерматологических заболеваний, ряда кожных и мягких тканей, а также стафилококковых инфекций. Из-за ее злоупотребления появились устойчивые штаммы бактерий. Нанотехнологии открыли новые горизонты для преодоления многочисленных проблем, включая лекарственную устойчивость. Доказано, что наноразмерная сера сохраняет бактерицидную активность и препараты на основе наночастиц серы являются эффективным средством лечения большинства стафилококковых бактерий, вызывающих угревую сыпь и обладающих факторами вирулентности, обеспечивающими множественную лекарственную устойчивость [6]. В исследовании [7] было выделено 351 уропатогенная бактерия; среди них наиболее распространенными были Escherichia coli (75%), за которыми следовали Pseudomonas aeruginosa (8%), Proteus mirabilis (6%), Klebsiella pneumoniae (4%), Staphylococcus aureus (4%) и Enterococcus faecalis (3%). Большинство выделенных уропатогенных бактерий показали устойчивость к амоксициллину и триметоприму, за которыми следовали хлорамфеникол и канамицин. Применение наночастиц серы по**казал, что п**отенциальная антибактериальная активность наблюдалась как у наночастиц в чистом виде, так и в комбинации с антибиотиками, в частности с амоксициллином и триметоприм, против большинства уропатогенов. На основании полученных результатов можно рекомендовать использование наночастиц для лечения инфекций мочевыводящих путей как в чистом виде, так и в комбинации с антибиотиками.

Таким образом, открываются невероятные возможности использования наночастиц серы в медицине в качестве антигрибкового и антибактериального средства для лечения болезней в широком диапазоне, включая раковые, уропатогенные и другие виды, скорее всего новые открытия эффективности наносеры еще впереди..

Литература

1. Голубева И.А. Проблемы производства и утилизации газовой серы в России, основные направления их решения // НефтеГазоХимия. 2015. № 2, С. 22-27. https://gaschemistry.ru/publications/2015/ngh%201%20golubeva.pdf;
2. Wagenfeld J.-G., Al-Ali Kh., Almheiri S., Slavens A.F., Calvet N. Sustainable applications utilizing sulfur, a by-product from oil and gas industry: A state-of-the-art

review // Waste Manage. 2019. V. 95 (15July). P. 78-89. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.002
3. Massalimov I., Medvedev Yu., Urakaev F., Ahmed I.S.A., Burkitbayev M., Uralbekov B. Antifungal activity of inorganic micro-and nanoparticles against pathogenic Fungi compared with some traditional organic drugs // American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences. - 2016. - Vol. 16. - Iss. 4. - P. 652-662. DOI: 10.5829/idosi.aejaes.2016.16.4.12902
4. Rai, M., Ingle, A. P., & Paralikar, P. (2016). Sulfur and sulfur nanoparticles as potential antimicrobials: from traditional medicine to nanomedicine. Expert Review of Anti-Infective Therapy, 14(10), 969–978. https://doi.org/10.1080/14787210.2016.1221340
5. Faten Zahran , Mustafa Hammadi , Muayad Al-dulaimi , Mahmoud SebaiyPotential Role of Sulfur Nanoparticles as Antitumor and Antioxidant in Mice April 2020Der Pharmacia Lettre 10(5), 7-26
6. Noha M Hashem, Alaa El-Din MS Hosny, Ali A Abdelrahman, Samira Zakeer Antimicrobial activities encountered by sulfur nanoparticles combating Staphylococcal species harboring sccmecA recovered from acne vulgaris AIMS Microbiol. 2021 Nov 30;7(4):481–498. doi: 10.3934/microbiol.2021029
7. Paralikar, P., Ingle, A. P., Tiwari, V., Golinska, P., Dahm, H., & Rai, M. (2019). Evaluation of antibacterial efficacy of sulfur nanoparticles alone and in combination with antibiotics against multidrug-resistant uropathogenic bacteria. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 54(5), 381–390. https://doi.org/10.1080/10934529.2018.1558892

© Массалимов И.А., 2026

УДК546.22-121

Влияние на пшеницу нанокомпозитного препарата на основе серы

Мустафакулов Ш.С., Лесик Е.А., Яншаев Д..С., Струков Д.А., Ерин Д.В.
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ

Элементная сера одним из наиболее важных материалов используемых современной промышленностью, она входит в пятёрку наиболее широко используемых химических продуктов. Сера является неметаллом, и относится к тем немногим веществам, которые можно встретить не только в виде соединений, но также и в виде самородного вещества. Возможно, это обстоятельство послужило причиной раннего использования этого химического элемента для нужд человечества. Ранние цивилизации удовлетворяли свои потребности легко доступной самородной серой, покрывавшей поверхность кратеров действующих и потухших вулканов. Уже в древности было замечено, что дым от сжигания серы обладает очищающими свойствами и это обстоятельство использовали в качестве инсектицида и для очищения комнат, в которых проводили лечение больных. С древнейших времён при кожных заболеваниях, заболеваниях суставов, при отравлениях врачи использовали серу и изготовленные на основе измельчённой серы серные бальзамы.

К настоящему времени имеется огромное количество отечественной и зарубежной литературы, посвящённой изучению свойств серы и направлений ее применения. Наряду с научными статьями написано значительное количество монографий, в которых обобщаются достигнутые результаты. Огромное значение имеют фунгицидные свойства серы, которая является самым первым фунгицидом примененным человеком

Хотя в результате многолетних интенсивных исследований свойств элементной серы накоплен значительный фактический материал, необходимость разработки новых путей применения серы требует проведения дальнейших исследований ее характеристик с помощью современной научной аппаратуры. Большие ожидания в этой области связываются с развитием нанотехнологий. Появились работы, посвящённые получению наночастиц серы в водной среде и микроэмульсиях. Одним из перспективных направлений получения наночастиц серы является осаждение из растворов полисульфидов В водных средах получение дисперсных частиц связано с растворением серы. [1-4]

Как уже отмечалось, сера является широко известным биологически активным веществом, она издавна и широко применяют для борьбы с грибковыми болезнями и растительноядными клещами и относительно её ведутся много исследований.

В данной работе представлены результаты полевых испытаний фунгицидного действия варианта препарата «Сульфитек-Агро» на основе наночастиц серы на посевы пшеницы, осажденного из полисульфида калия,

который в сухом состоянии содержит в массовых единицах 8,76% калия и 66,11% наночастиц серы.

На рис.1а приведен внешний вид раствора полисульфида калия в водной среде до разбавления, при разбавлении его водой молекулы полисульфидов разрушаются и из раствора начинают выделяться частицы элементной серы в твердом состоянии (см. На рис.1б). На рис.1б показан переход от полисульфидного состояния (нижняя часть рисунка) в состояние перехода в элементарную серу в виде гидрозоля, а на рис.рис.1в показано после полного перехода полисульфидного раствора в гидрозоль серы.

Частицы, образовавшиеся на рис.1 являются частицами серы, которые с момента образования начинают укрупняться, измерения размеров частиц в разные промежутки времени проводились при комнатной температуре для водного раствора полисульфида калия, на рис.2 приводятся интегральные и дифференциальные распределения его по размерам измеренные в разные промежутки времени.

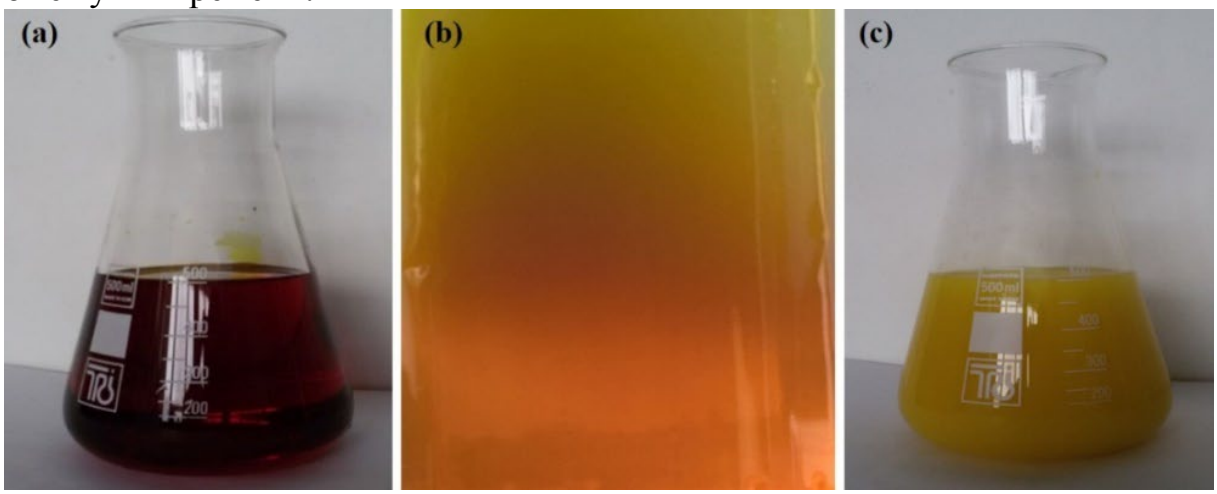


Рисунок 1 - Растворов полисульфидов кальция (а), изображение комовой серы перехода молекул полисульфида к частицам серы (б), и изображение полностью перешедшего в частицы серы полисульфида кальция (в).

При разбавлениях водой более чем в 100 раз прозрачный рабочий раствор полисульфида кальция (рис.2) с 0.5% содержанием ПВА сульфонала мутнеет с образованием гидрозоля серы. На рис.2 показано начало появления гидрозоля серы, завершающееся образованием непрозрачной коллоидного раствор-суспензии на рис. 2. Сразу после добавления 1 мл рабочего раствора с 0.5% содержанием ПАВ в 99 мл воды начинается формирование наноразмерных частиц серы, которые со временем укрупняются размер первоначальных частиц располагается в интервале 10÷50 нм (средний же размер частиц составляет ≈20 нм); со временем в течение 1 часа эти частицы дорастают до 1÷50 мкм при среднем размере ≈10 мкм.

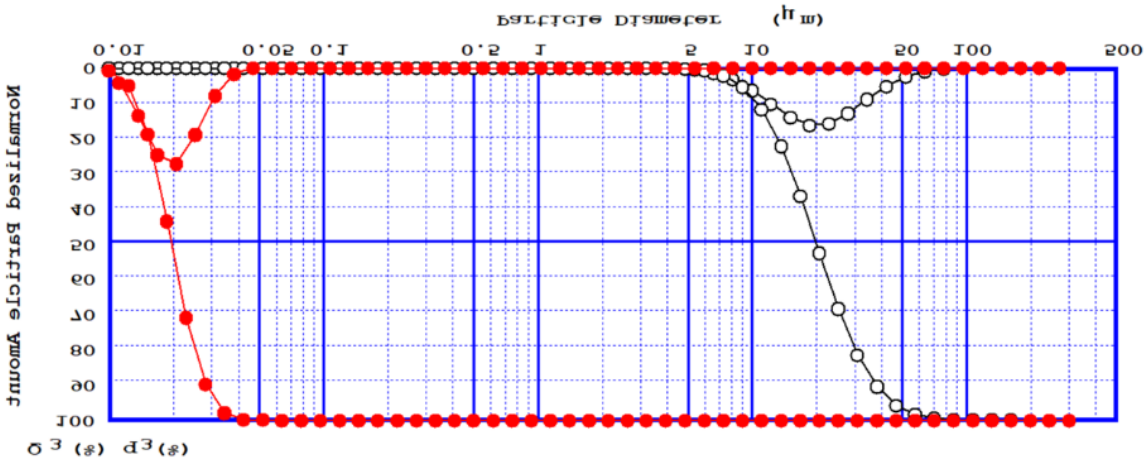


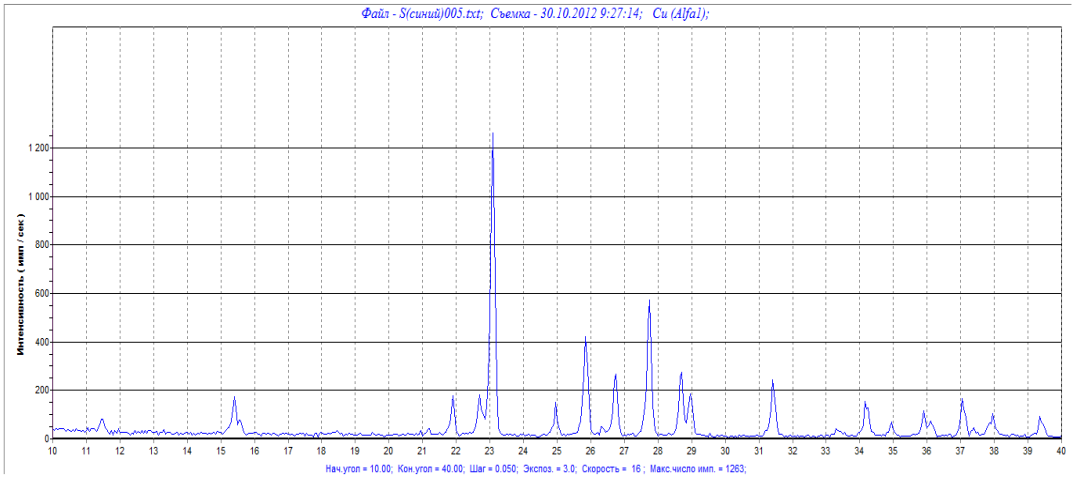
Рисунок 2 - Интегральное и дифференциальное распределение частиц серы в суспензии при 25°С в разные промежутки времени: (●) - в момент образования; (○) - через 100 минут.

Если собрать осажденную серу промыть ее дистиллированной водой и высушить, то получим порошок серы (рис.3а), который представляет собой высокодисперсный порошок зеленоватого цвета с желтым оттенком. Рентгеновский фазовый анализ этого частиц порошка, выделенных из гидрозоля показал, что он совпадает с дифрактограммой серы (рис.3б)

Измерения антифунгальной активности наночастиц серы, полученных из полисульфида кальция и других препаратов в приведены [5], в данной работе приводятся данные полученные для наночастиц серы , осажденных из полисульфида калия на зернах пшеницы сорта Башкирская 26.



а



б

Рисунок 3 - Изображение частиц порошка, выделенных из гидрозоля серы (а) и рентгенограмма порошка серы (б).

Протравители испытывали в виде текущих паст и водных растворов. В качестве эталона применяли известные препараты в рекомендуемых и зарегистрированных в списке дозах. Энергию прорастания, всхожесть, зараженность семян определяли по [6]

Препараты испытывали против грибов, вызывающих болезни семян и проростков зерновых культур. Тест-объектом являлись яровая пшеница сорта Башкирская 26 , естественно зараженные грибами, вызывающими корневые гнили, черный зародыш (Fusarium sp., Helminthosporium sp., Alternaria sp.) и плесневение семян (Penicillium sp., Aspergllus sp., Cladosporium sp.).

Протравливание семян проводили в круглодонных колбах полусухим способом (расход рабочей жидкости составлял 10 л/т) по общепринятой методике за 2-3 дня до проращивания. Обработанные семена проращивали на влажных фильтровальных бумагах в чашках Петри при температуре 25 ^{0}С.

Обеззараживающие свойства препаратов, а также их влияние на всхожесть семян определяли через семь дней от начала проращивания. Микологический анализ на состав микрофлоры семян делали при увеличении микроскопа в 150 раз. В каждой повторности опыта исследовали по 100 семян. Повторность опытов – трехкратная.

В качестве объектов антифунгального исследования являлись:

1. K_2S_3 - водный раствор полисульфида кальция, плотностью 1,28 г/см^3
2. ТМТД - тетраметилтиурамдисульфид (тиурам), это химическое вещество, которое применяется как фунгицид для сухого и с увлажнением протравливания семян
3. Na-ДМДТК (натриевая соль диметилдитиокарбаминовой кислоты) и БМК (мочевина HCL)$_2$.

Результаты приведены в таблице 1

Результаты лабораторных исследований показали, что оптимальная доза для K_2S_3, ВР (300 г/л) и Na-ДМДТК+БМК(мочевина*HCL)2,ТПС (400 г/л) составила 2,0 л/т по препарату (таблица 1). В этой дозе оба препарата положительно влияют на всхожесть семян и рост проростков, превосходя показатели стандартного препарата. При этом, эффективность против корневых гнилей у полисульфида калия ниже, чем у ТМТД, СП(1600г/кг)., соответственно - 75 и 93 %. Комбинированный препарат оказался самым эффективным и полностью подавил развитие корневой гнили на семенах и проростках яровой пшеницы. В тоже время наночастицы серы действовали как стимуляторы роста, для всех концентраций рабочего раствора полисульфида кальция (K_2S_3). Всхожесть, например, наблюдалась в районе 105-109% по отношению с контролю, в величина массы 100 проростков находилась в диапазоне 103-112%, что является лучшим показателем среди исследованных препаратов. Полученный результат дает возможность рассматривать препарат как агрохимикат гармонично сочетающий в себе и фунгицид и стимулятор роста позволяет развиваться растению.

Таблица 1. Влияние препаратов на основе полисульфида калия , Na-ДМДТКв сочетании с БМК(мочевина HCL)$_2$ на всхожесть и пораженность грибными инфекциямии семян яровой пшеницы сорта Башкирская 26 (ГБУ РБ "НИТИГ АН РБ", 2026)

№	Варианты опыта	Норма расхода		Всхожесть		Вес 100 проростков,		Корневые гнили (Fusarium spp+Helminthosporium spp)	
		по д.в.кг/, л/т	по преп. кг/т, л/т	%	% к контролю	г	% к контролю	Поражжть,%	эффективность,%

1	Контроль (без обработ-ки)	x	x	84,3	**x**	12,1	**x**	34,0	x
2	ТМТД, СП (1600 г/кг) ***(Стандарт)***	1,600	2,000	82,5	**98**	11,3	**93**	2,3	**93**
3	K_2S_3, ВР (300 г/л)	0,300	1,000	88,8	**105**	12,5	**103**	22,0	**35**
		0,600	2,000	90,0	**107**	13,0	**107**	8,5	**75**
		0,900	3,000	89,3	**109**	13,5	**112**	6,8	**80**
4	Na-ДМДТК + БМК(мочевина*HCL)$_2$, (400 г/л)	0,400	1,000	83,0	**98**	13,2	**109**	12,0	**65**
		0,800	2,000	87,0	**103**	13,1	**108**	0,0	**100**
		0,120	3,000	80,0	**95**	12,5	**103**	0,0	**100**

Таким образом, препарат «Сульфитек-Агро» на основе наночастиц серы, не только существенно подавляют развитие грибковых болезней, но и является эффективным и экологически безопасными стимуляторами роста пшеницы. Вышеуказанные результат стали возможными разработками технологии синтеза полисульфидов и оформления объектов интеллектуальной собственности [7-13] а также проведения антифунгальной активности экспериментов на разработанных препаратах и используемых традиционных препаративных форм.

Благодарности

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект №25-26-00767

Литература

1. Массалимов И.А., Хусаинов А.Н, Зайнитдинова Р.М., Мусавирова Л.Р, Зарипова Л.Р., Мустафин А.Г. Химическое осаждение наночастиц серы // Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 6. С.1-9.;
2. Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Массалимов Б.И., Уракаев Ф.Х. Кинетика роста наночастиц серы при их осаждении из водных растворов полисульфида кальция // Журнал физической химии. 2024. Т. 98. № 1. С. 124-140.;
3. Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Массалимов Б.И., Ильясова Р.Р., Мустафин А.Г. Химическое осаждение наночастиц серы в водно-органических средах // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 75. № 8. С. 48-59.;
4. Массалимов И.А., Киреева М.С., Вихарева И.Н. Применение полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов для получения высокодисперсной серы // Журнал прикл. химии. – 2008. – Т.81, №2. –С.195 – 199.
5. Massalimov I., Medvedev Yu., Urakaev F., Ahmed I.S.A., Burkitbayev M., Uralbekov B. Antifungal activity of inorganic micro-and nanoparticles against

pathogenic Fungi compared with some traditional organic drugs // American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences. - 2016. - Vol. 16. - Iss. 4. - P. 652-662. DOI: 10.5829/idosi.aejaes.2016.16.4.12902
6. ГОСТ 12044-93 (Семена с.-х. культур. Методы определения зараженности болезнями,1993).
7. Массалимов И.А., Массалимов Б.И., Буркитбаев М.М., Мустафин А.Г. Способ получения серосодержащего удобрения из отходов производства полисульфида кальция и полученное указанным способом удобрение. Патент на изобретение 2744183 C1, 03.03.2021. Заявка № 2020118454 от 26.05.2020.
8. Массалимов И.А., Массалимов Б.И., Бонданк М.В., Ильясова Р.Р., Мустафин А.Г. Способ получения ростстимулирующей композиции, содержащей полисульфид кальция и магния. Патент ЕАПО №042038, 2022.12.29.
9. Массалимов И.А., Массалимов Б.И., Самсонов М.Р., Ильясова Р.Р., Мустафин А.Г. Способ получения полисульфида кальция. Патент РФ №201400277 от 2021.11.24
10. Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Массалимов Б.И., Бондак М.В., Евстигнеев В.О., Ильясова Р.Р., Мустафин А.Г. Способ получения серосодержащего удобрения из отходов производства полисульфида кальция и полученное указанным способом удобрение. Патент РФ на изобретение №2815352 C1, 13.03.2024.
11. Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Массалимов Б.И., Ильясова Р.Р., Мустафин А.Г., Мустафакулов Ш.С., Хусаинов А.Н. Способ безотходного производства композиции полисульфида кальция. Патент РФ №2823340 от 22.07.2024
12. Массалимова И.А., Мустафакулова Ш.С., Массалимова Б.И., Ахметшина Б.С., Ильясовой Р.Р., Мустафина А.Г. Способ переработки отходов производства полисульфида кальция. Патент РФ №2852262 от 05.12.2025
13. Массалимов И.А., Мустафакулов Ш.С., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С., Ильясова Р.Р., Мустафин А.Г. Способ приготовления полисульфида кальция. Патент РФ №2852504 от 09.12.2025

© Мустафокулов Ш.С., 2026

УДК 66.081

Микронизированный гематит и нанодисперсный ГЕТИТ в качестве сорбента тяжелых металлов

Мустафокулов Ш.С., Авзалов Д.М., Струков Д.А.

ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа

В 21-ом веке, проблема загрязнения воды ионами тяжелых металлов является одной из главных экологических проблем. Миллионы кубических метров воды ежедневно очищаются во всем мире с помощью дисперсных частиц гидроокисей алюминия, окислов железа, глинистых минералов, микроорганизмов и материалов искусственного и природного происхождения. Все возрастающие требования к качеству процессов водоочистки заставляют технологов искать новые более экологически безопасные и экономичные методы удаления ионов тяжелых металлов.

Эффективность практического применения любого вида сорбента определяется двумя параметрами: сорбционной способностью α вещества, которая измеряется в мг/г и представляется отношением количества удаленного из жидкой среды вещества к количеству использованного сорбента:

$$\alpha = m_{извл} / m_{сорб},$$

где $m_{извл}$ - масса ионов металла, излеченная из раствора сорбентом массой $m_{сорб}$

Другим важным параметром, характеризующим эффективность очистки, является степень извлечения *R*, которая рассчитывается по уравнению:

$$R,\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%$$

где C_0 – концентрация изучаемого вещества в водном растворе перед сорбцией, C – концентрация в растворе после сорбции.

Для применения вещества в качестве сорбента необходимо, чтобы он наряду с выраженными сорбционными свойствами (высокими показателями по параметрам α и R) был экологически безопасным веществом и имел доступную стоимость. Весьма перспективными в этом отношении являются различные способы удаления ионов тяжелых металлов из воды с помощью окислов металлов. Окислы трехвалентного железа (гематит, гетит, магнетит) являются сильнейшими адсорбентами тяжелых металлов и в связи с этим привлекают пристальное внимание с точки зрения использования в процессах очистки сточных вод и почвы. Весьма привлекательным для использования в качестве сорбента ионов тяжелых металлов, является гематит α-Fe_2O_3 и гетит α-FeOOH, которые встречаются в природе в виде минералов. Оба вещества привлекают внимание исследователей и технологов возможностью использования их в виде дисперсных частиц для очистки сточных вод в связи с

его высокой эффективностью, безопасностью для окружающей среды и доступностью по стоимости.

Практика использования сорбентов показала, что степень извлечения токсичных металлов из водных сред зависит от многих факторов: температуры и pH среды, наличия поверхностно активных веществ, природы и концентрации сорбента и ионов металлов, удельной поверхности сорбента. В последние годы в связи с развитием нанотехнологий большие ожидания в области решения задач сорбции ионов металлов связывают с применением и развитием методов получения и применения различных сорбентов в виде наночастиц, в том числе и наночастиц гематита и пероксида кальция [1-5].

В связи с этим в данной работе поставлена цель получения сорбентов на основе окислов железа и которые имели бы перспективу практического применения. Для достижения указанной цели был использован порошок гематита, который производится в качестве железоокисного пигмента и содержит 96% частиц гематита микронных размеров (α-Fe_2O_3) и является дешевым крупно тоннажным химическим продуктом. Хорошо известно, что сорбционные свойства повышаются с увеличением дисперсности сорбента, поэтому далее сравнительно простым способом были синтезированы наночастицы гетита. Для микронных частиц гематита и полученных в данной работе наночастиц гетита, варьированием pH среды и температуры, подобраны оптимальные условия для процесса сорбции и проведено сравнение сорбционной способности и степени извлечения ряда ионов тяжелых металлов (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{6+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}). Для оценки эффективности рассматриваемых в работе сорбентов проведено сравнение их сорбционных характеристик с соответствующими литературными данными.

Для приготовления водных растворов металлов были использованы реактивы марки «хч»: медь сернокислая 5-водная, ($CuSO_4 \times 5H_2O$), никель (II) азотнокислый 6-водный ($Ni(NO_3)_2 \times 6H_2O$), калий двухромовокислый ($K_2Cr_2O_7$), кадмий азотнокислый 4-водный ($Cd(NO_3)_2 \times 4H_2O$), кобальт двухлористый безводный ($CoCl_2$), свинец (II) азотнокислый ($Pb(NO_3)_2$), цинк сернокислый, 7-водный ($ZnSO_4 \times 7H_2O$).

Исходные растворы солей тяжелых металлов с концентрацией 10^{-2} моль/л готовили растворением навесок исследуемых веществ дистиллированной воде, из которых последовательным разбавлением готовили растворы необходимой концентрации в интервале $10^{-2} – 10^{-5}$ моль/л.

Для изучения сорбционных свойств микронных частиц гематита использовался железоокисный пигмент, содержащий 96% гематита (α-Fe_2O_3). Для изучения сорбционных свойств наночастиц гетита был проведен их синтез с использованием следующих реактивов марки «хч»: азотнокислое железо, 9-водное – $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$); калий виннокислый кислый (калий гидротартрат – $HOOC(CHOH)_2COOK$); аммиак водный 25 %; аммония оксалат моногидрат $(NH_4)_2C_2O_4 \times H_2O$; кислотно-основной индикатор лакмоид – интервал изменения окраски pH 4,4 – 6,4; этанол безводный.

Распределение частиц гематита по размерам было определено с помощью лазерного анализатора SALD 7071 фирмы «Шимадзу» (Япония), позволяющего проводить измерения в режиме реального времени. ИК спектры определялись с помощью спектрометра Bruker Optik GMBH FT-IR. Рентгенофазовый и термический анализ проводился на дифрактометре ДРОН -3.0 и на дериватографе Q-1000 соответственно.

При проведении аналитических исследований применяли стандартизированные методики и методы: йодометрического титрования, комплексонометрического титрования, пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии на атомно-абсорбционном спектрометре ААС-7000 фирмы «Шимадзу» (Япония), фотометрическим методом на калориметре фотоэлектрическом концентрационном КФК - 2МП. Анализы проводились по методикам. Величины pH растворов контролировали на потенциометре ОР-264/1 (Redelkis - Венгрия).

Измерения размеров частиц порошка гематита показали, что размеры частиц порошка расположены в интервале от 1 мкм до 20 мкм, причем 50% частиц имеет размер меньше 7 мкм. Измерения размеров частиц синтезированного порошка показали, что размеры частиц порошка расположены в интервале от 10 нм до 50 нм с максимумом при 20 нм. Измерения спектров инфракрасного излучения (ИК) показали на присутствие характерных для гематита линий поглощения для 543 $см^{-1}$ и 472 $см^{-1}$. Измерения ИК спектров синтезированного порошка показали на присутствие характерных для гетита линий поглощения области 3200- 3125 $см^{-1}$, характерных для валентных колебаний ОН – групп гидроокисла железа – гетита, а также линий 563 $см^{-1}$ и 457 $см^{-1}$. Термический анализ показал на отсутствие изменений массы образца до 900С и наличие небольшого экзотермического пика с максимумом при 340С, свидетельствующего о наличии внутренних напряжений в исследуемом образце возникших в процессе его изготовления**,** пунктирные кривые). Термический анализ синтезированного порошка показал на эндотермический эффект с минимумом в точке 245С и существенное уменьшение массы образца в интервале температур 200-300С, обусловленное разложением гидроксильных групп гетита (см. рис.2, сплошные кривые). Рентгеновский дифракционный анализ железоокисного пигмента показал на наличие фазы гематита, а для синтезированного порошка установлено наличие фазы гетита. Таким образом, анализ образцов показал, что порошок гематита имеет микронные размеры со средним размером частиц 7 мкм, а синтезированный порошок является гетитом и имеет средний размер частиц 20 нм. Далее эти порошки были использованы для оценки сорбционных свойств ионов ряда тяжелых металлов.

Изучение сорбции ряда катионов тяжелых металлов (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{6+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}) на поверхности частиц гематита микронных размеров и стабилизированных наночастиц гематита проводилось в статическом режиме. Для исследования сорбционной способности гематита по отношению к ионам в статическом режиме. Для этой цели в коническую колбу объемом 250 мл

вводили 10 мл раствора соли. Затем добавляли соляную кислоту или гидроксид калия для создания необходимой кислотности и доводили объем до 25 мл. После чего вносили 1 г сорбента и встряхивали смесь на вибрационной мешалке в течение 30 минут. Далее отделяли фильтрат от сорбента фильтрованием через сухие складчатые фильтры.

Для выбора оптимальных условий сорбции катионов металлов из водных растворов экспериментально установлены условия сорбционного концентрирования ряда катионов тяжелых металлов: значение pH среды, температура, время установления сорбционного равновесия. Оптимальные значения pH среды, температура, время установления сорбционного равновесия были определены на частицах гематита и гетита, но так как были получены близкие значения оптимальных параметров, ниже приводятся данные для наночастиц гетита.

Изучение сорбции катионов металлов было начато с экспериментального определения оптимального значения температуры сорбции. С этой целью были измерены зависимости сорбционной способности частиц гематита и гетита в интервале от 20°C до 90°C.

Далее изучение сорбции катионов металлов на частицах гематита и гетита было продолжено с экспериментального определения оптимального значения кислотности среды pH, соответствующего максимальной сорбции изученных видов катионов металлов, поскольку концентрация ионов водорода H^+ в растворе является важным фактором, определяющим равновесие процессов сорбции. С этой целью для каждого из изученных катионов были построены зависимости степени извлечения (R, %) наночастицами гетита от кислотности среды при различных значениях pH среды, при этом значение R для каждой точки брали как среднее из трёх независимых опытов. Изучение влияния кислотности раствора в интервале pH 4,5-9 на сорбцию катионов наночастицами гетита показало, что максимальное их извлечение наблюдается в области от pH 6, 1 до pH 6,5. Результаты исследований для ионов кобальта и кадмия на частицах гетита представлены на рис.4. и они показывают, что протекание процесса сорбции сильно зависит от pH среды.

По результатам сделанных работ можно сделать следующие выводы:

1. Установлена возможность синтеза (относительно простым способом с применением доступных реактивов) наночастиц гетита синтез, обладающих высокими сорбционными способностями по отношению к ионам тяжелых металлов. Измерения показали, что ИК спектры, рентгеновские и термические характеристики образцов наночастиц гетита такие же как и для массивных образцов гетита. Выявлена возможность стабилизации размеров частиц гетита введением в раствор тартрата калия.

2. Для обоих видов сорбентов выявлена сильная зависимость процесса сорбции от температуры и pH среды, а также от концентрации сорбента, установлены их оптимальные значения, позволяющие эффективно удалять ионы металлов из водных растворов. Полученные оптимальное значения температуры равное 30C позволяет проводить сорбцию ионов металлов без существенных затрат

энергии на поддержание температуры процесса, а оптимальные значения pH в интервале от 6,1 до 6,5 (слабо кислая среда) также упрощает проведение процесса сорбции.

3. Измерением степени извлечения и сорбционной способности установлена существенно более высокая эффективность применения наночастиц гетита по сравнению с микрочастицами гематита, особенно для ионов таких токсичных металлов как хром, свинец и кадмий.

3. Установлена высокая сорбционная способность и степень извлечения наночастицами гетита ионов ряда тяжелых металлов (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cr^{6+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, и Pb^{2+}), превышающая в большинстве случаев данные, имеющиеся в литературе.

4. Полученные в данной работе сорбенты на основе микрочастиц гематита благодаря низкой стоимости, универсальности и относительно высокой эффективности, а наночастицы гетита также благодаря универсальности, простоте синтеза и высокой эффективности сорбции могут быть рекомендованы для практического применения в качестве реагента очистки сточных вод.

Таким образом, проведено исследование сорбционных свойств микронных частиц гематита и наночастиц гетита. Наночастицы гетита получены химическим осаждением из нитрата железа и стабилизированы гидротартратом калия. На основе данных зависимости сорбционных свойств наночастиц гетита от температуры и кислотности среды установлены их оптимальные значения, приводящие к максимальным значениям сорбции металлов. Установлены более высокие сорбционные свойства наночастиц гетита по отношению ко всем исследованным ионам тяжелых металлов по сравнению с гематитом микронных размеров и литературными данными. Полученные результаты могут быть использованы для очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов.

Литература

1.Массалимов И.А., Ильясова Р.Р., Самсонов М.Р., Мустафин А.Г. Извлечение ионов тяжелых металлов микрочастицами пероксида кальция. Журнал Прикладной Химии 2016 Т. 89, Вып. 3. - С. 306-312. Входит в список РИНЦ, ВАК и SCOPUS

2 Массалимов И.А., Ильясова Р.Р., Мусавирова Л.Р., Самсонов М. Р. , Мустафин А. Г. Применение
микронизированного гематита и нанодисперсного гетита в качестве сорбента тяжелых металлов // Журнал прикладной химии, 2014, т.87, №10, С. 705-713.

3. Ильясова Р.Р., Массалимов И.А., Абдуллина А.Р., Самсонов М.Р. Сорбция ионов тяжелых металлов для очистки сточной воды сорбентом нового поколения на основе наноразмерного гематита, Уфа, Электронный журнал Уральский экологический вестник, 2014 г., т.1 ,с.3-6

4. Ильясова Р.Р., Гайнетдинова Ю.М., Массалимов И.А., Мустафин А.Г.Изучение сорбционных свойств наночастиц железосодержащего сорбента

по отношению к ионам тяжелых металлов. Химическая физика. 2017. Т. 36. № 8. С. 90-93. Входит в список РИНЦ, ВАК, SCOPUS и WoS
5. Ильясова Р.Р., Силантьева Ю.В., Массалимов И.А., Мустафин А.Г. Изучение влияния степени дисперсности вермикулита на его сорбционные свойства по отношению к ионам cu(ii) и cd(ii). Вестник Башкирского университета. 2018. Т. 23. № 4. С. 1068-1073. ISSN 1998-4812 Рекомендован ВАК и РИНЦ

© Мустафокулов Ш.С., 2026

УДК 378.046.4

Проблемы повышения квалификации в области керамического производства и пути их решения

В.В. Чудинов, У.Ш. Шаяхметов
Бирский филиал ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий,
г. Бирск, Россия

Керамическая отрасль занимает важное место в промышленности России, обеспечивая потребности строительного сектора, машиностроения, металлургии и других отраслей народного хозяйства. Однако в последние годы предприятия отрасли столкнулись с серьёзным системным вызовом — острым дефицитом квалифицированных инженерно-технических кадров, что напрямую сказывается на их конкурентоспособности и способности к устойчивому развитию. Многие действующие технологи на предприятиях имеют лишь среднее профессиональное образование. В этих условиях вопрос организации качественного повышения квалификации специалистов отрасли приобретает важное значение.

Ситуация с кадровым обеспечением керамической промышленности может быть охарактеризована как кризисная. По оценкам на 2025 год, российской экономике в целом не хватает порядка 2,4–2,6 млн работников, и в зоне риска в первую очередь находятся технические специалисты, инженеры и рабочие производства. По прогнозам, к 2026 году нехватка рабочей силы охватит уже 95% предприятий производственного сектора против 85% в 2024 году.

Керамическая отрасль не является исключением. Многие предприятия на протяжении последних лет остро нуждаются в квалифицированных рабочих кадрах, при этом молодёжь предпочитает уходить в такие профессии, как IT и экономика. По данным исследования Института экономической политики им. Гайдара, в июле 2023 года нехватка рабочих рук наблюдалась на 42% промышленных предприятий страны, что стало максимальным показателем с 1996 года. На предприятиях наблюдается критическое старение технологов, отток специалистов.

Одной из главных причин кадрового дефицита, на наш взгляд, является несоответствие системы подготовки специалистов современным требованиям производства. Учебные программы в основном ориентированы на передачу теоретических знаний, тогда как новым технологиям, актуальным принципам и подходам в работе уделяется недостаточно внимания. В результате молодые специалисты вынуждены до обучаться на производстве или работать не по профилю.

Существует также проблема рассогласованности уровней подготовки. Высшее профильное образование по направлениям, связанным с технологией керамики и огнеупоров, сохраняется в ряде ведущих вузов (например, УрФУ, ТПУ, НГТУ), однако количество выпускников недостаточно для покрытия

кадровых потребностей отрасли. Программы бакалавриата и магистратуры готовят инженерно-технический персонал, но система среднего профессионального образования, готовящая рабочих-технологов, не всегда может обеспечить необходимый уровень подготовки специалиста.

Система повышения квалификации в керамической отрасли сталкивается с рядом специфических проблем, это:

Разрозненность программ. В настоящее время существует лишь ограниченное количество целенаправленных программ повышения квалификации по керамической тематике, таких как «Структура и свойства технической керамики» (НГТУ НЭТИ, 24 часа) [1] или программы, посвящённые технологии формования керамических изделий. Однако их объём и доступность не соответствуют масштабам потребности в переподготовке кадров.

Низкая адаптивность к нуждам конкретных производств. Типовые программы повышения квалификации часто не учитывают специфику конкретного предприятия: тип используемого сырья, особенности технологической линии, ассортимент выпускаемой продукции. В результате после прохождения курса работник не всегда может применить полученные знания непосредственно на своём рабочем месте.

Отсутствие системного подхода к обучению технологов. Как было отмечено на встрече представителей Московского технологического института с Ассоциацией производителей керамических стеновых материалов, вызывает озабоченность то, что действующие технологи на заводах имеют лишь образование уровня колледжа. При этом программ повышения квалификации, позволяющих им системно восполнить недостающие компетенции до уровня высшего образования, недостаточно.

Проблема практикоориентированности. Повышение квалификации технических специалистов не может быть эффективным без практической работы на современном оборудовании. Однако оснащение учебных центров актуальными образцами керамического производства требует значительных инвестиций, которые не всегда доступны образовательным учреждениям.

Дополнительным фактором, сдерживающим развитие системы повышения квалификации в керамической отрасли, является несовершенство нормативно-правовой базы. Хотя в области получения наноструктурированной керамики и производства изделий из неё разработаны профессиональные стандарты [2], используемые при проектировании образовательных программ в ТПУ и в УУНиТ, в целом по отрасли профессиональные стандарты для большинства специальностей либо отсутствуют, либо требуют актуализации.

Что касается технического регулирования, то в конце 2023 года был утверждён новый информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 4-2023 «Производство керамических изделий». Введение актуализированных НДТ предполагает необходимость массового повышения квалификации инженерно-технических работников для освоения современных экологически чистых и ресурсосберегающих технологий. Однако

массовых программ обучения работе по новым стандартам в настоящее время не развёрнуто.

В настоящее время в условиях санкционных ограничений и курса на импортозамещение перед керамической отраслью встают задачи, требующие скорейшего решения в сфере переподготовки и повышения квалификации кадров. Керамическая отрасль в России в последние годы активно реформируется: внедряется передовой мировой опыт, расширяются имеющиеся и создаются новые производства.

Импортозамещение в керамической промышленности — это не просто копирование зарубежных технологий, а комплексное направление. Для успешной реализации этой стратегии специалисты отрасли должны:

- быстро осваивать отечественные аналоги импортного оборудования, технологии и материалы;
- уметь управлять переходами на новые технологические решения;
- синтезировать инженерные, управленческие и коммуникационные навыки.

Формирование таких компетенций невозможно без адаптивной системы повышения квалификации, учитывающей специфику импортозамещения как отдельного направления обучения инженерных специальностей.

Одним из наиболее перспективных направлений преодоления кадрового кризиса является развитие взаимодействия между образовательными учреждениями и предприятиями отрасли. Примером такого сотрудничества может служить опыт компании «Симпреал», ведущего российского производителя керамического сырья. Осенью 2023 года компания запустила совместную программу подготовки кадров с Новоорским филиалом Орского технического техникума имени А.И. Стеценко. Акцент в программе делается на практической составляющей: изучение теории в техникуме студенты совмещают с производственной практикой на базе предприятия. Программа позволяет компании адаптировать учебный процесс к реальному производству. Представители предприятия участвуют в разработке теоретической базы и оценке защиты дипломных проектов, а также учреждают стипендию для лучших студентов. Такой подход демонстрирует, что исправить ситуацию силами одних только учебных заведений или органов власти невозможно — без помощи предприятий не обойтись.

Другим примером стало партнёрство Московского технологического института с Ассоциацией производителей керамических стеновых материалов, объявленное в феврале 2026 года. Стороны договорились о создании гибкой двухуровневой магистратуры для строителей-технологов с использованием современного ПО, внедрением виртуальных лабораторий и других современных образовательных технологий.

Важную роль в подготовке, переподготовки и повышению квалификации кадров высшей квалификации играет Уфимский университет науки и технологий. Например, в УУНиТ реализуются образовательные программы повышению квалификации: «Разработка и применение термостойких защитных керамических покрытий», «Технология производства пенокерамики

специального назначения», «Технология производства изделий из наноструктурированной многофункциональной композиционной керамики». Которые дают возможность специалистам предприятий выбрать индивидуальную траекторию, включая специализацию по технологиям керамики и нанокерамических материалов. Программы разрабатывалась при активном участии предприятий отрасли, включая ООО СЗ «Кирпич Холдинг», «Керам» и другие, а студенты вуза получают возможность проходить производственную практику с последующим трудоустройством.

Таким образом проблема повышения квалификации в области производства керамики является комплексной и многокомпонентной. Она включает в себя как макроэкономические барьеры (санкции, высокая ключевая ставка), так и системные проблемы на производствах (острую нехватку кадров, отток специалистов, старение технологов).

Ключевыми направлениями решения проблемы являются:

- расширение практико-ориентированных программ повышения квалификации с учётом реальных потребностей конкретных производств;
- развитие государственно-частного партнёрства в сфере профессионального образования, при котором предприятия становятся полноправными участниками образовательного процесса;
- обновление нормативно-правовой базы, включая разработку актуальных профессиональных стандартов для основных специальностей керамической отрасли [4];
- внедрение гибких образовательных траекторий, позволяющих действующим специалистам получать необходимые компетенции без отрыва от производства;
- активное использование современных образовательных технологий, включая виртуальные лаборатории и дистанционные форматы обучения [5].

Только комплексное решение перечисленных проблем позволит обеспечить керамическую отрасль квалифицированными кадрами, способными работать в условиях технологической модернизации и решать задачи импортозамещения.

Литература

1. НГТУ НЭТИ. Повышение квалификации «Структура и свойства технической керамики» [Электронный ресурс]. — URL: https://xn--c1atqe.xn--p1ai/edu/dpo/about_program?id=17981 (дата обращения: 09.04.2026).
2. Чудинов В.В., Шаяхметов У.Ш., Гумерова Г.И. О соответствии ФГОС ВО "Материаловедение и технология материалов" и профессиональных стандартов для наноиндустрии // В сборнике: Современные технологии композиционных материалов. Материалы III Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием. Отв. редактор Шаяхметов У.Ш., 2018. С. 335-339.
3. Технология высокотемпературных неметаллических конструкционных и функциональных изделий и наноматериалов [Электронный ресурс]. — URL: https://ppm.edu.urfu.ru/ru/10103/ (дата обращения: 09.04.2026).

4. Воронова, Г.А. Разработка профессиональных стандартов и согласование содержания профессиональных стандартов и образовательных программ / Г.А. Воронова // Молодой ученый. — 2015. — № 10 (90). — С. 595-597.
5. Чудинов В.В., Шаяхметов У.Ш. Проблемы дистанционного обучения при подготовке кадров в области материаловедения // В сборнике: Современные технологии композиционных материалов. материалы V Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием. Уфа, 2020. С. 277-281.

© Чудинов В.В., Шаяхметов У.Ш., 2026

УДК 542.61:546,72:542

Разработка методики получения неподвижной фазы на основе наночастиц серы путем разделения

Ю.Ю. Гайнуллина, И.Р. Фаздалова, Б.С. Ахметшин
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий
Уфа, Россия

Полисульфиды — это сложные неорганические соединения, состоящие из цепочек или слоев атомов серы, в которые встроены металлы щелочной и щелочноземельной групп. Эти соединения обладают высокой стабильностью и являются важной частью сульфидной химии. В частности, полисульфиды щелочных металлов таких как натрий и калий, а также щелочноземельных металлов, таких как кальций и магний, способны выступать в качестве источников наночастиц серы.

Их значимость обусловлена возможностью получения серы в наноразмерном виде, что открывает новые перспективы для применения в области нанотехнологий, энергетики и материаловедения. Наночастицы серы, полученные из полисульфидных соединений, характеризуются высокой активностью и особым строением, что делает их перспективными для использования в катализе, сенсорике и в качестве компонентов новых композитных материалов.

В исследованиях для получения наночастиц серы используются специально подготовленные материалы — наночастицы размером 20–50 нм. Исходным сырьем служит комовая сера, являющаяся продуктом сероочистки нефти, полученной на предприятии ООО «Газпром нефтьхим Салават». Комовая сера состоит из крупных кусков разного размера и предназначена для хранения и дальнейшей переработки [1].

Процесс получения наночастиц серы начинается с подготовки начального раствора, для которого 5 г силикагеля с высокой пористостью и адсорбционной способностью заливают 50 мл воды. Полученную смесь нагревают до 50 °C и при этом перемешивают на скорости 300 об/мин, чтобы обеспечить равномерное распределение компонентов. Далее в полученный раствор добавляют наночастицы серы, обладающие наноразмерами, что позволяет им активно взаимодействовать с пористой структурой силикагеля [2].

Для усиления эффекта и более эффективной иммобилизации наночастиц используют метод, аналогичный мокрому измельчению: 25 г наночастиц серы растворяют в насыщенном растворе, к которому добавляют 5–7 г стеклянных шариков, создающих эффект мельницы, что способствует механическому измельчению и равномерному распределению наноразмерных частиц. После этого смесь перемешивают при скорости 900 об/мин до полного испарения растворителя, что способствует осаждению наночастиц внутри пор силикагеля. В завершение осадок отделяют при помощи фильтрации и помещают в эксикатор для высушивания, чтобы удалить остаточную влагу и обеспечить стабильность продукта и наночастиц серы в готовом материале [3].

Для подтверждения успешной иммобилизации наночастиц серы в порах силикагеля используют дифрактометрический метод. В частности, спектр был получен с помощью порошкового дифрактометра Tongda TMD-20. На спектре, представленном на рис. 1, отчетливо виден пик при 23° θ (двойной угол 2θ), что говорит о наличии кристаллической фазы серы. Этот пик подтверждает, что наночастицы серы успешно иммобилизировались в порах силикагеля, занимая пористую структуру и сохраняя свою кристаллическую природу.

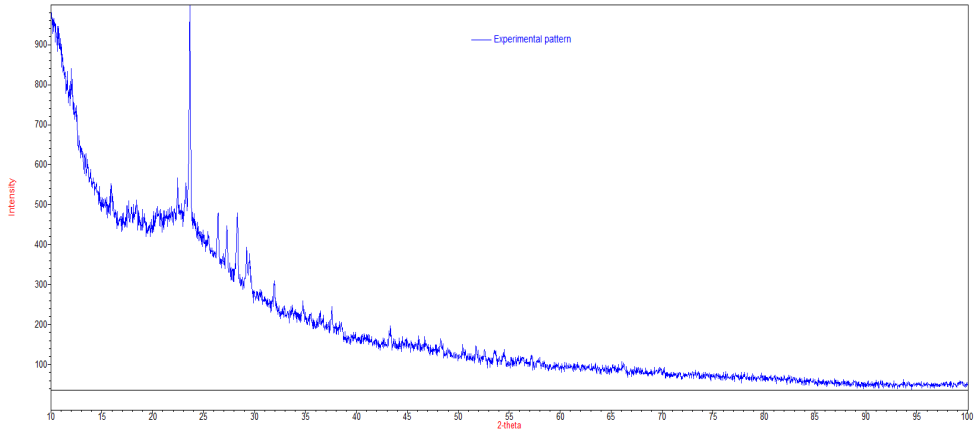


Рисунок 1 - Дифрактограмма наночастиц серы в порах силикагеля в соотношении 1:3.

На микроскопическом изображении рис. 2. зафиксировано заполнение пористой структуры силикагеля наночастицами серы, что подтверждает успешное внедрение серных наночастиц внутрь пористых каналов материала. Визуально видно, что поры, ранее образующие сеть микроскопических каналов с высокой адгезией и пористостью, полностью заполнились твердым веществом, создающим однородное и четкое покрытие внутри пор. Такой характер заполнения свидетельствует о высокой проникновенности серы в структуру силикагеля, обусловленной наноразмерными характеристиками серных частиц и их высокой адсорбционной активности. В результате полученного изображения отчетливо прослеживаются границы пор, внутри которых отчетливо видно наличие серных наночастиц, равномерно распределенных по всему объему пористой матрицы. Этот структурный признак свидетельствует о эффективной инсептации серы в пористую систему силикагеля, что является ключевым этапом для последующих аналитических или технологических применений.

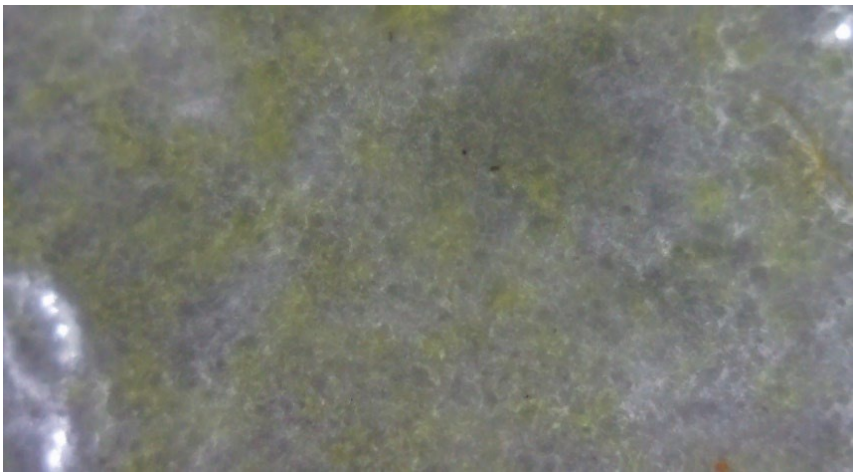


Рисунок 2 - Снимок силикагеля, запоенного наночастицами серы.

Наночастицы полисульфидов обладают значительным потенциалом для применения в процессов разделения фаз, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, высокой удельной поверхности и способности к селективному взаимодействию с различными молекулами и ионами. Эти свойства делают их особенно ценными для использования в методах прецизионного разделения и селективного выявления компонентов образцов.

Одним из перспективных направлений является использование наночастиц полисульфидов в качестве сорбентов для дифференциального разделения веществ в мембранных системах. Встроенные в мембрану наночастицы обеспечивают высокую селективность за счет взаимодействия с целевыми соединениями посредством комплексаобразования, сильной аффинности к определённым ионам или молекулярным структурами. В результате появляется возможность проведения прецизионной селекции и разделения компонентов на молекулярном уровне, в том числе в сложных микромасштабных системах.

Более того, наночастицы полисульфидов могут служить активными носителями для сорбционных методов разделения. Их высокая удельная площадь поверхности способствует усиленной сорбции целевых веществ, таких как ионы металлов, органические молекулы или органические микроскопические частицы. В таких системах наночастицы могут быть использованы для селективного отделения компонентов, основанного на их химической аффинности к полисульфидным группам. Это особенно актуально при анализе сложных образцов, где требуется высокая селективность и чувствительность.

Литературы

1. И.А. Массалимов, Б.С. Ахметшин, Б.И. Массалимов, Ф.Х. Уракаев. Кинетика роста наночастиц серы при их осаждении из водных растворов полисульфида калия // Журнал физической химии, 2024, том 98, № 1, с. 124–140

2. Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Массалимов Б.И., Ильясова Р.Р., Мустафин А.Г. Химическое осаждение наночастиц серы в водно-органических средах // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 75. № 8. С. 48-59.
3. Massalimov I.A., Akhmetshin B.S., Massalimov B.I., Urakaev F.Kh. Kinetics of the growth of sulfur nanoparticles during their precipitation from aqueous solutions of calcium polysulfide // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2024. Т. 98. № 1. С. 120-134.

© Гайнуллина Ю.Ю. ,Фаздалова И.Р., 2026

УДК546.22;691

Синтез наночастиц гидрофосфата кальция с использованием полисульфида кальция

Ш.С. Мустафакулов, Б. С. Ахметшин, И.А. Массалимов
ФГБОУ ВОУфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Ортофосфат кальция, известный также как трикальцийфосфат ($Ca_3(PO_4)_2$), представляет собой неорганическое соединение, включающее кальций и ортофосфорную кислоту. Это соединение относится к группе фосфатов кальция, которые различаются по соотношению кальция (Ca) и фосфора (P), а также по степени гидратации и уровню pH [1]. Существует несколько типов фосфатов кальция, их структуры и свойства могут варьироваться в зависимости от конкретного вида.

Все фосфаты кальция, включая $Ca_3(PO_4)_2$, гидроксиапатит и многие другие кристаллические формы, а также аморфный фосфат кальция, относятся к группе фосфатсодержащих соединений кальция. Внешне они имеют однотонный цвет с легкими сероватыми оттенками [2]. Эти соединения могут быть зернистыми, мелкими, кристаллическими и иметь размеры частиц около микрометров. Кристаллические формы фосфата кальция обычно обладают различной структурой и свойствами, что определяется конкретным типом фосфата и условиями синтеза или образования. Интерес к этим соединениям значителен, потому что они являются биосовместимыми материалами костей. В структуре костной ткани наиболее близкими и перспективными для практических применений являются дикальцийфосфат дигидрат ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$), оксид кальция (CaO), гидроксиапатит ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) и аморфный фосфат кальция ($Ca_3(PO_4)_2$). Эти фосфаты играют ключевую роль в структуре и функции костной ткани, что делает их значимыми для медицинских и биоматериаловедческих исследований [**3**]. Фосфаты кальция биосовместимы, биоактивны и термодинамически стабильны в биологических жидкостях, что делает их привлекательным материалом для широкого спектра приложений в биомедицинской сфере. Значительные усилия были затрачены на синтезе частиц этого материала, с целью точного контроля размера и морфологии, пористости и площади удельной поверхности [4]. Их широко используют в качестве имплантата для регенерации костной ткани, как покрытие для металлических имплантатов и с контролируемым высвобождением. Кроме того, фосфаты кальция широко применяются в сельском хозяйстве как удобрение, а также для подкормки скота, в промышленности для производства абразивов, керамики и стекла.

Существует множество способов получения или образования фосфата кальция. Одним из распространенных методов является способ, когда на гидроокись кальция воздействуют ортофосфорной кислотой:

$3Ca(OH)_2 + 2H_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 6H_2O$.

Второй метод заключается в смешивании двух солей: нитрата кальция $Ca(NO_3)_2$ и гидрофосфата аммония $(NH_4)_2HPO_4$, предварительно растворенный

в абсолютном спирте и воде соответственно

$3Ca(NO_3)_2 + 2(NH_4)_2HPO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 4NaNO_3 + 2HNO_3$.

Для осуществления процесса соосаждения серы (S) и фосфата кальция $CaHPO_4$ был выбран метод, в процессе которого через колбу с раствором CaS_5 по каплям приливали раствор фосфорной кислоты (H_3PO_4) в результате протекающей реакции, образуется суспензия, содержащая смесь наночастиц $CaHPO_4$ и S:

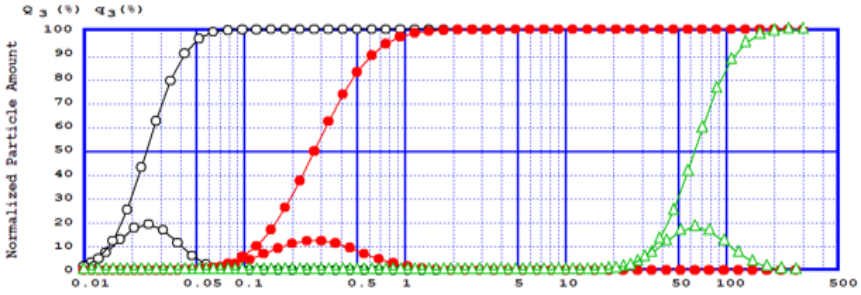
$3CaS_5 + 2H_3PO_4 \rightarrow CaHPO_4\downarrow + 12S\downarrow + 3H_2S\uparrow$

Для отделения частиц $CaHPO_4$ от серы осадок обрабатывали смесью гидразингидрата и моноэтаноламина [5]. Анализы размеров частиц проводили на лазерном анализаторе методом лазерной дифракции. Мы получили закономерность: при увеличении времени увеличивается размер частиц; при увеличении концентрации кислоты увеличивается размеры частиц.

Таблица 1

Размер частиц композитов $S/CaHPO_4$ при различных концентрациях кислоты.

Полисульфид	Кислота	С, %	Время нахождения в анализаторе, ч	Средний размер частиц, мкм
CaS_5	H_3PO_4	10	Момент обр.	0,025
CaS_5	H_3PO_4	10	0,5	0,250
CaS_5	H_3PO_4	10	2	38
CaS_5	H_3PO_4	15	2	54
CaS_5	H_3PO_4	20	2	83



Δ Рисунок 1 - Распределение наночастиц фосфатов кальция по размерам в различные промежутки

Δ времени: (○) – в момент образования; (·) – через 30 минут; ▲- через 120 минут.

Из рис.1 видно, что в смеси частиц сера и фосфаты, оба вида частиц укрупняются, причем рост размеров частиц происходит от нанометров до

десятков микрон и в течение двух часов достигает конечных размеров. Практически сложно получить информацию о процессах, протекающих между зарождением и завершением укрупнения. Такие зависимости трудно анализировать, так как изменения размеров варьируются в диапазоне 10^5, поэтому была проведена линеаризация зависимости: построение логарифма размера частиц от времени. Установлено, что агломерация наноразмерных смесей (солей ЩЗМ и серы) и отдельных компонентов (солей ЩЗМ, серы) протекает по экспоненциальному закону, что подтверждается хорошим спрямлением экспериментальных результатов в координатах следующего уравнения:

$$\ln (D) = \ln (D_0) + Q \cdot \tau \qquad (1),$$

где τ – время наблюдения, а D - текущий размер частицы, D_0 –размеры частиц в моменты времени $\tau = 0$, соответственно; Q – константа скорости агломерации., выявлено, что первичные размеры частиц 25 нм, которые через 25 минут достигают 14 микрон и дольше не укрупняются. Рассчитанная константа укрупнения $Q=1400$ мин$^{-1}$.

В многочисленных монографиях и в частности, в сера рассматривается как хорошо изученное эффективное средство защиты растений, биологическое влияние которого имеет ярко выраженное фунгицидное и акарицидное воздействие. Антифунгальные свойства серы хорошо известны [89], а в последнее время также установлена эффективность примбенения наночастиц серы в качестве стимулятора роста растений [6].

Для оценки биологического воздействия наночастиц серы и гидрофосфата кальция был проведен эксперимент с зернами пшеницы, которые замачивались в дисперсии выше указанных частиц. При проведении опытов использованы семена, пророщенные в воде в течение суток в термостате при t= 25 ^oC, из которых удалялись зерна, не имеющие побегов и корешков. Затем приготовленные рабочие растворы (дисперсии наночастиц серы, фосфата кальция и их композита) были разлиты по чашкам Петри при разных концентрациях и в них были разложены семена. В качестве контрольных результатов использовались опыты, в которых семена заливались водопроводной водой. Для оценки достоверности опыт проводили одновременно с тремя чашками Петри с раствором одной и той же концентрации. В каждую чашку Петри было положено по 15 семян. Через три дня выдержки в термостате семена вынимали и проводили измерения линейкой величины побегов и корешков.

Результаты предложенного метода были использованы в качестве протравителей семян. В состав композита $S/Ca_3(PO_4)_2$ входят элементы питания растений сера, кальций и фосфор и было бы интересно проанализировать его применительно к растениям.

В данной же работе рассмотрено воздействие композита $S/CaHPO_4$, выделенных из раствора полисульфида кальция, в качестве стимуляторов роста растений при проращивании семян пшеницы сорта «Жница» по методике, использованной ранее в [91]. На рис. 2 представлены данные, полученные для

семян, выдержанных в воде (контроль), в дисперсиях наночастиц серы, в дисперсиях фосфата кальция, а также в композите серы и фосфата кальция. Каждая точка получена усреднением по 100 измерениям, средняя квадратичная ошибка измерения длины побегов и корешков не превышала 3%. В данном эксперименте наименьшее влияние на рост оказывают частицы фосфата кальция, а композит S/$CaHPO_4$ весьма эффективно ускоряют рост растений. Необходимо отметить, что нами были также проведены эксперименты с композитом S/ $CaHPO_4$ микронных размеров. Было установлено, что эти порошки вместе и порознь при концентрациях меньше 0.1 % не влияли на рост растений, а при больших концентрациях приводили к замедлению роста.

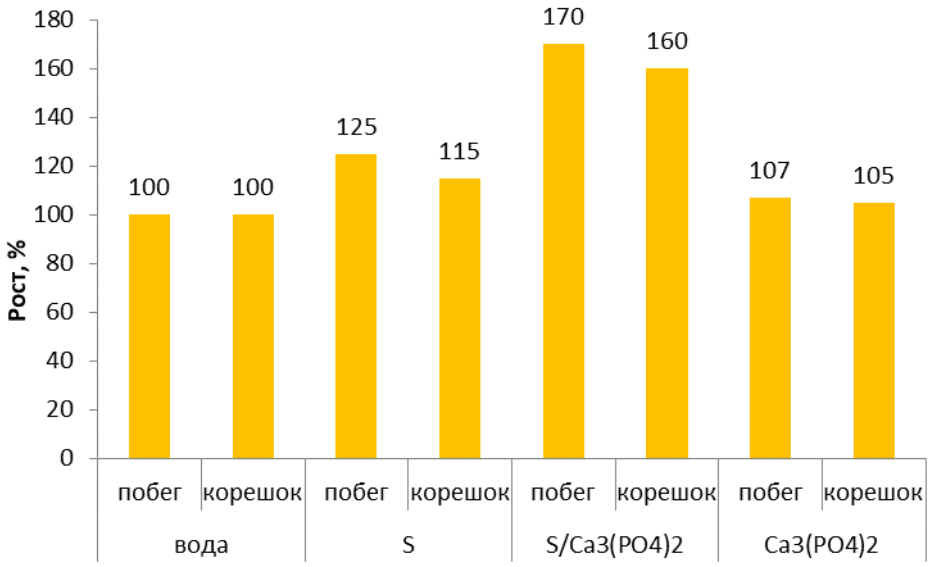


Рисунок 2 - Зависимость длины побегов и корешков зерен пшеницы от состава водных суспензий для их обработки.

Состав с S/$CaHPO_4$ является более эффективным, так как содержит наряду с серой и кальцием также и фосфор. Необходимо также отметить, что во всех случаях присутствует сера – эффективный и экологически безопасный фунгицид и он уничтожает патогенные грибы, присутствующие на поверхности зерна.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 25-26-00767)

Литература

1.Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Массалимов Б.И., Уракаев Ф.Х. Кинетика роста наночастиц серы при их осаждении из водных растворов полисульфида кальция // Журнал физической химии. 2024. Т. 98. № 1. С. 124-140.

2.Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Массалимов Б.И., Ильясова Р.Р., Мустафин А.Г. Химическое осаждение наночастиц серы в водно-органических средах // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 75. № 8. С. 48-59.

3.Фархутдинов Р.Г., Федяев В.В., Ахметшин Б.С., Гарипова М.И., Уфимцева М.Г. Влияние обработок препаратом на основе полисульфида

кальция на всхожесть семян и урожайность растений пшеницы // Аграрный вестник Урала. 2020. № 4 (195). С. 38-46.

4.Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С., Уракаев Ф.Х., Буркитбаев М.М., Мустафин А.Г. Долговременная защита строительных конструкций с использованием наноразмерных покрытий на основе серы //

Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2019. Т. 11. № 3. С. 276-287.

5.Массалимов И.А., Берестова Т.В., Ахметшин Б.С., Садиков Э.И., Мустафин А.Г. Получение наночастиц серы в реакции тиосульфата натрия с одно- и двухосновными кислотами в области низких концентраций и изучение их антифунгальной активности // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 54. № 5. С. 74-81.

6.Massalimov I.A., Akhmetshin B.S., Massalimov B.I., Urakaev F.Kh. Kinetics of the growth of sulfur nanoparticles during their precipitation from aqueous solutions of calcium polysulfide // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2024. Т. 98. № 1. С. 120-134.

© Ш.С.Мустафокулов

УДК 625.7

Строительство дорог с использованием переработанного пластика

Л.А. Валидова, А.Н. Кутлияров
ФГБОУ ВО Башкирский государственный аграрный университет, г. Уфа, РФ

Проблема накопления твердых коммунальных отходов, в особенности пластика, с каждым годом стоит все острее. Ежегодно в мире производятся сотни миллионов тонн пластика, значительная часть которого оказывается на свалках или попадает в мировой океан. По данным экологов, лишь около 9% пластиковых отходов подвергается вторичной переработке. В России ежегодно образуется более 3 миллионов тонн пластиковых отходов [1]. Параллельно с этим перед дорожной отраслью стоит задача повышения качества и долговечности автомобильных дорог, в том числе внутрихозяйственных и подъездных путей к сельскохозяйственным объектам.

Соединение этих двух проблем позволило найти технологичное решение: использование переработанного пластика в качестве добавки в асфальтобетонные смеси. Эта технология, впервые масштабно примененная в Индии более 20 лет назад, сегодня активно распространяется по всему миру — от США и Великобритании до России [2]. Для аграрных регионов, таких как Республика Башкортостан, развитие сети качественных дорог имеет особое значение, поскольку от этого зависит своевременная доставка сельскохозяйственной продукции, техники и удобрений [3]. Данная статья посвящена анализу технологии, ее преимуществ и перспектив внедрения, в том числе для нужд агропромышленного комплекса.

Добавление пластика в асфальт не означает, что дорожное полотно целиком состоит из отходов. Пластик выступает в роли модификатора, призванного улучшить свойства традиционного битума — вязкого нефтяного продукта, который служит связующим звеном между щебнем и песком. Существует два основных метода введения полимерных добавок [2]:

1.**«Мокрый» способ:** Измельченный пластик добавляется непосредственно в горячий битум при температуре 160–180°С. Полимер расплавляется и смешивается с битумом, образуя полимерно-битумное вяжущее (ПБВ). Этот метод позволяет добиться высокой однородности, но требует специального оборудования.

2.**«Сухой» способ:** Пластик добавляется к разогретому щебню и песку до введения битума. Частицы пластика обволакивают минеральные зерна, частично оплавляясь, после чего в смесь подается битум. Этот метод технологически проще и может быть реализован на стандартных асфальтобетонных заводах.

Для сельскохозяйственных предприятий, которые часто имеют собственные дорожные службы или подрядные организации, «сухой» способ представляет наибольший интерес, так как не требует значительной модернизации имеющегося оборудования [3]. Исследования показывают, что предварительное смешивание пластика с каменными материалами позволяет

снизить коэффициент вариации прочностных показателей смеси, что особенно важно для дорог, по которым будет двигаться тяжелая сельскохозяйственная техника.

Добавление переработанных пластиков, таких как полиэтилен низкого давления (ПНД), полипропилен (ПП) и полиэтилентерефталат (ПЭТ), приводит к значительному улучшению эксплуатационных характеристик асфальтобетона. Лабораторные испытания и опыт внедрения показывают следующие результаты [4]:

1.**Повышение прочности и жесткости:** Предел прочности при сжатии увеличивается на 11–23%, особенно при высоких летних температурах. Покрытие лучше сопротивляется образованию колеи от тяжелых грузовиков и сельскохозяйственной техники.

2.**Улучшение сдвигоустойчивости:** Показатели сцепления при сдвиге растут на 7–20%, что снижает риск образования волн и наплывов на поверхности дороги.

3.**Трещиностойкость:** Полимеры повышают эластичность битума, что позволяет покрытию лучше компенсировать температурные напряжения, характерные для континентального климата Башкортостана.

4.**Водостойкость:** Пластик снижает водонасыщение асфальта, делая его более устойчивым к разрушающему действию воды при замерзании и оттаивании.

Для агропромышленного комплекса особенно важно, что такие дороги лучше выдерживают нагрузки от тяжелой техники (зерноуборочных комбайнов, тракторов, молоковозов) и менее подвержены разрушению в периоды весенней и осенней распутицы [5].

Таблица 1. Сравнение физико-механических свойств обычного и модифицированного пластиком асфальтобетона

Показатель	Обычный асфальтобетон	Асфальтобетон с добавкой переработанного пластика (ПЭТ/ПНД)	Эффект для сельскохозяйственных дорог
Прочность при сжатии (при 50°C)	100% (базовое значение)	111 – 123%	Выдерживает тяжелую технику в жару
Сдвигоустойчивость	100% (базовое значение)	107 – 120%	Снижение деформации при разворотах техники
Водонасыщение	В пределах нормы	Снижение на 10-15%	Сохранение прочности в распутицу
Морозостойкость	Стандартная	Повышение на 15-20%	Увеличение срока службы в условиях

			частых переходов через 0°С

С экологической точки зрения, применение пластика в дорогах решает сразу несколько задач. Во-первых, это утилизация отходов. Например, на строительство 1 км дороги может потребоваться до 2-3 тонн переработанного пластика, что эквивалентно использованию около 200 тысяч пластиковых пакетов или 50 тысяч пластиковых бутылок [1]. Тем самым снижается нагрузка на полигоны ТБО.

Экономическая выгода складывается из двух факторов: увеличение межремонтных сроков службы дорог (с 7–10 лет до 12–15 лет) и снижение затрат на текущее содержание. Исследования показывают, что дороги с использованием пластика имеют почти на 50% меньшую стоимость жизненного цикла по сравнению с обычными асфальтовыми дорогами [6]. Для аграрных предприятий это означает снижение логистических издержек и потерь продукции при транспортировке.

Технология строительства дорог с использованием переработанного пластика является ярким примером реализации принципов циркулярной экономики, где отходы превращаются в ценный ресурс. Многочисленные исследования подтверждают, что такие дороги превосходят традиционные по прочности, долговечности и устойчивости к климатическим воздействиям.

Для аграрного сектора внедрение этой технологии открывает новые возможности по снижению затрат на логистику и повышению доступности сельскохозяйственных угодий. Учитывая накопленный научный задел и успешный опыт пилотных проектов, можно прогнозировать, что в ближайшее десятилетие дороги с добавлением переработанного пластика станут привычной частью инфраструктуры агропромышленного комплекса.

Литература

1.Переработанный пластик в дорожном строительстве: от экологической необходимости к промышленной практике // Gostassistent.ru. — 2025. — URL: https://gostassistent.ru/article/pererabotannyy-plastik-v-dorozhnom-stroitelstve-ot-ekologicheskoy-neobhodimosti-k-promyshlennoy-praktike (дата обращения: 01.03.2026).

2.Пермяки повысили качество асфальта с помощью переработанного пластика // Naked Science. — 2025. — URL: https://naked-science.ru/article/column/asfalta-s-pomoshhyu-plast (дата обращения: 01.03.2026).

3.Габитов И.И., Недорезков В.Д. Инновационные технологии в агропромышленном комплексе Республики Башкортостан // Вестник Башкирского государственного аграрного университета. — 2023. — № 4(64). — С. 7-14.

4.Российские технологи создали морозоустойчивое дорожное покрытие // Бавлы-информ. — 2023. — URL: http://bavly-tat.ru/news/texnologii/rossiiskie-texnologi-sozdali-morozoustoicivoe-doroznoe-pokrytie (дата обращения: 01.03.2026).

5.Хасанов А.Р., Мударисов С.Г. Повышение эффективности использования машинно-тракторного парка в условиях Республики Башкортостан // Вестник Башкирского государственного аграрного университета. — 2024. — № 1(65). — С. 82-89.

6.Islam, R., Al-Ameri, M., Sofi, M. Incorporating Waste Plastics into Pavement Materials: A Review of Opportunities, Risks, Environmental Implications, and Monitoring Strategies // Applied Sciences. — 2025. — Vol. 15, № 14. — P. 8112.

7.Башкирский государственный аграрный университет: официальный сайт. — Уфа, 2026. — URL: http://www.bsau.ru (дата обращения: 01.03.2026).

8.Мониторинг эффективности деятельности образовательных организаций высшего образования: Башкирский государственный аграрный университет // ГИВЦ Минобрнауки России. — 2025. — URL: https://monitoring.miccedu.ru/iam/2022/_vpo/inst.php?id=1701 (дата обращения: 01.03.2026).

9.Факультет природопользования и строительства БашГАУ: направления подготовки // Башкирский государственный аграрный университет. — 2026. — URL: https://new.bsau.ru/faculties/ (дата обращения: 01.03.2026).

10.Башкирский государственный аграрный университет в рейтинге вузов Приволжского федерального округа // Рейтинговое агентство RAEX. — 2025. — URL: https://raex-rr.com/database/vuz/10019298/ (дата обращения: 01.03.2026).

11.Партнеры БашГАУ: предприятия агропромышленного комплекса Республики Башкортостан // Башкирский государственный аграрный университет. — 2026. — URL: https://old-site.bsau.ru/about_university/ (дата обращения: 01.03.2026).

© Валидова Л.А., 2026

УДК 666.762.1/.2

Технология набивной массы для футеровки индукторов цинкоплавильных печей из корундовой сухой смеси

У.Ш. Шаяхметов, А.Р. Хамидуллин, А.В. Захаров, В.В. Чудинов,
Э.Р. Кадырова
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия

Особенности набивных масс из сухих смесей для футеровки индукторов цинкоплавильных печей определяются техническими условиями эксплуатации, к которым, в первую очередь, относятся химическая стойкость в отношении расплавленного цинка, несмачиваемость расплавленным цинком и спекаемость за счет температуры расплавленного цинка в канале индуктора, которая не превышает $T=550^0C$ и другие. Смеси используются главным образом в футеровке тигельных и канальных индукционных печей, транспортных ковшей литейного производства. Они обычно содержат временную связку (органическую и спекающие добавки), которая при дальнейшем повышении температуры превращается в керамическую связку. Набивные массы из сухих смесей требуют применения стабильных шаблонов. В данном случае также важно, чтобы усилие трамбования было направлено перпендикулярно поверхности набивки. Укладываются с применением шаблона на высоту слоя засыпки, не превышающую 50 мм. Каждый слой, укладываемый в заданную позицию, уплотняется подходящей пневматической трамбовкой. Непрерывная (в соответствии с ходом работы) досыпка массы в процессе трамбования уменьшает ее расслаивание, если работа проводится с подходящей головкой трамбовки (например, клиновидной). При набивке больших поверхностей (например, подин) требуется зачищать поверхность каждого уплотненного слоя. Типичные технические данные пневматической трамбовки:

Частота …….. ~ 50 Гц при давлении 6 бар
Ход поршня …… 120-180 мм
Масса …….. ~ 5 кг

Шток поршня должен быть полигональным или сферическим для обеспечения лучшего управления головкой трамбовки. При выборе ее размеров необходимо следовать рекомендациям, которые даны производителями огнеупоров. Размеры заполняемых набивными массами сегментов должны быть такими же, как и размеры сегментов, заполняемых пластичными массами.

Как известно, большое число огнеупорных заполнителей (например, шамот, андалузит, боксит, корунд, спеченный глинозем и т.д.) и различные зерновые составы этих материалов (в дополнение к многообразию вяжущих материалов, добавок и компонентов затворения) обеспечивают возможность существования бесконечных комбинаций в исследовательских работах по монолитным огнеупорам. В связи с этим вряд ли возможна качественная стандартизация, как в случае огнеупорных изделий.

Проблему сухих смесей решали импортные набивные массы, наилучшую марку из которых можно взять за эталон. После введения западными странами и США ограничений, такие набивные массы доставляются через третьи страны, что удорожает и без того завышенную цену набивной массы..

Авторами проведен всесторонний анализ эталонной набивной массы и ряда предлагаемых отечественными производителями набивных масс, которые оказались не удовлетворительными по ряду показателей по сравнению с эталонной. Секреты эталонной массы состоят в высоком проценте корундовой составляющей, которая обеспечивает высокую прочность, пористость и безусадочность. Учитывая то, что корундовая керамика спекается при высоких температурах были проведены исследования по снижению температуры спекания до 450-550^{0}С с использованием ряда химических связующих [1].

По аналогии с эталонным удалось подобрать состав, состоящий из 85% чистого корунда зернистого строения, 8-10% оксида кремния и до 5-7 % композиционных химических модифицирующих добавок, обеспечивающих спекаемость композиционной набивной массы при температурах до 550^{0}С. Образовавшаяся при таком спекании материал футеровки обладает пределом прочности не ниже 30 МПа, не смачивается расплавленным цинком, выдерживает до 10 циклов нагрева до 550^{0}С (водные циклы). При качественной набивке расплавленный цинк не проникает в микропоры футеровки

Для удешевления разработанной набивной массы проведено исследование набивной массы с использованием в корундовой сухой смеси в количестве до 30% мелкомолотого пирофиллита месторождения Куль-Юрт-Тау и композиционных добавок для снижения температуры спекания [2-4]. Полученные таким способом образцы укладывались по основным характеристикам в допустимые интервалы значений для эталонных образцов.

При поддержке заинтересованных лиц возможна организация производства корундовых набивных масс для индукторов цинкоплавильных печей с заменой импортных марок в России.

1. Л.И. Солодова,Э.К. Штерн, К.Д. Бекенов, Ю.М. Галкин. Огнеупорная набивная масса //Патент RU 2041180C1
2. Захаров А.В., Шаяхметов У.Ш., Мустафин А.Г., Хамидуллин А.Р., Юлдашбаева В.Ф. Влияние технологических факторов на формирование свойств композиционной керамики из пирофиллитового сырья // Конструкции из композиционных материалов, №3, М: Компас, 2025, с. 14-18
3. Шаяхметов У.Ш., Мустафин А.Г., Амиров Р.А. Пирофиллит и материалы на его основе. // М.: Наука, 2007. – 164 с.
4. Шаяхметов У.Ш., Мурзакова А.Р. Пирофиллит как сырье для производства огнеупоров и технической керамики//Новые огнеупоры.2012. №3. С.20-22

© Шаяхметов У.Ш., 2026

УДК 66.083.2

Сверхпластичные свойства керамики из пирофиллитового сырья

А.Д. Коплик, А.В. Захаров
Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия

Метод прессования металлических изделий из композиционной порошковой смеси в режиме сверхпластичности позволяет получить изделия повышенных эксплуатационных качеств. Авторы работ [1-4] указывают, что технологический процесс штамповки поршней для двигателей внутреннего сгорания из сложнолегированных силуминов с содержанием Si до 35% позволяет изготавливать моно- и биметаллические поршни диаметром до 400 мм. Этот процесс по сравнению с традиционным (литьем) обеспечивает повышение прочностных характеристик материала поршней в 1,2-1,5 раза, пластичности в 3-10 раз и длительной прочности на 10-15%.

Для керамики из известняка в работах [5—7] показано, что влияние высокого давления проявляется в повышении предела текучести и предела прочности материала, который способен в этих условиях испытывать большие пластические деформации без хрупкого разрушения, сохраняя целостность механических свойств. В работе [5] рассмотрено влияние общей величины пластической деформации образцов блочного и прессованного известняков на его остаточную прочность при сжатии. Установлено, что прессованный известняк упрочняется с ростом деформации сжатия в системах высокого давления, а блочный — проявляет минимум прочности, соответствующий деформации 26 %.

В нашей работе изучались спеченные образцы из пирофиллита месторождения Куль Юрттау республики Башкортостан, которые после сушки подвергались воздействию всестороннего сдавливания в кувалде Бриджмена под давлением 7 – 10 ГПа.

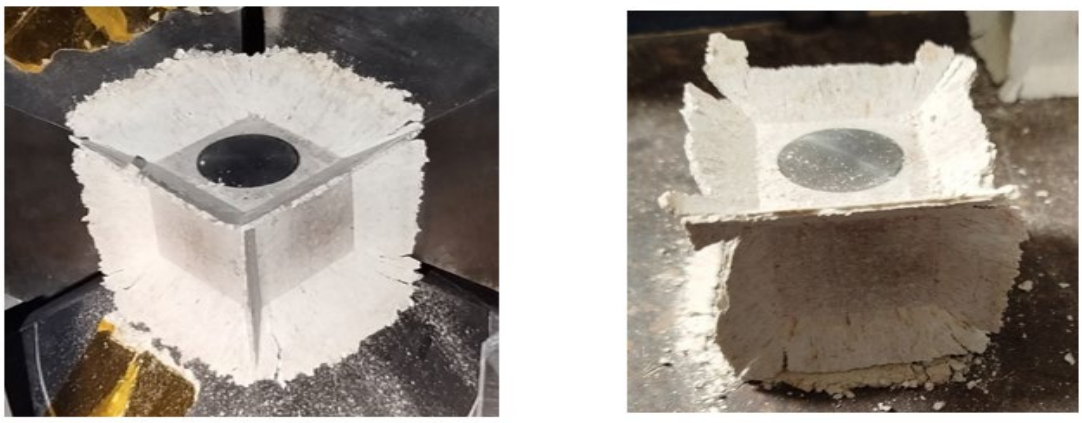


Рисунок 1 - Корпуса высокого давления.

Рисунок 1 показывает опыты Бриджмена, в которых керамический куб подвергался всестороннему сдавливанию в кувалде Бриджмена под давлением 10Гпа. На рисунке 1 видны лепестки проникновения керамической массы под

сверхвысоким давлением в состоянии сверхтекучести в щели между усеченными трапециями кувалды Бриджмена. Но куб корпуса высокого давления сохранился без образования каких либо трещин в твердом состоянии.

Далее для установления влияния режима сверхпластичности на свойства спеченного образца осуществлялось спекание образцов, прошедших через кувалду Бриджмена. После спекания при температуре более 1250^0С образцы прошли испытание на предел прочности при сжатии. Предел прочности при сжатии оказался в среднем 69МПа. Тогда как спеченные образцы обычным способом после трамбовки в ручную массы в стальной форме имели предел прочности по данным Шагеева Н. А. в среднем 1.7 МПа.

Таким образом показано, что керамика, после режима сверхпластичной деформации повышает свою прочность после спекания более чем в 30 раз.

Литература.

1. Кайбышев О.А., Валеев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. -М. металлургия, 1987. 214с.
2. Валеев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. =М. Логогс,2000. 271с.
3. Валеев Р.З., Жиляев А.П., Лэнгдон Дж. Объемные наноструктурные материалы: фундаметальные основы и применение. Санкт- Петербург. Эко вектор, 2017. 480 с.
4. Технология штамповки поршней для двигателей внутреннего сгорания// сайт института проблем сверхпластичности металлов российской академии наук.
5. Патент RU 2078747 C1 / Доценко В. М, Ляшенко А. Ф., Давыдов Н. А., Виноградов С. А., Ивахненко С. А. / Шихта для изготовления контейнера аппарата высокого давления / Опубл.: 1997.05.10
6. Патент RU 2125483 C1 / Боримский А. И., Нагорный П. А., Сороченко Т. А. / Контейнер аппарата для создания высокого давления и температуры / Опубл.: 1999.01.27.
7. Патент RU 2277074 C1 / Боримский И. А. / Шихта для изготовления контейнера аппарата высокого давления / Опубл.: 2006.05.27
8. Патент RU 2491986 C1 / Полушин Н. И., Лаптев А. И., Поздняков А. А. / Устройство высокого давления и высоких температур / Опубл.:2013.09.10
9. С.А.Виноградов. Влияние пластической деформации на механические свойства материалов контейнера АВД. Институт сверхтвердых материалов АН УССР, Киев.2015. С.61-64.

© Коплик А.Д., Захаров А.В., 2026

УДК 66.742.3

Исследование и разработка малоусадочной композиционной керамики на основе корунда

[1]Шаяхметов У.Ш., [1]Хамидуллин А.Р., [1]Захаров А.В., [2]Чудинов В.В.
[1]ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ
[2]Бирский филиал ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Бирск, РФ

Одним из основных сырьевых материалов для химически стойких огнеупоров является корундовый порошок различных фракций и некоторых кристаллических модификаций, включая синтетический нано структурный глинозем.Известны различные технологии формования и спекания корундовой смеси. Наиболее распространенным методом формования является формование пластической массы, когда корундовый порошок смешивают с водой, глицерином, парафином, жидким стеклом, пластификаторами из специальных глин и других, с последующими процессами сушки и выпаривания. Приготовленные таким образом заготовки спекаются при температурах Т= 1750^0С. [1], [2]. Применение в корундовой смеси нано структурных фракций позволяет снизить температуру спекания до Т=1250^0С. [2] На основе химических связующих, в том числе на фосфатных [3] или с использованием глиноземистого цемента, температуру спекания можно понизить до Т=800-900^0С.

Однако у некоторых промышленных предприятий появляется необходимость формования футеровки из сухих смесей, а спекание при температурах не выше Т=550^0С. Такие смеси «набивные массы» получены и широко применяются на практике как в России, так и в других странах. В состав таких набивных масс входит корунд, кальций, соли щелочных металлов, бориды, фториды, силикаты. Однако такие смеси активно взаимодействуют с расплавленными металлами и уступают химической стойкости чистому корунду.

Настоящая работа посвящена исследованию корундовой смеси с некоторыми композиционными добавками, позволяющих трамбовать набивную массу в металлической форме до предельной плотности с истинной пористостью не выше 16-18% и спекать до прочного состояния при температуре не выше Т=550^0С.

Экспериментальная часть.

Использованные материалы. Электроплавленный корунд различных фракций марки по ГОСТ 28818-90. Материалы шлифовальные из электрокорунда, который обеспечивает плотную упаковку, оксид кремния. Модифицирующую керамическую массу-смесь химически активных нанокомпонентов в малых количествах, не влияющих на общий процентный состав. Расчет плотности набивной массы производили с учетом количества оксида кремния в композиции и общей пористости образца.

Зависимость плотности смеси от процентного состава компонентов и пористости вычисляется по следующей формуле

*P=(1-П)(3,9*X/100+2.6*(1-X/100))* (1)

Формула задает плотность смеси корунда с удельным весом P=3,9г/см^3 с x процентов в смеси с SiO2 с удельным весом P=2.6г/см^3 с (100-x) % в смеси и с пористостью П%

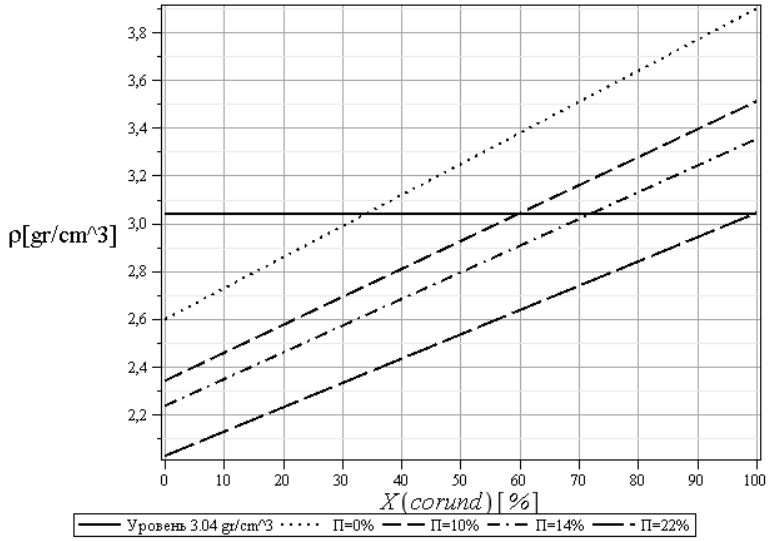


Рисунок 1 - Графики зависимости плотности массы из сухой смеси в системе Al_2O_3 и SiO_2 при пористости П= 0% (плотная масса), П=10%, П=14% и П= 22%

Графики показывают (рис.1), что плотность утрамбованной смеси 3.04 г./см3 достигают массы, состоящие из:

1. состоящие из 100% Al_2O_3 и 0% SiO_2, П=22%
2. состоящие из 70% корунда и 30% SiO_2, П=14%
3. состоящие из 60% корунда и 40% SiO_2, П=10%
4. состоящие из 35% Al_2O_3 и 65% SiO_2, П=0

Технологический интерес представляет масса с содержанием Al_2O_3 80-90% и SiO_2 10-20% состава с пористостью16-18%.

Подготовка сухих смесей. Заключается в перемешивании компонентов различных фракций с наноструктурированным оксидом алюминия и модифицированными сложными химическими компонентами, обеспечивающими спекаимость корундовой массы при T=550^0

Набивка сухой смеси в металлическую форму. Высококачественная набивная масса не дает гарантии, что спеченная футеровка обеспечит безаварийную работу в течении длительного времени эксплуатации и числа циклов плавки. Так как качество футеровки существенно зависит от качества трамбовки, а количественная оценка процесса и степени уплотнения отсутствует. Качество набивки достигается во первых полной гомогенизацией смеси, и во вторых полным уплотнением набивной массы в корпусе индуктора. Не равномерное уплотнение приводит к нарушению гомогенности по

плотности, к неполному удалению воздуха из пор и к растрескиванию при спекании. Технологии уплотнения набивной массы на основе количественных оценок возможны.

Ручное уплотнение набивной массы

Качественное уплотнение достигается при послойной засыпке набивной массы в корпус индуктора, послойного удаления воздуха из пор в набивной массе и послойной трамбовки.

При этом засыпается слой 100 мм с насыпной плотностью, которая зависит от марки насыпной массы. Поверхность насыпной массы выравнивается до строго горизонтальной, затем протыкается вилкой с длиной зуба 95 мм для создания каналов вывода воздуха при трамбовке. Из данных испытаний 2-го этапа известно, что для насыпной массы марки ТАТ насыпная плотность составляет 2450кг/м^3, а плотность полностью утрамбованной массы, (после чего уплотненная масса не дает усадку при давлении под прессом 250 МПа), составляет 3060кг/м^3. Для достижения такого уплотнения высота слоя с 100 мм должна уменьшиться до 80мм при трамбовке. Если при одном проходе ручной трамбовкой или трамбовкой с электроприводом высота слоя уменьшается на 1.5 мм, то потребуется 13 проходов. И так для каждого последующего слоя до полной высоты засыпки корпуса индуктора набивной утрамбованной массой.

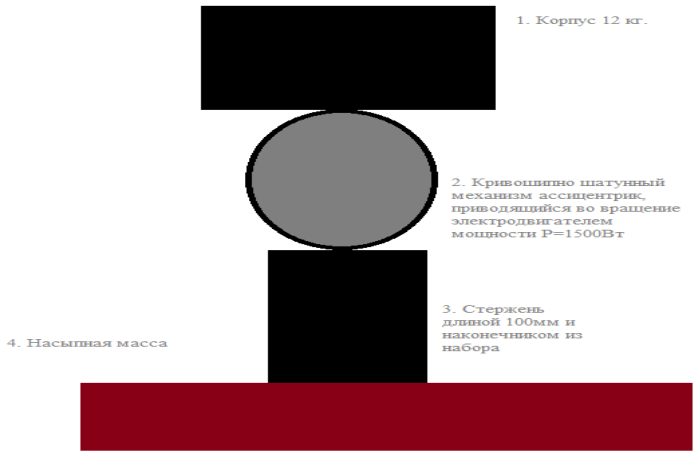


Рисунок 2 - Схема трамбователя принципа действия центрифуги с эксцентриком. По данной схеме работает трамбователи производства Испании

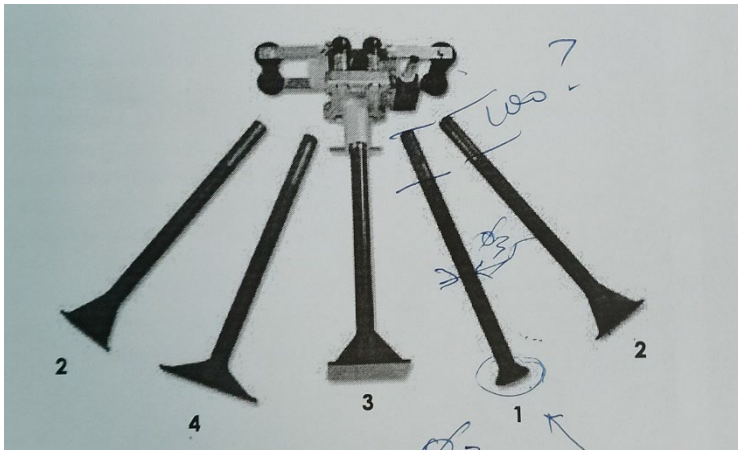


Рисунок 3 - Ручной вибратор для трамбовки набивной массы с набором стержне с различными наконечниками длиной 100мм. Диаметром трубки стержня 35мм.,и площадью трамбовки S:

1. диаметр круглого наконечника 72мм. S=9,62см^2;
2. 100мм х 80мм. S=80см^2;
3. 150мм. Х 150мм. S=225см^2
4. 200мм. Х 35 мм. S=70см^2.

Использование вибратора с такими параметрами для уплотнения набивной массы имеет ряд недостатков. Во первых в конструкции предусмотрено трение вращающегося ассицентрика по поверхности толкательного стержн под нагрузкой, а в условиях запыления корундовым песком микроразмерных фракций это приводит к истиранию. Во вторых, расчеты проникновения наконечника вибратора в насыпную массу показывают, что 12 кг собственной массы дают нужный эффект, как и жеско закрепленный корпус или корпус, придавливаемый рабочим. То есть не требуется значительное увеличение массы за счет нагрузки на вибратор со стороны рабочего, рабочему достаточно быстро передвигать стержень вибратора по поверхности набивной массы.

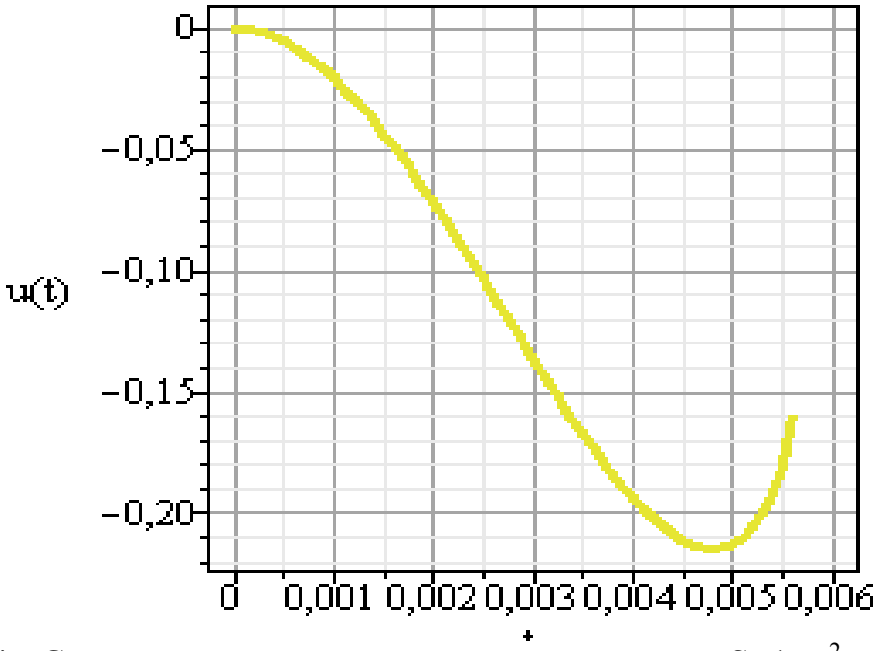


Рисунок 4 - Скорость проникновения стержня сечения S=1см^2 в набивную массу при весе корпуса 12кг. Вытеснение массы на глубину h=1.27mm.

Исходя из формулы Галилея (2) следует, что глубина проникновения при одном цикле вибратора во столько раз меньше 1,27мм, во сколько раз площадь наконечника насадки стержня вибратора больше 1см ^{2}.

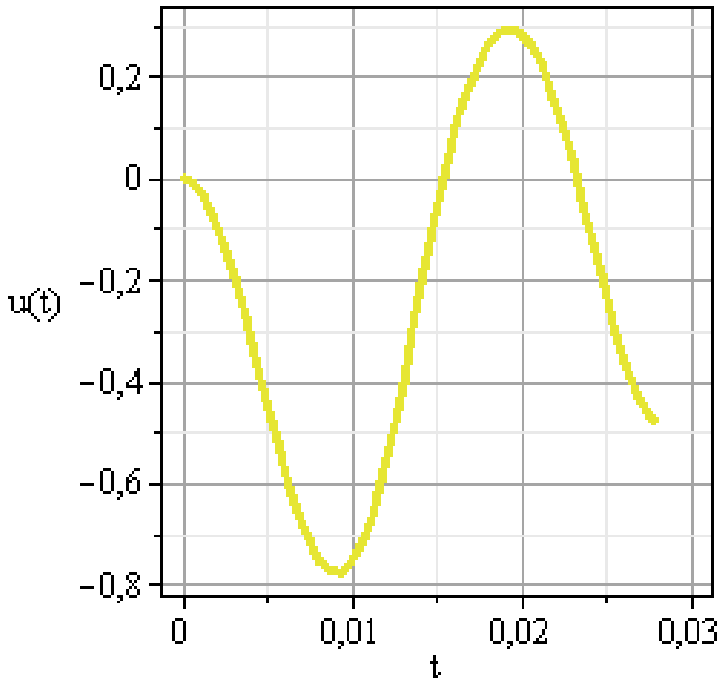


Рисунок 5 - Скорость проникновения стержня вибратора в набивную массу при весе корпуса и рабочего 120кг. Вытеснение массы происходит так же на глубину h=1.27mm., как и при закрепленном на жестком кронштейне корпусе.

Очевидно, что весь цикл работ очень затратен и приводит работников как к физической усталости, так и к психологической из-за требуемой точности

многочисленных ударов трамбовки. Усталость приводит работника к сокращению силы удара трамбовкой и к сокращению числа проходов, что приводит к неоднородности плотности утрамбованной массы.

Автоматическая технология уплотнения набивной массы

Чтобы избежать такого исхода трамбовки, приводящего к браку, имеется два пути. Первый путь, который предлагает главный технолог завода в германии – контроль за ходом изготовления футеровки индуктора со стороны специально назначенного технолога, особенно в праздничные дни и в ночные смены. Второй путь – автоматизация процесса набивки насыпной массы индуктора с применением компьютерного управления, исключающего участие человека в наиболее трудоемком процессе трамбовки. Такую автоматическую систему не сложно изготовить, а ее изготовление и эксплуатация позволит уменьшить число работников с трех, включая контролирующего технолога, до одного. При этом сокращаются затраты на изготовление футеровки индуктора как в денежном выражении, так и во времени, (автомат работает быстро и непрерывно). Устройство для непрерывной трамбовки состоит из строительного 3Д принтера



Рисунок 6 - 3Д - принтер производства Ярославского завода АМТ.

3Д принтер состоит из четырех опор, на которые закрепляются две параллельные горизонтальные балки – направляющие. Их горизонтальность устанавливается регулировкой опор по высоте. По горизонтальным параллельным балкам - направляющим перемещается перпендикулярная им балка – направляющая вдоль параллельных балок (ось OX в системе координат 3Д принтера). Вдоль перпендикулярной балки перемещается подвес – держатель головки 3Д принтера (ось OУ в системе координат 3Д принтера). Держатель головки 3Д принтера может подниматься и опускаться по своей направляющей (ось OZ в системе координат 3Д принтера). Передвижения по трем осям осуществляются при помощи шаговых двигателей на которые в

каждый тактовый интервал времени подается или не подается электрический импульс от усилителя – драйвера в зависимости от поступившего на драйвер сигнала управления в g – кодах на каждый драйвер. Шаг перемещения 3Д головки по трем осям определяется конструкцией 3Д принтера и настройкой компьютерной программы. Траекторию головки 3Д принтера в каждом слое по высоте задает программа слайсера по объемной фигуре области обработки в 3Д Компасе.

В автомате по трамбовке экструдер строительного 3Д принтера используется для засыпки слоя набивной массы в корпус индуктора высотой 100 мм. Затем экструдер заменяется электромагнитным утрамбователем, который прикрепляется к крепежам экструдера. После прохождения 13 раз утрамбователем по всей поверхности насыпной массы и её уплотнения на 20мм снова утрамбователь заменяется на экструдер и засыпается второй слой. А после его полного уплотнения на 20 мм засыпается третий слой и так до тех пор, пока корпус индуктора не будет заполнен до верха уплотненной набивной массой. В местах, где требуется горизонтальное уплотнение или наклонное, головка проходит не 13 раз, а 20 раз, что предусматривает программа передвижения головки 3Д уплотнителя. В особых местах возможна ручная трамбовка при выключенном 3Д - утрамбователе.

Приведенные данные подкреплены математическими расчетами и экспериментальной проверкой.

Различные по реологии массы описываются разными эмпирическими или феноменологическими формулами на глубину проникновения стержня с известной длиной, плотностью и начальной скоростью при первом соприкосновении стержня с массой той или иной реологии. Обзор и сравнение с экспериментом приведены в работе [1], в которой показано, что сухие сыпучие смеси или набивные массы описываются наилучшим образом формулой Галилео Галилея

$$M*u^2 = 2aV \quad (2),$$

Где постоянная *a* – работа по вытеснению единицы объема сыпучей массы ударным стержнем;

V - объем вытесненной ударником массы из кратера;

m_c- масса стержня; *v*-скорость стержня.

Испытания, проведенные авторами работы [4], показали, что для сухой песчаной массы *a=20.3* МПа. За одну секунду стержень электромагнитного трамбователя с поперечной площадью 1 $см^2$ совершит 50 ударов и покроет площадь трамбовки 50 $см^2$. При глубине трамбовки 1.5 мм будет вытеснен объем $V=50*0.15$ $см^3=7.5$ $см^3$. Для этого потребуется электрическая энергия не менее $=20.3*10^6 7.5*10^{-6} = 152.25$Дж/с. То есть требуется электромагнитный вибрационный трамбователь, типа погружного вибрационного насоса, мощности 0.15 кВт.

Термическая обработка образцов из керамической массы осуществляется со скоростью около 20^0/час (для образцов с размерами не более 100х100х100 мм.) Максимальная температура термообработки формирования устойчивых

свойств составляет 500-600^{0}С. Технический результат достигается, что керамическая композиция с низкой температурой спекания на основе электроплавленного корунда (возможно и с добавкой SiO_2) содержит добавку, способствующую спеканию при небольшом его содержании. Это также является следствием использования нанодисперсных порошков корунда и добавок с высокой площадью удельной поверхности (более100м2/г.).

Термообработка приводит к росту прочности, пористости, к некоторому уменьшению плотности, а также к увеличению его водопроницаемости и исчезновению водорастворимости образца. Характер кривых этих зависимостей показаны на рис.1 и 2.

Исследование влияния температуры обработки на изменение размеров на кварцевом дилатометре (рис.3) образцов из композиционной керамики полученной путем набивки сухой корундовой смеси показало на отсутствие усадки материала или его значение не превышает 0,5-1%. На рис.4 показаны кривые нагрева образца в d-65мм и h-100мм до 600 и 1000^{0}С со скоростью 20^0/час. Установленная усадка составляет не более 0,5%.



Рисунок 7 - Кварцевый дилатометр.

Измерение изменения размеров и определение КЛТР (рис.3) на оптическом дилатометре показало изменение размеров без усадки в процессе нагревания образцов после термообработки при 600 и 1000^{0}С и получены значения КЛТР в рамках (7-8)10^{-6}С$^{-1}$ в температурной области 400-1000^{0}С.

Практическая часть.

Для определения качественных показателей образца из корундовой набивной массы были изготовлены образцы-цилиндры с d - 65 мм и h - 50 мм путем набивки в цилиндрические металлические пресс-формы. Проведена термообработка со скоростью15-20^{0}С/час с доведением до 550^{0}С и выдержкой

при конечной температуре в течение 6 часов. Внешний вид снятых с пресс-формы образцов приведены на рис.6.

Определены и установлены технические характеристики, которые составляют: усадка при технологическом нагреве – 0%, коэффициент термического расширения – 7,6х10^{-}6С$^{-1}$, прочность при сжатии - более30 Мпа, пористость – 14-16%, плотность – 3,00-3,10 г./см^{3}, водопроницаемость – 1,7 г./см2х1 час.



Рисунок. 8 - Внешний вид образцов после термообработки при 550^{0}С.

Выводы.

Исследованы составы, структуры сырьевых материалов и разработана технология малоусадочной композиционной керамики на основе керамической массы из корундовой сухой смеси, спекаемой при т=550^{0}С. Определены технические и эксплуатационные характеристики композиционного материала, а также предложена технология их применения.

Литература:

1. Корундовые огнеупоры и керамика (Науч. основы, технология и свойства)/ Кайнарский Илья Семенович/ Москва : Металлургия,1981.
2. Оксидная керамика: Спекание и ползучесть: Учеб.пособие по курсу «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов/В.С.Бакунов, А.В.Беляков, Е.С.Лукин, У.Ш.Шаяхметов, под ред. В.С.Бакунова/Миниистерство образования и науки РФ,-М.:РХТУ им.Д.И.Менделеева, 2007.-584 с.
3. Влияние высокотемпературной деформации на структуру алюмофосфатной композиции/ Шаяхметов У.Ш., Халиков Р.М., Хамидуллин А.Р., Шаяхметов А.К., Хайдаршин Э.А./Новые огнеупоры. 2018. № 7. С. 45-48.
4. Коняев А.А., Герасимов А.В., Платова Т.М., Пашков С.В.

Экспериментально-теоретическое исследование проникания компактных и удлинённых ударников в мягкий и прочный грунт /Известия вузов. Физика. т. 55, № 9/3.2012г. с.

© Шаяхметов У.Ш., 2026

УДК 66.083.2

Сверхпластичные свойства керамики из пирофиллитового сырья

У.Ш. Шаяхметов, А.Р. Хамидуллин, А.В. Захаров, В.Ф. Юлдашбаева, Н.А. Шагеев
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия

Метод прессования металлических изделий из композиционной порошковой смеси в режиме сверхпластичности позволяет получить изделия повышенных эксплуатационных качеств. Авторы работ [1-4] указывают, что технологический процесс штамповки поршней для двигателей внутреннего сгорания из сложнолегированных силуминов с содержанием Si до 35% позволяет изготавливать моно- и биметаллические поршни диаметром до 400 мм. Этот процесс по сравнению с традиционным (литьем) обеспечивает повышение прочностных характеристик материала поршней в 1,2-1,5 раза, пластичности в 3-10 раз и длительной прочности на 10-15%. Для керамики из известняка в работах [5—7] показано, что влияние высокого давления проявляется в повышении предела текучести и предела прочности материала, который способен в этих условиях испытывать большие пластические деформации без хрупкого разрушения, сохраняя целостность механических свойств. В работе [5] рассмотрено влияние общей величины пластической деформации образцов блочного и прессованного известняков на его остаточную прочность при сжатии. Установлено, что прессованный известняк упрочняется с ростом деформации сжатия в системах высокого давления, а блочный — проявляет минимум прочности, соответствующий деформации 26 %.

Пирофилитовое сырье изучают с 1950 г., а в последнее время интерес к нему снова возрос по причине необходимости импортозамещения некоторых видов продукции. Результаты некоторых исследований, в том числе проведенных авторами данной статьи, опубликованы в работах [8—14]. В данной работе представлены результаты исследования зависимости физико-механических характеристик — текучести, прочности и деформационной способности керамического композиционного материала на основе пирофиллитового сырья (ПФС) от компонентного состава, исходной влажности, температуры и времени термообработки.

Работа выполнена с использованием пирофиллитового сырья (ПФС) из известных месторождений Республики Башкортостан. Методами РФА и РФлА показано количественное и качественное содержание пирофиллита (табл. 1 и рис.1) в выбранных составах из ПФС. Обнаружено содержание некоторого количества кварца практически во всех составах ПФС. Комплексный термический анализ сырья показал (рис.3) содержание небольшого количества (не более 1 %) несвязанной воды (кривая 1). Свободная вода в количестве 0,2 % удаляется сушкой при температурах до 150^0 С из не термообработанного ПФС, а связанная (около 4,5%) в интервале 525-900о С. Экспериментально установлено, что влажность используемых сырьевых компонентов основного

минерала ПФС, независимо от дисперсности, составляет менее 1%, что создает благоприятные условия для технологического процесса получения необходимых фракций керамической массы и отсутствию эффекта агрегатизации – появления комков тонкомолотых фракций, а также для выполнения расчетов по влажности масс для формования образцов.

В качестве связующего компонента использовали силикатное вяжущее на основе модифицирующей добавки из тонкомолотого пирофиллитого сырья и отвердителя.

Таблица 1

Химический состав пирофиллитового сырья месторождения Куль-Юрт-Тау

Оксид	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	$S_{общ}$	ППП
ПФС	59,212	0.907	36,15	1,478	0.005	0.277	0.388	0.419	0.674	0.15	0.01	18.766

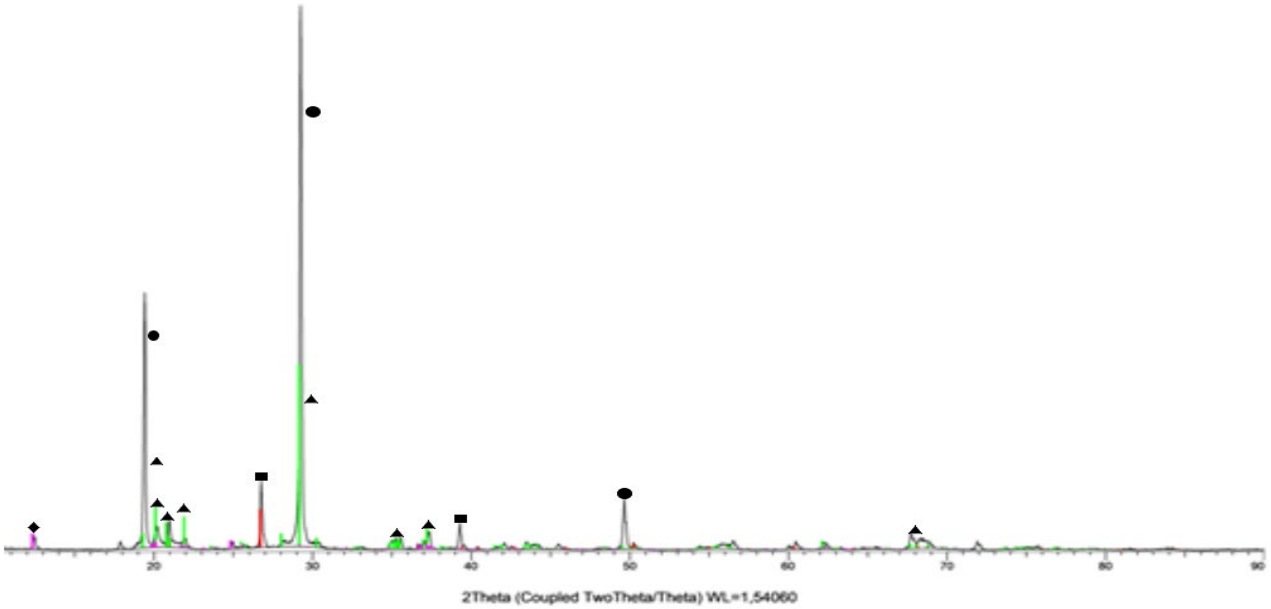


Рисунок 1. Рентгенофазовый анализ ПФС. Пики на рентгенограммах соответствуют линиям: - пирофиллит, - кремнезем, - алюмосиликаты, - пирофиллит (эталон).

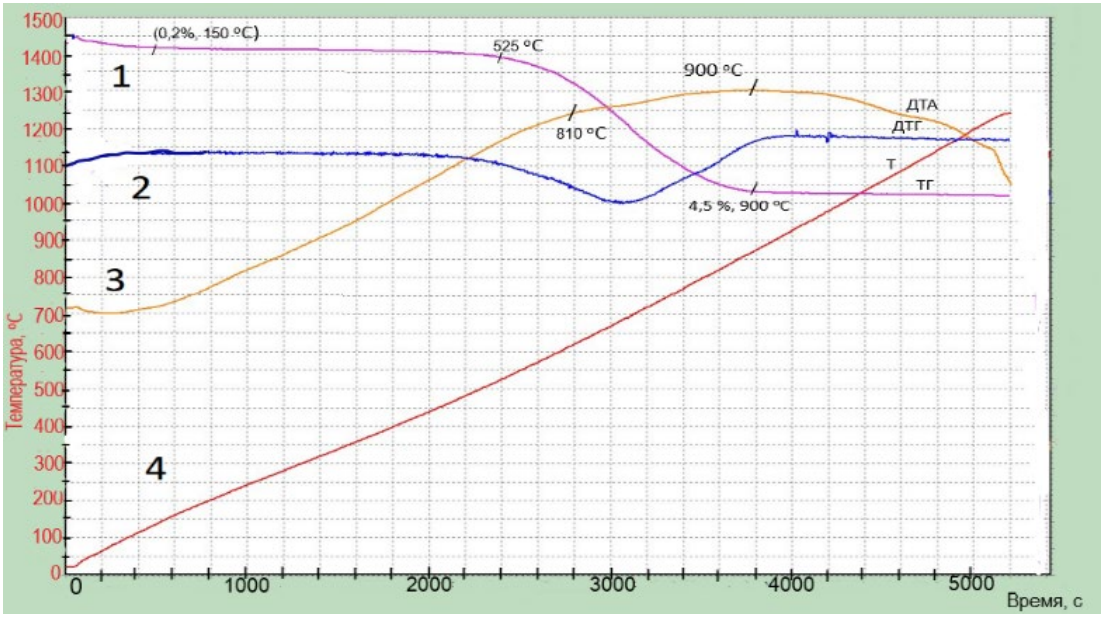


Рисунок 3 - КТА пирофиллитового сырья
1 – зависимость изменения массы от температуры (чувствительность 200 мг);
2 – зависимость дифференциального изменения массы от температуры; 3 – кривая дифференциального термического анализа;
4 – зависимость температуры от времени.

В результате выполнения научно-исследовательских и технологических работ спроектированы составы пирофиллитовых керамических масс на основе пирофиллитового сырья с выбором компонентов по зерновому составу, виду и количеству связующего. Составы соответствовали требованиям их использования в качестве материалов имеющих необходимую реологию для формования образцов и получения нужных деформационных и эксплуатационных свойств изделий.

Влажность керамической массы. Формуемость пирофиллитовой керамической массы в большей степени определяется влажностью, т.е. способностью шихты формировать изделие с нужными геометрическими размерами и максимально возможной плотностью в низкой температурной области термообработки. С целью определения технологичности формуемой массы изучен поэтапный процесс удаления влаги из массы методом термического анализа, который показал, что независимо от количества связующего, свободная вода уходит в области низких температур – до 120 ^{o}C, а связанная - в температурной области выше 500 ^{o}C. На рис. 4 показаны кривые КТА уменьшения массы из шихты с добавлением 15 % связующего. Свободная вода в количестве 4,6% интенсивно удаляется до температуры 150^{o}C (рис.4, кривая 1). На рис. 5 показаны кривые КТА по выявлению температурного диапазона интенсивного уменьшения массы с добавлением 22 % связующего. Здесь, соответственно, свободная вода в количестве 5,6 % также удаляется в низкотемпературной области - до температуры 160^{o}C (рис.5, кривая 1).

Для определения количества свободной воды в формуемой массе произведена сушка шихты с 15 % связующего путем доведения влажности до 5-7% (рис.6, кривая 1). Теоретическими исследованиями установлено и технологическими экспериментами подтверждено, что подготовленная для формования шихта должна иметь влажность около 6-7 %. Во всех случаях только при температурах выше 600-650 ^{o}C происходит удаление связанной воды (кривые 1, 2, рис. 4-6).

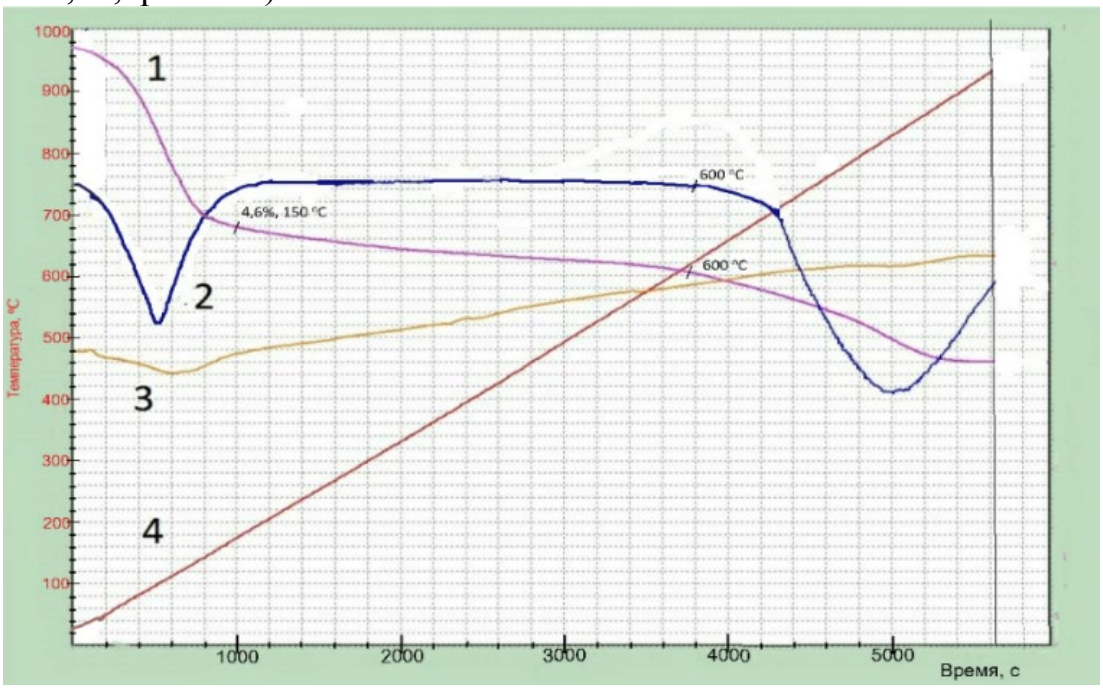


Рисунок 4 - КТА ПФС с 15 % связующего
1 – зависимость изменения массы от температуры;
2 – зависимость дифференциального изменения массы от температуры; 3 – кривая дифференциального термического анализа от температуры;
4 – зависимость температуры от времени.

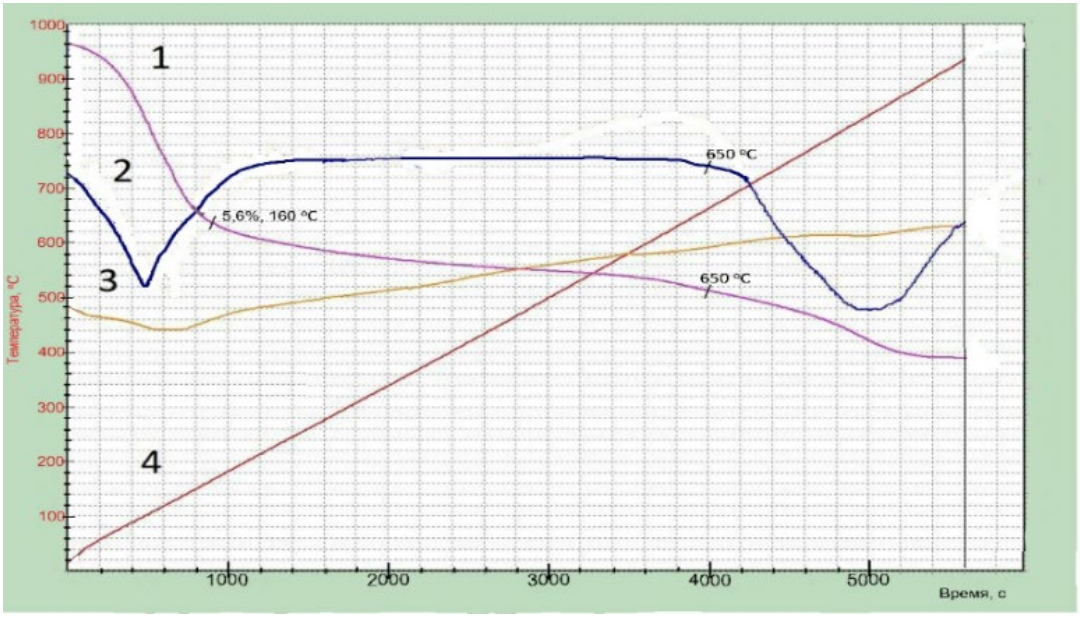


Рисунок 5 - КТА ПФС с 22 % связующего.
1 – зависимость изменения массы от температуры;
2 – зависимость дифференциального изменения массы от температуры; 3 – кривая дифференциального термического анализа от температуры;
4 – зависимость температуры от времени.

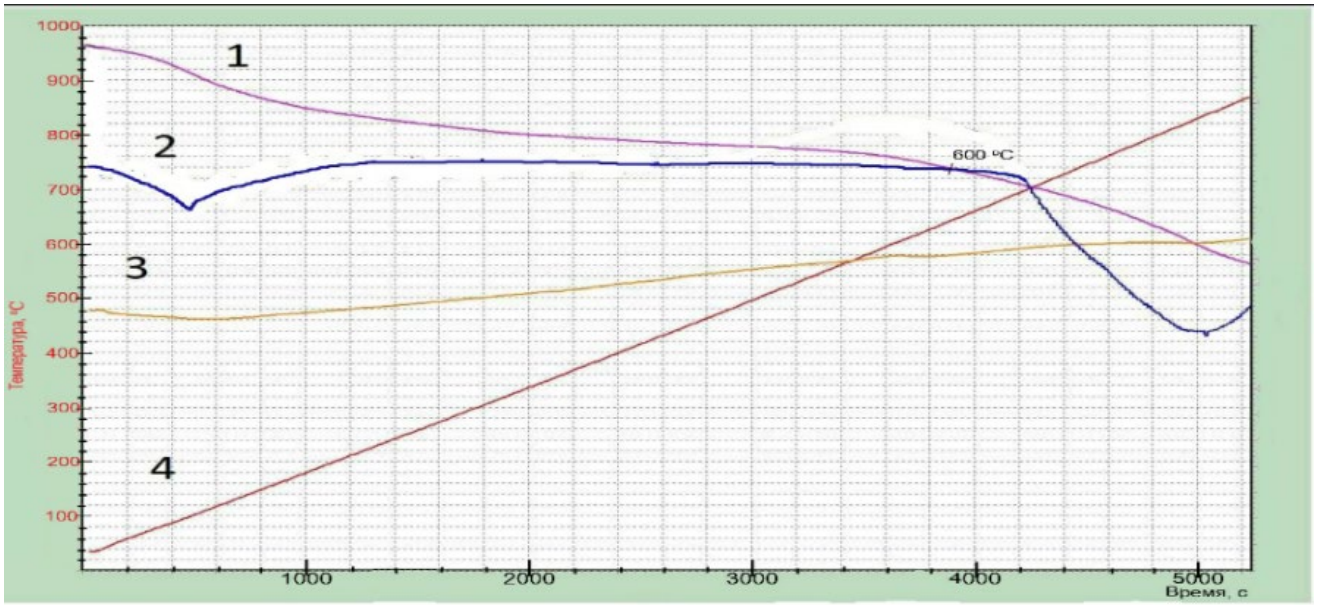


Рисунок 6 - КТА ПФС с 15 % связующего после сушки при комнатной температуре
1 – зависимость изменения массы от температуры; 2 – зависимость дифференциального изменения массы от температуры; 3 – кривая дифференциального термического анализа от температуры; 4 – зависимость температуры от времени.

Влияние температуры на свойства. Изучен процесс удаления свободной воды в составах на основе ПФС на примере состав ПФС с содержанием 22 %

связующего. Содержание воды в рассматриваемой системе в исходном состоянии составляет около 12% за счет ее содержания в связке, что подтверждается кривой термогравиметрии ТГ (кривая 1, рис. 5).

При комнатной температуре за 24 часа выдержки удаляется 8 % воды, за 48 часов удаляется 9 % воды от 12% теоретически возможного количества (рис.7). Изучение кинетики удаления свободной воды из шихты при температурах 20 (комнатная температура), 80, 100, 120^{o}C в нормальных условиях показало, что при температуре 80^{o}C за 6 часов выдержки удаляется около 8 %. Для полного удаления воды требуется около 24 часов выдержки (кривая 1, рис. 8). При температуре 100^{o}C за 6 часов выдержки удаляется около 10 %. Для полного удаления воды требуется около 16 часов выдержки (кривая 2). При 120^{o}C за 12 часов выдержки удаляется около 12% влаги, т.е. все теоретически возможное количество свободной воды (кривая 3).

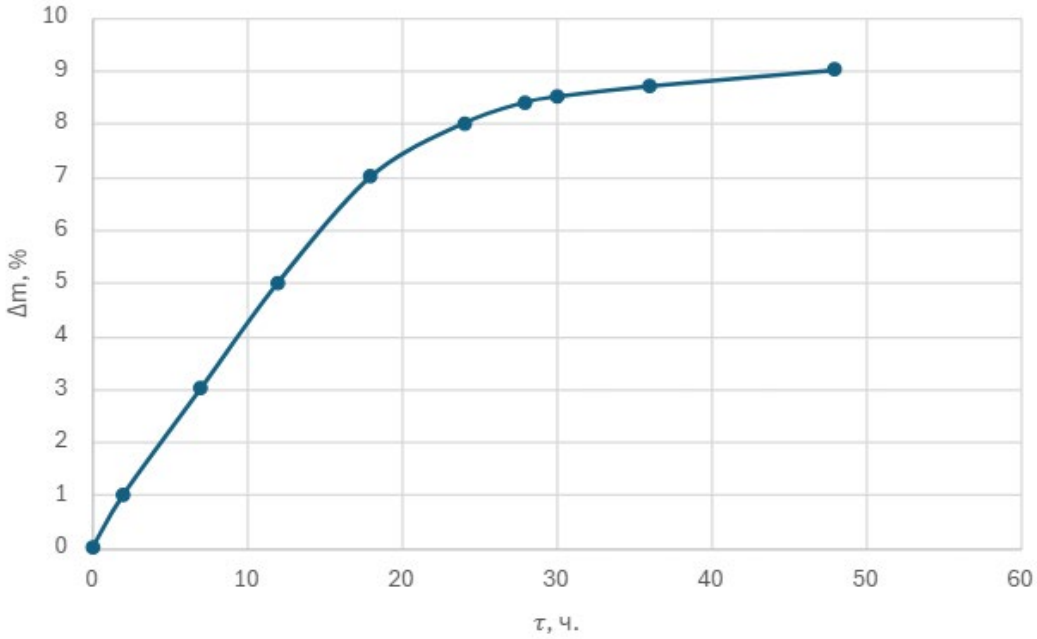


Рисунок 7 - Кривая зависимости изменения массы от времени выдержки при комнатной температуре образца на основе ПФС с 22% связующим

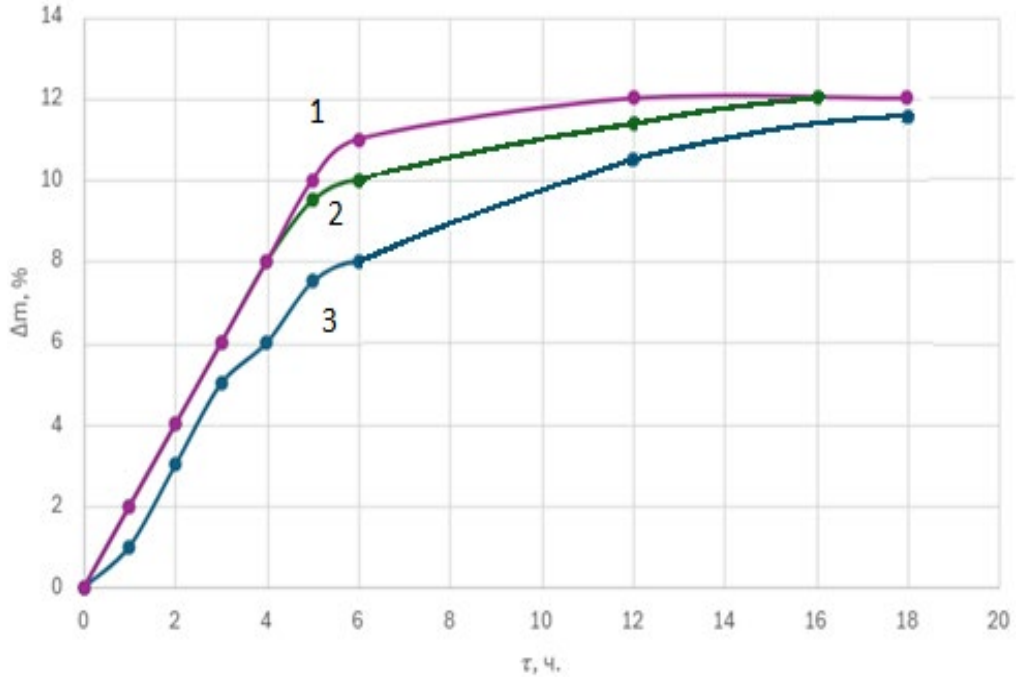


Рисунок 8 - Кривые зависимости изменения массы образца на основе ПФС №1 (образца №31) с 22% связующим от времени выдержки при температурах, ^{o}C: 1 – 80, 2 – 100, 3 – 120

Таким образом установлено, что термическая обработка при 120^{o}C в течении 24 часов достаточно для установления необходимых свойств в образцах. Скорость набора температуры с естественным остыванием, следующее: 8 часов до 80^{o}C, выдержка 4 часов при 80^{o}C, 6 часов до 120^{o}C, выдержка 6 часов при температуре 120^{o}C.

Температура упрочнения и текучесть масс. Изучено влияние температуры термической обработки на механическую прочность при сжатии в соответствии с ГОСТ Р 57606-2017 (ИСО 20504:2006) материала на примере состава ПФС с 22 % связующего.

Упрочнение материала происходит в диапазоне температур от 50 до 250 от значений 1,5 до 7,5 МПа (рис. 9).

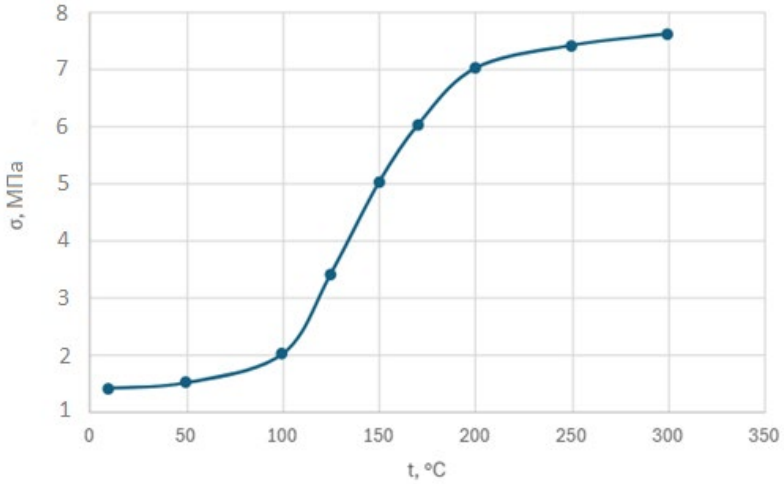


Рисунок 9 - Кривая зависимости прочности на сжатие образца ПФС с 22 % масс. Связующего от температуры термической обработки.

Разработана программа термической обработки материалов из шихты на основе ПФС и получена кривая режима термообработки, которая использована в технологиях изготовления материалов и изделий из ПФС (рис. 10).

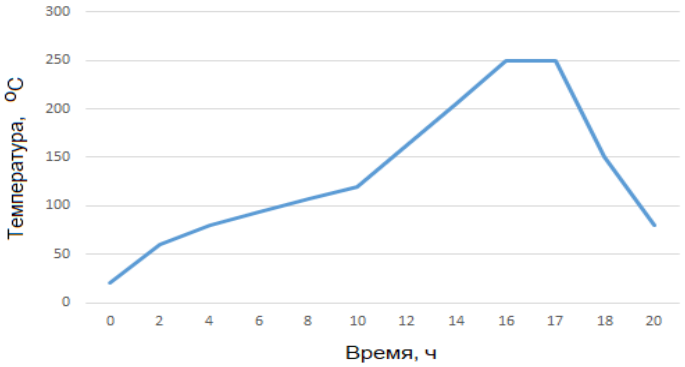
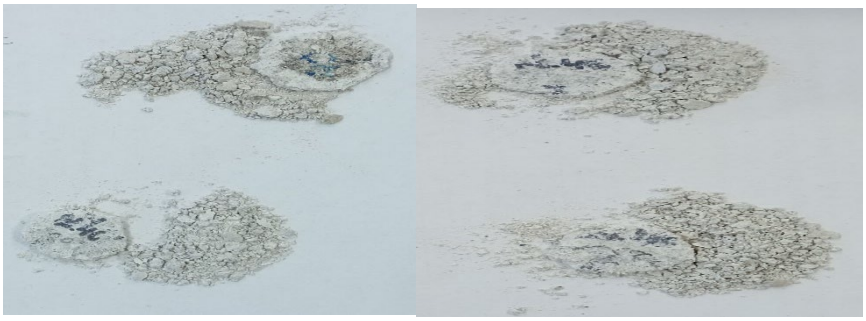
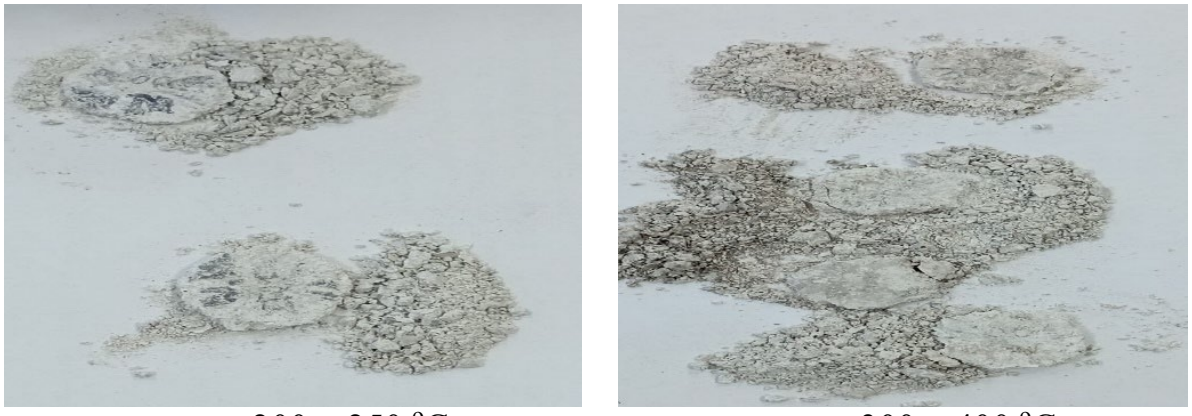


Рисунок. 10 - Кривая режима термической обработки

Установлено влияние температуры термической обработки и нагрузки на деформацию и текучесть образцов. Эксперименты выполнены на образцах диаметром 30 мм и толщиной 10 мм и под нагрузкой около 500 кг/см^2. Деформация и текучесть образцов из керамических масс сохраняется до температур 500-600^{o}C. (рис. 11).



20 и 100 °С 120 и 150 °С



200 и 250 °С 300 и 400 °С



500 и 650 °С

Рисунок 11 - Внешний вид испытанных на текучесть образцов после термической обработки

Установлено, что в температурном интервале 20-100°С – деформационное течение интенсивное, 120- 150°С – хорошее, 200 -400°С – умеренное, 400- 600°С – слабое. В рассмотренном интервале температур, до 600 градусов, хрупкого разрушения нет. Полученная кривая зависимости усилия начала деформации текучести (реологии) от температуры (рис. 12) имеет относительно стабильную величину в интервале от 150 до 500 градусов.

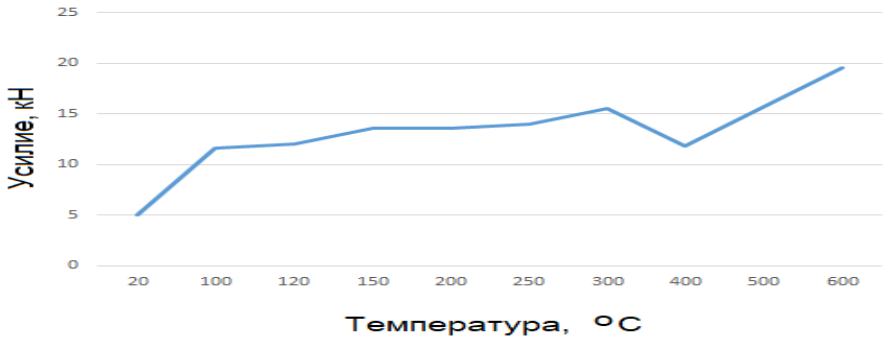


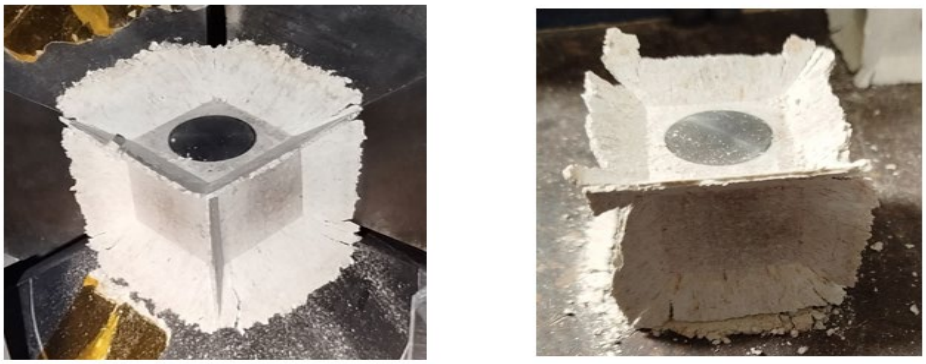
Рисунок. 12 - Кривая зависимости усилия деформации текучести от температуры

Таким образом, в интервале температур 200-500°С формируется состав материала, который соответствует по прочностным характеристикам для его пластического деформирования с хорошей текучестью и реологией. Такие свойства разработанных составов позволяют использовать их как керамические формовочные материалы в технологиях высоких давлений.

Применение керамических масс из ПФС в технологиях изделий. Результаты исследований легли в основу разработанных технологий изделий высокого давления (рис. 13).



а)



б)

Рисунок 13 - Изделия до (а) и после испытаний(б).

Литература

1. Кайбышев О.А., Валеев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. -М. металлургия, 1987. 214с.
2. Валеев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. =М. Логогс,2000. 271с.
3. Валеев Р.З., Жиляев А.П., Лэнгдон Дж. Объемные наноструктурные материалы: фундаметальные основы и применение. Саект- Петербург. Эко вектор, 2017. 480 с.
4. Технология штамповки поршней для двигателей внутреннего сгорания// Сайт
   института проблем сверхпластичности металлов российской академии наук.
5. Патент RU 2078747 C1 / Доценко В. М, Ляшенко А. Ф., Давыдов Н. А., Виноградов С. А., Ивахненко С. А. / Шихта для изготовления контейнера аппарата высокого давления / Опубл.: 1997.05.10
6. Патент RU 2125483 C1 / Боримский А. И., Нагорный П. А., Сороченко Т. А. / Контейнер аппарата для создания высокого давления и температуры / Опубл.: 1999.01.27.
7. Патент RU 2277074 C1 / Боримский И. А. / Шихта для изготовления контейнера аппарата высокого давления / Опубл.: 2006.05.27
8. Патент RU 2491986 C1 / Полушин Н. И., Лаптев А. И., Поздняков А. А. / Устройство высокого давления и высоких температур / Опубл.:2013.09.10
9. С.А.Виноградов. Влияние пластической деформации на механические свойства материалов контейнера АВД. Институт сверхтвердых материалов АН УССР, Киев. С.61-64. ?
10. Бакуль В.Н. и др. …. Син.алмазы, 1976, №2, с.25-30 (см.лит.1 по п.5) ?
11. Рябинин Ю.Н. …. – Изв.АН СССР. Сер.Физика Земли, 1974, №3, с.68-73. См. лит 4 по п.5. ?
12. Е. Б. Дайнеко, А. М. Юминов, А. Г. Токарев 1– Национальный технический университет «ХПИ», г. Харьков Caterine@i.ua 2– Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе; umin@mineralogy.ru Пирофиллитсодержащие породы Курьяновского и Овручского месторождений (Украина) как сырье для производства плотноспеченной керамики (научные руководители В. В. Зайков, Е. Ю. Федоренко) Миасс: ИМин УрО РАН, 2013г.
13. Шаяхметов. У. Ш. Пирофиллит и материалы на его основе / У.Ш.Шаяхметов, А.Г.Мустафин, Р.А.Амиров. – М.: Наука, 2007.
14. 10. Шаяхметов. У.Ш. Пирофиллит как сырье для производства огнеупоров и технической керамики / У.Ш.Шаяхметов, А.Р.Мурзакова // Новые огнеупоры. 2012. – №3. –С.20-22.
15. Бакунов. В.С. Технология композитов на основе пирофиллитового сырья месторождения Куль-Юрт-Тау / В.С.Бакунов, А.Р.Мурзакова, У.Ш.Шаяхметов, Л.В. Якупова // Стекло и керамика. 2013. – №2. – С.51-55.

16. Шаяхметов У.Ш. Технология композиционных материалов на основе пирофиллитового сырья / У.Ш.Шаяхметов, А.Р.Мурзакова, В.С.Бакунов // Новые огнеупоры. – 2011. – №3 – С.57.
17. Бакунов В.С. Изменения структуры при нагревании и высокотемпературная деформация композитов на основе пирофиллитового сырья месторождения Куль-Юрт-Тау / В.С.Бакунов, А.Р.Мурзакова, У.Ш.Шаяхметов, Л.В.Якупова // Стекло и керамика. – 2013. – №1. – С.22-25.
18. Бакунов В.С. Пирофиллитовое сырье месторождения Куль-Юрт-Тау как основа керамических композитов / В.С.Бакунов, А.Р.Мурзакова, У.Ш.Шаяхметов, Л.В.Якупова // Стекло и керамика.– 2011. – №12. – С.23-27.

© Шаяхметов У.Ш., 2026

УДК 691.3

Определение качественных показателей огнеупорной набивной массы

У.Ш. Шаяхметов, А.Р. Хамидуллин, А.В. Захаров, В.В. Чудинов, Э.Р. Кадырова
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Керамические композиционные набивные массы для футеровки индукторов цинкоплавильных печей (ФИЦП) уникальны, как и массы для корпусов высокого давления (КВД). Их уникальность в технических условиях их спекания и эксплуатации. Если материалы для КВД должны отвердевать без спекания и выдерживать давления свыше 10Гпа, переходя при этом в сверхпластическое состояние, то материалы для ФИЦП должны спекаться при температурах 450-550 ^{0}C, быть химически устойчивыми к расплавленному цинку, не должны позволять проникать текучему раплавленному цинку проникать в микропоры и не должны истираться потоком расплавленного цинка и иметь несмачиваемость с расплавленным цинком. Уникальность требует выбора минерального и фракционного состава керамической смеси в специфических узких интервалах значений. Для этого требуются специальные методики анализа подготовленных смесей при поступлении на предприятие и при её изготовлении. Исследованию указанной проблемы посвящена наша работа.

1.1 Определение усадки (расширения) при нагреве (в процессе спекания)

Согласно условиям п.1.1.1.1 отчета №2 и ГОСТ Р 5402.1-2000 проведена серия экспериментов по определению усадки (расширения) при нагреве до температуры 550 ^{o}C, до температуры 1000 ^{o}C с целью определения температуры спекания сухой набивной массы и температуры применения до температуры 1000 ^{o}C, обозначенной эталонной «ТАТ».

Образцы были подготовлены цилиндрической формы диаметром 50±0,1 мм, высотой 65±0,1 мм. Для определения повторяемости результатов экспериментов выбраны 5 образцов без визуально наблюдаемых внешних дефектов и неровностей поверхности.

Производили нагрев образцов от 20 до 550 ^{o}C со скоростью 0,5 ^{o}C/мин в кварцевом дилатометре вертикального исполнения, выдерживали 2 часа при температуре 550 ^{o}C (до 1000 ^{o}C) и остужали до температуры 20 ^{o}C путем естественного охлаждения в закрытой камере дилатометра.

Для взвешивания образцов применены лабораторные весы с ценой деления 0,01 г.

Для насыщения жидкостью (водой) применяли установку для вакуумирования образцов при давлении 0,02 бар, опрыскивали образцы водой температурой 20 ^{o}C (плотность при температуре **20 °C,** согласно ГОСТ 5180-2015, составляет **998,1995 кг/м³)**.

По причине отсутствия технической возможности подготовки образца набивной массы при температуре 20 °С, общий объем образца до нагрева V_1, см^3, вычислен по формуле:

$$V = \frac{m}{\rho}$$

где m – масса сухого образца, г;

ρ – кажущаяся плотность образца, г/см^3.

Общий объем образца после нагрева V_2, см^3, вычислен по формуле:

$$V = \frac{m_2 - m_3}{\rho_ж}$$

m_2 – масса насыщенного жидкостью образца, г;

m_3 – масса насыщенного жидкостью образца при гидростатическом взвешивании, г;

$\rho_ж$ – плотность насыщающей жидкости при температуре испытания, г/см^3.

Объемную усадку определяли по формуле:

$$\pm\Delta V = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \cdot 100$$

Таблица 1.1 – Таблица обработки результатов при определении усадки (расширения) при нагреве

№ образца	m_1, г	m_2, г	m_3, г	$\rho_ж$, г/см^3 (20 °С)	V_1, см^3	V_2, см^3	±ΔV, %
при нагреве до 550 °С							
1.	392,00			0,9982	126,78		0,00
		410,15	283,60			126,78	
2.	391,90				128,70		0,18
		412,20	283,50			128,93	
3.	395,80				129,77		-0,13
		415,15	285,55			129,60	
4.	462,60				155,75		0,10
		486,70	330,80			155,90	
5.	392,10				126,89		-0,15
		410,25	283,55			126,70	
при нагреве до 1000 °С							
1.	391,90			0,9982	128,91		-0,62
		411,38	283,50			128,11	

2.	392,05				128,67		-0,65
		411,60	284,00			127,83	
3.	392,10				128,85		-0,69
		411,63	283,90			127,96	
4.	392,10				128,60		-0,59
		411,71	284,10			127,84	
5.	392,00				128,65		-0,65
		411,38	283,80			127,81	

Абсолютная (аппаратная) погрешность электронных весов составляет 0,01 г. Относительная погрешность составляет $\varepsilon = \frac{\Delta m}{m} = \frac{0,01}{390,53} \cdot 100\% = 0,00025\%$. Если образец имеет длину 65 мм, то 0,013 % от него составляют 0,00845 мм.

Следовательно, усадка при нагреве до 550 ^{o}C составляет 0 ± 0,00845 мм (0 ± 0,013 %), усадка при нагреве до 1000 ^{o}C составляет 0,65 ± 0,00845 мм (0,65 ± 0,013 %).

По причине отсутствия термической усадки при термообработке в диапазоне температур до 550 ^{o}C, температуру спекания определить классическим способом не представляется возможным. В этом случае следует определять температуру спекания материала кинетикой упрочнения, водопроницаемостью.

1.2 Дилатометрия (определение КЛТР)

Согласно условиям п.1.1.1.1 отчета №2 и ГОСТ Р 57743-2017 проведена серия экспериментов по определению термического поведения расширения-усадки и определению коэффициента линейного термического расширения образцов после термической обработки при температуре 550 ^{o}C, обозначенных эталонной «ТАТ».

Образцы были подготовлены цилиндрической формы диаметром 65±0,1 мм, высотой 100±0,1 мм. Для определения повторяемости результатов экспериментов выбраны 5 образцов без визуально наблюдаемых внешних дефектов и неровностей поверхности.

Производили нагрев образцов от 20 до 550 ^{o}C со скоростью 2 ^{o}C/мин и выдержку температуры в течении 5 часов при температуре 550 ^{o}C в кварцевом дилатометре вертикального исполнения. Термическое расширение при температуре 550 ^{o}C составило 0,42 % (0,29 мм), а коэффициент линейного термического расширения составляет 7,3 $\cdot 10^{-6}$ K^{-1}. Абсолютная (аппаратная) погрешность вертикального дилатометра составляет 0,005 мм (абсолютная

погрешность микрометрического измерителя). Относительная погрешность составляет $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} = \frac{0{,}005}{0{,}29} \cdot 100\% = 1{,}7\%$.

Таблица 1.2 – Таблица результатов дилатометрии

№ п/п	КЛТР при температурах, $\cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$				
	200 °С	300 °С	400 °С	500 °С	550 °С
1.	5,30	5,30	5,90	7,40	7,50
2.	5,20	5,20	6,00	7,50	7,60
3.	5,80	5,80	6,60	8,20	8,30
4.	5,00	5,00	5,90	7,40	7,50
5.	5,40	5,40	6,10	7,60	7,70

В целях увеличения достоверности результатов дилатометрии использовался метод оптической дилатометрии. Для этого использовался горизонтальный оптический дилатометр Misura ODLT (Expert System Solution, Италия). Образец подготовлен с размерами 5х5х50 мм^3, согласно требованиям методики испытания.

На рис.1.1 приведены кривая зависимости термического расширения от температуры и кривая зависимости коэффициента линейного термического расширения от температуры. Расширение образца до температуры 375 °С происходит линейно до 0,21 %. В диапазоне температур 375-500 °С наблюдается увеличение интенсивности расширения, возможно связанного с фазовым переходом второго рода в связующем компоненте сухой набивной массы, в итоге термическое расширение при температуре 550°С составляет 0,41%. Коэффициент линейного термического расширения наблюдается в пределах 5,3-6 $\cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$ при нагреве до 375 °С, а также увеличением до 7,6 $\cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$ при нагреве до 550 °С. «Скачки» на кривой 2 до температуры 100 °С объясняются присутствием влагообмена образца с воздушной средой и образованием оптических явлений на измеряемой поверхности оптической системой.

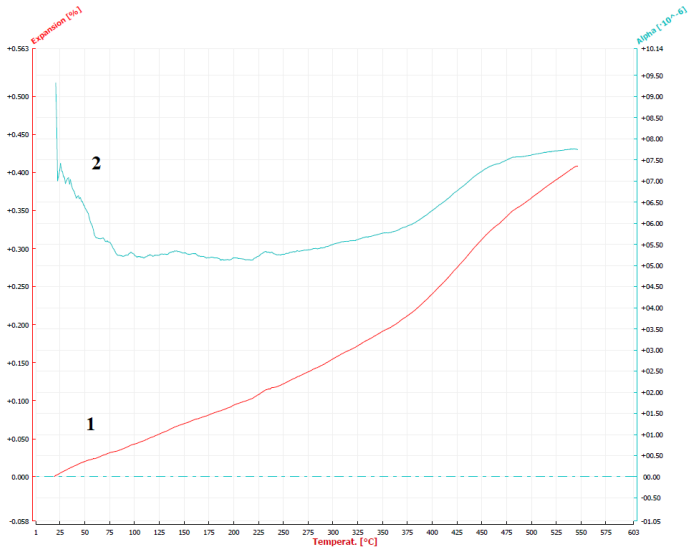


Рисунок 1.1 - Результаты дилатометрии:
1 – кривая зависимости термического расширения от температуры;
2 – кривая зависимости коэффициента линейного термического расширения от температуры.

Абсолютная (аппаратная) погрешность горизонтального оптического дилатометра составляет 0,0005 мм (абсолютная погрешность оптической измерительной системы).

Относительная погрешность составляет $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} = \frac{0{,}0005}{0{,}205} \cdot 100\% = 0{,}24\%$.

Следовательно, термическое расширение при температуре 550 °С составляет 0,41 ± 0,000984 % (0,205 ± 0,0005 мм). Коэффициент линейного термического расширения составляет (7-8) · 10^{-6} $К^{-1}$.

1.3 Максимальная температура использования (эксплуатации).

В соответствии с п. 6.6 приложения 2 этапа 2, аналогично п.1.1 настоящего отчета, проведены эксперименты по определению максимальной температуры использования. Усадка при нагреве до 1000 °С составила чуть менее 1 %, что соответствует максимальной температуре эксплуатации.

1.4 Теплопроводность

Определение теплопроводности проводилось согласно ГОСТ 12170-2021 при температурах на горячей стороне образца 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 °С.

Тепловой поток через образец определяется по формуле:

$$Q = c\ \nu_{кал} \Delta t_{кал},\ Вт,$$

где с – теплоёмкость воды (4190 Дж/(кг К)),

$\nu_{кал}$ – массовый расход воды через калориметр,

$\Delta t_{кал}$ – повышение температуры воды в калориметре.

Теплопроводность образца определяется по формуле:

$$\lambda = \frac{Q h_{\text{обр}}}{S \Delta T_{\text{обр}}}, \text{ Вт/(м·К)},$$

где Q – тепловой поток через образец, Вт,
$h_{обр}$ – расстояние между контрольными термопарами, м,
S – площадь калориметра, (0,00139 м^2),
$\Delta T_{обр}$ – понижение температуры на образце, К.

Результаты определения теплопроводности приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - Теплопроводность образцов сухих набивных смесей

Образец «ТАТ» ($h_{обр}$ = 63,38 мм = 0,06338 м, $\nu_{кал}$ = 325 мл/мин = 0,00542 кг/с)					
Температура, °С	Температуры воды на входе и выходе из калориметра, ^{o}С	Температуры на горячей и конечной сторонах образца, ^{o}С	Средняя температура образца, ^{o}С	Тепловой поток Q, Вт	Коэффициент тепло-проводности λ, Вт/(м·К)
200	$t_{вх}$ = 22,00	$T_{гор}$ = 200,0	114,7	2,2710	0,607
	$t_{вых}$ = 22,10	$T_{хол}$ = 29,4			
400	$t_{вх}$ = 22,00	$T_{гор}$ = 400,0	217,7	5,6775	0,710
	$t_{вых}$ = 22,25	$T_{хол}$ = 35,4			
600	$t_{вх}$ = 22,05	$T_{гор}$ = 600,0	322,0	9,0839	0,745
	$t_{вых}$ = 22,45	$T_{хол}$ = 43,9			
800	$t_{вх}$ = 22,10	$T_{гор}$ = 800,0	432,9	25,8969	0,987
	$t_{вых}$ = 22,80	$T_{хол}$ = 65,8			
1000	$t_{вх}$ = 22,20	$T_{гор}$ = 1000,0	535,5	22,7098	1,114
	$t_{вых}$ = 23,20	$T_{хол}$ = 70,9			
1300	$t_{вх}$ = 22,50	$T_{гор}$ = 1200,0	641,5	27,2518	1,112
	$t_{вых}$ = 23,70	$T_{хол}$ = 82,9			

Уравнение теплопроводности: $\lambda(t) = 0{,}4551 + 0{,}0007t – 0{,}07\times10\text{-}6\ t^2$

Образец «Н-30» ($h_{обр}$ = 61,42 мм = 0,06142 м, $\nu_{кал}$ = 360 мл/мин = 0,006 кг/с)					
Температура, °С	Температуры воды на входе и выходе из калориметра, °С	Температуры на горячей и конечной сторонах образца, °С	Средняя температура образца, °С	Тепловой поток Q, Вт	Коэффициент тепло-проводности λ, Вт/(м·К)
200	$t_{вх}$ = 23,30	$T_{гор}$ = 200,0	113,6	1,2570	0,321
	$t_{вых}$ = 23,35	$T_{хол}$ = 27,1			
400	$t_{вх}$ = 23,30	$T_{гор}$ = 400,0	214,6	5,0280	0,600
	$t_{вых}$ = 23,50	$T_{хол}$ = 29,1			
600	$t_{вх}$ = 23,30	$T_{гор}$ = 600,0	315,3	12,5700	0,975
	$t_{вых}$ = 23,80	$T_{хол}$ = 44,3			
800	$t_{вх}$ = 23,35	$T_{гор}$ = 800,0	422,2	17,5980	1,029
	$t_{вых}$ = 24,05	$T_{хол}$ = 44,3			
1000	$t_{вх}$ = 23,45	$T_{гор}$ = 1000,0	528,8	22,6260	1,061
	$t_{вых}$ = 24,35	$T_{хол}$ = 57,6			
1200	$t_{вх}$ = 23,50	$T_{гор}$ = 1200,0	631,2	27,6540	1,074
	$t_{вых}$ = 24,70	$T_{хол}$ = 62,4			

Уравнение теплопроводности: $\lambda(t) = -0{,}1272 + 0{,}0024t - 1{,}0\times10^{-6}\,t^2$

Абсолютная (аппаратная) погрешность измерительной системы составляет ± 1 °С (абсолютная погрешность термопары ТПП 13(R)).

Относительная погрешность при температуре 400 °С составляет $\varepsilon_{400} = \frac{\Delta T}{T} = \frac{1}{400} \cdot 100\% = 0{,}25\%$.

Относительная погрешность при температуре 800 °С составляет $\varepsilon_{800} = \frac{\Delta T}{T} = \frac{1}{400} \cdot 100\% = 0{,}125\%$.

Теплопроводность сухих набивных масс при температуре 400 °С составляет (0,600-0,710) ± 0,0018 Вт/(м·К).

Теплопроводность сухих набивных масс при температуре 800 °С составляет (0,725-1,029) ± 0,0013Вт/(м·К).

Рекомендация: определение значений теплопроводности сухих набивных смесей отсутствует в случае подтверждения соответствующего химического

состава по содержанию оксида алюминия более 85%, а также присутствующего вяжущего компонента в количестве не более 5% влияет незначительно, что не отражается на эксплуатационных характеристиках набивных масс из сухих смесей, применяемых в индукторах.

1.5 Определение плотности, пористости и водопоглощения

Согласно описанию, приведенному в п.5 приложения 2 отчета 2, определены кажущаяся плотность, открытая (кажущаяся) пористость и водопоглощение.

Таблица 1.4 – Кажущаяся плотность, открытая пористость и водопоглощение эталонных образцов

№ образца	Масса образца, *г*			Плотность жидкости $\rho_ж$, г/см^3 (при 20 °С)	Кажущаяся плотность ρ, г/см^3	Водопоглощение *B*, %	Открытая пористость $П_0$, %
	Сухого m_1	Насыщенного жидкостью на воздухе m_2	Насыщенного и погруженного в жидкость m_3				
Материал «ТАТ», температура спекания 450°С, диаметр 65 мм, высота 65 мм							
1.1	392,00	410,15	283,60	0,9982	3,092	4,63	16,7
1.2	391,90	412,20	283,50		3,045	5,17	15,8
1.3	395,80	415,15	285,55		3,050	4,90	14,9
1.4	462,60	486,70	330,80		2,970	5,20	15,5
1.5	392,10	410,25	283,55		3,090	4,62	16,7
Средние значения					**3,05**	**4,90**	**15,9**
Материал «ТАТ», температура спекания 550°С, диаметр 65 мм, высота 65 мм							
2.1	391,90	412,20	283,50	0,9982	3,040	5,18	18,73
2.2	392,05	412,40	284,00		3,047	5,19	18,83
2.3	392,10	412,40	283,90		3,043	5,18	18,76
2.4	392,10	412,45	284,10		3,049	5,19	18,84
2.5	392,00	412,20	283,80		3,047	5,15	18,67

Средние значения	**3,045**	**5,18**	**18,77**

Абсолютная (аппаратная) погрешность электронных весов составляет 0,05 г. Относительная погрешность измерений составляет $\varepsilon = \frac{\Delta m}{m} = \frac{0,05}{392,00} \cdot 100\% = 0,013\%$. Также учитывается правило округления, относящая к относительной погрешности расчетов со значением ± 0,0005 (г/см^3) в случае вычисления кажущейся плотности, со значением ± 0,005 (%) в случае вычисления открытой пористости и водопоглощения эталонных образцов.

Для ЭТАЛОННОГО образца ТАТ, термообработанного при температурах 450-550^{o}С, кажущаяся плотность имеет значения в диапазоне 3,04-3,09 г/см^3, открытая пористость в диапазоне 15-17%, водопоглощение – 4,5-5,2%.

1.6 Прочность при сжатии

В соответствии с описанием, приведенным в п. 4.2 приложения 2 отчета 2 и ГОСТ 4071.1-2021, определена прочность при сжатии эталонного образца.

Таблица 1.5 – Определение предела прочности при сжатии

№ п.п.	Высота, см	Диаметр, см	Площадь основания, см^2	Разрушающая нагрузка, кг·с	Предел прочности, кг·с/см^2	Предел прочности, МПа
1.	5,00	5,02	19,79	6221,58	314,38	30,83
2.	5,12	5,02	19,79	6011,61	303,77	29,79
3.	5,04	5,02	19,79	5989,44	302,65	29,68
4.	5,20	5,02	19,79	6159,04	311,22	30,52
5.	5,12	5,00	19,63	6091,19	310,30	30,43
Среднее значение					**308,46**	**30,25**

Абсолютная (аппаратная) погрешность измерительной системы испытательного пресса СИ-2 ИП-100 составляет 1%. Следовательно, порядок средних показаний 58,94 кН, 1 процент которых составляет 0,59 кН (60 кг·с), а влияние на предел прочности 3 кг·с/см^2 (0,29 МПа).

Относительная погрешность измерений системы испытательного пресса СИ-2 ИП-100 составляет: $\varepsilon = \frac{\Delta F}{F} = \frac{0,59}{58,94} \cdot 100\% = 1\%$.

Абсолютная (аппаратная) погрешность штангенциркуля составляет 0,01 мм.

Относительная погрешность измерений составляет: $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} = \frac{0.01}{50} \cdot 100\% = 0,02$ %.

ГОСТ 4071.1-2021 определяет относительную погрешность измерений – не более 2%.

Для ЭТАЛОННОГО образца ТАТ, термообработанного при температурах 550^{o}С прочность при сжатии имеет значения 30,25 ± 0,6 МПа.

1.7Определение зернового состава (фракционного)

Сухой способ определния состава

В соответствии с описанием, приведенным в п. 3.2.1 приложения 2 отчета 2, проведена серия экспериментов по определению зернового состава сухой набивной смеси ТАТ, принятой за эталон.

Выбраны 5 проб из разных партий эталонной сухой набивной массы ТАТ, результаты ситового анализа показаны в таблице 1.6

Таблица 1.6 - Зерновой состав сухой смеси по результатам сухого просеивания

Фракция, мм (по ситу)	Проба 1, %	Проба 2, %	Проба 3, %	Проба 4, %	Проба 5, %	Среднее значение, %	Рекомендуется принять, %
более 3,2	7,70	8,96	2,07	1,81	1,73	4,45	5 ± 3
2,0-3,2	12,40	11,40	14,54	14,49	12,35	13,04	13 ± 2
1,0-2,0	20,90	17,74	23,73	24,07	23,62	22,01	22 ± 3
0,63-1,0	4,10	5,12	4,28	4,11	4,06	4,33	4 ± 1
0,50-0,63	12,10	13,75	11,55	12,09	12,80	12,46	13 ± 3
0,315-0,5	3,00	3,74	2,50	2,47	2,55	2,85	3 ± 1
0,16-0,315	13,08	12,31	12,52	12,46	12,83	12,64	12 ± 1
менее 0,16	14,02	14,41	14,21	10,67	12,29	13,12	27 ± 3
Всего:	100,00	100,00	100,0	100,0	100,00	100,00	

Мокрый способ определния сотава

В соответствии с описанием, приведенным в п. 3.2.2 приложения 2 отчета 2, проведена серия экспериментов по определению зернового состава сухой набивной смеси ТАТ, принятой за эталон.

Выбраны 2 пробы из разных партий эталонной сухой набивной массы ТАТ, результаты мокрого ситового анализа показаны в таблице 1.7. Используемая жидкость для мокрого ситового анализа – вода питьевая.

Таблица 1.7 – Зерновой состав сухой смеси по результатам мокрого просеивания

Фракция, мм (по ситу)	Проба 1, %	Проба 2, %	Среднее значение, %	Рекомендуется принять, %
более 3,2	9,80	8,10	8,95	9 ± 1
2,0-3,2	13,10	15,10	14,10	14 ± 2
1,0-2,0	27,60	21,70	24,65	25 ± 3

0,63-1,0	10,50	8,50	9,5	9 ± 2
0,50-0,63	3,80	7,00	5,4	5 ± 2
0,315-0,5	2,50	3,10	2,8	3 ± 1
0,16-0,315	7,90	9,50	8,7	9 ± 1
менее 0,16	2,10	1,20	1,65	27 ± 3
Всего:	100,00	100,00	100,00	

1.8 Термостойкость образцов из сухой смеси

В соответствии с условиями ГОСТ 7875.0-2018 проведена серия экспериментов по определению термической стойкости сухой набивной смеси ТАТ, обозначенную эталоном. Образцы подготовлены диаметром 50 мм, высотой 50 мм, термообработаны при температуре 550 ^{o}C. Подобраны 3 образца.

В связи с рабочей температурой индукционной печи разогрева цинка не более 550 ^{o}C, за максимальную температуру испытания ТЗ установлена 550 ^{o}C. В ином случае, при нагреве до 950 ^{o}C образцы сухой набивной смеси могут находиться в другом структурном состоянии, поскольку кроме оксида алюминия в составе присутствуют легкоплавкие вяжущие компоненты. Образцы нагревались в муфельной печи до температуры 550 ^{o}C, выдерживались 30 минут и перемещались в резервуар с проточной водой из системы холодного водоснабжения с температурой 7 ^{o}C.

В пределах 100 циклов образцы оставались без видимых дефектов поверхности и потерь прочности.

1.9 Определение водопроницаемости

В соответствии с условиями ГОСТ 13993-78 проведена серия экспериментов по определению водопроницаемости эталонной сухой набивной смеси ТАТ.

Создана экспериментальная установка, обеспечивающая давление водой 0,1 МПа, герметичность образца с боковых сторон, прохождение воды одноосно (рис.1.2).

Образцы подготовлены в виде цилиндров диаметром 40 мм, толщиной 20 мм, термообработаны при температурах от 20 до 550 ^{o}C. Образцы набиты в резьбовую муфту.



Рис.1.2 - Фотография установки для определения водопроницаемости набивной массы

Таблица 1.8 – Таблица результатов испытаний на водопроницаемость

Номер образца	Время τ_0 достижения необходимого давления воды, мин:сек	Время τ_1 появления влажного пятна, мин:сек	Время τ_2 через которое поверхность становиться влажной, мин:сек	Среднее время τ_2, мин:сек
250 °С				
1	0:10	32:30	45:00	45:00
2	0:10	31:50	45:10	
3	0:10	32:10	44:55	
300 °С				
1	0:10	22:20	32:10	32:10
2	0:10	23:10	32:30	
3	0:10	22:30	31:50	
450 °С				
1	0:10	19:10	29:20	29:20

2	0:10	19:40	29:30	
3	0:10	19:20	29:15	
500 °C				
1	0:10	1:00	2:40	2:35
2	0:10	1:05	2:35	
3	0:10	1:10	2:40	
550 °C				
1	0:10	0:55	2:20	2:20
2	0:10	1:05	2:22	
3	0:10	1:05	2:20	

В соответствии с заключением п. 1.1 температуру спекания определяем за счет изменения структуры материала, выявляемого водопроницаемостью. Поскольку керамика на основе оксида алюминия спекается при температурах не ниже 1750 °С, то упрочнение при температурах ниже 600 °С может происходит за счет прохождения химических реакций, следовательно, присутствует в составе вяжущий компонент, активирующийся в диапазоне 450-550 °С. По причине присутствия тонкой фракции менее 160 мкм в составе сухой смеси около 20%, где происходят физико-химические процессы спекания во время нагрева начиная от 450 °С пористость увеличивается, следовательно, увеличивается водопроницаемость, что наблюдается на рис. 1.3.

Для эталонного образца ТАТ, термообработанного при температуре 550 °С водопроницаемость составляет около двух минут. Водопроницаемость за единицу времени составляет 1,8 ± 0,1 г/см^2·час.

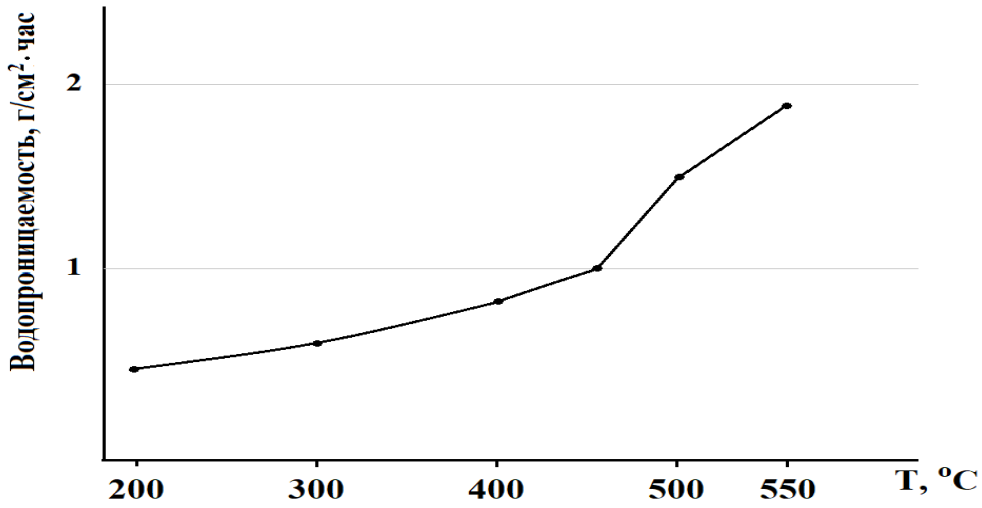


Рисунок -1.3. Зависимость водопроницаемости образца материала сухой набивной смеси от температуры термообработки

1.10 Химический состав

Химический состав эталонной сухой смеси «ТАТ» определен с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на двух спектрометрах одновременно: Xenemetrix модели X-Calibur (Израиль) и Bruker S4 Pioneer (Германия) по одной методике и разными специалистами.

Таблица 1.9 – Химический состав эталонной сухой смеси «ТАТ»

Наименование компонента	Проба 1, %	Проба 2, %	Проба 3, %	Среднее значение, %	Рекомендуется принять, %
SiO_2	5,52	5,30	4,10	5,31	5 ± 2
Al_2O_3	90,40	91,10	93,10	92,20	92 ± 2
TiO_2	0,20	0,15	0,14	0,16	0,16
Fe_2O_3	1,44	1,45	1,21	1,36	1,36
ППП*	2,44	2,00	1,45	1,96	2 ± 1

* прочие присутствующие примеси

При анализе химического состава качества сухой набивной смеси необходимо, смотреть содержание оксида алюминия Al_2O_3, должно быть не менее 90 %.

2. Подготовка рекомендаций по обеспечению сходимости получаемых результатов входного контроля – определение величины относительной погрешности выполняемых измерений от исходного химического и гранулометрического состава набивной массы

Изучение сходимости (повторяемости) результатов экспериментов проводилось в соответствии с требованиями ГОСТ **Р ИСО 5725-1-2002 и ГОСТ Р 51672-2000 [1,2].**

2.1 Химический состав эталонной сухой смеси «ТАТ»

Химический состав эталонной сухой смеси «ТАТ» определен с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа на двух спектрометрах одновременно: Xenemetrix модели X-Calibur (Израиль) и Bruker S4 Pioneer (Германия) разными специалистами. Результат исследования химического состава приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав эталонной сухой смеси «ТАТ»

Наименование компонента	Проба 1, %	Проба 2, %	Проба 3, %	Среднее значение, %	Рекомендуется принять, %
SiO_2	5,52	5,30	4,10	5,31	5 ± 2
Al_2O_3	90,40	91,10	93,10	92,20	92 ± 2
TiO_2	0,20	0,15	0,14	0,16	0,16
Fe_2O_3	1,44	1,45	1,21	1,36	1,36

ППП*	2,44	2,00	1,45	1,96	2 ± 1

* прочие присутствующие примеси

Предел допускаемой относительной погрешности спектрометров X-Calibur регламентирован методикой поверки РТ-МП-2288-448-2015 от 23.07.2015 ФБУ «Государственный центр стандартизации, метрологии и испытаний в г. Москве» (ФБУ «РОСТЕСТ-МОСКВА): измерения в диапазоне концентраций от 0,01% до 0,10% имеет значение 40,0 %, измерения в диапазоне от 0,10% до 0,50% имеет значение 10,0 %, измерения в диапазоне от 0,50% до 100,0% имеет значение 5,0 %. Предел обнаружения химических элементов при содержании (массовой доли) – 0,0001 %.

Предел допускаемой относительной погрешности спектрометров Bruker S4 Pioneer приведен в приложении к свидетельству № 13728 об утверждении типа средства измерений: измерения в диапазоне концентраций от 0,0001 до 0,01 имеет значение 5,0 %, измерения в диапазоне от 0,01 до 1,0 имеет значение 2,0 %, измерения в диапазоне от 1,0 до 100,0% имеет значение 0,05 %. Предел обнаружения химических элементов при содержании (массовой доли) – 0,01 %.

Повторяемость (сходимость) результатов исследования химического состава подтверждена в соответствии с условиями **ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 и ГОСТ Р 51672-2000.**

2.2 Гранулометрический состав эталонной сухой смеси «ТАТ»

Мокрый способ определния зернового состава

В соответствии с описанием, приведенным в п. 3.2.1 приложения 2 отчета 2, проведена серия экспериментов по определению зернового состава сухой набивной смеси ТАТ, принятой за эталон.

Выбраны 5 проб из разных партий эталонной сухой набивной массы ТАТ, высушенных при температуре 100 ^{o}C, результаты ситового анализа показаны в таблице 2.2

Табица 2.2 - Зерновой состав сухой смеси по результатам сухого просеивания

Фракция, мм (по ситу)	Проба 1, %	Проба 2, %	Проба 3, %	Проба 4, %	Проба 5, %	Среднее значение, %	Рекомендуется принять, %
более 3,2	7,70	8,96	2,07	1,81	1,73	4,45	5 ± 3
2,0-3,2	12,40	11,40	14,54	14,49	12,35	13,04	13 ± 2
1,0-2,0	20,90	17,74	23,73	24,07	23,62	22,01	22 ± 3
0,63-1,0	4,10	5,12	4,28	4,11	4,06	4,33	4 ± 1
0,50-0,63	12,10	13,75	11,55	12,09	12,80	12,46	13 ± 3
0,315-0,5	3,00	3,74	2,50	2,47	2,55	2,85	3 ± 1
0,16-0,315	13,08	12,31	12,52	12,46	12,83	12,64	12 ± 1

менее 0,16	14,02	14,41	14,21	10,67	12,29	13,12	27 ± 3
Всего:	100,00	100,00	100,0	100,0	100,00	100,00	

Мокрый способ определния зернового состава

В соответствии с описанием, приведенным в п. 3.2.2 приложения 2 отчета 2, проведена серия экспериментов по определению зернового состава сухой набивной смеси ТАТ, принятой за эталон.

Выбраны 2 пробы из разных партий эталонной сухой набивной массы ТАТ, результаты мокрого ситового анализа показаны в таблице 2.3. Используемая жидкость для мокрого ситового анализа – вода питьевая.

Таблица 2.3 – Зерновой состав сухой смеси по результатам мокрого просеивания

Фракция, мм (по ситу)	Проба 1, %	Проба 2, %	Среднее значение, %	Рекомендуется принять, %
более 3,2	9,80	8,10	8,95	9 ± 1
2,0-3,2	13,10	15,10	14,10	14 ± 2
1,0-2,0	27,60	21,70	24,65	25 ± 3
0,63-1,0	10,50	8,50	9,5	9 ± 2
0,50-0,63	3,80	7,00	5,4	5 ± 2
0,315-0,5	2,50	3,10	2,8	3 ± 1
0,16-0,315	7,90	9,50	8,7	9 ± 1
менее 0,16	2,10	1,20	1,65	27 ± 3
Всего:	100,00	100,00	100,00	

Мокрый способ определения гранулометрического состава усложнена необходимостью выпаривания воды из продукта просеивания в течении длительного времени и имеет энергоемкость при использовании сушильного (нагревательного) оборудования.

Рекомендации по обеспечению сходимости получаемых результатов входного контроля – определение величины относительной погрешности выполняемых измерений от исходного химического и гранулометрического состава набивной массы в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 и ГОСТ Р 51672-2000:

1. Провести повторные эксперименты по исследованию химического состава методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометрах разных производителей, разными специалистами. Содержание оксида алюминия Al_2O_3 не менее 90 %.

2. Провести повторные эксперименты по исследованию гранлометрического состава методом просеивания через набор сит на

виброплатформе сухим и мокрым способами с применением аналогичных наборов сит, воды и вспомогательных инструментов:

Фракция, мм (по ситу)	Рекомендуется принять значения при сухом способе просеивания, %	Рекомендуется принять при мокром способе просеивания, %
более 3,2	5 ± 3	9 ± 1
2,0-3,2	13 ± 2	14 ± 2
1,0-2,0	22 ± 3	25 ± 3
0,63-1,0	4 ± 1	9 ± 2
0,50-0,63	13 ± 3	5 ± 2
0,315-0,5	3 ± 1	3 ± 1
менее 0,16	27 ± 3	27 ± 3

Литература:

1. «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

2. «Метрологическое обеспечение испытаний продукции для целей подтверждения соответствия».

© Шаяхметов У.Ш., 2026

УДК 691.3

Определение целевых величин определяемых параметров, с обоснованием выбранных значений

У.Ш. Шаяхметов, А.Р. Хамидуллин, А.В. Захаров, В.В. Чудинов,
Р.Р. Мигранова
Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ

Уникальные свойства керамической композиционной набивной массы для футеровки индукторов цинкоплавильных печей проявляют себя по многим свойствам спеченной футеровки. Требуется минимизировать исследования различных свойств при условии, что минимальное количество исследований гарантированно обеспечит необходимые свойства набивной массы. В нашей работе предлагается такой минимальный объем исследований и предложены числовые значения количественных оценок минимального набора свойств набивной массы с указанием допустимых интервалов значений, полученных нами в лабораторных исследованиях, гарантирующих необходимые качества футеровки из этих набивных масс.

1 Выбор целевых величин определяемых параметров

На основе проведенной серии экспериментальных работ выбраны целевые величины определяемых параметров (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Целевые величины определяемых параметров

№ п/п	Параметр	Значение	Значение экспериментальное	Целевая величина
1.	Температура спекания, ^{o}C	500-550	550	550
2.	Плотность после термообработки при температуре 550 ^{o}C, г/см^{3}	-	3,04-3,09	не менее 2,95
3.	Максимальная температура эксплуатации, ^{o}C	1000	1000	1000
4.	Предел прочности при сжатии спеченного материала (550 ^{o}C), МПа		30,25	не менее 30,25
5.	Усадка после спекания/сушки (550 ^{o}C), %		0	0
6.	Коэффициент линейного термического расширения (при нагреве до 550 ^{o}C), $\cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$ (^{o}C^{-1})		7,6	6,5-8,5
7.	Кажущаяся пористость после термообработки при температуре 550 ^{o}C, %		16-19	16-19
8.	Гранулометрический состав		более 3,2 – 5 ± 3 2,0-3,2 – 13 ± 2 1,0-2,0 – 22 ± 3 0,63-1,0 – 4 ± 1	73 % > 160 мкм 27 % < 160 мкм

			0,50-0,63 – 13 ± 3 0,315-0,5 – 3 ± 1 менее 0,16 – 27 ± 3	
9.	Количество теплосмен (термостойкость), циклов		100	не менее 100
10.	Водопоглощение после термообработки при температуре 550 ^{o}C, %		4-5	4-5
11.	Водопроницаемость после термообработки при температуре 550 ^{o}C, г/см^{2}·час		1,8	1,8
12.	Химический анализ сухой смеси, %		SiO_2 – 5 ± 2 Al_2O_3 – 92 ± 2 TiO_2 – 0,16 Fe_2O_3 – 1,36 ППП – 2 ± 1	SiO_2 – не более 10 Al_2O_3 – не менее 90

3.2 Определение нецелевых величин входного контроля качества

В связи с нецелесообразностью определения показателей физических величин, не влияющих на качественные показатели определения входного контроля качества сухих огнеупорных набивных смесей, предлагается исключить из методики определение параметров, указанных в табл. 3.2. Пояснения (причины) приведены в таблице.

Таблица 3.2 – Исключенные величины из списка определяемых параметров

№ п/п	Параметр	Значение	Пояснение
1.	Температура предварительного спекания, ^{o}C	450	Определение температуры предварительного спекания не позволяет контролировать качество сухой набивной массы. Интерес имеет температура спекания, поскольку формирование эксплуатационных свойств зависят от проходящих физико-химических процессов до 550^{o}C.

2.	Теплопроводность, при 400 °С, Вт/(м·К) при 750 °С, Вт/(м·К)	 1,35 1,5	Определение значений теплопроводности сухих набивных смесей не позволяет контролировать качество сухих набивных масс. В случае подтверждения соответствующего химического состава по содержанию оксида алюминия более 80%, а также присутствующего вяжущего компонента в количестве не более 5% влияние состава на теплопроводность незначительно, что не отражается на эксплуатационных характеристиках набивных масс из сухих смесей, применяемых в индукторах.
3.	Плотность после сушки при 110 °С, г/см^3	2,35	Определение плотности после термообработки при температуре 110 °С не представляется возможным, поскольку измерения произвести невозможно в соответствии с ГОСТ.
4.	Воздухопроницаемость (газопроницаемость)		Определение воздухопроницаемости не позволяет оценить качество сухой набивной смеси по причине большой интенсивности прохода газовой среды через набивную массу при всех температурах термообработки до 550 °С.
5.	Стойкость на жидком цинке	не смачивается	Согласно результатам экспериментов, приведенных в п.2.1 отчета этапа 2, наблюдается несмачиваемость набивной смеси жидким цинком, в связи с чем оценка качества сухой набивной смеси считаем субъективной.

2. Доработка разработанной методики выполняемых лабораторных исследований

2.1 Определение усадки (расширения) при нагреве (в процессе спекания)

2.1.1. Описание процесса подготовки образца:

- Взвесить каждую разборную металлическую пресс-форму, сборочный чертеж которого приведен на рис. 4 (приложение 1).

- Изготовить образцы с использованием разборной металлической пресс-формы.

- Берется порция сухой смеси из перемешанной (усредненной) массы смеси и методом трамбования формуется образец-цилиндр диаметром 50±0,1 мм, высотой (начальная высота образца) 65±0,1 мм (5 образцов).

- Усилие набивки трамбования должно соответствовать усилию прессования 200-300 кг/см^2. Для этого после формования образца набивкой в металлической пресс-форме необходимо приложить усилие на образец на гидравлическом прессе (рис. 5, приложение 1) из расчета 200-300 кг/см^2. При этом должна наблюдаться усадка не более 1%.

4.1.2. Описание проведения эксперимента:

- Измерить геометрические размеры образцов с помощью штангенциркуля с ценой деления 0,02 мм (точность измерения 0,01 мм) не извлекая образцы из металлической пресс-формы.

- Вычислить объем каждого образца по формуле:

$$V_1 = \frac{\pi D^2}{4} \cdot h$$

где D – диаметр образца, см;

h – высота образца, см.

ИЛИ:

- Вычислить объем образцов до нагрева по формуле:

$$V_1 = \frac{m_1}{\rho}$$

где m_1 – масса сухого образца, г;

ρ – кажущаяся плотность образца, г/см^3, в нашем случае принять 3,05 г/см^3.

Примечание: отсутствует техническая возможность вычисления объема образца в соответствии с условиями ГОСТ Р 5402.1-2000 до нагрева (при комнатной температуре) по причине отсутствия способности образца выдерживать геометрические размеры после извлечения из металлической пресс-формы, а также разложения в жидкой среде (в воде).

- Произвести нагрев образцов до 550 ^{o}C со скоростью 0,5 ^{o}C/мин в кварцевом дилатометре вертикального исполнения, выдержать 2 часа при температуре 550 ^{o}C и остудить до температуры в помещении путем естественного охлаждения в закрытой камере дилатометра.

- Наблюдать (фиксировать) за динамикой расширения-усадки образца по измерительным приборам дилатометра в процессах нагревания и остывания. Заполнить таблицу 2.1.1.

Таблица 2.1.1 – Таблица наблюдения расширения-усадки образцов при нагреве

№ образца	Температура окружающей среды (в помещении), °С	Начальная высота образца l_0, мм	Температура в печи дилатометра, °С	Показания измерительной системы дилатометра l, мм	±Δl, %
1.			50		
			100		
			150		
			200		
			250		
			300		
			350		
			400		
			450		
			500		
			550		
			500		
			450		
			400		
			350		
			300		
			250		
			200		
			150		
			100		
			50		

где ±Δl определяется по формуле:

$$\pm\Delta l = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100$$

- Извлечь образцы из металлической пресс-формы.

- Измерить геометрические размеры образцов с помощью штангенциркуля с точностью измерения 0,01 мм.

- Взвесить образцы с помощью лабораторных весов с ценой деления 0,01 г.

- Насытить образцы жидкостью (водой) в условиях вакуума при давлении 0,02 бар с помощью вакуумной установки (рис. 7, приложение 1). Температура воды 20 °С (плотность при температуре **20 °С,** согласно ГОСТ 5180-2015, составляет **998,1995 кг/м³)**.

- Взвесить образцы с помощью лабораторных весов с ценой деления 0,01 г.

- Взвесить образцы методом гидростатического взвешивания (в воде) с помощью лабораторных весов с ценой деления 0,01 г.

- Вычислить объем каждого образца после нагрева V_2, см^3 по формуле:

$$V_2 = \frac{m_2 - m_3}{\rho_ж}$$

m_2 – масса насыщенного жидкостью образца, г;

m_3 – масса насыщенного жидкостью образца при гидростатическом взвешивании, г;

$\rho_ж$ – плотность насыщающей жидкости (воды) при температуре испытания, г/см^3.

- Вычислить объемную усадку каждого образца по формуле:

$$\pm\Delta V = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \cdot 100$$

- Внести результаты взвешивания в таблицу 4.1.2.

Таблица 2.1.2 – Таблица обработки результатов при определении усадки (расширения) при нагреве

№ образца	m_1, г	m_2, г	m_3, г	$\rho_ж$, г/см^3 (20 °С)	V_1, см^3	V_2, см^3	±ΔV, %
при нагреве до 550 °С							
1.		x	x	0,9982		x	
	x				x		
2.		x	x			x	
	x				x		
3.		x	x			x	
	x				x		
4.		x	x			x	
	x				x		
5.		x	x			x	
	x				x		

- Сравнить полученные результаты определения усадки при нагреве с аналогичными данными ЭТАЛОННОГО образца (ТАТ, согласно условиям заказчика). Установленный для ТАТ результат – отсутствие усадки.

Информация. Спекаемость (усадка), в случае материала ТАТ - есть температура формирования физико-технических свойств материала из набивной массы (из смеси ТАТ). Вероятно, этот показатель определяется не усадкой в процессе нагрева, а по динамике других характеристик: прочность повышается, пористость увеличивается, плотность уменьшается, водопоглощение растет на незначительную величину, а газопроницаемость и водопроницаемость заметно растут в процессе спекания. Они являются определяющими показателями спекаемости материала из смеси.

2.1.3. Оборудование и материалы.

- Разборная пресс-форма (рис. 4, приложение 1).

- Установка для определения непрерывной усадки, дилатометр (рис. 9, приложение 1)

- Вакуумная установка для насыщения образцов жидкостью (рис. 7, приложение 1).

- Штангенциркуль с ценой деления 0,02 мм.

- Весы лабораторные с ценой деления 0,01 г.

- Термометр с ценой деления 1 ^{o}C.

2.2 Дилатометрия (определение КЛТР)

2.2.1. Описание процесса проведения эксперимента:

- Воспользоваться информацией из таблицы 4.1.1.

- Вычислить коэффициент линейного термического расширения по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T} = \frac{l - l_0}{l_0 (T - T_0)}$$

- Внести результаты вычислений в таблицу 4.2.1.

Таблица 4.2.1 – Таблица наблюдения расширения-усадки образцов при нагреве

№ образца	Температура окружающей среды (в помещении) T_0, ^{o}C	Начальная высота образца l_0, мм	Температура в печи дилатометра T, ^{o}C	Показания измерительной системы дилатометра l, мм	КЛТР α, K^{-1} ($^{o}C^{-1}$)
1.			200		
			300		
			400		
			500		
			550		

- Сравнить результаты вычислений с результатами дилатометрии эталонного образца (табл. 1.2)

4.2.2. Оборудование и материалы.

- Установка для определения непрерывной усадки, дилатометр (рис. 9, приложение 1)

- Штангенциркуль с ценой деления 0,02 мм.

2.3 Максимальная температура использования (эксплуатации).

2.3.1. Описание проведения эксперимента:

- Подготовить образцы согласно п. 4.1.1.

- Измерить геометрические размеры образцов с помощью штангенциркуля с ценой деления 0,02 мм (точность измерения 0,01 мм) не извлекая образцы из металлической пресс-формы.

- Вычислить объем каждого образца по формуле:

$$V_1 = \frac{\pi D^2}{4} \cdot h$$

где D – диаметр образца, см;

h – высота образца, см.

ИЛИ:

- Вычислить объем образцов до нагрева по формуле:

$$V_1 = \frac{m_1}{\rho}$$

где m_1 – масса сухого образца, г;

ρ – кажущаяся плотность образца, г/см^3, в нашем случае принять 3,05 г/см^3.

Примечание: отсутствует техническая возможность вычисления объема образца в соответствии с условиями ГОСТ Р 5402.1-2000 до нагрева (при комнатной температуре) по причине отсутствия способности образца выдерживать геометрические размеры после извлечения из металлической пресс-формы, а также разложения в жидкой среде (в воде).

- Произвести нагрев образцов до 1000 °С со скоростью 0,5 °С/мин в муфельной печи, выдержать 2 часа при температуре 1000 °С и остудить до температуры в помещении путем естественного охлаждения в закрытой рабочей камере.

- Извлечь образцы из металлической пресс-формы.

- Измерить геометрические размеры образцов с помощью штангенциркуля с точностью измерения 0,01 мм.

- Взвесить образцы с помощью лабораторных весов с ценой деления 0,01 г.

- Насытить образцы жидкостью (водой) в условиях вакуума при давлении 0,02 бар с помощью вакуумной установки (рис. 7, приложение 1). Температура воды 20 °С (плотность при температуре **20 °С,** согласно ГОСТ 5180-2015, составляет **998,1995 кг/м³)**.

- Взвесить образцы с помощью лабораторных весов с ценой деления 0,01 г.

- Взвесить образцы методом гидростатического взвешивания (в воде) с помощью лабораторных весов с ценой деления 0,01 г.

- Вычислить объем каждого образца после нагрева V_2, см^3 по формуле:

$$V_2 = \frac{m_2 - m_3}{\rho_ж}$$

m_2 – масса насыщенного жидкостью образца, г;

m_3 – масса насыщенного жидкостью образца при гидростатическом взвешивании, г;

$\rho_ж$ – плотность насыщающей жидкости (воды) при температуре испытания, г/см^3.

- Вычислить объемную усадку каждого образца по формуле:

$$\pm\Delta V = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \cdot 100$$

- Внести результаты взвешивания в таблицу4.1.2.

Таблица 4.3.1 – Таблица обработки результатов при определении усадки (расширения) при нагреве

№ образца	m_1, г	m_2, г	m_3, г	$\rho_ж$, г/см^3 (20 ^{o}C)	V_1, см^3	V_2, см^3	±ΔV, %
при нагреве до 1000 ^{o}C							
1.		x	x	0,9982		x	
	x				x		
2.		x	x				
	x				x		
3.		x	x			x	
	x				x		
4.		x	x			x	
	x				x		
5.		x	x			x	
	x				x		

- Сравнить полученные результаты определения усадки при нагреве с аналогичными данными ЭТАЛОННОГО образца (ТАТ, согласно условиям заказчика). Установленный для ТАТ результат – не более 1% усадки.

2.3.2. Оборудование и материалы.

- Разборная пресс-форма (рис. 4, приложение 1).
- Печь муфельная (рис. 6, приложение 1)
- Вакуумная установка для насыщения образцов жидкостью (рис. 7, приложение 1).
- Штангенциркуль с ценой деления 0,02 мм.
- Весы лабораторные с ценой деления 0,01 г.
- Термометр с ценой деления 1 ^{o}C.

2.4 Определение плотности, пористости и водопоглощения

2.4.1. Описание процесса проведения эксперимента:

- Подготовить образцы согласно п. 4.1.1.
- Произвести нагрев образцов до 550 ^{o}C со скоростью 0,5 ^{o}C/мин в муфельной печи, выдержать 2 часа при температуре 550 ^{o}C и остудить до температуры в помещении путем естественного охлаждения в закрытой рабочей камере.
- Извлечь образцы из металлической пресс-формы.
- Взвесить образцы с помощью лабораторных весов с ценой деления 0,01 г.
- Насытить образцы жидкостью (водой) в условиях вакуума при давлении 0,02 бар с помощью вакуумной установки (рис. 7, приложение 1). Температура воды 20 ^{o}C (плотность при температуре **20 °C,** согласно ГОСТ 5180-2015, составляет **998,1995 кг/м³)**.

- Взвесить образцы с помощью лабораторных весов с ценой деления 0,01 г.

- Взвесить образцы методом гидростатического взвешивания (в воде) с помощью лабораторных весов с ценой деления 0,01 г.

- Внести результаты взвешивания в таблицу 4.4.1.

- Вычислить кажущуюся плотность ρ, г/см^3, по формуле:

$$\rho = \frac{m_1 \cdot \rho_ж}{m_2 - m_3}$$

где m_1 – масса сухого образца при взвешивании на воздухе, г;

m_1 – масса образца, насыщенного жидкостью, при взвешивании на воздухе, г;

m_2 – масса образца, насыщенного жидкостью, в жидкости, г (гидростатическое взвешивание);

$\rho_ж$ – плотность использованной жидкости (воды), г/см^3.

- Вычислить открытую пористость, %, по формуле:

$$П_0 = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m_3} \cdot 100$$

где m_1 – масса сухого образца при взвешивании на воздухе, г;

m_1 – масса образца, насыщенного жидкостью, при взвешивании на воздухе, г;

m_2 – масса образца, насыщенного жидкостью, в жидкости, г (гидростатическое взвешивание);

- Вычислить водопоглощение, %, по формуле:

$$В = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100$$

где m_1 – масса сухого образца при взвешивании на воздухе, г;

m_1 – масса образца, насыщенного жидкостью, при взвешивании на воздухе, г;

m_2 – масса образца, насыщенного жидкостью, в жидкости, г (гидростатическое взвешивание);

Таблица 2.4.1 – Таблица обработки результатов при определении кажущейся плотности, открытой пористости, водопоглощения

Образец	№ образца	Масса образца, *г*			Плотность жидкости $\Upsilon_ж$,	Водопоглощение *В*, %	Кажущуюся плотность **ρ**, г/см^3	Открытая пористость в %	Примечание
		Сухого *m*	Насыщенного на воздухе m_1	Насыщенного и					
									Указывают: способ насыщения, жидкость, истинную плотность Υ

4.4.2. Оборудование и материалы:

- Разборная пресс-форма (рис. 4, приложение 1).
- Печь муфельная (рис. 6, приложение 1)
- Вакуумная установка для насыщения образцов жидкостью (рис. 7, приложение 1).
- Весы лабораторные с ценой деления 0,01 г.
- Термометр с ценой деления 1 ^{o}C.

2.5 Прочность при сжатии

4.5.1. Описание процесса проведения эксперимента:

- Подготовить образцы согласно п. 4.1.1. в количестве 5 шт.
- Произвести нагрев образцов до 550 ^{o}C со скоростью 0,5 ^{o}C/мин в муфельной печи, выдержать 2 часа при температуре 550 ^{o}C и остудить до температуры в помещении путем естественного охлаждения в закрытой рабочей камере.
- Извлечь образцы из металлической пресс-формы. Испытуемые образцы должны иметь параллельные плоскости без отклонений.
- Измерить размеры образца с помощью штангенциркуля точностью 0,01 мм.
- Установить испытуемый образец на настил из бумаги толщиной 0,1-0,2 мм в геометрическом центре подвижной (нижней) плиты гидравлического пресса (рис.5, приложение 1). Испытуемый образец одной из параллельных поверхностей должен плотно прилегать к настилу.
- Положить настил из бумаги толщиной 0,1-0,2 мм круглой формы диаметром не менее 100 мм или квадратной формы с размерами сторон 100 мм.
- Поверхность неподвижной (верхней) плиты параллельна поверхности подвижной (нижней) плиты.
- Установить скорость нагружения 1 мм/м.
- Провести испытание.
- Зафиксировать разрушающее (максимальное) усилие образца по табло испытательного пресса.
- Провести расчеты предела прочности, кг·с/см^2, по формуле:

$$\sigma_{сж} = \frac{4F}{\pi d^2},$$

- Результаты испытаний оформить в виде таблицы (таблица 4.5.1).

Таблица 2.5.1. Таблица результатов определение предела прочности при сжатии

№ п.п.	**Высота,** ***см***	**Диаметр,** ***см***	**Площадь основания,** ***см^2***	**Разрушающая нагрузка,** ***кг·с***	**Предел прочности,** ***кг·с/см^2***
1.					
2.					
3.					
4.					
5.					

- Сравнить полученные данные испытаний прочности при сжатии образцов с аналогичными данными ЭТАЛОННОГО образца.

- Дополнительно: с целью определения температуры начала спекания набивной массы в температурном интервале от 20 до 550 ^{o}C необходимо испытать образцы на прочность при сжатии после термической обработки при температурах 160, 200, 300, 400, 450, 500 и 550 ^{o}C. При этом время термообработки уменьшится из расчета, как описано выше. Рекомендуемое количество образцов на каждую выбранную температуру не менее 5 штук.

4.5.2. Оборудование и материалы:

- Разборная пресс-форма (рис. 4, приложение 1).
- Печь муфельная (рис. 6, приложение 1).
- Штангенциркуль с ценой деления 0,02 мм.
- Испытательный пресс ИП-100 (рис. 5, приложение 1).

2.6 Определение зернового состава (фракционного) смеси

4.6.1. ***Сухой способ определения зернового состава***.

4.6.1.1 Описание процесса проведения эксперимента:

- Взять сухую смесь для анализа в количестве около 1 кг из перемешанной (усредненной) массы смеси.
- Высушить в сушильном шкафу на противне размером 30х30 см^2 (рис.3, приложение 1) до постоянной массы.
- Взвесить сухую смесь с помощью лабораторных весов точностью 0,01 г.
- Подобрать вес сухой смеси (навески) в 1 кг.
- Навеска смеси 1 кг пропускается через набор сит, закрытых сверху крышкой и снизу сплошным поддоном, расположенных одно под другим в порядке уменьшения размеров отверстий на виброплатформе.
- Встряхивание осуществляется до постоянства веса каждой фракции. Время процесса составляет не более 30 минут.
- Извлечь из каждого сита фракцию смеси.
- Взвесить каждую извлеченную из сита фракцию смеси.
- Вычислить содержание каждой фракции сухой смеси относительно начальной навески величиной 1 кг по формуле:

$$q_{\text{фр}} = \frac{m_{\text{фр}}}{m_0} \cdot 100$$

где $m_{фр}$ – масса фракции сухой смеси, оставшейся на сите, г;

m_0 – первоначальная масса сухой смеси, г (1 кг = 1000 г);

- Результаты вычислений внести в таблицу 2.6.1
- Сравнить результаты вычислений с аналогичными данными эталонного образца (табл.1.6).

Таблица 2.6.1 – Зерновой состав сухой смеси по результатам сухого просеивания

Фракция, мм (по ситу)	**Проба 1, %**	**Проба 2, %**	**Проба 3, %**	**Проба 4, %**	**Проба 5, %**	**Среднее значение, %**
более 3,2						
2,0-3,2						
1,0-2,0						
0,63-1,0						
0,50-0,63						
0,315-0,5						
0,16-0,315						
менее 0,16						
Всего:						

2.6.1.2. Оборудование и материалы:

- Ситовый анализатор (рис.2, приложение 1) с набором сит 016, 0315, 05, 063, 1, 2, 3,2, согласно ГОСТ 6613-86.
- Электронные весы с точностью 0,01 г.
- Сушильный шкаф СНОЛ-20/350 (рис.3, приложение А).
- Волосяная жесткая кисть.
- Бумага глянцевая.

2.6.2. ***Мокрый способ определения зернового состава***.

2.6.2.1 Описание процесса проведения эксперимента:

- Взять сухую смесь для анализа в количестве около 1 кг из перемешанной (усредненной) массы смеси.
- Высушить в сушильном шкафу на противне размером 30х30 $см^2$ (рис.3, приложение 1) до постоянной массы.
- Взвесить сухую смесь с помощью лабораторных весов точностью 0,01 г.
- Подобрать вес сухой смеси (навески) в 1 кг.
- Замочить сухую смесь в воде в отношении 1:3 (порошок:вода) по объему.
- Пропустить смесь с водой через набор сит, закрытых сверху крышкой и снизу сплошным поддоном, расположенных одно под другим в порядке уменьшения размеров отверстий на виброплатформе.
- Встряхивание осуществляется до постоянства веса каждой фракции. Время процесса составляет не более 30 минут.
- Промывать материал на сите слабой струей воды используя волосяную жесткую кисть и увеличивая потребление воды до соотношения 1:5 (порошок:вода)
- Извлечь из каждого сита фракцию смеси и поместить в предварительно взвешенные отдельные фарфоровые или другие чаши.
- Произвести сушку в сушильном шкафу при температуре 105-110^{o}С до получения постоянной массы.
- Взвесить каждую извлеченную из сита фракцию смеси.

- Вычислить содержание каждой фракции сухой смеси относительно начальной навески величиной 1 кг по формуле:

$$q_{\text{фр}} = \frac{m_{\text{фр}}}{m_0} \cdot 100$$

где $m_{фр}$ – масса фракции сухой смеси, оставшейся на сите, г;

m_0 – первоначальная масса сухой смеси, г (1 кг = 1000 г);

- Результаты вычислений внести в таблицу 4.6.2

- Сравнить результаты вычислений с аналогичными данными эталонного образца (табл.1.7).

Таблица 2.6.2 – Зерновой состав сухой смеси по результатам сухого просеивания

Фракция, мм (по ситу)	**Проба 1, %**	**Проба 2, %**	**Проба 3, %**	**Проба 4, %**	**Проба 5, %**	**Среднее значение, %**
более 3,2						
2,0-3,2						
1,0-2,0						
0,63-1,0						
0,50-0,63						
0,315-0,5						
0,16-0,315						
менее 0,16						
Всего:						

2.6.1.2. Оборудование и материалы:

- Ситовый анализатор (рис.2, приложение 1) с набором сит 016, 0315, 05, 063, 1, 2, 3,2, согласно ГОСТ 6613-86.

- Электронные весы с точностью 0,01 г.

- Сушильный шкаф СНОЛ-20/350 (рис.3, приложение А).

- Фарфоровые чаши или чаши с температурой применения до 200 ^{o}C.

- Волосяная жесткая кисть.

- Бумага глянцевая.

2.7 Термостойкость образцов из сухой смеси

4.7.1. Описание процесса проведения эксперимента:

- Подготовить образцы согласно п. 4.1.1. в количестве 3-5 шт.

- Произвести нагрев образцов до 550 ^{o}C со скоростью 0,5 ^{o}C/мин в муфельной печи, выдержать 2 часа при температуре 550 ^{o}C и остудить до температуры в помещении путем естественного охлаждения в закрытой рабочей камере.

- Извлечь образцы из металлической пресс-формы.

- Произвести нагрев образцов до 550 ^{o}C со скоростью 3-5 ^{o}C/мин в муфельной печи, выдержать 30 минут при температуре 550 ^{o}C.

- Поместить образцы в резервуар с проточной водой. Температура воды холодного водоснабжения составляет от 5-20 ^{o}C.

- Повторять нагрев образцов до 550 ^{o}C со скоростью 3-5 ^{o}C/мин в муфельной печи, выдерживание 30 минут при температуре 550 ^{o}C и охлаждение в в резервуар с проточной водой до тех пор пока образец не начнет крошиться.

- Фиксировать количество повторного нагрева-охлаждения.

- Сравнить результаты вычислений с аналогичными данными эталонного образца: не менее 100 циклов.

- Измерить размеры образца с помощью штангенциркуля точностью 0,01 мм.

- Установить испытуемый образец на настил из бумаги толщиной 0,1-0,2 мм в геометрическом центре подвижной (нижней) плиты гидравлического пресса (рис.5, приложение 1). Испытуемый образец одной из параллельных поверхностей должен плотно прилегать к настилу.

- Положить настил из бумаги толщиной 0,1-0,2 мм круглой формы диаметром не менее 100 мм или квадратной формы с размерами сторон 100 мм.

- Поверхность неподвижной (верхней) плиты параллельна поверхности подвижной (нижней) плиты.

- Установить скорость нагружения 1 мм/м.

- Провести испытание.

4.7.2. Оборудование и материалы:

- Разборная пресс-форма (рис. 4, приложение 1).

- Печь муфельная (рис. 6, приложение 1).

- Резервуар с проточной водой.

2.8 Определение водопроницаемости

2.8.1. Описание процесса подготовки образца:

- Подобрать металлическую резьбовую муфту диаметром 25 мм, сборка которого приведена на рис. 11 (приложение 1).

- Берется порция сухой смеси из перемешанной (усредненной) массы смеси и методом трамбования формуется образец-цилиндр диаметром 25±0,1 мм, высотой (начальная высота образца) 20±0,1 мм (3-5 образцов).

- Усилие набивки трамбования должно соответствовать усилию прессования 200-300 кг/см^2. Для этого после формования образца набивкой в металлической резьбовой муфте необходимо приложить усилие на образец на гидравлическом прессе (рис. 5, приложение 1) из расчета 200-300 кг/см^2. При этом должна наблюдаться усадка не более 1%.

- Произвести нагрев образцов до 550 ^{o}C со скоростью 0,5 ^{o}C/мин в муфельной печи, выдержать 2 часа при температуре 550 ^{o}C и остудить до температуры в помещении путем естественного охлаждения в закрытой рабочей камере.

2.8.2. Описание проведения эксперимента:

- Собрать сборку, приведенную на рис.11, 12 (приложение 1), в резьбовых соединениях обеспечить герметичность с помощью сантехнического уплотнителя (сантехнического геля, фум-ленты или прочего).

- Установить сборку на установку, приведенную на рис. 13 (приложение 1).

- Заполнить водой из холодного водоснабжения резервуар установки подключив к водопроводному крану входной патрубок.

- Запустить секундомер.

- Установить выходной патрубок в систему водоотведения.

- Зафиксировать время появления мокрого пятна на поверхности испытуемого образца.

- Зафиксировать время появление капли, вышедшей через образец и вытекающей из металлической сборки установки.

- Записать фиксированное время в таблицу 2.8.1

Таблица 2.8.1 – Таблица результатов испытаний на водопроницаемость

Номер образца	Время τ_0 достижения необходимого давления воды, мин:сек	Время τ_1 появления влажного пятна, мин:сек	Время τ_2 через которое поверхность становиться влажной, мин:сек	Среднее время τ_2, мин:сек
550 °С				
1				
2				
3				

- Запустить повторно секундомер.

- Установить резервуар для сборки капель, прошедших через испытуемый образец. Предварительно взвесить пустой резервуар.

- Подождать 2-3 часа, остановить секундомер.

- Измерить массу накопившейся воды в резервуаре.

- Вычислить водопроницаемость $В_п$ по формуле, г/см^2·ч:

$$В_п = \frac{m_ж}{S_{пов} \cdot t}$$

где $m_ж$ – массу накопившейся жидкости (воды) в резервуаре, г;

$S_{пов}$ – площадь поверхности испытуемого образца, через которую произошла водопроницаемость, см^2;

t – время, 2 или 3 часа.

- Сравнить полученные данные с аналогичными данными эталонного образца:

Полученные результаты определения водопроницаемости испытуемого образца должны соответствовать аналогичным данным ЭТАЛОННОГО образца (ТАТ, согласно условиям заказчика). Водопроницаемость эталонного образца повышается после термообработки при температурах выше 400^{o}С: например, после 225^{o}С в течении 3 часов водопроницаемость нулевая (поверхность образца только увлажняется). После 550^{o}С – капли появляются через 1-3 мин и скорость просачивания воды составляет 1,8±0,1 г/см^{2}·час.

2.8.3 Оборудование и материалы.

- Муфельная печь СНОЛ -7,2-1100 (рис. 6, приложение 1).
- Установка для определения водопроницаемости (рис. 13, приложение 1).
- Секундомер (часы).
- Замазка водоизоляционная сантехническая.

2.9 Химический состав

2.9.1 Описание процесса испытаний.

Химический состав определяется методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФлА) с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра.

Подготовка пробы из сухой смеси и определение химического состава:

- Подготовка образца заключается в измельчении усредненной массы сухой смеси.
- Берется сухая смесь для помола в количестве 1 кг из перемешанной (усредненной) массы смеси.
- Измельчается сухая смесь в лабораторной шаровой мельнице с объемом до 5 литров с алундовыми (корундовыми) шарами.
- Устанавливается скорость вращения 30-35 об/мин.
- Время измельчения составляет не менее 12 часов (до получения фракции менее 80 мкм).
- Измельченная сухая смесь пропускается через сито номер 008 (80 мкм) для получения фракции менее 80 мкм.
- Берется проба из измельченной сухой смеси для РФлА в количестве около 50 г и передается исследователю - специалисту по анализу. При необходимости процесс подготовки пробы согласовывается исследователем.
- Специалист по РФлА проводить исследование в соответствии с правилами эксплуатации спектрометра.
- Данные анализа оформляется исследователем в виде таблицы с указанием химического состава в процентах (табл. 2.9.1).

Таблица 2.9.1 – Результаты рентгенфлуоресцентного анализа

Наименование образца	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	S	ППП	Сумма
Наименование образца	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Pb

При анализе химического состава качества сухой набивной смеси необходимо смотреть содержание оксида алюминия Al_2O_3, должно быть не менее 90 %.

Результаты химического анализа исследуемого образца должны иметь значения, совпадающие с эталонным химическим составом с отклонением в пределах до 5 %. При этом содержание оксида алюминия не должно быть меньше 90 %.

2.9.2. Используемое оборудование.

- Аппаратура РФлА.
- Шаровая мельница.
- Сито 008, согласно ГОСТ 6613-86.

Дополнительно о химическом анализе. Методистом по испытаниям возможно использование другого сертифицированного способа определения химического состава.

Литература

1.Еромасов .Г. Композиционные керамические материалы на основе грубозернистого техногенного наполнителя/ Автореферат диссертации на соискание степени кандидат химических наук.Сибирский федеральный университет. Красноярск 2014.

2.Анисина И.Н. Закономерности формирования структуры и свойств керамического материала на основе природных алюмосиликатов //Автореферат на соискание степени кандидата технических наук. Оренбург 2016.

3.Галузо, Г.С.Методы исследования строительных материалов: учебно-методическое пособие для студентов специальности строительных изделий и конструкций» / Г.С. Галузо [и др.]. – Минск. БИТУ, 2008 . -227 с.

© Шаяхметов У.Ш., 2026

УДК 691.3

Количественная оценка и основанная на ней автоматизация трамбовки как залог продления срока службы изделий

[1]У.Ш. Шаяхметов, [1]А.Р. Хамидуллин, [1]А.В. Захаров, [2]И.В. Недосеко
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ
ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, РФ

В работе [1] проведено исследование влияния фракционного состава минеральной смеси на качество бетонов для двухслойного дорожного покрытия. Показано, что уменьшение размеров фракционного состава позволяет увеличить критическое значение прочности затвердевшего материала до 45Мпа, что по мнению авторов связано с улучшением трамбовки до предельных значений: «Максимальная однородность заполнителя способствует достижению предельной плотности упаковки зерен в цементной матрице, что минимизирует интегральную пустотность и снижает вероятность возникновения поверхностных дефектов. Данный фактор является определяющим для повышения трещиностойкости и долговечности композита». [2]. Однако понятие предельного значения трамбовки не раскрыто. Более того данные критической прочности на сжатие получены в лабораторных условиях, а на дорожном покрытии под бетонной плитой проседает грунтовая основа и просыпка щебнем, так что бетон на дорожном покрытии испытывает критическую прочность не только на сжатие, а также на изгиб (излом), от чего на покрытии дорог возникает клея при сохранении поверхности покрытия. А критическая прочность на излом в десятки раз меньше критической прочности на сжатие. Давление шины современного большегруза на поверхность дороги может достигать 1Мпа, что не оставляет запаса прочности на излом.

Количественная оценка степени трамбовки осуществляется на основе реологических свойств материалов и фундаментальные исследования в этом направлении проведены в работе [3]. Реологические свойства грунтов и насыпных масс могут быть различными. В работе [3] изучались проникновение стержня в песок, глину, гранит в опытах по схеме рисунка 1.

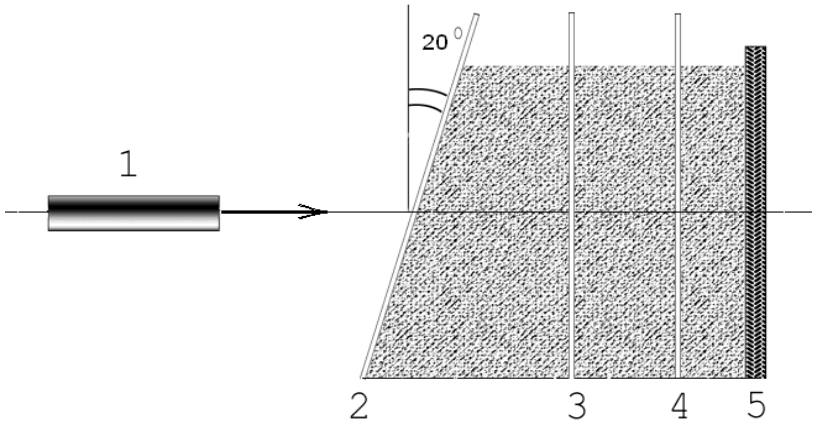


Рисунок 1 - Схема исследования реологических свойств грунта и насыпных материалов.

Испытуемый материал укладывается в виде трапеции прослойками бумаги. Наклонная плоскость позволяет менять расстояние от границы до листа бумаги. Расстояние, прошедшее стержнем в материале определяется по листу бумаги с последним пробитым отверстием. Хотя это расстояние можно измерять щупом от верха кратера до верха стержня и добавить длину стержня.

Для сухого песка рабочей является формула Галилео Галилея: объем вытесненного из кратера песка пропорционален кинетической энергии стержня $a\,V = 0.5mv^2$. Из которой получается формула, связывающая глубину проникновения стержня с константой материала a.

$$a = \rho_c \frac{l_c}{L_k} v^2 \qquad (1)$$

Где L_k-глубина проникновения; l_c – длина стержня; ρ_c- плотность материала стержня; v^2- квадрат начальной скорости стержня. По данным, приведенным в [3] для сухого песка $a = 204.4$МПа.

Для мелкого сухого песка предлагается формула глубины проникновения [7]

$$L_k = 0.1\rho_c \left(26.2\sqrt{d} - \frac{d}{l_c} + 1.75l_c\right) * (v/1000)^{0.4} \qquad (2)$$

В работе [10] предложена формула для глубины проникновения стержня в песок, глину, гранит.

$$L_k = 8 * 10^{-4} SN \left(\frac{m}{A}\right)^{0.7} \ln(1 + 2.15(v/100)^2) \qquad (3)$$

В работе [11] приводится экспериментальная формула для проникновения ударника в вязкую среду

$$L_k = \left(\frac{m}{2bA}\right) \ln(1 + \frac{b}{a}(v/100)^2) \qquad (4).$$

Здесь m – масса ударника, который по форме может отличаться от цилиндра; A – площадь наконечника ударника, а S- числовой фактор острия наконечника; N – константа материала, как и a и b.

Результаты исследования этих сред и сопоставление с приведенными формулами приводятся в работе [2] в графической форме

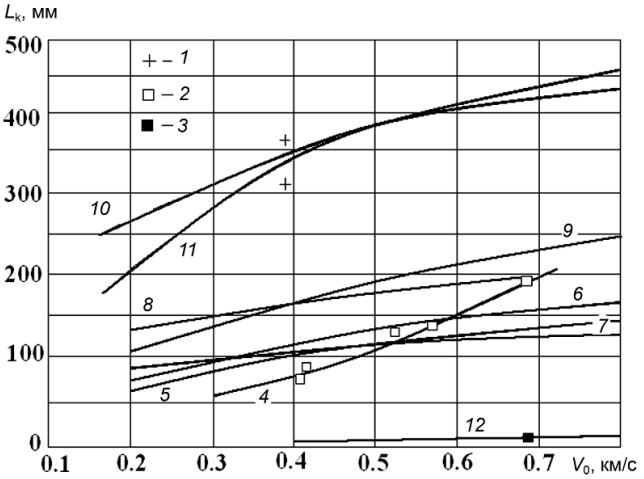


Рисунок 2 - Теоретические графики глубины проникновения стержней в различные среды по формулам (1) – (4) и экспериментальные точки.

Экспериментально подтверждается только формула (1). Используем ее для определения качества трамбовки набивной массы индуктора цинкоплавильной печи. высокое качество набивного материала для футеровки и защиты индукторов цинкоплавильных печей нет гарантии, что спеченная футеровка обеспечит безаварийную работу в течении длительного времени эксплуатации и числа циклов плавки. Так как отсутствует количественная оценка процесса и степени уплотнения. Качество набивки достигается во первых полной гомогенизацией смеси и во вторых полным уплотнением набивной массы в корпусе индуктора. Не равномерное уплотнение приводит к нарушению гомогенности по плотности, к неполному удалению воздуха из пор и к растрескиванию при спекании. В работе рассматриваются технологии уплотнения набивной массы индуктора цинкоплавильной печи на основе количественных оценок.

Ручное уплотнение набивной массы

Качественное уплотнение достигается при послойной засыпке набивной массы в корпус индуктора, послойного удаления воздуха из пор в набивной массе и послойной трамбовки.

При этом засыпается слой 100 мм с насыпной плотностью, которая зависит от марки насыпной массы. Поверхность насыпной массы выравнивается до строго горизонтальной, затем протыкается вилкой с длиной зуба 95 мм для создания каналов вывода воздуха при трамбовке. Из данных испытаний 2-го этапа известно, что для насыпной массы марки ТАТ насыпная плотность составляет 2450кг/м^3, а плотность полностью утрамбованной массы, (после чего уплотненная масса не дает усадку при давлении под прессом 250 МПа), составляет 3060кг/м^3. Для достижения такого уплотнения высота слоя с 100 мм должна уменьшиться до 80мм при трамбовке. Если при одном проходе ручной трамбовкой или трамбовкой с электроприводом высота слоя уменьшается на 1.5 мм, то потребуется 13 проходов. И так для каждого последующего слоя до полной высоты засыпки корпуса индуктора набивной утрамбованной массой.

Очевидно, что весь цикл работ очень затратен и приводит работников как к физической усталости, так и к психологической из-за требуемой точности многочисленных ударов трамбовки. Усталость приводит работника к сокращению силы удара трамбовкой и к сокращению числа проходов, что приводит к неоднородности плотности утрамбованной насыпной массы и к неполному уплотнению, не полному удалению воздуха из пор, а в итоге к не совсем качественной футеровки индуктора.

Автоматическая технология уплотнения набивной массы

Чтобы избежать такого исхода трамбовки, приводящего к браку, имеется два пути. Первый путь, который предлагает главный технолог завода в германии – контроль за ходом изготовления футеровки индуктора со стороны специально назначенного технолога, особенно в праздничные дни и в ночные смены. Второй путь – автоматизация процесса набивки насыпной массы индуктора с применением компьютерного управления, исключающего участие человека в наиболее трудоемком процессе трамбовки. Такую автоматическую систему не

сложно изготовить, а ее изготовление и эксплуатация позволит уменьшить число работников с трех, включая контролирующего технолога, до одного. При этом сокращаются затраты на изготовление футеровки индуктора как в денежном выражении, так и во времени, (автомат работает быстро и непрерывно).

Устройство для непрерывной трамбовки состоит из строительного 3Д принтера



Рисунок 3 - 3Д - принтер производства Ярославского завода АМТ.

3Д принтер состоит из четырех опор, на которые закрепляются две параллельные горизонтальные балки – направляющие. Их горизонтальность устанавливается регулировкой опор по высоте. По горизонтальным параллельным балкам - направляющим перемещается перпендикулярная им балка – направляющая вдоль параллельных балок (ось OX в системе координат 3Д принтера). Вдоль перпендикулярной балки перемещается подвес – держатель головки 3Д принтера (ось OУ в системе координат 3Д принтера). Держатель головки 3Д принтера может подниматься и опускаться по своей направляющей (ось OZ в системе координат 3Д принтера). Передвижения по трем осям осуществляются при помощи шаговых двигателей на которые в каждый тактовый интервал времени подается или не подается электрический импульс от усилителя – драйвера в зависимости от поступившего на драйвер сигнала управления в g – кодах на каждый драйвер. Шаг перемещения 3Д головки по трем осям определяется конструкцией 3Д принтера и настройкой компьютерной программы. Траекторию головки 3Д принтера в каждом слое по высоте задает программа слайсера по объемной фигуре области обработки в 3Д Компасе.

В автомате по трамбовке экструдер строительного 3Д принтера используется для засыпки слоя набивной массы в корпус индуктора высотой 100 мм. Затем экструдер заменяется электромагнитным трамбователем, который прикрепляется к крепежам экструдера. После прохождения 13 раз трамбователем по всей поверхности насыпной массы и её уплотнения на 20мм снова трамбователь заменяется на экструдер и засыпается второй слой. А после его полного уплотнения на 20 мм засыпается третий слой и так до тех пор, пока

корпус индуктора не будет заполнен до верха уплотненной набивной массой. В местах, где требуется горизонтальное уплотнение или наклонное, головка проходит не 13 раз, а 20 раз, что предусматривает программа передвижения головки 3Д уплотнителя. В особых местах возможна ручная трамбовка при выключенном 3Д - трамбователе.

Приведенные данные подкреплены математическими расчетами и экспериментальной проверкой.

Различные по реологии массы описываются разными эмпирическими или феноменологическими формулами на глубину проникновения стержня с известной длиной, плотностью и начальной скоростью при первом соприкосновении стержня с массой той или иной реологии. Обзор и сравнение с экспериментом приведены в работе [2], в которой показано, что сухие сыпучие смеси или набивные массы описываются наилучшим образом формулой Галилео Галилея

$$aV = \frac{1}{2} m_c v^2 \qquad (1),$$

Где постоянная *a* – работа по вытеснению единицы объема сыпучей массы ударным стержнем;

V - объем вытесненной ударником массы из кратера;

m_c- масса стержня; *v*-скорость стержня.

Испытания, проведенные авторами работы [2], показали, что для сухой песчаной массы *a=204.4* МПа. За одну секунду стержень электромагнитного трамбователя с поперечной площадью 1 $см^2$ совершит 50 ударов и покроет площадь трамбовки 50 $см^2$. При глубине трамбовки 1.5 мм будет вытеснен объем V=50*0.15 $см^3$=7.5 $см^3$. Для этого потребуется электрическая энергия не менее aV=203*$10^6$7.5*10^{-6} = 1522.5Дж/с. То есть требуется электромагнитный вибрационный трамбователь, типа погружного вибрационного насоса, мощности 1.5 кВт.

Строительный 3Д- трамбователь может с успехом применяться для трамбовки насыпных слоев из дренажного щебня, гравийно - песчаной смеси, песка в основе, на которую заливается бетонная армированная плита – фундамент малоэтажного здания, на котором строительный 3Д – принтер в последующем напечатает стены здания. Мощность трамбователя рассчитывается по предложенной методике в зависимости от постоянной *a* насыпной основы и площади обработки за одну секунду.

Литература

1.Яханов В. А., Далецкий А. П. Оптимизация гранулометрического состава мелкого заполнителя как фактор формирования плотной структуры вибропрессованного бетона.// Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием XIII. УУНИТ, Институт материалов и технологий, Уфа. Март 2025г.

2. Юрьев В. В., Резван С. А. Совершенствование технологии производства двухслойной тротуарной плитки методом полусухого вибропрессования // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура, 2021, № 3 (84), С. 105–112.
3.Коняев А.А., Герасимов А.В., Платова Т.М., Пашков С.В. Экспериментально-теоретическое исследование проникания компактных и удлинённых ударников в мягкий и прочный грунт /Известия вузов. Физика. т. 55, № 9/3.2012г. с.7.
4. Ефименко Ю. С., Касторных Л. И. Особенности подбора составов бетона для двухслойных элементов мощения // Вестник гражданских инженеров, 2020, № 4 (81), С. 112–118.
5. Сватовская Л. Б., Макарова Т. В. Влияние гранулометрии заполнителя на плотность и износостойкость декоративных бетонов // Вестник гражданских инженеров, 2021, № 5 (88), С. 134–139.
© Шаяхметов У.Ш., Хамидуллин А.Р., Захаров А.В.,
Недосеко И.В., 2026

УДК 691.321.12

Создание энергоэффективной композитной керамики с цеолитом для строительства

Г.С. Батршина, У.О. Ганиев
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ

Энергоэффективная керамика в строительстве - это материалы, которые благодаря своей структуре и составу обеспечивают низкую теплопроводность, высокую теплоизоляцию и другие свойства, позволяющие снизить энергозатраты на отопление и охлаждение зданий. Один из распространённых примеров - тёплая керамика, которая изготавливается из глины с добавлением поризующих добавок.

Рост энергопотребления в строительстве стимулирует поиск новых материалов с улучшенными теплоизоляционными свойствами. Традиционные керамические изделия обладают высокой плотностью и теплопроводностью, что снижает их энергоэффективность.

Стремительное развитие промышленного и гражданского строительства требует увеличения производства экологически чистых и недорогих строительных и теплоизоляционных керамических материалов. В связи с возросшими требованиями к теплопередаче ограждающих конструкций возникает необходимость в производстве новых строительных материалов с высокими теплозащитными и механическими свойствами

Из-за сокращения запасов высококачественного глинистого сырья важно создавать керамические материалы с использованием добавок из нетрадиционных природных и вторичных ресурсов.

Перспективным решением является использование цеолитов-алюмосиликатов с пористой структурой, способных снижать теплопроводность керамики за счет:

-формирования микропористой структуры;

- уменьшения плотности материала;

- улучшение теплоаккумулирующих свойств.

Несмотря на перспективность цеолитсодержащего глинистого сырья, его применение в производстве материалов строительного назначения пока ограничено – в первую очередь из-за нехватки готовых технологических решений. Преодолеть это препятствие можно за счет тщательного изучения свойств сырья:

- физико-химических;

- структурных;

- механических.

Глинистое сырье с содержанием цеолитов является полиминеральным материалом. Основу его состава формируют глинистые минералы, такие как диоктаэдрическая слюда и смектит, а также цеолиты, кварц и полевые шпаты, в отдельных образцах присутствуют реликтовое вулканическое стекло и кальцит. Особенность цеолитов – их каркасная алюмосиликатная структура: она

построена из кремнекислородных тетраэдров, вязанных через общие атомы кислорода в вершинах и создающий ажурный каркас [1]. За счет высокой реакционной способности эти минералы становятся полезным компонентом шихт. Их включение в состав сырья позволяет добиваться высокого качества продукции [2].

Исследования должны проводиться с применением аналитических методов и лабораторного оборудования. Особое внимание следует уделить выбору комплекса методик, способных надежно установить взаимосвязи между составом сырья, его структурой и конечными свойствами материала. Только такой подход позволит разработать эффективную технологию производства материалов строительного назначения с заданными характеристиками [2].

Эффективность использования глинистого цеолитсодержащего сырья в производстве зависит от понимания его внутренней структуры и состава. Поскольку полезные свойства и технологичность материала определяются фазовым составом, кристаллохимией и структурными особенностями минералов, критически важно на всех стадиях производства:

- фиксировать структурно-фазовые превращения;
- отслеживать изменения физико-механических свойств.

Такой подход позволяет оперативно адаптировать технологию под реальные характеристики сырья и гарантировать высокое качество конечной продукции [2].

Цель работы – разработка состава и технологии производства энергоэффективной композитной керамики с добавлением цеолитов и модифицирующих добавок.

Такой материал должен способствовать рациональному использованию природных ресурсов и решению экологических проблем за счет утилизации промышленных отходов.

Задачи исследования:

1.Изучить физико-химические свойства цеолитсодержащего сырья.

2.Определить оптимальное содержание цеолита в шихте.

3.Исследовать влияние температуры обжига на свойства композитной керамики.

4.Оценить теплоизоляционные и прочностные характеристики полученных образцов.

Башкирское месторождение природных цеолитов

При разработке основ технологии производства материалов строительного назначения были использованы пробы Сибайского месторождения цеолитсодержащих глин Республики Башкортостан.

Еще 20 лет назад башкирские ученые доказали пользу природных цеолитов – ценных минералов, которые в республике буквально лежат под ногами. С резким удорожанием импортных премиксов в Башкортостане к теме цеолитов вернулись. На сегодня хорошо изучены свойства цеолитов Сибайского месторождения.

Сибайское месторождение — месторождение природных цеолитов, в том числе клиноптилолита. Здесь минералы лежат прямо на земле – поверхностным пластом толщиной от 70 см до 10 метров. В цеолитовом туфе Сибайского месторождения содержание цеолита — **52,4 %.**

Клиноптилолит — основной минерал цеолита Сибайского месторождения, один из самых распространённых природных цеолитов, входит в состав осадочных пород вулканогенного происхождения. Содержит микропористую композицию из тетраэдров диоксида кремния и оксида алюминия. Встречается преимущественно в виде хорошо сформированных таблитчатых кристаллов, реже — изометричных форм, гребнеобразных агрегатов, зернистых масс. Окраска: бесцветная, белая, бледно-серая, а также светло-зелёная, желтоватая, розовая, красновато-бурая. Блеск: стеклянный, на плоскостях спайности — перламутровый. Твёрдость: 3,5–4. Средний удельный вес: 2,2 г/см³.



Рисунок 1 - Цеолит Сибайского месторождения

Рентгеноструктурным анализом установлено, что клиноптилолит — основной минерал цеолита Сибайского месторождения.

Некоторые результаты исследований:

По экспериментальным данным, объём пор клиноптилолитового туфа Сибайского месторождения (содержание цеолита 52,4%) по воде — 0,081 см³/г. При пересчёте на чистый цеолит — 0,155 см³/г, что согласуется с данными по другим цеолитам клиноптилолитового типа.

Значение силикатного модуля (отношение SiO_2/Al_2O_3) показало, что сибайский цеолит относится к высококремнистым цеолитам, обладающим кислотостойкостью.

Цеолиты обладают адсорбционными свойствами — способностью поглощать молекулы воды, газов и органических соединений, удерживая их в своей структуре. Адсорбционными свойствами обладают как природные, так и синтетические цеолиты. Это свойство связано с пористой структурой цеолитов, которая имеет разветвлённую систему пор и каналов, диаметр которых

составляет от 0,3 до 1,0 нм. Это придаёт цеолитам высокую удельную поверхность (до 900 м²/г). Адсорбционные свойства цеолитов известны в нефтегазовой отрасли. В Башкортостане поставки цеолитов осуществляет Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов. Но это – искусственные цеолиты. Среди их потребителей — «Газпром», «Сибур», «Новатэк».

Материалы и методы исследования

Сырье:

- глина (основная матрица);
- цеолит Сибайского месторождения (клиноптилолит, содержание 12-14%);
- модифицирующие добавки (жидкое стекло, древесные опилки).

Методы исследования:

- рентгенофазовый анализ (определение минералогического состава);
- термогравиметрия (изучение процессов при обжиге);
- измерение плотности и пористости (гидростатическое взвешивание);
- определение теплопроводности (метод стационарного теплового потока);
- испытание на прочность при сжатии.

Технология изготовления:

1. Дробление и помол цеолита до фракции 0,1–0,5 мм.
2. Смешивание компонентов шихты (глина: цеолит: добавки в различных соотношениях).
3. Формование образцов методом полусухого прессования (Р=20 Мпа).
4. Сушка при 100-120 °С в течение 24 ч.
5. Обжиг в камерной печи при температурах 900-1100 °С с выдержкой 2ч.

Результаты и обсуждение

Таблица 1 - Оптимальный состав шихты:

Компоненты	Содержание, %
глина	85-88%
цеолит	12-14%
жидкое стекло	2-3%(для улучшения связующих свойств)
древесные опилки	3-5% (выгорающая добавка для повышения пористости)

Влияние температуры обжига:

- при 900 °С – недостаточное спекание, низкая прочность;
- при 1050 °С – оптимальное сочетание прочности (15-20 Мпа) и теплопроводности (0,25 -0,30 Вт/м·К);
- при 1100 °С – частичное разрушение цеолитовой структуры, снижение пористости.

Свойства композитной керамики:

- плотность: 1100-1300 кг/м^3 (на 20-30 ниже, чем у традиционной керамики);
- пористость: 40-45 %;
- прочность при сжатии: 15-20 Мпа.
- теплопроводность: 0,25 -0,30 Вт/м·К против 0,45 -0,60 Вт/м·К у обычного кирпича);

$$\lambda = (Q/t) \times (d/S\Delta T), \qquad (1)$$

где: Q — количество тепла, протекающего через тело;
t — время;
d — толщина перегородки;
S — площадь поперечного сечения;
ΔT — разность температур.

Преимущества:

- снижение энергопотребления зданий за счет улучшенной теплоизоляции;
- использование доступного природного сырья;
- экологичность (отсутствие вредных выбросов при производстве).

Заключение

Разработан состав энергоэффективной композитной керамики с добавлением цеолита, обладающий улучшенными теплоизоляционными и прочностными характеристиками. Оптимально содержание цеолита (12 -14%) и температура обжига (1050 °С) позволяют получить материал с теплопроводностью 0,25 -0,30 Вт/м·К и прочностью 15-20 Мпа. Предложенный материал перспективен для применения в строительстве энергоэффективных зданий. Дальнейшее исследования могут быть направлены на оптимизацию гранулометрического состава цеолита и изучение долговечности материала в различных климатических условиях.

Статья основана на исследованиях, проведённых в Томском политехническом университете (ТПУ) и других научных работах. В таких материалах рассматриваются физико-химические свойства компонентов, технология производства, а также эксплуатационные характеристики полученного материала.

Литература

1. Ашмарин А.Г., Наумкина Н.И., Губайдуллина А.М., Ласточкин В.Г. Керамические стеновые материалы на основе цеолитсодержащего глинистого сырья // Строительные материалы. – 2010. №5. – С.45-48.

2. Гутенкова Е.Е. Получение теплоэффективной керамики на основе цеолитов: магистерская диссертация. Красноярск: СФУ, – 2017, 52 с.

3. Жданов С.П., Егорова Е.Н. Химия цеолитов. – Наука, 1998, 158 с.

4. Павленко Ю.В. Минерально-сырьевой потенциал цеолитосодержащих пород как фактор социально-экономического развития России // Горный журнал. – 2007. – №3. – С. 15-18.

5. porous metals from the nanometer to the macroscopic scale. Materials Horizons, 2015, v. 2, no. 4, pp. 359 – 377. Kränzlin N, Niederberger M. Controlled fabrication of porous metals from the nanometer to the macroscopic scale. Materials Horizons, 2015, v. 2, no. 4, pp. 359 – 377. Kränzlin N, Niederberger M. Controlled fabrication of porous metals from the nanometer to the macroscopic scale. Materials Horizons, 2015, v. 2, no. 4, pp. 359 – 377.

© Батршина Г.С., Ганиев У.О., 2026

СЕКЦИЯ 3. ПРОЕКТИРОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

УДК 621.355:621.436.001.57

Математическое моделирование процессов предпускового подогрева свинцово-кислотной аккумуляторной батареи от собственного источника энергии

Ф.З. Габдрафиков, М.А. Абраров, И.А. Абраров
ФГБОУ ВО Башкирский государственный аграрный университет, Уфа, РФ

Эксплуатация автотракторной техники в осенне-зимний период на значительной части территории Российской Федерации сопряжена с проблемой надёжного пуска дизельных двигателей при отрицательных температурах. Одним из ключевых факторов, ограничивающих возможность пуска, является резкое ухудшение выходных характеристик свинцово-кислотной стартерной аккумуляторной батареи (АКБ). Согласно экспериментальным данным, при температуре –30 °C доступная ёмкость батареи снижается до 25…30 % от номинальной, а внутреннее сопротивление возрастает в 3…4 раза [1, 2]. В результате напряжение на клеммах стартера при прокрутке падает ниже критического уровня, что делает пуск двигателя невозможным.

Одним из эффективных способов частичного восстановления характеристик АКБ является её предварительный подогрев с помощью электрических нагревательных элементов, размещаемых в термоизолирующем контейнере (термокейсе) [3, 4]. Однако, поскольку питание нагревателя осуществляется от самой батареи, возникает задача оптимального расходования ограниченного запаса энергии: с одной стороны, подогрев улучшает отдачу батареи за счёт повышения температуры электролита, с другой - затрачивает часть запасённой энергии на питание нагревателя и выделение джоулева тепла. Выбор рациональных параметров подогрева - мощности нагревателя, длительности, толщины и материала теплоизоляции - требует количественного анализа, который невозможен без адекватной математической модели, описывающей взаимосвязанные тепловые и электрические процессы.

Целью настоящей работы является разработка математической модели, описывающей процессы в свинцово-кислотной АКБ при питании внешнего нагревателя от собственного источника, и проведение на её основе вычислительных экспериментов для оценки влияния параметров подогрева и теплоизоляции на итоговую доступную ёмкость и температуру электролита.

Для описания электрических процессов в свинцово-кислотной АКБ используется модифицированная модель Шеферда (Shepherd) [5, 6], учитывающая омические и поляризационные потери, а также температурную зависимость параметров. Напряжение на клеммах батареи в процессе разряда определяется выражением:

$$U(t) = E_0(T) - K_{\text{пол}} \frac{Q(t)}{C_{\text{ном}} - Q(t)} - R_{\text{вн}}(T, DoD) \cdot I(t) + \Delta U_{\text{пол}}(T),$$

где $E_0(T)$ - начальная электродвижущая сила (ЭДС) полностью заряженной батареи при температуре T, В;

$K_{\text{пол}}$ - коэффициент поляризационного сопротивления, Ом·А·ч;

$C_{\text{ном}}$ - номинальная ёмкость батареи при температуре +25 °С, А·ч;

$Q(t) = \int_0^t I(\tau)d\tau$ - количество электричества, отданное батареей к моменту времени t, А·ч;

$R_{\text{вн}}(T, DoD)$ - внутреннее омическое сопротивление, Ом;

$I(t)$ - ток разряда, А (принимается положительным при отдаче энергии);

$\Delta U_{\text{пол}}(T)$ - поправка, учитывающая дополнительное падение напряжения при низких температурах из-за замедления диффузии ионов электролита, В;

$DoD = Q/C_{\text{дост}}$ - глубина разряда (Depth of Discharge).

Температурная зависимость начальной ЭДС аппроксимируется линейной функцией [7]:

$$E_0(T) = E_0^{25} + k_E(T - 25), \quad (2)$$

где $E_0^{25} = 12{,}6$ В; $k_E = 0{,}0025$ В/°С.

Наиболее сильное влияние низких температур проявляется в снижении доступной ёмкости. Для аппроксимации этой зависимости предложена сигмоидальная функция, параметры которой подобраны по экспериментальным данным, приведённым в ГОСТ Р 53165-2020 [1]:

$$C_{\text{дост}}(T) = \frac{C_{\text{ном}}}{1 + a_1 \exp[-b_1(T + 40)]}, \quad (3)$$

где $a_1 = 2{,}8$; $b_1 = 0{,}06$°С$^{-1}$. Среднеквадратическое отклонение расчётных значений от экспериментальных не превышает 5 %.

Внутреннее сопротивление $R_{\text{вн}}$ складывается из омической и поляризационной составляющих и зависит как от температуры, так и от глубины разряда [2, 5]:

$$R_{\text{вн}}(T, DoD) = R_0[1 + \alpha_R(25 - T)](1+\beta_R DoD^2), \quad (4)$$

где $R_0 = 0{,}008$ Ом - номинальное сопротивление при +25 °С и полном заряде;

$\alpha_R = 0{,}035$ °С$^{-1}$;

$\beta_R = 1{,}2$.

Температура электролита T изменяется во времени за счёт выделения джоулевой теплоты на внутреннем сопротивлении, подвода тепла от внешнего нагревателя и теплообмена с окружающей средой. Уравнение теплового баланса записывается в виде:

$$mc\frac{dT}{dt} = I^2(t)R_{\text{вн}} - \alpha_{eff}S(T - T_{\text{ос}}) + P_{heat}(t), \quad (5)$$

где m - масса батареи, кг; c - усреднённая удельная теплоёмкость, Дж/(кг·К);

S - площадь поверхности теплообмена, м²;

α_{eff} - эффективный коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К);

$T_{\text{ос}}$ - температура окружающей среды, °С;

$P_{heat}(t)$ - мощность внешнего подогревателя, Вт.

Эффективный коэффициент теплоотдачи учитывает термическое сопротивление слоя теплоизоляции и рассчитывается по формуле для многослойной стенки:

$$\alpha_{eff} = \left(\frac{1}{\alpha_{nat}} + \frac{\delta_{iz}}{\lambda_{iz}}\right)^{-1}, \quad (6)$$

где $\alpha_{nat} \approx 5$ Вт/(м²·К) - коэффициент естественной конвекции с поверхности корпуса;

δ_{iz} - толщина изоляции, м;

λ_{iz} - теплопроводность материала изоляции, Вт/(м·К).

Ток, потребляемый нагревателем, определяется из условия, что мощность P_{heat} задана, а напряжение на клеммах U зависит от тока согласно (1). Совместное решение (1) и уравнения $P_{heat} = U \cdot I_{heat}$ приводит к квадратному уравнению относительно I_{heat}:

$$R_{\text{вн}} I_{heat}^2 - E_0 I_{heat} + P_{heat} = 0. \quad (7)$$

При численном решении на каждом временном шаге выбирается физически реализуемый корень (меньший из двух), соответствующий напряжению, близкому к ЭДС.

Для учёта влияния тока разряда на эффективную ёмкость используется уравнение Пейкерта [8], согласно которому скорректированная глубина разряда вычисляется как:

$$DoD(t) = \frac{1}{C_{\text{дост}}(T)} \int_0^t \left(\frac{I(\tau)}{I_{\text{ном}}}\right)^{n-1} I(\tau) d\tau, \quad (8)$$

где $I_{\text{ном}} = 0{,}05 C_{\text{ном}}$ - ток 20-часового разряда;

$n \approx 1{,}20$ - показатель Пейкерта для стартерных АКБ.

Система уравнений (1)–(8) решается численно явным методом Эйлера с постоянным шагом по времени $\Delta t = 1$с. Начальные условия: $T(0) = T_{\text{ос}}$, $Q(0) = Q_0$ (соответствует начальной степени заряженности SoC_0). Параметры модели для батареи номинальной ёмкостью 190 А·ч (6СТ-190) приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Параметры модели для АКБ 6СТ-190

Параметр	Обозначение	Значение	Единица измерения
Номинальная ёмкость	$C_{\text{ном}}$	190	А·ч
Масса	m	45	кг
Удельная теплоёмкость	c	900	Дж/(кг·К)
Площадь поверхности	S	0,8	м²
Номинальное внутреннее сопротивление	R_0	0,008	Ом
Коэффициент естественной теплоотдачи	α_{nat}	5	Вт/(м²·К)

Для оценки влияния параметров подогрева на итоговые характеристики АКБ проведены расчёты на равномерной сетке варьируемых параметров:

–мощность нагревателя P_{heat}: 0…200 Вт (15 точек);

–длительность подогрева t_{heat}: 0…3600 с (15 точек).

Расчёты выполнены для начальной температуры окружающей среды $T_{\text{ос}} = -20°\text{C}$ и полностью заряженной батареи ($SoC_0 = 100\%$). Рассмотрены четыре варианта теплоизоляции:

1. без изоляции ($\delta_{iz} = 0$);
2. пенополистирол ($\lambda = 0{,}035$ Вт/(м·К), $\delta = 20$ мм);
3. пенополиуретан ($\lambda = 0{,}025$ Вт/(м·К), $\delta = 20$ мм);
4. войлок ($\lambda = 0{,}05$ Вт/(м·К), $\delta = 20$ мм).

Результаты. На рисунке 1 представлены 3D-поверхности зависимости конечной (после окончания подогрева) температуры электролита и доступной ёмкости от мощности и длительности подогрева для варианта с теплоизоляцией из пенополистирола толщиной 20 мм.

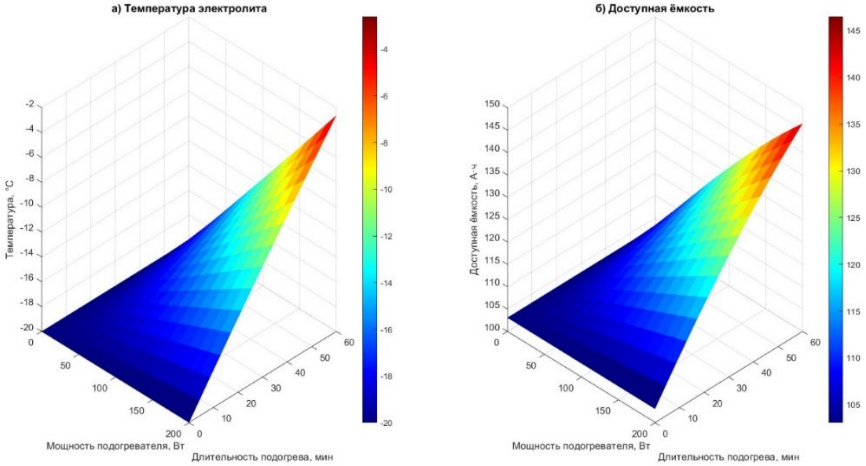


Рисунок 1 - Влияние мощности и длительности подогрева АКБ помещенный в термокейс (пенополистирол 20мм): а - температура электролита, °С; б - доступная ёмкость, А·ч

Анализ полученных поверхностей показывает, что при мощности 100 Вт и длительности 1800 с (30 мин) температура электролита повышается с –20 °С до –15,7 °С, а доступная ёмкость возрастает со 114 до 115 А·ч. При увеличении времени до 3600 с (1 час) температура достигает –11,5 °С, ёмкость - 116,5 А·ч. Дальнейшее увеличение времени подогрева даёт замедляющийся прирост из-за роста теплопотерь.

Сравнение различных материалов теплоизоляции при фиксированной толщине 20 мм и мощности 100 Вт приведено на рисунке 2.

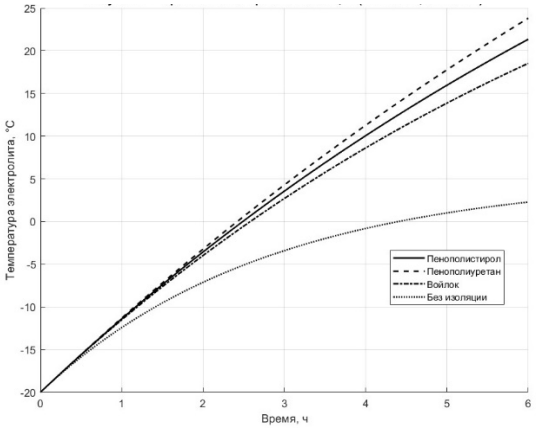


Рисунок 2 - Зависимость температуры электролита от времени при различных материалах изоляции, P = 100 Вт

Наилучшие результаты достигаются при использовании пенополиуретана ($\lambda = 0{,}025$ Вт/(м·К)): за 6 часов температура поднимается до –5,0 °C, что на 1,8 °C выше, чем у пенополистирола, и на 3,2 °C выше, чем у войлока. Без изоляции температура за то же время достигает лишь –10,3 °C.

На рисунке 3 показано влияние толщины изоляции (пенополистирол) на конечную температуру электролита.

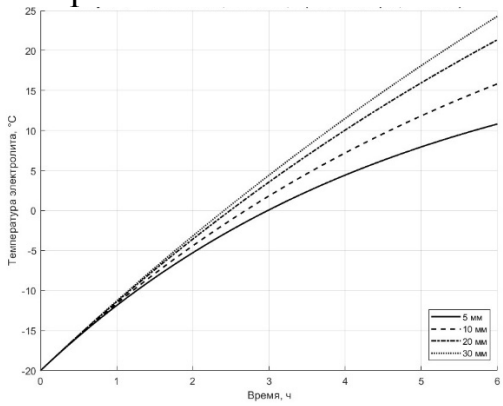


Рисунок 3 - Зависимость температуры электролита от толщины изоляции, P = 100 Вт, t = 6 ч

Увеличение толщины с 10 до 30 мм приводит к повышению конечной температуры на 2,5 °C. Дальнейшее увеличение толщины даёт всё меньший прирост, что связано с гиперболическим характером зависимости $\alpha_{eff}(\delta)$.

На рисунке 4 представлены контурные графики доступной ёмкости с наложенными изолиниями температуры для варианта с пенополиуретаном 20 мм.

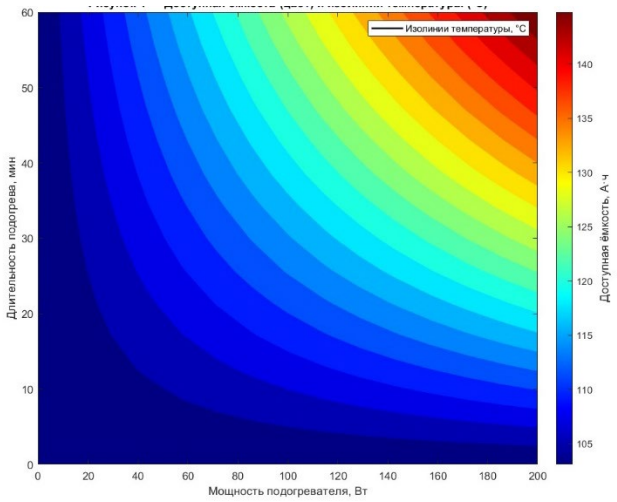


Рисунок 4 - Контурный график доступной ёмкости (цвет) и изолинии температуры, °C

График позволяет оперативно определить комбинации параметров, обеспечивающие требуемые значения. Например, для достижения температуры –10 °C и ёмкости около 120 А·ч необходима мощность 80…100 Вт в течение 40…50 минут.

Полученные результаты демонстрируют, что тепловая инерция батареи является доминирующим фактором на временах до 1–2 часов. Масса АКБ 6СТ-190 составляет 45 кг, и для её нагрева на 1 °C требуется около 40 кДж энергии. При подводимой мощности 100 Вт за 1 час подводится 360 кДж, что теоретически достаточно для нагрева на 9 °C. Однако значительная часть энергии теряется в окружающую среду, особенно при отсутствии изоляции. Эффект теплоизоляции становится определяющим при длительном (многочасовом) поддержании температуры, что важно для систем безгаражного хранения техники.

Сравнение материалов показывает, что пенополиуретан благодаря наименьшей теплопроводности обеспечивает максимальную эффективность. Однако его применение может быть ограничено более высокой стоимостью по сравнению с пенополистиролом.

Предложенная модель позволяет проводить инженерные расчёты для выбора параметров системы подогрева под конкретные условия эксплуатации. В частности, зная требуемую минимальную доступную ёмкость для надёжного пуска, можно определить необходимую мощность и время подогрева, а также оценить целесообразность применения того или иного типа изоляции.

Выводы

1. Разработана математическая модель, описывающая взаимосвязанные тепловые и электрические процессы в свинцово-кислотной аккумуляторной батарее при питании внешнего нагревателя от собственного источника. Модель учитывает температурные зависимости ёмкости и внутреннего сопротивления, тепловыделение на внутреннем сопротивлении, а также влияние теплоизоляции.

2. Вычислительные эксперименты показали, что при температуре окружающей среды –20 °С и мощности нагревателя 100 Вт применение теплоизоляции (пенополиуретан 20 мм) позволяет за 6 часов повысить температуру электролита на 15 °С (до –5 °С) и увеличить доступную ёмкость на 40 % по сравнению с неизолированной батареей.

3. На коротких интервалах времени (до 1–2 часов) основным лимитирующим фактором является тепловая инерция батареи; эффект теплоизоляции проявляется при длительном поддержании температуры.

4. Полученные 3D-поверхности и контурные графики могут быть использованы в качестве номограмм для оперативного выбора параметров предпускового подогрева АКБ в зависимости от требуемой доступной ёмкости.

Литература

1. ГОСТ Р 53165-2020. Батареи аккумуляторные свинцовые стартерные для автомобильной техники. Общие технические условия. - М.: Стандартинформ, 2020. - 24 с.

2. Фесенко М.Н. Теория, конструкция и расчет автотракторного электрооборудования / Под ред. М.Н. Фесенко. - М.: Машиностроение, 1979. - 344 с.

3. Кукис В.С., Малоземов А.А. Улучшение пусковых качеств дизелей при низких температурах // Тракторы и сельхозмашины. - 2018. - № 4. - С. 31–36.

4. Малоземов А.А., Кукис В.С. Комбинированная система облегчения пуска дизеля воздушного охлаждения // Транспорт Урала. - 2021. - № 3(70). - С. 82–87.

5. Shepherd C.M. Design of Primary and Secondary Cells // Journal of the Electrochemical Society. - 1965. - Vol. 112, № 7. - P. 657–664.

6. Tremblay O., Dessaint L.-A. Experimental Validation of a Battery Dynamic Model for EV Applications // World Electric Vehicle Journal. - 2009. - Vol. 3. - P. 289–298.

7. Габдрафиков, Ф. З. Методология предпускового подогрева дизельного двигателя машинно-тракторного агрегата / Ф. З. Габдрафиков, М. А. Абраров, И. А. Абраров // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2026. – № 1(117). – С. 103-109. – DOI 10.37670/2073-0853-2026-117-1-103-109. – EDN CYAXOD.

8. Peukert W. Über die Abhängigkeit der Kapazität von der Entladestromstärke bei Bleiakkumulatoren // Elektrotechnische Zeitschrift. - 1897. - Vol. 18. - S. 287–288.

© Габдрафиков Ф.З., Абраров М.А., Абраров И.А., 2026

УДК 669.35

Кинетические параметры моделей упрочнения сплава

Р.Г. Чембарисова, А.В. Галактионова
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ

В публикациях последних лет большое внимание уделяется формированию различных включений в металлических материалах, преципитатов в структуре сплавов в связи с растущим спросом на увеличение пропускной способности проводников, имеющих улучшенные механические свойства. Физические модели для описания их прочности и электропроводимости содержат параметры, которые трудно определить экспериментально. В последнее время широко применяются методы молекулярной динамики (МД) для определения прочностных характеристик наномасштабных включений [1], но в некоторых случаях возможности метода МД оказываются ограниченными. Для описания указанных свойств нужны математические модели, учитывающие характеристики присутствующих дефектов и степень их представленности в структуре материала.

В настоящей работе рассмотрена математическая модель, описывающая частицы вторичных фаз в сплаве и растворенные в матрице легирующие атомы, исходя из статистических законов их представленности в сплаве в различных его структурных состояниях. Модель позволяет определить кинетические параметры, которые могут быть использованы в дальнейшем при моделировании эволюции частиц вторичных фаз в сплаве, для описания его электропроводящих и прочностных свойств.

Рассматривается сплав на основе элемента ${}^{A}_{Z}X$, который содержит m легирующих элементов ${}^{A_l}_{Z_l}X$, l=1, 2, 3,…m. Число разных вторичных фаз равно N. Каждая из этих фаз i, (i=1, 2, 3,… N) содержит мелкие частицы разных размеров $D_s(j)$, j=1, 2, 3, …k. Крупные частицы имеют средний размер D_h, среднее расстояние между ними равно L_h. Среднее расстояние между мелкими частицами - L_s. Соответственно мелких частиц в γ^3 раз больше, чем крупных, где $\gamma=L_h/L_s$.

Для ясности картины примем, что имеются два легирующих элемента, которые обозначим как элемент l и элемент p. Предположим, что мелкие частицы различных фаз i, содержащих элемент l, обнаруживаются с одинаковой вероятностью P_l. $P_l=1/g(i)$, где $g(i)=N_l$ – число фаз, содержащих элемент l, i=1, 2, 3,… N_l. Число фаз, содержащих элемент p, равно $g(i)=N_p=N-N_l$, $i=N_{l+1},\ldots, N$. При этом число мелких частиц фазы i размера $D_s(j)$ равно

$$N_{Psi}(j)=(1/g(i))q(j)N_{Ps}(l/p)=(1/g(i))q(j)\gamma^3 N_{Ph}(l/p), \quad (1)$$

где $N_{P\mathrm{s}}(l/p)$ и $N_{P\mathrm{h}}(l/p)$ – общее число мелких и крупных частиц, содержащих элемент l/p, соответственно, q_j - доля мелких частиц размера $D_s(j)$ в общем числе мелких частиц.

В одной мелкой частице фазы i размера $D_s(j)$ находится $N_{l(p)\mathrm{s}i}(j)$ атомов элемента l/p:

$$N_{l(p)\mathrm{s}i}(j)=\frac{n_{l(p)i}V_{\mathrm{Ps}i}(j)\rho_i N_A}{M_i}=\frac{n_{l(p)i}V_{\mathrm{Ps}i}(j)k_i}{\Omega_i'}, \tag{2}$$

где k_i – плотность упаковки в фазе i, $n_{l(p)i}$ - число атомов элемента l/p в молекуле фазы i, $V_{\mathrm{Ps}i}$ – объем мелкой частицы фазы i, Ω_i' – объем молекулы в фазе I; ρ_i, M_i - плотность вещества, молярная масса i - й фазы соответственно; $V_{Psi}(j)$ - объем мелкой частицы фазы i размера $D_{\mathrm{s}}(j)$, N_A - число Авогадро. Среднее число атомов l/p – го элемента в одной мелкой частице фазы i равно $\sum_{j=1}^{k}q(j)N_{l(p)\mathrm{s}i}(j)/g(i)$, среднее число атомов элемента l/p в мелких частицах фазы i - $N_{l(p)\mathrm{s}i}=\sum_{j=1}^{k}(q(j)N_{l(p)\mathrm{s}i}(j)/g(i))\cdot(N_{\mathrm{ps}}(l/p)/g(i))$, среднее число атомов элемента l/p во всех мелких частицах фаз i, содержащих элемент l/p - $N_{l(p)\mathrm{s}}=\sum_{\substack{i=1\\(i=N_{l+1})}}^{N_l(N)}\sum_{j=1}^{k}(q(j)N_{l(p)\mathrm{s}i}(j)/g(i))\cdot(N_{\mathrm{ps}}(l/p)/g(i))$. Тогда массовую долю атомов элемента l/p в частицах вторичных фаз можно представить в виде:

$$W_{\mathrm{sec}l(p)}=\mu_{l(p)}\frac{\sum_{\substack{i=1\\(i=N_{l+1})}}^{N_l(N)}\sum_{j=1}^{k}q(j)N_{l(p)\mathrm{s}i}(j)\gamma^3N_{\mathrm{Ph}}(l/p)/g(i)^2+\sum_{\substack{i=1\\(i=N_{l+1})}}^{N_l(N)}N_{\mathrm{Ph}}(l/p)N_{l(p)\mathrm{h}i}/g(i)}{\left(n_l\mu_l/\mu_X+n_p\mu_p/\mu_X+1\right)N_X\mu_X}, \tag{3}$$

где $N_{l(p)\mathrm{h}i}$ - число атомов элемента l/p в одной крупной частице фазы i:

$$N_{l(p)hi}=\frac{n_{l(p)i}V_{\mathrm{Ph}i}\rho_i N_A}{M_i}=\frac{n_{l(p)i}V_{\mathrm{Ph}i}k_i}{\Omega_i'}, \tag{4}$$

$V_{\mathrm{Ph}i}$ – объем крупной частицы фазы i.

$$n_{l(p)}=\frac{N_{l(p)}}{N_X}=\frac{W_{l(p)}}{1-W_l-W_p}\cdot\frac{\mu_X}{\mu_{l(p)}}. \tag{5}$$

$W_{l(p)}$ – массовая доля атомов элемента l/p в сплаве; $N_{l(p)}$, N_X – число атомов элемента l/p и атомов матрицы в сплаве, $\mu_{l/p}$ и μ_X - относительные атомные массы элемента l/p и атомов матрицы. Из формулы (3) следует, что число крупных частиц, содержащих элемент l/p, равно:

$$N_{\mathrm{Ph}}(l/p)=\frac{W_{\mathrm{sec}l(p)}\alpha' N_{\mathrm{X}}\mu_{\mathrm{X}}}{Q_{l(p)}\mu_{l(p)}}, \tag{6}$$

$$Q_{l(p)}=N_{l(p)\mathrm{s}}+N_{l(p)\mathrm{h}}=\sum_{\substack{i=1\\(i=N_{l+1})}}^{N_l(N)}\sum_{j=1}^{k}\frac{q(j)N_{l(p)\mathrm{s}i}(j)\gamma^3}{g(i)^2}+\sum_{\substack{i=1\\(i=N_{l+1})}}^{N_l(N)}\frac{N_{l(p)\mathrm{h}i}}{g(i)}, \tag{7}$$

где $N_{l(p)h}$ - среднее число атомов элемента l/p во всех крупных частицах фаз i.

$$\alpha' = n_l\mu_l / \mu_X + n_p\mu_p / \mu_X + 1. \quad (8)$$

Объемная доля частиц размера $D_s(j)$ фазы i, доля которых в общем числе мелких частиц, содержащих атомы l/p, составляет $(1/g(i))q(j)$, была рассчитана исходя из ее определения:

$$f_{\text{secs}i}(j) = \frac{V_{\text{Ps}i}(j)N_{\text{Ps}i}(j)}{V_s} = \frac{V_{\text{ps}i}(j)q(j)\gamma^3 W_{\text{sec}l(p)}N_X\alpha'\mu_X}{Q_{l(p)}\mu_{l(p)}V_s g(i)}, \quad (9)$$

где V_s – объем образца. $N_{Ps(h)i}$ - число мелких (крупных) частиц фазы i.

$$V_s = \Omega'_X\left[\left(\sum_{i=1}^{N} N_{Xi}\frac{k_X - k_i}{k_X k_i}\right) + \frac{N_X}{k_X}\right] + \Omega'_l\left[\sum_{i=1}^{N}\frac{N_{li}}{k_i} + \frac{N_{lss}}{k_X}\right] + \Omega'_p\sum_{i=1}^{N}\frac{N_{pi}}{k_i}, \quad (10)$$

$\Omega_X = \Omega'_X / k_X$, $\Omega_l = \Omega'_l / k_l$, $\Omega_p = \Omega'_p / k_p$ - объемы атомов соответствующих элементов, отнесенные к коэффициентам упаковки в их решетках. N_{Xi} имеет смысл числа атомов X в частицах фазы i, N_{li} и N_{pi} - числа атомов элементов l и p в частицах, содержащих соответствующие элементы, N_{lss} - числа растворенных атомов элемента l в матрице.

$$N_{Xi} = n_{Xi}(V_{\text{Ps}i}\gamma^3 + V_{Phi})\frac{\beta(l/p)N_X}{g(i)}\frac{\rho_i N_A}{M_i}, \quad N_{Ph}(l/p) = \beta(l/p)N_X.$$

$$N_{li} = n_{li}(V_{\text{Ps}i}\gamma^3 + V_{Phi})\frac{\beta(l/p)N_X}{g(i)}\frac{\rho_i N_A}{M_i}, \quad N_{lss} = N_X\frac{\mu_X}{\mu_l}\frac{W_{lss}}{1 - W_l - W_p}$$

$$N_{pi} = n_{pi}(V_{\text{Ps}i}\gamma^3 + V_{Phi})\frac{\beta(l/p)N_X}{g(i)}\frac{\rho_i N_A}{M_i}.$$

Для грубой оценки можно воспользоваться выражением $V_s = \sum_{l,\text{p}} N_{l(p)}\Omega_{l(p)} + N_X\Omega_X$.

Среди мелких частиц фаз i могут присутствовать когерентные частицы, содержащие элемент l_c, которые перерезаются дислокациями. Пусть это будут когерентные частицы фаз i, i = 1, 2,…, i_c размера $D_s(j)$, j=1, 2, ..., j_c. При этом средний размер некогерентных мелких частиц равен:

$$D_{\text{snc}} = \sum_{l_c}\frac{g_{lc}}{N}\sum_{j=j_c+1}^{k} D_s(j)q(j) / \sum_{j=j_c+1}^{k} q(j) + \sum_{l_{nc}}\frac{g_{l\text{nc}}}{N}\sum_{j=1}^{k} D_s(j)q(j), \quad (11)$$

где g_{lc} - число когерентных фаз, содержащих элемент l_c. $g_{l\text{nc}}$ - число некогерентных фаз, содержащих элемент l_{nc}. Расстояние между некогерентными мелкими частицами можно оценить следующим образом:

$$L'_s = \frac{L_h}{\gamma}\left(\frac{1+W}{\sum_{j=j_c+1}^{k} q(j) + W}\right)^{1/3}, \quad (12)$$

где

$$W = \frac{\sum_{l_{nc}} N_{\text{Ph}}(l_{nc})}{\sum_{l_c} N_{\text{Ph}}(l_c)} = \frac{\sum_{l_{nc}} W_{\text{sec}l\text{nc}} / \mu_{l\text{nc}}\left(\sum_{i=1}^{g_{l\text{nc}}}\sum_{j=1}^{k} q(j)N_{l\text{nc}si}(j)\gamma^3 / g_{l\text{nc}}^2 + \sum_{i=1}^{g_{l\text{nc}}} N_{l\text{nc}hi} / g_{l\text{nc}}\right)}{\sum_{l_c} W_{\text{sec}lc} / \mu_{lc}\left(\sum_{i=1}^{g_{lc}}\sum_{j=1}^{k} q(j)N_{lcsi}(j)\gamma^3 / g_{lc}^2 + \sum_{i=1}^{g_{lc}} N_{lchi} / g_{lc}\right)}.$$

Известно, что дополнительное механическое и/или термическое воздействие на сплав может приводить к выделению атомов элемента $l=l'$ из раствора, которые образуют мелкие частицы вторичной фазы $i=i'$ [8, 9]. Их средний размер соответствует номеру размерного ряда $j=j'$, $j' \in (1, j_c)$. Общее число мелких частиц фазы $i=i'$ размера $j=j'$ в этом состоянии сплава увеличивается. При этом массовая доля атомов элемента l' в матрице может уменьшиться до пренебрежимо малых значений. Ранее сформировавшиеся мелкие частицы фаз i, $i \neq i'$, содержащих элемент l', размеры которых соответствуют размерным рядам с номерами $j>j_c$, могут коагулировать с имеющимися более крупными частицами [8]. Объемная доля мелких частиц фазы i' размера $j' \leq j_c$ становится равной

$$f'_{\mathrm{sec}\,si'}(j') = f_{\mathrm{sec}\,si'}(j') + \Delta f'_{\mathrm{sec}\,si'}(j'), \tag{13}$$

где $\Delta N'_{\mathrm{P}si'}(j')$ - число выделившихся мелких частиц, $\Delta f'_{\mathrm{sec}si'}(j')$ - объемная доля выделившихся мелких частиц размера $D_s(j')$ элемента l', образующих фазу $i=i'$; $f_{\mathrm{sec}\,si'}(j')$ - объемная доля мелких частиц размера $D_s(j')$ фазы $i=i'$ в предыдущем состоянии (9). Выделившиеся частицы размера $j=j'$, содержащие элемент $l=l'$, могут быть когерентными: $l'=l'_c$. Согласно определению массовая доля выделившихся атомов элемента l' равна

$$\Delta W_{\mathrm{sec}\,l'\mathrm{c}} = \frac{\Delta m_{l'\mathrm{c}}}{\sum_{l=1}^{m} m_l} = \frac{\mu_{l'} m_0 \Delta N'_{l'\mathrm{c}si'}}{\left(\sum_{l=1}^{m} n_l \mu_l / \mu_X + 1\right) m_0 N_X \mu_X}, \tag{14}$$

$\Delta N'_{l'\mathrm{c}si'}$, $\Delta m_{l'\mathrm{c}}$ - число и масса выделившихся атомов элемента $l'=l'_c$ соответственно, m_l - масса атомов элементов l, присутствующих в образце, m_0 - атомная единица массы. Из последнего равенства следует, что

$$\Delta N'_{l'\mathrm{c}si'} = \Delta N_{\mathrm{P}si'}(j') \frac{V_{\mathrm{P}si'}(j') k_{i'}}{\Omega_{l'\mathrm{c}}} = \frac{\Delta W_{\mathrm{sec}\,l'\mathrm{c}} \alpha' m_0 N_X \mu_X}{\mu_{l'}}, \tag{15}$$

Тогда с учетом выражения (15), объемную долю $\Delta f'_{\mathrm{sec}si'}(j')$ выделившихся мелких частиц элемента l'_c можно представить в виде:

$$\Delta f'_{\mathrm{sec}si'}(j') = \frac{\Delta N_{\mathrm{P}si'}(j') V_{\mathrm{P}si'}(j')}{V_s} = \frac{\Delta W_{\mathrm{sec}\,l'_c} \alpha' N_X \mu_X \Omega_{l'\mathrm{c}}}{\mu_{l'} k_{i'} V_s}. \tag{16}$$

Объемная доля крупных частиц фазы i' можно представить в виде

$$f'_{\mathrm{sec}\,hi'} = \frac{1}{g_{l'\mathrm{c}}} \frac{N'_{\mathrm{ph}}(l'_c) V'_{\mathrm{ph}i'}}{V_s} = f_{\mathrm{sec}\,hi'} + \sum_{j=j_c+1}^{k} f_{\mathrm{sec}si'}(j). \tag{17}$$

$f_{\mathrm{sec}\,hi'}$ и $f_{\mathrm{sec}si'}(j)$ $(j>j_c)$ - объемные доли крупных и мелких частиц фазы i' соответственно в состоянии до дополнительной обработки.

Предполагается, что объемные доли $f'_{\mathrm{sec}si}(j)$ остальных мелких частиц размера $D_s(j)$ $(j \leq j_c)$ фазы i $(i \neq i')$ в состоянии после дополнительной обработки сплава равны объемной доле мелких частиц $f_{\mathrm{sec}si}(j)$ в предыдущем состоянии.

При этом объемная доля крупных частиц фаз $i \neq i'$ в состоянии после дополнительной обработки равна сумме объемных долей крупных частиц и мелких частиц с размерами $j > j_c$ в предыдущем состоянии:

$$f'_{\text{sec h}i} = f_{\text{sec h}i} + \sum_{j=j_c+1}^{k} f_{\text{sec}si}(j). \tag{18}$$

В состоянии после дополнительной обработки все мелкие частицы размерного ряда с номером $j \leq j_c$, содержащие атомы элемента l'_c, перерезаются дислокациями. В то же время мелкие частицы, содержащие элементы, отличные от элемента l_c, не перерезаются дислокациями. Их число равно $N'_{\text{Ps}}(l_{\text{nc}})$. Можно показать, что расстояние между некогерентными мелкими частицами в состоянии после дополнительной обработки равно

$$L''_{\text{snc}} = \frac{L'_{\text{h}}}{\gamma'}\left(\frac{1+W'}{W'}\right)^{1/3}. \tag{19}$$

$$W' = \frac{\sum\limits_{l_{nc}} N'_{\text{ph}}(l_{\text{nc}})}{\sum\limits_{l_c} N'_{\text{ph}}(l'_{\text{c}})} = \frac{\sum\limits_{l_{nc}} N_{\text{ph}}(l_{nc})\left(n_{l\text{nc}}k_i V_{\text{ph}i}/\Omega_i + \sum\limits_{j=j_c+1}^{k} q(j)\gamma^3 n_{l\text{nc}}k_i V_{\text{ps}i}(j)/\Omega_i\right)\Omega_i / n_{l\text{nc}}k_i V'_{\text{ph}i}}{\sum\limits_{l_c} N_{\text{ph}}(l'_{\text{c}})\left(n_{l\text{c}}k_{i'}V_{\text{ph}i'}/\Omega_{i'} + \sum\limits_{j=j_c+1}^{k} q(j)\gamma^3 n_{l\text{c}}k_{i'}V_{\text{ps}i'}(j)/\Omega_{i'}\right)\Omega_{i'} / n_{l\text{c}}k_{i'}V'_{\text{ph}i'}}. \tag{20}$$

Представленная математическая модель была использована для анализа влияния частиц вторичных фаз на прочность сплава Cu-0.6 wt.% Cr-0.1 wt.% Zr с предельно низкой концентрацией твердого раствора, подвергнутого равноканально-угловому прессованию (РКУП) и последующему старению. Упрочнение сплавов этой системы дисперсными частицами ограничено вследствие низкой растворимости Cr и Zr в медной матрице. Поэтому применяются различные методы деформирования сплавов, повышающие их прочность за счет формирования структуры с мелким зерном, развития таких дефектов кристаллического строения как дислокации. Увеличение содержания атомов легирующих элементов в материале способствует уменьшению размера зерен в результате деформирования образцов и повышению прочности [2]. Однако повышение прочности сопровождается увеличением удельного сопротивления материала, обусловленного рассеянием электронов на дефектах кристаллического строения, тепловых колебаниях решетки [3, 4]. Существенно повысить механические и физические свойства сплавов возможно в результате последующей их обработки, как термической, так и механической [5 - 7].

С применением модели проведена оценка значения временного сопротивления разрушению сплава Cu-0.6 wt.% Cr-0.1 wt.% Zr в различных его структурных состояниях. Детали методов обработки сплава Cu-0.6 wt.% Cr-0.1 wt.% Zr представлены в работах авторов [6, 7]. Известные экспериментальные данные о сплаве в различных его структурных состояниях приведены в таблице 1. Распределение мелких частиц по размерам $q(j)$ представлено в таблице 2.

Таблица 1. Размер зерна D, средний размер мелких и крупных частиц D_s, D_h соответственно, среднее расстояние между мелкими и крупными частицами L_s и L_h соответственно. Плотность дислокаций q, временное сопротивление разрушению σ_{uexp} сплава Cu-0.6 wt.% Cr-0.1 wt.% Zr в крупнокристаллическом состоянии (CG), состояниях после 8 проходов РКУП (8ECAP) и последующего старения (8ECAP +A)

Состояние	CG	8ECAP	8ECAP +A
D, nm	$(47.2\pm1.5)\cdot10^{3}$**	110 ± 15**	140 ± 15**
D_s, nm	8.3**	5.9**	5.5**
L_s, nm	120 ± 5**	60**	42 ± 2**
D_h, μm	2.0**	1.53**	1.13**
L_h, μm	18.0 ± 0.2**	12.0 ± 0.3**	16.0 ± 0.3**
q, m^{-2}	$(0.3\text{-}2)\cdot10^{13}$*	$(4.0\text{-}14)\cdot10^{14}$*	$2.8\cdot10^{14}$*
σ_{uexp}, MPa	300*	655**	705**

Примечание. * [5], ** [7]

Таблица 2. Размеры мелких частиц $D_s(j)$, доля мелких частиц $q(j)$ размера $D_s(j)$ в их общем числе в различных структурных состояниях сплава

j	CG		8ECAP		8ECAP+A	
	$D_s(j)$, nm	$q(j)$	$D_s(j)$, nm	$q(j)$	$D_s(j)$, nm	$q(j)$
1	5.5	0.8	5.5	0.98	5.5	0.98
2	15.5	0.12	15.5	0.02	15.5	0.02
3	25.5	0.08	-	-	-	-

Результаты расчетов упрочняющих факторов, выполненных по известным соотношениям для дислокационного упрочнения σ_{disl} [8], напряжения Пайерлса σ_P [3], твердорастворного упрочнения σ_c [3, 8], упрочнения когерентными σ_{secc} [9] и некогерентными мелкими σ_{secncs} частицами, а также крупными некогерентными σ_{secnc} частицами [10], представлены в таблице 3.

Таблица 3. Упрочняющие факторы, модельные значения временного сопротивления разрушению σ_{ui}, истинные значения экспериментальных временных сопротивлений разрушению σ_{uiexp} и соответствующие им степени деформации ε сплава в различных его структурных состояниях

Состояние сплава	σ_P, MPa	σ_c, MPa	σ_{secc}, MPa	σ_{secncs}, MPa	σ_{secnc}, MPa	σ_{disl}, MPa	σ_{uiexp}, MPa	σ_{iu}, MPa	ε_{ui}
CG	80.6	0.0192	50.85	152.34	2.63	122.02	408.00	408.46	0.36
8ECAP	80.6	0.0192	122.84	268.81	-	244.05	715.26	713.95	0.09
8 ECAP+A	80.6	-	136.02	337.79	-	204.19	775.50	758.60	0.1

Представленная модель учитывает огромное количество атомов в сплаве и основана только на знании химического состава металлического вещества, его структуры, включая распределенные по размерам и имеющие различную морфологию частицы вторичных фаз, легирующие элементы с известной концентрацией растворенных в матрице атомов.

Использование полученных кинетических параметров в моделях упрочнения позволило провести оценку временного сопротивления разрушению сплава Cu-0.6 wt.% Cr-0.1 wt.% Zr в различных его структурных состояниях. Полученные результаты согласуются с реальностью. Предложенный метод определения кинетических параметров может быть использован в дальнейшем при оценочных расчетах прочностных и электропроводящих свойств сплавов. Она в то же время позволяет судить о структурных перестройках, происходящих в сплаве.

Литература

1. Krasnikov V.S., Mayer, A.E. Dislocation dynamics in aluminum containing θ’ phase: Atomistic simulation and continuum modeling // International Journal of Plasticity 2019, v. 119, p. 21 - 42.

2. Sarkeeva, E.A., Sitdikov, V.D., Raab, G.I., Wei, W., Alexandrov, I.V. The effect of Cr and Zr content on the microstructure and properties of the Cu-Cr-Zr system alloy // IOP Conf. Ser.Mater. Sci. Eng. 2018, v. 447, p. 012065.

3. Чембарисова, Р.Г., Александров, И.В., Ямилева, А.М. Влияние структурных факторов на прочность и электропроводность объемных наноструктурных медных сплавов // Журнал технической физики, 2019, т. 89, № 2, с. 192-201.

4. Чембарисова, Р.Г., Галактионова, А.В., Ямилева, А.М. Эволюция частиц вторичных фаз в сплавах системы Cu-Cr-Zr с предельно низкой концентрацией твердого раствора в процессе деформационно-термической обработки // Физика металлов и металловедение, 2021, т. 122, № 1, с. 45-52.

5. Морозова А.И. Эволюция структуры и физико-механических свойств низколегированных сплавов системы Cu–Cr–Zr в процессе деформационно-термической обработки: дисс. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук / Белгород: НИУ «БелГУ», 2018. 144 с.

6. Фаизов, И.А., Мулюков, Р.Р., Аксенов, Д.А., Фаизова, С.Н., Землякова, Н.В., Cardoso, K., Zeng, Y Растворение частиц вторых фаз в низколегированном медном сплаве системы Cu-Cr-Zr при обработке методом равноканального углового прессования // Письма о материалах, 2018, т. 8, №1(29), с. 110-114.

7. Фаизов, И.А. Фазовые превращения «растворение-выделение» в низколегированных сплавах системы Cu-Cr-Zr при интенсивной пластической деформации: дисс. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук / Уфа, 2018, 158 с.

8. Ardell, A.J. Precipitation hardening // Metall. Trans. A, 1985, v. 16, № 12, pp. 2131 - 2165.

9. Флейшер, Р., Хиббард, У. Упрочнение при образовании твердого оаствора. Структура и механические свойства металлов: Материалы Конференции, провед. Науч. физ. лабораторией в янв. 1963 г. в Теддингтоне, Мидлсекс. Москва: Металлургия, 1967, с. 85 – 111.

10. Foreman, A.J.E., Makin, M.J. Dislocation movement through random arrays of obstacles // Phil. Mag., 1966, v. 14, № 131, pp. 911 - 924.

© Чембарисова Р.Г., Галактионова А.В., 2026

УДК 544.01

Влияние границы зерна σ7 на адсорбцию кислорода на поверхности цинка: первопринципное исследование

В.А. Брызгалов
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ

Биоразлагаемые металлические сплавы на основе цинка рассматриваются как перспективные материалы для временных имплантатов, поскольку сочетают достаточные механические свойства, биосовместимость и возможность контролируемой резорбции в физиологической среде [1–5]. Одним из наиболее изучаемых систем является сплав Zn–0.8Li, который позволяет повысить прочность и пластичность по сравнению с чистым цинком при сохранении приемлемой токсичности продуктов коррозии [6, 7]. Критическим фактором для таких материалов является не только химический состав, но и микроструктура, в первую очередь размер зерна и характер границ зерен, определяющие распределение активных центров адсорбции и локализации коррозионных процессов. Методы интенсивной пластической деформации, включая равноканальное угловое прессование, позволяют целенаправленно измельчать зерно и существенно увеличивать плотность границ, что заметно изменяет коррозионное поведение и может как улучшать, так и ухудшать эксплуатационные характеристики имплантатов. Для понимания этих эффектов на фундаментальном уровне необходим атомистический анализ поверхностей и границ зерен в цинковой матрице, включая их взаимодействие с ключевыми коррозионно-активными агентами, такими как молекулярный кислород. В настоящей работе в качестве модельного объекта рассматривается матрица цинка сплава Zn–0.8Li с типичной границей зерна Σ7, а оценка её влияния на адсорбцию и активацию кислорода проводится методами теории функционала плотности и ab initio-молекулярной динамики.

Цель работы — с помощью первопринципных расчетов описать, как наличие границ зерен в цинковой матрице влияет на адсорбцию и активацию кислорода и, следовательно, на коррозионную стойкость.

В качестве исходной структуры используется гексагонально-плотноупакованная решётка цинка (матрица сплава Zn–0.8Li), на основе которой строится объёмная ячейка, поверхностные модели и модели границы зерен. Для моделирования процессов адсорбции кислорода формируется модель поверхности Zn (10-10) с вакуумом. Для описания границы зерен используется типичная для первых принципов совпадающая граница Σ7 (ГЗ с кручением), заимствованная из специализированных баз данных [8]; на её основе создаётся модель поверхности, содержащей Σ7-границу (Рис. 1). Энергия адсорбции рассчитывалась по формуле:

$$E_{\text{ads}} = E_{total} - E_{slab} - E_{oxygen}, \quad (1)$$

где E_{total} – энергия цинка с кислородом, E_{slab} – энергия отдельно взятой поверхности, а E_{oxygen} – энергия отдельно взятого кислорода.

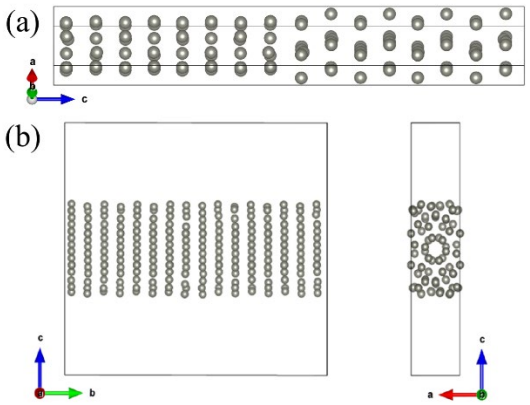


Рисунок 1 - Модель ГЗ Σ7 (a) и модель поверхности (10-10) данной ГЗ (b)

В ходе проведения адсорбции кислорода для чистой поверхности и для поверхности ГЗ, было выяснено, что энергия адсорбции для ГЗ значительно ниже (E_{ads} = -2.37 эВ) чем у чистой поверхности (E_{ads} = - 1.19 эВ), что свидетельствует о большей склонности адсорбции у ГЗ. Мы также провели расчет разности распределения заряда (CDD) для оценки вклада границы в электронные свойства цинка (Рис. 2). Анализ разности распределения заряда показывает усиленную локализацию электронов на атомах кислорода и соответствующее обеднение электронами поверхностных атомов цинка в моделях с границей зерна по сравнению с идеальной поверхностью.

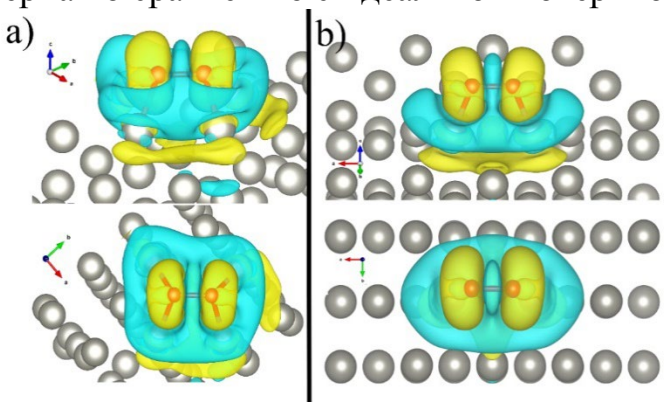


Рисунок 2 - Распределение разности зарядовой плотности (CDD) для молекулы O_2, адсорбированной на поверхности цинка с Σ7-границей (a) и на чистой поверхности (b).

Также нами был проведен анализ зарядов по бадеру для оценки величины заряда, передаваемого между атомами молекулы O_2 и поверхностью. На рисунке 3 (a,b) показана молекула O_2, адсорбированная на поверхности с границей зерна и на чистой поверхности, соответственно. Установлено, что молекула O_2 на обеих поверхностях ведёт себя как акцептор. Количество заряда, передаваемого от атомов Zn поверхности, содержащей границу зерна, к

O_2, оценивается как -0.62 е на молекулу, тогда как от атомов Zn чистой поверхности к O_2 — как -0.40 е на молекулу. Это дополнительно подтверждает, что адсорбция O_2 на поверхности Zn с границей зерна энергетически более выгодна, чем на чистой поверхности Zn.

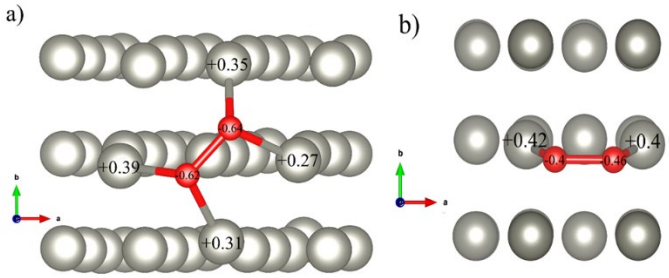


Рисунок 3 - Адсорбированные молекулы кислорода на поверхности a) границы зерна, b) чистого цинка, с указанием переданного заряда.

Нами также была рассчитана энергия разделения ГЗ (W_{sep}), которая описывает устойчивость ее структуры. Wsep была рассчитана по следующей формуле:

$$W_{sep} = 2\gamma_{GB} - \gamma_{FS1} - \gamma_{FS2}, (2)$$

где γ_{GB} – энергия поверхности ГЗ, а $\gamma_{FS1,2}$ – энергия отдельно взятых частей ГЗ, разделенных по линии границы. Энергии поверхностей были рассчитаны по следующей формуле:

$$\gamma_{GB} = \frac{E_{GB} - \frac{N_{GB}}{n} E_{bulk}}{2A_{FS1} + 2A_{FS2}}, (3)$$

где E_{GB} — рассчитанная энергия модели границы зерна (Дж), E_{bulk} — энергия элементарной ячейки цинка (Дж), N — число атомов в объёмной модели с границей зерна и в модели частичной границы зерна, n — число атомов в элементарной ячейке, A — площадь поверхности границы зерна (м²).

Энергия разделения Wsep для Σ7-границы в цинке оказывается заметно ниже (Wsep = 0.78 Дж/м2), чем типичные значения для границ в других металлических системах (Ni, Cu, Mg) [9], что свидетельствует о слабой когезии по границе и потенциальной склонности к межкристаллитному разрушению.

Таким образом, первопринципные расчёты показывают, что наличие границы зерна типа Σ7 в матрице цинка сплава Zn–0.8Li приводит к существенному снижению энергии адсорбции кислорода по сравнению с чистой поверхностью Zn, что указывает на более высокую склонность к адсорбции и активации O_2 в окрестности границ. Анализ разности зарядовой плотности и зарядов по бадеру демонстрирует усиленный перенос заряда от атомов цинка к молекуле кислорода на поверхности с границей зерна, что дополнительно подтверждает энергетическую выгодность адсорбции O_2 в этих областях. Расчёт энергии разделения показывает пониженную когезию по границе Σ7 относительно типичных границ в других металлах, что указывает на её пониженную структурную устойчивость. В совокупности результаты свидетельствуют о том, что границы зерен в матрице цинка формируют

множество низкоэнергетических центров адсорбции кислорода и тем самым потенциально повышают коррозионную активность по сравнению с структурами с меньшим числом границ.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания научно-исследовательской молодежной лаборатории “Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях” № 075-02-2025-407/2.

Литература

1. Amukarimi S., Mozafari M. Biodegradable magnesium-based biomaterials: An overview of challenges and opportunities // MedComm., 2021., v. 2., No. 2., pp. 123-144.

2. Abdrakhmanova E.D., Khafizova E.D., Polenok M.V., Nafikov R.K., Korznikova E.A. Influence of high-pressure torsion on the structure and mechanical properties of Zn–1%Fe–5%Mg zinc alloy // Frontier materials & technologies., 2024., No. 2., pp. 9-22.

3. Alves M.M., Marques L.M., Nogueira I., Santos C.F., Salazar S.B., Eugénio S., Mira N.P., Montemor M.F. In silico, in vitro and antifungal activity of the surface layers formed on zinc during this biomaterial degradation // Applied Surface Science. ., 2018., v. 447., pp. 401-407.

4. Bowen P.K., Drelich J., Goldman J. Zinc Exhibits Ideal Physiological Corrosion Behavior for Bioabsorbable Stents // Advanced Materials., 2013., v. 25., No. 18., pp. 2577-2582.

5. Фахретдинова Э.И., Хафизова Э.Д., Рааб Г.И., Исламгалиев Р.К. Разработка нового метода интенсивной пластической деформации для получения трубок из цинкового сплава Zn-4Ag-1Cu // Materials. Technologies. Design., 2023., v. 5., No. 2 (12) ., pp. 100-107.

6. Li X., Li Q., Tan J., Yu Y., Yuan W., Liu X., Zheng Y., Xia D. Enhanced biodegradability, osteogenesis, and angiogenesis of Zn-Li alloys through calcium plasma immersion ion implantation // Acta Biomaterialia., 2025., v. 198., pp. 497-513.

7. Bryzgalov V.A., Kistanov A.A., Kulyasova O.B., Korznikova E.A. Corrosion behaviour of ECAP-processed Zn-0.8Li biodegradable alloy: An experimental and Ab initio study // Applied Surface Science., 2026., v. 726., pp. 165844.

8. Zheng H., Li X.-G., Tran R., Chen C., Horton M., Winston D., Persson K.A., Ong S.P. Grain boundary properties of elemental metals // Acta Materialia., 2020., v. 186., pp. 40-49.

9. Tran R., Xu Z., Radhakrishnan B., Winston D., Sun W., Persson K.A., Ong S.P. Surface energies of elemental crystals // Scientific Data., 2016., v. 3., No. 1., pp. 160080.

© Брызгалов В.А., 2026

УДК 621.4

Исследование геометрических параметров теплового аккумулятора различной формы дизельного двигателя

Ф.З. Габдрафиков, Б.Р. Валиев
ФГБОУ ВО Башкирский государственный аграрный университет, Уфа, РФ

Тепловой аккумулятор, установленный на дизельном двигателе с автономной зарядкой, показал высокую эффективность работы. [4]. Для увеличения длительности хранения тепловой энергии необходимо проанаоизировать зависимость от самой формы аккумулятора.

Процесс распространения теплоты вообще и процесс теплопроводности в частности, неразрывно сведены распределением теплоты по объему тела. Поэтому очень важно определить какую геометрическую форму принять для теплоаккумулятора.

Для анализа влияния геометрической формы теплоаккумулятора на величину теплопотерь рассмотрим несколько возможных вариантов его исполнения. В качестве базовых форм примем наиболее распространенные формы: сферу, цилиндр и куб. Такие формы являются наиболее распространёнными при расчётах теплопередачи и позволяют наглядно сравнить влияние геометрии на процессы теплообмена.

Основным параметром при проектировании теплоаккумулятора является его полезный объём, который определяется количеством охлаждающей жидкости, способной аккумулировать тепловую энергию. [5]. В расчётах из конструктивных соображений принимаем полезный объём теплоаккумулятора равным

$$V = 0{,}003\ \text{м}^3 \qquad (1)$$

Кроме того, необходимо учитывать толщину стенки корпуса и слоя теплоизоляции. В расчёте принимается суммарная толщина стенки теплоаккумулятора

$$\delta = 0{,}015\ \text{м} \qquad (2)$$

Тепловые потери из теплоаккумулятора в окружающую среду происходят через наружную поверхность корпуса. Поэтому при сравнении различных геометрических форм основным параметром будет являться наружная площадь поверхности $A_{\text{вн}}$

Чем меньше площадь наружной поверхности при одинаковом объёме, тем меньше теплопотери и тем эффективнее теплоаккумулятор сохраняет запасённую тепловую энергию. [7].

1. Расчёт теплоаккумулятора сферической формы

Рассмотрим теплоаккумулятор сферической формы. Для шара связь между объёмом и радиусом определяется известным геометрическим выражением

$$V = \frac{4}{3}\pi r_1^3 \qquad (3)$$

где r_1 – внутренний радиус теплоаккумулятора, м.

Из данного выражения можно определить внутренний радиус теплоаккумулятора

$$r_1 = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} \quad (4)$$

Поскольку корпус теплоаккумулятора имеет конечную толщину, необходимо определить также наружный радиус. Он равен сумме внутреннего радиуса (r_1) и толщины стенки (δ):

$$r_2 = r_1 + \delta \quad (5)$$

Соответственно наружный диаметр теплоаккумулятора определяется выражением

$$d_2 = 2r_2 \quad (6)$$

Наружная площадь поверхности сферического теплоаккумулятора определяется по формуле

$$A_{\text{вн,шар}} = 4\pi r_2^2 \quad (7)$$

$$r_1 = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 0{,}003}{4\pi}} = 0{,}08947 \text{ м}$$

$$r_2 = 0{,}08947 + 0{,}015 = 0{,}10447 \text{ м}$$

$$A_{\text{вн,шар}} = 4\pi \cdot 0{,}10447^2 = 0{,}1372 \text{ м}^2$$

2. Расчёт теплоаккумулятора кубической формы

В качестве второго варианта рассмотрим теплоаккумулятор кубической формы. Геометрия куба позволяет сравнительно просто определить размеры внутренней полости.

Объём куба определяется выражением

$$V = a_1^3 \quad (8)$$

где a_1 – длина внутреннего ребра куба, м.

Следовательно, длина внутреннего ребра куба определяется как

$$a_1 = \sqrt[3]{V} \quad (9)$$

Поскольку теплоаккумулятор имеет стенки определённой толщины, наружный размер куба будет больше внутреннего. Наружная сторона определяется выражением

$$a_2 = a_1 + 2\delta \quad (10)$$

Наружная площадь поверхности кубического теплоаккумулятора определяется как сумма площадей всех шести граней

$$A_{\text{вн,куб}} = 6a_2^2 \quad (11)$$

$$a_1 = \sqrt[3]{0{,}003} = 0{,}14423 \text{ м}$$

$$a_2 = 0{,}14423 + 2 \cdot 0{,}015 = 0{,}17423 \text{ м}$$

$$A_{\text{вн,куб}} = 6 \cdot 0{,}17423^2 = 0{,}1821 \text{ м}^2$$

3. Расчёт теплоаккумулятора цилиндрической формы

Третьим вариантом геометрии теплоаккумулятора является цилиндрическая форма. Цилиндр широко применяется в инженерной практике благодаря технологичности изготовления и удобству компоновки. [1].

Объём цилиндра определяется выражением

$$V = \pi r_1^2 h_1 \quad (12)$$

где r_1 – внутренний радиус цилиндра, м;

h_1 – внутренняя высота цилиндра, м.

Для получения минимальной площади поверхности цилиндра при заданном объёме используется условие оптимальной формы

$$h_1 = 2r_1 \quad (13)$$

Подставляя это условие в выражение объёма, получим

$$V = \pi r_1^2 (2r_1) \quad (14)$$

или

$$V = 2\pi r_1^3 \quad (15)$$

Отсюда внутренний радиус цилиндра определяется как

$$r_1 = \sqrt[3]{\frac{V}{2\pi}} \quad (16)$$

Внутренняя высота цилиндра определяется выражением

$$h_1 = 2r_1 \quad (17)$$

С учётом толщины стенки наружный радиус цилиндра определяется как

$$r_2 = r_1 + \delta \quad (18)$$

а наружная высота цилиндра

$$h_2 = h_1 + 2\delta \quad (19)$$

Наружная площадь поверхности цилиндра включает боковую поверхность и две торцевые поверхности и определяется выражением

$$A_{\text{вн,цил}} = 2\pi r_2 h_2 + 2\pi r_2^2 \quad (20)$$

$$r_1 = \sqrt[3]{\frac{0{,}003}{2\pi}} = 0{,}07816 \text{ м}$$

$$h_1 = 2 \cdot 0{,}07816 = 0{,}15632 \text{ м}$$

$$r_2 = 0{,}07816 + 0{,}015 = 0{,}09316 \text{ м}$$

$$h_2 = 0{,}15632 + 2 \cdot 0{,}015 = 0{,}18632 \text{ м}$$

$$A_{\text{вн,цил}} = 2\pi \cdot 0{,}09316 \cdot 0{,}18632 + 2\pi \cdot 0{,}09316^2 = 0{,}1635 \text{ м}^2$$

4. Сравнение геометрических форм теплоаккумулятора по теплопотерям

После определения наружных габаритов и расчёта наружной площади поверхности для теплоаккумулятора сферической, цилиндрической и кубической формы можно перейти к сравнительной оценке теплопотерь. В данном расчёте рассматривается ситуация, когда полезный объём

теплоаккумулятора V и толщина стенки/изоляции δ одинаковы для всех вариантов. Это принципиально важно, поскольку при таком подходе влияние на теплопотери обусловлено именно геометрией формы, а не различием в количестве теплоносителя или качестве теплоизоляции.

Теплоаккумулятор в процессе хранения тепла отдаёт энергию в окружающую среду через наружную поверхность. [3]. При одинаковом конструктивном исполнении стенки (одинаковые λ, δ и условия теплоотдачи α) величина теплопотерь в первом приближении определяется наружной площадью теплоотдачи. Поэтому в качестве сравниваемого параметра принимается наружная площадь поверхности:

Отсюда для двух вариантов формы (1) и (2) справедливо соотношение:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{A_{\text{вн},1}}{A_{\text{вн},2}} \qquad (21)$$

Таким образом, сравнение теплопотерь сводится к сравнению рассчитанных площадей. Выполненные геометрические расчёты показывают, что при заданных V и δ наружная площадь поверхности принимает значения: для шара $A_{\text{вн,шар}}$, для цилиндра $A_{\text{вн,цил}}$, для куба $A_{\text{вн,куб}}$. Тогда для оценки «насколько хуже» куб и цилиндр относительно шара удобно использовать безразмерные отношения:

для куба относительно шара

$$\frac{A_{\text{вн,куб}}}{A_{\text{вн,шар}}} = \frac{0{,}1821}{0{,}1372} = 1{,}327$$

$$\Delta = (1{,}327 - 1) \cdot 100\% = 32{,}7\%$$

для цилиндра относительно шара

$$\frac{A_{\text{вн,цил}}}{A_{\text{вн,шар}}} = \frac{0{,}1635}{0{,}1372} = 1{,}192$$

$$\Delta = (1{,}192 - 1) \cdot 100\% = 19{,}2\%$$

Если значение >1, то соответствующая форма имеет большую наружную поверхность и, следовательно, большие теплопотери по сравнению с шаром при одинаковых условиях теплоизоляции и теплоотдачи.

Полученные значения показывают устойчивую закономерность: сфера обладает минимальной наружной площадью при заданном объёме, цилиндр занимает промежуточное положение, а куб имеет наибольшую площадь. Это означает, что сферическая форма обеспечивает наиболее длительное сохранение тепловой энергии и наиболее медленное охлаждение теплоносителя при хранении.

Важно отметить, что данное сравнение отражает именно влияние геометрии на теплопотери через поверхность.

5. Анализ распределения температуры в стенке теплоаккумулятора

Для оценки характера теплопередачи через стенку теплоаккумулятора необходимо определить распределение температуры по толщине стенки.

Температурное поле в твёрдых телах определяется уравнением теплопроводности. Для одномерной стационарной теплопроводности температура изменяется только по толщине стенки. Такое приближение широко применяется при анализе теплопередачи через плоские, цилиндрические и сферические стенки. [6].

Суммарное тепловое сопротивление теплопередаче через стенку и наружную конвекцию определяется выражением

$$R_{\Sigma} = \frac{\delta}{\lambda A_{\text{вн}}} + \frac{1}{\alpha_{\text{вн}} A_{\text{вн}}} \quad (22)$$

где δ – толщина стенки, м;

λ – коэффициент теплопроводности материала (принимаем λ = 0,04 Вт/(м·К));

$A_{\text{вн}}$ – площаль внешней поверхности м^2;

$\alpha_{\text{вн}}$ – коэффициент теплоотдачи с наружной поверхности теплоаккумулятора в окружающую среду (принимаем $\alpha_{\text{вн}}$ = 10 Вт/(м^2·К)).

Тепловой поток через стенку определяется выражением

$$\dot{Q} = \frac{T_1 - T_{\text{окр}}}{R_{\Sigma}} \quad (23)$$

где T_1 – температура охлаждающей жидкости (принимаем $T_1 = 74°C$);

$T_{\text{окр}}$ – температура окружающей среды (принимаем $T_{\text{окр}} = -20°C$);

R_{Σ} – суммарное тепловое сопротивление.

Тепловой поток через стенку определяется выражением

$$T_2 = T_{\text{окр}} + \dot{Q} \cdot \frac{1}{\alpha_{\text{вн}} A_{\text{вн}}} \quad (24)$$

$$T_2 \approx -0{,}211°\text{C}$$

Распределение температуры по толщине стенки

Для различных геометрических форм распределение температуры внутри стенки имеет различный характер.

Для плоской стенки (кубическая форма) температура изменяется линейно

$$T(x) = T_1 + (T_2 - T_1)\frac{x}{\delta} \quad (25)$$

где δ – толщина стенки;

x - координата внутри стенки, т. е. расстояние от внутренней поверхности теплоаккумулятора (со стороны охлаждающей жидкости) в направлении наружной поверхности ($0 \leq x \geq \delta$).

Для цилиндрической стенки температура изменяется по логарифмическому закону

$$r = r_1 + x, \qquad r \in [r_1, r_2] \quad (26)$$

$$T(r) = T_1 + (T_2 - T_1)\frac{\ln\left(\frac{r}{r_1}\right)}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \quad (27)$$

Для сферической стенки распределение температуры определяется выражением

$$T(r) = T_1 + (T_2 - T_1)\frac{\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_1}\right)}{\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right)} \quad (28)$$

Таблица 1 – Распределение температуры по толщине стенки разных теплоаккумуляторов

(x), мм	$T_{куб}$, **°C**	$T_{цил}$, **°C**	$T_{шар}$, **°C**
0	74,000	74,000	74,000
1	69,053	68,626	68,287
2	64,105	63,320	62,699
3	59,158	58,079	57,232
4	54,211	52,902	51,882
5	49,263	47,787	46,647
6	44,316	42,732	41,523
7	39,368	37,737	36,507
8	34,421	32,800	31,594
9	29,474	27,920	26,781
10	24,526	23,095	22,064
11	19,579	18,340	17,412
12	14,632	13,626	12,876
13	9,684	8,963	8,429
14	4,737	4,351	4,067
15	-0,211	-0,211	-0,211

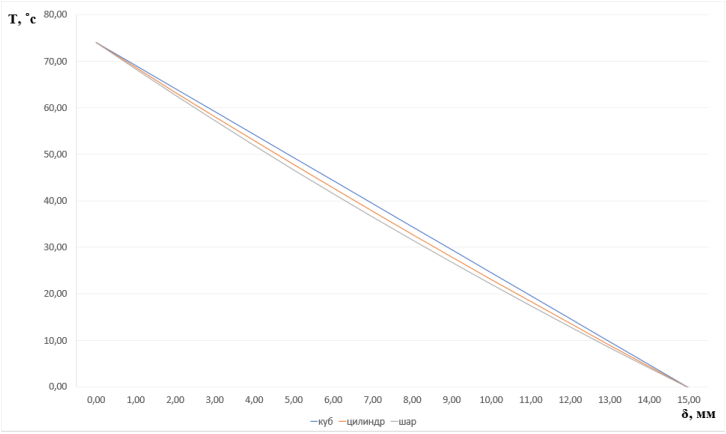


Рисунок 1 - Распределение температуры по толщине стенки разных теплоаккумуляторов

6. Расчёт теплопотерь во времени

Охлаждение теплоаккумулятора во времени можно описать моделью сосредоточенной теплоёмкости.

Приведённый коэффициент теплопередачи определяется выражением

$$U = \left(\frac{1}{\alpha_{\text{вн}}} + \frac{\delta}{\lambda}\right)^{-1} \quad (29)$$

где $\alpha_{\text{вн}}$ – коэффициент теплоотдачи с наружной поверхности теплоаккумулятора в окружающую среду;

δ – толщина стенки, м;

λ - коэффициент теплопроводности материала.

Масса охлаждающей жидкости определяется как

$$m = \rho V \quad (30)$$

где ρ – плотность охлаждающей жидкости, кг/м^3;

V – объём теплоносителя в теплоаккумуляторе, м^3,

Температура охлаждающей жидкости во времени определяется выражением

$$T(t) = T_{\text{окр}} + \left(T_0 - T_{\text{окр}}\right) \exp!\left(-\frac{UA_{\text{вн}}}{mc}\, t\right) \quad (31)$$

где $T_{\text{окр}}$ – температура окружающей среды, °C;

T_0 – начальная температура охлаждающей жидкости, °C;

U – приведённый коэффициент теплопередачи, Вт/(м^2·К);

$A_{\text{вн}}$ – наружная площадь поверхности теплоаккумулятора, м^2;

c – удельная теплоёмкость охлаждающей жидкости, Дж/(кг·К);

t – время, с.

Теплопотери во времени определяются выражением

$$\dot{Q}(t) = UA_{\text{вн}}\left(T(t) - T_{\text{окр}}\right) \quad (32)$$

Эквивалентно (без подстановки T(t)):

$$\dot{Q}(t) = UA_{\text{вн}}\left(T_0 - T_{\text{окр}}\right) \exp!\left(-\frac{UA_{\text{вн}}}{mc}\, t\right) \quad (33)$$

Постоянная времени охлаждения

$$\tau = \frac{mc}{UA_{\text{вн}}} \quad (34)$$

Таблица 2 – Зависимость теплопотери от времени (шаг 0,5 часа)

t, ч	$\boldsymbol{Q}_{\text{шар}}$**, Вт**	$\boldsymbol{Q}_{\text{цил}}$**, Вт**	$\boldsymbol{Q}_{\text{куб}}$**, Вт**
0	27,14	32,37	36,04
0,5	25,89	30,60	33,85
1,0	24,70	28,93	31,80
1,5	23,56	27,35	29,87
2,0	22,48	25,85	28,06
2,5	21,44	24,44	26,36
3,0	20,45	23,10	24,76
3,5	19,51	21,84	23,25
4,0	18,61	20,65	21,82
4,5	17,76	19,53	20,46
5,0	16,94	18,47	19,18

5,5	16,17	17,47	17,95
6,0	15,43	16,53	16,78
6,5	14,73	15,64	15,67
7,0	14,06	14,81	14,61
7,5	13,43	14,02	13,60
8,0	12,82	13,28	12,64
8,5	12,24	12,58	11,73
9,0	11,69	11,92	10,86
9,5	11,17	11,30	10,04
10,0	10,57	10,51	10,31
10,5	10,09	9,94	9,68
11,0	9,62	9,40	9,09
11,5	9,18	8,88	8,54
12,0	8,76	8,40	8,02

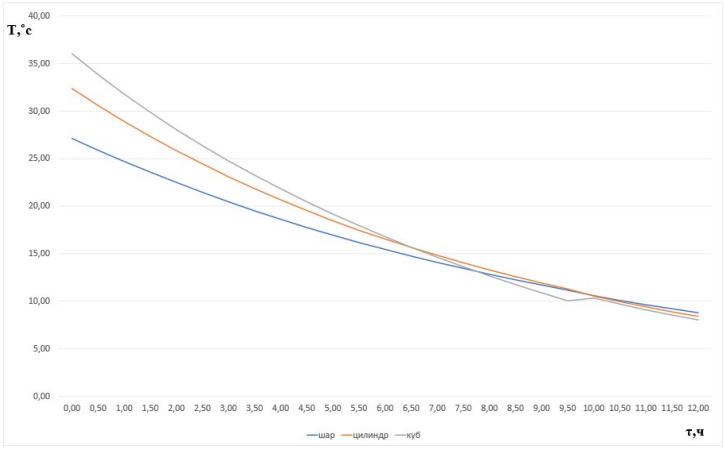


Рисунок 2 - Зависимость теплопотери от времени (шаг 0,5 часа)

Вывод

При одинаковом полезном объёме теплоаккумулятора V = 0,003 м³ и одинаковой толщине стенки/изоляции δ = 0,015 м форма корпуса существенно влияет на теплопотери, так как определяет наружную площадь теплоотдачи $A_{вн}$.

Расчёты показали, что для шара $A_{вн.шар}$ = 0,137 м², для оптимального цилиндра $A_{вн.цил}$ = 0,164 м², для куба $A_{вн.куб}$ = 0,182 м². Следовательно, при прочих равных условиях (одинаковые коэффициенты теплопроводности λ и теплоотдачи $\alpha_{вн}$) шар обеспечивает минимальные теплопотери.

Это подтверждается графиками изменения тепловых потерь во времени Q̇(t): начальная мощность теплопотерь составляет

$\boldsymbol{Q}_{шар}$ = 27,14 Вт,

$\boldsymbol{Q}_{цил}$= 32,37 Вт,

$\boldsymbol{Q}_{куб}$ = 36,04 Вт.

Также установлено, что постоянная времени охлаждения максимальна для сферической формы:

Таким образом, сферический теплоаккумулятор обладает наименьшей площадью поверхности при заданном объёме и обеспечивает минимальные теплопотери, что позволяет увеличить время сохранения тепловой энергии. Однако при выборе формы теплоаккумулятора необходимо учитывать технологичность изготовления и компоновочные ограничения в конструкции автомобиля.

Литература

1. Бакуревич Ю.Л. Эксплуатация автомобилей зимой. [Текст]: учеб. пособие / Бакуревич Ю.Л., Толкачев С.С.- М.: Транспорт, 2000. -216 с.
2. Баширов Р.М. Основы теории и расчета автотракторных двигателей. [Текст]. - Уфа: БашГАУ, 2012. -304с.
3. Вашуркин И. О. Тепловая подготовка и пуск ДВС мобильных транспортных и строительных машин зимой [Текст] : учебник – СПб.: Наука, 2008. – 145 с.
4. Габдрафиков Ф.З., Галиакберов У.С., Гиндуллин В.М. Энергоэффективная система предпусковой тепловой подготовки дизеля машинно-тракторного агрегата [Текст] / Вестник НГИЭИ. 2017. № 11 (78). С. 82-91.
5. Габдрафиков Ф.З., Абраров М.А., Абраров И.А. Исследования способов предпускового подогрева дизельного двигателя [Текст] / Техника в сельском хозяйстве. 2014, № 6. С. 21-22.
6. Куликов Ю.А., Быкадоров В.В., Котнов А.С и др. Теплоэнергетические системы транспортных машин [Текст]; под ред. Ю.А Куликова – Луганск: Луганск: «Елтон-2», 2009. –365 с.
7. Найман В.С. Все о предпусковых обогревателях и отопителях [Текст] : учебник.- М.: 2006.-28с.
8. Планар Москва [Электронный ресурс] : автономные отопители для авто : [сайт]. URL: http://www.planarmoskva.ru (дата обращения: 22.04.2026)
9. CONTROL SYSTEM FOR PRE-START HEATING OF DIESEL ENGINE. Gabdrafikov F., Galiakberov U., Gaysin E., Abrarov M., Gindullin V. Journal of Engineering and Applied Sciences. 2018. Т. 13. №S11. С. 8836-8842.

© Габдрафиков Ф.З., Валиев Б.Р., 2026

УДК 669.35

Электропроводность Cu-Cr-Zr сплавов, подвергнутых равноканально-угловому прессованию и последующему старению

А.В. Галактионова
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ

К материалам, обладающим высокой электрической проводимостью и повышенной прочностью, относятся востребованные в электронике и электротехнике металлические сплавы на основе меди с низкой концентрацией легирующих элементов. Растворенные в матрице сплава атомы легирующих химических элементов значительно снижают его электропроводность из-за сильного рассеяния на них электронов проводимости. Упрочнение сплавов с низким содержанием легирующих элементов достигается при помощи частиц вторичных фаз, формирующихся из атомов легирующих элементов, выделившихся из раствора при термообработке. Вместе с этим понижение содержания легирующих элементов в матрице увеличивает электропроводимость. Однако сами частицы фаз, являющиеся интерметаллидными соединениями с разными составом, структурой, геометрической формой и размерами, могут снижать электропроводимость сплава вследствие рассеяния на них электронов. Вклад частиц в удельное электросопротивление обусловлен рассеянием электронов проводимости, находящихся в медной матрице, на поверхностях частиц, а также рассеянием электронов, находящихся внутри частиц, на точечных дефектах, фононах и электронах, присутствующих в самих частицах. Повышение прочности в ходе деформации в условиях высоких приложенных давлений сопровождается накоплением дефектов структуры, таких как дислокации и границы зерен, снижающих электрическую проводимость.

В работе [1] авторами настоящей статьи были представлены результаты теоретического расчета влияния частиц фаз с учетом рассеяния электронов на их поверхностях и внутренних областях на электропроводимость медного низколегированного сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr (вес. %) в исходном крупнокристаллическом состоянии, полученным путем первичного отжига при температуре 450 °C [2, 3]. В данной работе представлены результаты теоретического анализа влияния частиц фаз на электропроводность сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr (вес. %) в состояниях после деформации методом РКУП и постдеформационного старения [2, 3].

Модельное представление геометрической формы, размеров и поверхностей рассеяния крупных и мелких частиц вторичных фаз сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr, основанное на экспериментальных данных [2, 3], описано в работе [4]. Предполагалось [4], что в структуре рассматриваемого сплава имеются мелкие стержнеобразные и крупные сферические частицы Cr (фаза i = 1), частицы $CuCr_4$ эллипсоидальной формы (фаза i = 2), пластинчатые частицы CuCr круглого сечения (фаза i = 3), частицы $Cu_{51}Zr_{14}$ квадратного сечения (фаза i = 4) и круглые дискообразные частицы Cu_5Zr (фаза i = 5). В работе [4]

предполагалось, что после 8 циклов РКУП (состояние 8РКУП) произошла фрагментация частиц вторичных фаз, сформировавшихся в результате первичного отжига, а также, что после постдеформационного старения (состояние 8РКУП+А) оставшиеся атомы Cr выделились из раствора в мелкие частицы сферической формы [4].

В таблице 1 приведены рассчитанные в соответствии с модельным представлением [4] значения площадей рассеивающих поверхностей мелких S_{psi} и крупных S_{phi} частиц, а также объемы мелких V_{psi} и крупных V_{phi} частиц фаз i в состояниях после РКУП и после постдеформационного старения.

Таблица 1. Площади рассеивающих поверхностей мелких S_{psi} и крупных S_{phi} частиц, объемы мелких V_{psi} и крупных V_{phi} частиц фаз i

i	Фазы	S_{psi}, м^2	S_{phi}, м^2	V_{psi}, м^3	V_{phi}, м^3
Состояние 8РКУП					
1	Cr	$15{,}14\cdot10^{-18}$	$1{,}84\cdot10^{-12}$	$18{,}80\cdot10^{-27}$	$1{,}90\cdot10^{-18}$
2	$CuCr_4$	$12{,}56\cdot10^{-18}$	$0{,}72\cdot10^{-12}$	$12{,}50\cdot10^{-27}$	$1{,}70\cdot10^{-19}$
3	CuCr	$34{,}26\cdot10^{-18}$	$2{,}19\cdot10^{-12}$	$28{,}30\cdot10^{-27}$	$4{,}20\cdot10^{-19}$
4	$Cu_{51}Zr_{14}$	$11{,}90\cdot10^{-17}$	$7{,}72\cdot10^{-12}$	$36{,}00\cdot10^{-27}$	$5{,}60\cdot10^{-19}$
5	Cu_5Zr	$34{,}26\cdot10^{-18}$	$2{,}20\cdot10^{-12}$	$28{,}30\cdot10^{-27}$	$4{,}40\cdot10^{-19}$
Состояние 8РКУП+А					
1	Cr	$7{,}95\cdot10^{-18}$	$1{,}00\cdot10^{-12}$	$6{,}54\cdot10^{-27}$	$7{,}55\cdot10^{-19}$
2	$CuCr_4$	$9{,}31\cdot10^{-18}$	$0{,}40\cdot10^{-12}$	$7{,}90\cdot10^{-27}$	$0{,}68\cdot10^{-19}$
3	CuCr	$28{,}26\cdot10^{-18}$	$1{,}20\cdot10^{-12}$	$19{,}50\cdot10^{-27}$	$1{,}70\cdot10^{-19}$
4	$Cu_{51}Zr_{14}$	$99{,}81\cdot10^{-18}$	$4{,}21\cdot10^{-12}$	$26{,}58\cdot10^{-27}$	$2{,}30\cdot10^{-19}$
5	Cu_5Zr	$28{,}58\cdot10^{-18}$	$1{,}20\cdot10^{-12}$	$20{,}90\cdot10^{-27}$	$1{,}80\cdot10^{-19}$

Рассеяние электронов на крупной (мелкой) частице вторичной фазы i повышает удельное электросопротивление на величину [1]:

$$\rho_{ph(s)i} = \frac{m^*}{n_e e^2} \frac{\upsilon_F f_{ph(s)i}}{V_{ph(s)i}} S_{ph(s)i} \ , \qquad (1)$$

где m^* – эффективная масса электрона, n_e – концентрация электронов в матрице, e – заряд электрона, $\upsilon_F = \hbar k_F / m^*$ – скорость Ферми, k_F – волновой вектор на поверхности Ферми, $f_{ph(s)i}$ – объемная доля крупных (мелких) частиц фазы i. Рассчитанные значения объемных долей крупных f_{phi} и мелких f_{psi} частиц фаз i в состояниях 8РКУП и 8РКУП+А приведены в таблице 2. Вклады крупных ρ_{phi} и мелких ρ_{psi} частиц вторичных фаз i в удельное электросопротивление, найденные согласно выражению (1), приведены в Таблице 3. Приращение удельного электросопротивления сплава за счет рассеяния электронов на частицах вторичных фаз в состояниях 8РКУП и 8РКУП+А (Таблица 4) при этом определен как:

$$\rho_p = \sum_{i=1}^{5} \rho_{phi} + \sum_{i=1}^{5} \rho_{psi} \ . \qquad (2)$$

Приращение ρ_{ati} удельного электросопротивления за счет рассеяния на атомах включений, находящихся во внутренних областях частиц, пропорционально концентрации C_{ai} включений в частицах [1]:

$$\rho_{ati} = \frac{k_{Fi}^3 \hbar l_i^4 n_{ai} C_{ai}}{9\pi e^2 n_{ei}} \left[1 - \frac{\sin 2k_{Fi} l_i}{2k_{Fi} l_i} \right], \quad (3)$$

где $k_{Fi} = \left(3\pi^2 n_{ei}\right)^{1/3}$ – волновое число на поверхности Ферми для каждой частицы фазы i. Размеры области рассеяния электрона на атоме включения приняты равными $l_i^3 = a_i^3/4$, где a_i – параметр решетки частицы. Концентрация электронов n_{ei} в частице $Cu_XCr(Zr)_Y$ фазы i, в предположении, что атомы Cu, Cr и Zr отдают по одному электрону, равна $n_{ei} = (X+Y)/(X\Omega_{Cu} + Y\Omega_{Cr}(\Omega_{Zr}))$, где Ω_{Cu}, Ω_{Cr}, Ω_{Zr} – объемы атомов Cu, Cr, Zr соответственно (Таблица 2) [1]. Концентрация атомов n_{ai} матрицы частицы равна $n_{ai} = (X+Y)/(X\Omega_{Cu} + Y\Omega_{Cr}(\Omega_{Zr}))$, где X – количество атомов Cu в молекуле частицы, Y – количество атомов Cr или Zr в молекуле частицы (Таблица 2) [1]. Атомная концентрация легирующих атомов Cr (фазы i = 2, 3) или Zr (фазы i = 4, 5) равна $C_{ai} = Y/(X+Y)$ (Таблица 2) [1]. Рассчитанные значения вкладов ρ_{ati} для состояния 8РКУП сведены в Таблицу 3.

Таблица 2. Атомная концентрация C_{ai} легирующих атомов, концентрация электронов n_{ei} в частицах, концентрация n_{ai} атомов матрицы в частицах, объемная доля крупных f_{phi} и мелких f_{psi} частиц фазы i в состояниях после РКУП и после постдеформационного старения

i	Фазы	C_{ai}	n_{ei}, м$^{-3}$	n_{ai}, м$^{-3}$	Состояние 8РКУП		Состояние 8РКУП+А	
					f_{phi}	f_{psi}	f_{phi}	f_{psi}
1	Cr	–	$8{,}33\cdot10^{28}$	$8{,}33\cdot10^{28}$	$2{,}3\cdot10^{-3}$	$7{,}8\cdot10^{-5}$	$2{,}4\cdot10^{-3}$	$4{,}1\cdot10^{-4}$
2	$CuCr_4$	0,8	$8{,}36\cdot10^{28}$	$8{,}36\cdot10^{28}$	$2{,}1\cdot10^{-4}$	$9{,}4\cdot10^{-5}$	$3{,}0\cdot10^{-4}$	$2{,}0\cdot10^{-4}$
3	CuCr	0,5	$8{,}40\cdot10^{28}$	$8{,}40\cdot10^{28}$	$5{,}1\cdot10^{-4}$	$2{,}4\cdot10^{-4}$	$7{,}3\cdot10^{-4}$	$4{,}8\cdot10^{-4}$
4	$Cu_{51}Zr_{14}$	0,215	$7{,}00\cdot10^{28}$	$7{,}00\cdot10^{28}$	$1{,}1\cdot10^{-3}$	$5{,}1\cdot10^{-4}$	$1{,}4\cdot10^{-3}$	$7{,}0\cdot10^{-4}$
5	Cu_5Zr	0,166	$7{,}28\cdot10^{28}$	$7{,}28\cdot10^{28}$	$8{,}6\cdot10^{-4}$	$4{,}0\cdot10^{-4}$	$1{,}1\cdot10^{-3}$	$5{,}5\cdot10^{-4}$

Приращение удельного электросопротивления в результате рассеяния на точечных дефектах, находящихся в матрице и в частицах вторичных фаз, равно [1]:

$$\rho_{at} = \left(1 - \sum_{i=1}^{5}\left(f_{psi} + f_{phi}\right)\right)\rho_{Cr} + \sum_{i=1}^{5}\left(f_{psi} + f_{phi}\right)\rho_{ati}\ . \quad (4)$$

Вклад ρ_{Cr} атомов Cr, растворенных в матрице, может быть найден аналогично формуле (3). Доля атомов Cr в растворе равна $C_{Cr} = 2{,}442\cdot10^{-4}$ [4]. Приращение удельного электросопротивления, обусловленного рассеянием электронов на растворенных в матрице атомах Cr, равно $\rho_{Cr} = 2{,}44\cdot10^{-10}$ Ом·м [4]. После РКУП вклад в удельное электросопротивление легирующих атомов не изменился, растворения частиц не происходило.

Для частиц фазы i = 1 примем значение приращения удельного электросопротивления за счет рассеяния электронов на фононах равным ρ_{phon1} = $2{,}7\cdot10^{-8}$ Ом·м [1]. Приращение удельного электросопротивления ρ_{phoni} в частицах вторичных фаз i = 2, 3, 4, 5 (Таблица 3) найдем согласно выражению [1]:

$$\rho_{phoni} = \frac{m^*}{n_{ei}e^2}\frac{k_B T^5}{\hbar\Theta_D^4}, \tag{5}$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура, Θ_D – температура Дебая в частицах фаз, принятая равной температуре Дебая в меди. В УМЗ состоянии температура Дебая в меди принята равной Θ_D = 315 К [5]. Приращение удельного электросопротивления, обусловленное как рассеянием на фононах в медной матрице, так и рассеянием электронов внутри частиц, равно [1]:

$$\rho_{phon} = \left(1-\sum_{i=1}^{5}\left(f_{psi}+f_{phi}\right)\right)\rho_{phonCu} + \sum_{i=1}^{5}\left(f_{psi}+f_{phi}\right)\rho_{phoni}, \tag{6}$$

где $\rho_{phonCu} = 1{,}65\cdot10^{-8}$ Ом·м [1].

Вклад электрон – электронного рассеяния ρ_{ei} во вторичных фазах i в удельное электрическое сопротивление (Таблица 3) найдем по формуле [1]:

$$\rho_{ei} = \frac{m^*}{n_{ei}e^2}\frac{T^2}{\hbar\varepsilon_{Fi}}, \tag{7}$$

где $\varepsilon_{Fi} = \hbar^2 k_{Fi}^2 / 2m^*$ – энергия Ферми в частицах фаз i. Вклад электрон – электронного рассеяния, обусловленный как рассеянием электронов в медной матрице, так рассеянием на электронах внутри частиц, в удельное элекросопротивление сплава рассчитан согласно формуле [1]:

$$\rho_e = \left(1-\sum_{i=1}^{5}\left(f_{psi}+f_{phi}\right)\right)\rho_{eCu} + \sum_{i=1}^{5}\left(f_{psi}+f_{phi}\right)\rho_{ei}. \tag{8}$$

Приращение удельного электросопротивления ρ_{eCu} в медной матрице принято равным ρ_{eCu} = $1{,}09\cdot10^{-10}$ Ом·м [1].

Таблица 3. Приращение удельного электросопротивления в результате рассеяния электронов на мелких ρ_{psi}, крупных ρ_{phi} частицах, на атомах легирующих элементов ρ_{ati}, на фононах ρ_{phoni} и на электронах ρ_{ei} внутри самих частиц вторичных фаз i

i	Фазы	ρ_{psi}	ρ_{phi}	ρ_{ati}	ρ_{phoni}	ρ_{ei}
Состояние 8РКУП						
1	Cr	$0{,}42\cdot10^{-10}$	$0{,}15\cdot10^{-11}$	0,0	$2{,}7\cdot10^{-8}$	$1{,}7\cdot10^{-10}$
2	$CuCr_4$	$6{,}28\cdot10^{-11}$	$0{,}06\cdot10^{-11}$	$7{,}93\cdot10^{-7}$	$1{,}89\cdot10^{-8}$	$1{,}17\cdot10^{-10}$
3	CuCr	$1{,}93\cdot10^{-10}$	$0{,}18\cdot10^{-11}$	$4{,}97\cdot10^{-7}$	$1{,}88\cdot10^{-8}$	$1{,}15\cdot10^{-10}$
4	$Cu_{51}Zr_{14}$	$1{,}26\cdot10^{-9}$	$0{,}11\cdot10^{-10}$	$1{,}89\cdot10^{-7}$	$2{,}25\cdot10^{-8}$	$1{,}56\cdot10^{-10}$
5	Cu_5Zr	$3{,}53\cdot10^{-10}$	$0{,}31\cdot10^{-11}$	$1{,}50\cdot10^{-7}$	$2{,}17\cdot10^{-8}$	$1{,}46\cdot10^{-10}$
Состояние 8РКУП+А						
1	Cr	$3{,}32\cdot10^{-10}$	$0{,}21\cdot10^{-11}$	–	$2{,}7\cdot10^{-8}$	$1{,}7\cdot10^{-10}$
2	$CuCr_4$	$1{,}57\cdot10^{-10}$	$0{,}12\cdot10^{-11}$	–	$1{,}89\cdot10^{-8}$	$1{,}17\cdot10^{-10}$

3	CuCr	$4{,}62\cdot10^{-10}$	$0{,}34\cdot10^{-11}$	–	$1{,}88\cdot10^{-8}$	$1{,}15\cdot10^{-10}$
4	$Cu_{51}Zr_{14}$	$1{,}97\cdot10^{-9}$	$0{,}19\cdot10^{-10}$	–	$2{,}25\cdot10^{-8}$	$1{,}56\cdot10^{-10}$
5	Cu_5Zr	$5{,}49\cdot10^{-10}$	$0{,}53\cdot10^{-11}$	–	$2{,}17\cdot10^{-8}$	$1{,}46\cdot10^{-10}$

Вклады дислокаций ρ_{disl} и границ зерен ρ_{gb} в удельное электрическое сопротивление сплава в состояниях 8РКУП и 8РКУП + А (Таблица 4) были получены в работе [4]. В Таблице 4 представлены модельные значения приращения удельного электрического сопротивления ρ сплава, обусловленные рассеянием электронов на дефектах кристаллической структуры, а также модельные δ и экспериментальные δ_{exp} значения удельной электропроводимости сплава в состояниях после РКУП и постдеформационного старения.

Таблица 4. Модельные значения вкладов структурных дефектов в удельное электрическое сопротивление ρ, модельное δ и экспериментальные δ_{exp} значения удельной электропроводимости сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr в исходном, 8РКУП и 8РКУП + А состояниях

Вклады	Состояние		
	Исходное [1]	8РКУП	8РКУП + А
ρ_p, Ом·м	$9{,}4\cdot10^{-10}$	$15{,}5\cdot10^{-10}$	$2{,}4\cdot10^{-10}$
ρ_{at}, Ом·м	$2{,}5\cdot10^{-9}$	$2{,}5\cdot10^{-9}$	–
ρ_{phon}, Ом·м	$1{,}7\cdot10^{-8}$	$1{,}66\cdot10^{-8}$	$1{,}66\cdot10^{-8}$
ρ_e, Ом·м	$1{,}1\cdot10^{-10}$	$1{,}09\cdot10^{-10}$	$1{,}09\cdot10^{-10}$
ρ_{disl}, Ом·м	$1{,}1\cdot10^{-12}$	$2{,}9\cdot10^{-11}$	$9{,}6\cdot10^{-12}$
ρ_{gb}, Ом·м	$2{,}2\cdot10^{-12}$	$3{,}8\cdot10^{-9}$	$3{,}0\cdot10^{-9}$
ρ, Ом·м	$2{,}06\cdot10^{-8}$	$2{,}46\cdot10^{-8}$	$1{,}99\cdot10^{-8}$
δ, % IACS	83,7	70,1	86,6
δ_{exp}, % IACS	84,0 ± 0,6	78,0 ± 0,6	86,0 ± 0,6

Согласно результатам моделирования, удельное электросопротивление исследуемого сплава в состоянии после РКУП определяется главным образом фононным вкладом, вкладом границ зерен, а также вкладом легирующих атомов. Прирост удельного электросопротивления, обусловленный частицами фаз, определяется вкладом мелких частиц. Вклад электрон – электронного рассеяния на 2 порядка меньше фононного. Снижение удельной электропроводимости сплава после РКУП объясняется сформировавшейся УМЗ структурой, в результате которой повысился вклад дислокаций и границ зерен.

В результате постдеформационного старения, согласно проведенным расчетам, удельная электропроводимость сплава восстановилась вследствие выделения атомов Cr из матрицы в мелкие частицы вторичных фаз и в некоторой степени в результате коагуляции сформировавшихся ранее частиц вторичных фаз, в результате чего их вклад сократился. Вклады дислокаций и

границ зерен уменьшились. Учет этих факторов в модели привел к согласующемуся с экспериментально наблюдаемым [2-3] характеру изменения удельной электропроводимости сплава.

Литература

1. Чембарисова, Р.Г., Галактионова, А.В. Электропроводность сплавов, содержащих частицы вторичных фаз // Физика твердого тела, 2025, т. 67, № 9, с. 1607-1614.

2. Фаизов, И.А., Мулюков, Р.Р., Аксенов, Д.А., Фаизова, С.Н., Землякова, Н.В., Cardoso, K., Zeng, Y. Растворение частиц вторых фаз в низколегированном медном сплаве системы Cu-Cr-Zr при обработке методом равноканального углового прессования // Письма о материалах, 2018, т. 8, №1(29), с. 110-114.

3. Фаизов, И.А. Фазовые превращения «растворение-выделение» в низколегированных сплавах системы Cu-Cr-Zr при интенсивной пластической деформации: дис. … канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Уфа, 2018, 158 с.

4. Чембарисова, Р.Г., Галактионова, А.В., Ямилева, А.М. Эволюция частиц вторичных фаз в сплавах системы Cu-Cr-Zr с предельно низкой концентрацией твердого раствора в процессе деформационно-термической обработки // Физика металлов и металловедение, 2021, т. 122, № 1, с. 45-52.

5. Чембарисова, Р.Г., Александров, И.В., Ямилева, А.М. Влияние структурных факторов на прочность и электропроводность объемных наноструктурных медных сплавов // Журнал технической физики, 2019, т. 89, № 2, с. 192-201.

© Галактионова А.В., 2026

УДК 621.436:519.87

Математическое моделирование системы предпусковой тепловой подготовки дизельного двигателя

Ф.З. Габдрафиков, Р.Д. Исламгулов
ФГБОУ ВО Башкирский государственный аграрный университет, Уфа, РФ

Эксплуатация тракторов в условиях отрицательных температур сопряжена со значительными трудностями при запуске дизельных двигателей, что обусловлено повышением вязкости моторных и топливных жидкостей, снижением отдачи аккумуляторных батарей и ростом нагрузки на стартер. Длительный прогрев силовой установки на холостом ходу приводит к непроизводительному расходу топлива, ускоренному износу цилиндро-поршневой группы и сокращению полезного рабочего времени. Поскольку основная часть техники хранится на открытых площадках без доступа к стационарной инфраструктуре, обеспечение надёжного и экономичного пуска в зимний период остаётся одной из ключевых задач, напрямую определяющих эксплуатационную эффективность и ресурс тракторного парка [2].

Перспективным направлением развития предпусковой тепловой подготовки выступают автономные системы на базе тепловых аккумуляторов с веществами фазового перехода. Такие устройства позволяют утилизировать избыточную теплоту работающего двигателя, сохранять её в течение длительного простоя без потребления внешней энергии и возвращать накопленный запас непосредственно перед следующим пуском. Благодаря высокой скрытой теплоте фазового перехода и стабильной температуре кристаллизации обеспечивается интенсивный и равномерный прогрев критических узлов дизеля, что существенно сокращает время выхода на рабочий режим, минимизирует топливные затраты и повышает готовность техники к эксплуатации в условиях безгаражного хранения.

Системы предпусковой тепловой подготовки, работающих на основе тепловых аккумулятором, функционируют по следующим режимам [4].

1. Режим зарядки (накопление энергии). В период штатной работы двигателя нагретая охлаждающая жидкость (температурный диапазон 75–95 °C) под действием циркуляционного насоса проходит через полость теплового аккумулятора. Внутри корпуса расположены медные капсулы, заполненные теплоаккумулирующим материалом - тригидратом ацетата натрия. При достижении температуры фазового перехода вещество переходит из твёрдого состояния в жидкое, поглощая скрытую теплоту плавления. Таким образом, избыточная теплота двигателя консервируется в аккумуляторе без значительного роста температуры теплоносителя.

2. Режим хранения (сохранение энергии). После остановки двигателя тепловой аккумулятор, защищённый слоем пенополиуретановой изоляции, удерживает запасённую энергию. ВФП остаётся в жидкой фазе, а температура в объёме аккумулятора снижается медленно за счёт ограниченных теплопотерь через ограждающие конструкции. Экспериментально подтверждена

способность системы сохранять работоспособный уровень теплосодержания в течение 60 часов при наружной температуре до –20 °С.

3. Режим разрядки (предпусковой подогрев). Непосредственно перед запуском активируется автономный циркуляционный насос. Охлаждающая жидкость прокачивается через аккумулятор, где контактирует с кристаллизующимся ВФП. При фазовом переходе «жидкость → твёрдое тело» выделяется скрытая теплота, которая передаётся теплоносителю. Нагретая жидкость поступает в рубашку охлаждения двигателя, обеспечивая прогрев гильз цилиндров, блока и головки. Температура охлаждающей жидкости на выходе из аккумулятора достигает 50–55 °С, что существенно облегчает условия холодного пуска.

Расчётная модель теплоаккумулирования формируется для вывода аналитических связей, по которым можно отслеживать работу установки на всём протяжении цикла хранения энергии. Условно эта процедура разбивается на две последовательные стадии. На первой жидкий теплоаккумулирующий материал теряет явную теплоту, остывая от пиковой отметки $T_r^{\text{кон}}$, достигнутой в конце зарядочного цикла. Второй период охватывает кристаллизацию вещества: температурный фон опускается от среднего уровня T_r до самой температуры фазового перехода $T\phi$ [1].

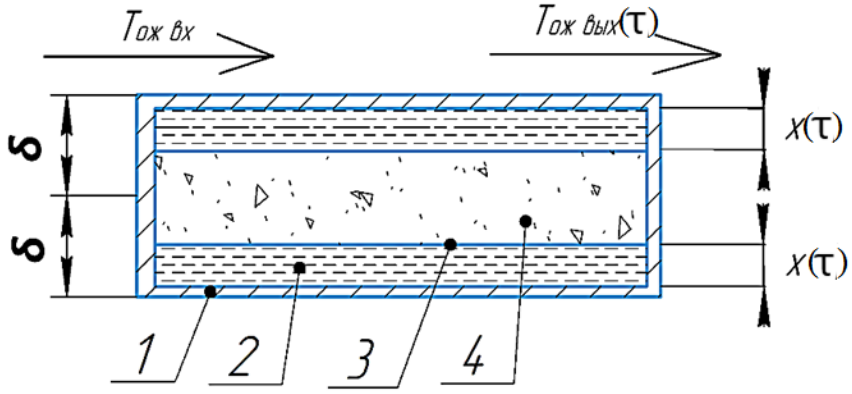


Рисунок 1 - Теплоаккумулирующая капсула в процессе плавления в режиме естественной конвекции:

Рассеиваемая тепловая мощность $q_{\text{ном}}(\tau)$ определяется следующим уравнением [1]

$$q_{\text{ном}}(\tau) = K_{\text{кр}} \cdot F_{\text{пов}} \cdot (T_r(\tau) - T_0), \#(1)$$

где $F_{\text{пов}}$ – площадь поверхности ТА, м²;

$K_{\text{кр}}$ – коэффициент теплопередачи от ТАМа к окружающему воздуху, Вт/(м²·К);

T_0 – температура окружающей среды, К.

При хранении тепловым аккумулятором тепловые потери проходят через оболочку и наружный воздух. Важно оценить, будет ли внутри корпуса значительный градиент температуры или можно считать его практически однородным. Для этого вводим критерий Био, учитывая суммарный коэффициент теплоотдачи $K_{\text{кр}}$ и длину теплового аккумулятора L_{c}

$$\mathrm{Bi}_{\text{хр}}(\tau) = \frac{K_{\text{кр}} \cdot L_{\text{с}}}{\lambda_{\text{из}}}, \#(2)$$

где $L_{\text{с}}$ – длина ТА, м.

$$L_{\text{с}} = \frac{V_{\text{ТА}}}{F_{\text{пов}}}, \#(3)$$

где $V_{\text{ТА}}$ – длина ТА, м.

Уравнение теплового баланса для ТАМа имеет вид:

$$q_{\text{пот}}(\tau) = -C_n \cdot \frac{dT_r(\tau)}{d\tau}, \#(4)$$

где C_n – теплоемкость теплоаккумулирующего ядра ТА, Дж/К. Знак «минус» указывает на уменьшение температуры ТАМа во времени.

Начальным условием для решения системы уравнений является:

$$T_r = T_r \quad \text{при } \tau = 0. \#(5)$$

Величина $K_{\text{кр}}$ определяется конструктивными особенностями ТА, условиями его размещения на дизеле трактора, параметрами состояния окружающей среды и многими другими факторами.

Так как толщина сложной стенки невелика по сравнению с наружным диаметром ТА, то коэффициент теплопередачи можно определить как для плоской стенки.

$$K_{\text{ж}} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{\text{ж}}} + \frac{\delta_{\text{ж}}}{\lambda_{\text{ж}}} + \frac{\delta_{\text{из}}}{\lambda_{\text{из}}} + \frac{\delta_{\text{м}}}{\lambda_{\text{м}}} + \frac{1}{\alpha_{\text{в}}}}, \#(6)$$

где $\alpha_{\text{ж}}, \alpha_{\text{в}}$ – коэффициенты теплоотдачи соответственно от расплавленного ТАМа к стенкам капсулы и от наружной поверхности ТА к обдуваемому воздуху, Вт/(м²·К);

$\delta_{\text{ж}}$, $\delta_{\text{из}}, \delta_{\text{м}}$ – толщины соответственно прослойки охлаждающей жидкости, теплоизоляции и ограждающей металлоконструкции, м;

$\lambda_{\text{ж}}, \lambda_{\text{из}}$, $\lambda_{\text{м}}$ – коэффициенты теплопроводности указанных слоёв, Вт/(м·К).

Приравнивая правые части уравнений и совершив преобразование, получим:

$$\frac{dT_r(\tau)}{d\tau} + \frac{\mathrm{Bi}_{\text{хр}} \cdot \lambda_{\text{из}} \cdot F_{\text{пов}}}{C_n} \cdot T_r(\tau) - \frac{K_{\text{кр}} \cdot F_{\text{пов}}}{C_n} \cdot T_0 = 0. \#(7)$$

Решением уравнения (2.60) при выполнении условия (2.58) является:

$$T_r(\tau) = T_0 + (T_r - T_0) \cdot \exp\left(-\frac{K_{\text{кр}} \cdot F_{\text{пов}}}{C_n} \cdot \tau\right) = 0\,. \#(8)$$

Найдя $T_r(\tau)$, определение $q_{\text{пот}}(\tau)$ выполняется по формуле (2.56).

Расчёт времени хранения теплоты в ТА $\tau_{\text{хр}}$ от начальной температуры T_ω до конечной T_ϕ возможно выполнить по уравнению (9). Приняв $T_r(\tau_{\text{хр}}) = T_\phi$, получаем:

$$\tau_{\text{хр}} = \frac{C_n \cdot L_{\text{с}}}{\mathrm{Bi}_{\text{хр}} \cdot \lambda_{\text{из}} \cdot F_{\text{пов}}} \cdot \ln\left(\frac{T_\omega - T_0}{T_\phi - T_0}\right). \#(9)$$

Построим зависимость времени хранения теплоты тепловым аккумулятором от начальных температур (рисунок 2).

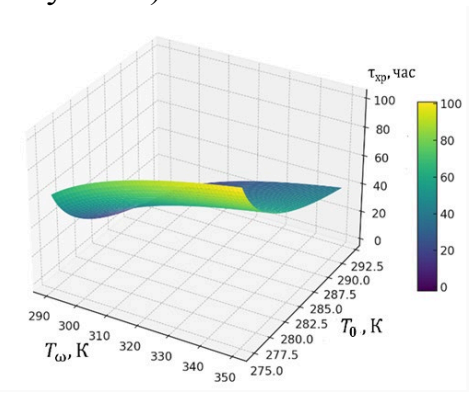


Рисунок 2 - Зависимость времени хранения $\tau_{хр}$ от температуры фазового перехода T_{ω} теплового аккумулятора и температуры T_0 окружающей среды

Математическое описание охватывает промежуток, когда аккумулятор уже принял тепловую энергию, но отбор теплоты ещё не начат. В расчёт включены показатели теплопроводности рабочего вещества, распределение температурных полей внутри ёмкости и влияние наружного утепления на рассеивание тепла. Численные расчёты показывают, что при удачном сочетании фазопереходного материала и конструкции оболочки, теплопотери остаются на низком уровне на всем промежутке хранения теплоты. Полученные данные свидетельствуют о пользе принятых технических решений и показывают целесообразность использования тепловых аккумулятором с веществом фазового перехода в контурах предпускового подогрева дизелей.

Литература

1. Ф. З. Габдрафиков. Математическая модель процесса разрядки теплового аккумулятора фазового перехода в предпусковом подогревателе автотракторного дизеля / Ф. З. Габдрафиков, Р. Д. Исламгулов // Вестник Башкирского государственного аграрного университета. – 2024. – № 3 (71). – С. 111–116. – DOI 10.31563/1684-7628-2024-71-3-111-117.

2. Немцев Д.А. Предпусковая подготовка дизельных двигателей с использованием тепловых аккумуляторов // Транспорт России: проблемы и перспективы. – 2022. – С. 112–118.

3. Потапов, Е. А. Оптимизация методов и параметров предпусковой тепловой подготовки двигателя для запуска в зависимости от температуры окружающей среды / Е. А. Потапов, Д. А. Вахрамеев, С. А. Синицкий, В. М. Медведев, А. Г. Терентьев // Вестник Казанского государственного аграрного университета. - 2022. - № 4. - С. 53–58. - DOI 10.12737/2073-0462-2022-53-58.

4. Потапов Е.А., Вахрамеев Д.А., Синицкий С.А., Медведев В.М., Терентьев А.Г. Оптимизация методов и параметров предпусковой тепловой подготовки двигателя для запуска в зависимости от температуры окружающей среды // Вестник Казанского государственного аграрного университета. – 2022. – № 4. – С. 53–58.

© Габдрафиков Ф.З., Исламгулов Р.Д., 2026

УДК 625.72

Применение вторичных ресурсов и промышленных отходов в конструкциях дорожных одежд: проблемы эффективности и экологический аспект

К.И. Соколова, А.Н. Кутлияров, И.А. Кутлияров
ФГБОУ ВО Башкирский аграрный университет, Уфа, РФ

Современное дорожное строительство находится на пересечении двух глобальных вызовов: необходимости повышения долговечности автомобильных дорог и снижения негативного воздействия на окружающую среду. Рост интенсивности движения, увеличение доли тяжёлого транспорта и ужесточение требований к межремонтным срокам эксплуатации покрытий требуют применения более устойчивых и технологичных материалов.

Одновременно в Российской Федерации ежегодно образуются миллионы тонн промышленных отходов — изношенные автомобильные шины, золы уноса тепловых электростанций, доменные и сталеплавильные шлаки. Значительная часть этих отходов складируется на полигонах, что приводит к деградации земель, загрязнению почв и водных ресурсов.

Целью работы является анализ эффективности применения вторичных ресурсов в дорожных одеждах, оценка технологических особенностей их внедрения и определение экологических и экономических преимуществ.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Систематизировать основные виды промышленных отходов, применимых в конструкциях дорожных одежд.
2. Проанализировать существующие технологии («сухой» и «мокрый» методы) введения модификаторов на примере резиновой крошки.
3. Оценить влияние вторичных ресурсов на физико-механические свойства асфальтобетонов и эксплуатационную долговечность покрытий.
4. Выявить экологические и экономические эффекты от замещения природного сырья техногенными отходами.
5. Определить основные барьеры и ограничения для масштабного внедрения рассматриваемых технологий в Российской Федерации.

Объектом исследования являются конструкции дорожных одежд автомобильных дорог, а также асфальтобетонные смеси, модифицированные вторичными ресурсами и промышленными отходами. Предметом исследования выступают закономерности изменения эксплуатационных характеристик дорожных покрытий при введении в их состав резиновой крошки, зол уноса и металлургических шлаков, а также связанные с этим экологические и экономические аспекты.

Методы исследования. Теоретической и методологической основой исследования послужили научные труды отечественных и зарубежных ученых в области дорожного материаловедения, экологии и утилизации техногенных отходов. В работе использованы общенаучные методы: системный анализ, синтез и обобщение информации, сравнительный анализ технико-

экономических показателей. Обработка исходных данных и оценка эффективности применения инновационных материалов проводилась с использованием методов статистического и сравнительного анализа. Информационную базу составили нормативно-техническая документация (ГОСТы, СП, ОДМ), аналитические обзоры и данные Федерального дорожного агентства о внедрении новых технологий на объектах дорожного хозяйства РФ. Масштабы внедрения инновационных материалов. За последние годы в России отмечается рост применения инновационных материалов в дорожном строительстве. По данным Федеральное дорожное агентство, в период с 2016 по 2024 год новые технологии и материалы применялись более 2,6 тыс. раз на 1,2 тыс. объектов дорожного хозяйства [таблица 1]

Это свидетельствует о постепенном переходе отрасли от традиционных рецептур к более устойчивым и ресурсосберегающим решениям. Особенно активно инновационные технологии внедряются в рамках национальных программ модернизации дорожной сети и капитального ремонта федеральных трасс.

Таблица 1. Масштабы внедрения инновационных материалов в дорожном хозяйстве РФ (2016–2024 гг.)

Показатель	Количество	Единица измерения	Примечание
Применение новых технологий и материалов	> 2 600	раз	Суммарное количество случаев применения инновационных решений за период.
Количество объектов дорожного хозяйства	> 1 200	ед.	Объекты, на которых были внедрены данные технологии (федеральные и региональные трассы).
Основные драйверы внедрения	Нацпроекты, капремонт	—	Реализация в рамках программ модернизации дорожной сети.

Виды вторичных ресурсов, применяемых в дорожных одеждах. Резиновая крошка, получаемая при переработке изношенных автомобильных шин, является одним из наиболее исследованных и внедряемых модификаторов асфальтобетонных смесей.



Рисунок 1 - Резиновая крошка

Ежегодно в России образуется более 3–4 млн тонн изношенных шин, значительная часть которых требует переработки. Введение резиновой крошки в асфальтобетон способствует:

1. повышению эластичности покрытия;
2. снижению температурной чувствительности битума;
3. увеличению устойчивости к образованию трещин;
4. снижению уровня транспортного шума.

Существует два основных метода применения:

1. «Сухой» способ — резиновая крошка добавляется в минеральную смесь одновременно с заполнителями.

Преимущества: технологическая простота; минимальная модернизация оборудования.

Недостатки: менее выраженный эффект модификации; возможная неоднородность распределения частиц.

2. «Мокрый» способ — предварительное взаимодействие крошки с битумом при повышенной температуре с получением модифицированного вяжущего.

Преимущества: улучшенные реологические свойства; повышение устойчивости к колееобразованию; увеличение межремонтных сроков.

Недостатки: необходимость специализированного оборудования; более высокая стоимость производства.

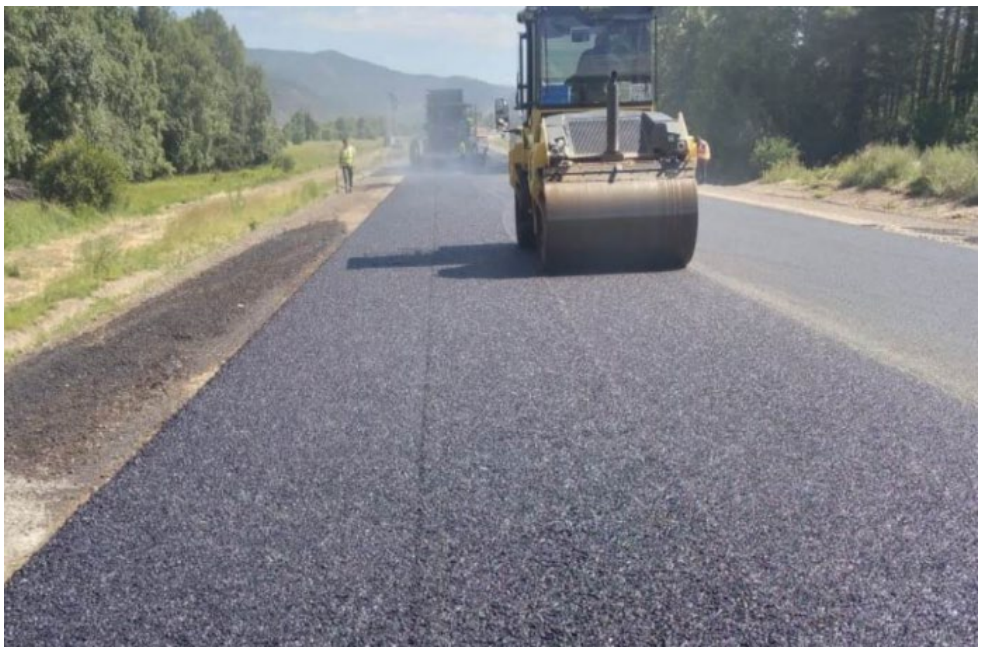


Рисунок 2 - Общий вид отремонтированной дороги

Исследования показывают, что применение резиномодифицированного битума способно увеличить срок службы покрытия на 20–40 % по сравнению с традиционным асфальтобетоном.

Золы уноса тепловых электростанций представляют собой мелкодисперсный минеральный материал, образующийся при сжигании угля.

В дорожном строительстве они используются: в качестве минерального порошка; как частичная замена песка; в укреплении оснований дорожных одежд.

Применение зол позволяет: снизить себестоимость смесей; уменьшить потребление природных ресурсов; повысить плотность и однородность структуры асфальтобетона.

Однако важным условием является контроль химического состава зол и содержания вредных примесей, способных повлиять на экологическую безопасность.

Металлургические шлаки (доменный, сталеплавильный) используются в качестве крупного и мелкого заполнителя.

Преимущества шлаковых материалов: высокая прочность; шероховатая поверхность, обеспечивающая хорошее сцепление с битумом; повышенная устойчивость к истиранию.

Недостатком может являться нестабильность химического состава и необходимость предварительной выдержки материала для предотвращения расширения [таблица 2].

Таблица 2. Сравнительный анализ методов модификации асфальтобетона резиновой крошкой

Критерий	«Сухой» способ	«Мокрый» способ
Суть метода	Добавление крошки в смеситель к минеральным материалам.	Предварительное смешивание крошки с битумом для получения модифицированного вяжущего.
Технологическая сложность	Низкая (минимум доработок оборудования).	Высокая (требуется спец. оборудование: реакторы, высокоточные дозаторы).
Однородность распределения	Средняя (возможна неоднородность).	Высокая (гомогенное распределение частиц в вяжущем).
Влияние на свойства битума	Умеренное (физическое армирование).	Значительное (химико-физическая модификация, улучшение реологии).
Устойчивость к колееобразованию	Повышается.	Значительно повышается.
Эластичность / Трещиностойкость	Повышается.	Значительно повышается.
Стоимость производства	Ниже.	Выше (из-за оборудования и энергозатрат).
Эффективность (рост срока службы)	+ 10–20%	+ 20–40%

Влияние вторичных ресурсов на эксплуатационные характеристики покрытий. Использование отходов в составе асфальтобетонных смесей влияет на ключевые параметры дорожных одежд:

1. Устойчивость к колееобразованию. Модификация битума резиновой крошкой повышает сопротивление пластическим деформациям при высоких температурах.

2. Трещиностойкость.

Повышенная эластичность снижает вероятность температурных и усталостных трещин.

1. Шумозащитные свойства. Пористые резиновые смеси способны уменьшать уровень шума на 2–4 дБ.

2. Водостойкость.

Шлаковые заполнители повышают адгезию битума к минеральному материалу. Практическое подтверждение эффективности инновационных технологий демонстрирует эксплуатация федеральной трассы Р-258 «Байкал», где применялись современные модифицированные смеси.

Экологический аспект. Экологическая эффективность применения вторичных ресурсов проявляется в следующих направлениях: сокращение объемов складирования отходов; снижение выбросов CO_2 при переработке и сжигании отходов; уменьшение добычи природных нерудных материалов; снижение загрязнения почв и вод.

Внедрение вторичных материалов соответствует принципам устойчивого развития и циркулярной экономики, предполагающей повторное использование ресурсов.

Особое значение имеет переработка автомобильных шин, поскольку их неконтролируемое сжигание приводит к выбросу токсичных веществ.

Экономическая эффективность. Экономический эффект проявляется в двух временных горизонтах:

Краткосрочный эффект: снижение себестоимости минеральных компонентов; уменьшение расходов на утилизацию отходов.

Долгосрочный эффект: увеличение межремонтных сроков на 20–40 %; сокращение затрат на текущий и капитальный ремонт; снижение транспортных издержек вследствие улучшения качества покрытия.

Несмотря на более высокую первоначальную стоимость некоторых технологий (например, «мокрый» способ модификации), совокупная стоимость жизненного цикла дорожного покрытия оказывается ниже.

Проблемы и ограничения внедрения. Несмотря на очевидные преимущества, существуют следующие проблемы:

1. Недостаточная проработанность нормативной базы.
2. Отсутствие единых требований к качеству вторичных материалов.
3. Различия климатических условий регионов РФ.
4. Необходимость модернизации асфальтобетонных заводов.
5. Для масштабного внедрения требуется разработка типовых методик проектирования смесей для различных дорожно-климатических зон.

Применение вторичных ресурсов и промышленных отходов в конструкциях дорожных одежд является перспективным направлением развития дорожной отрасли. Использование резиновой крошки, зол уноса и металлургических

шлаков позволяет повысить эксплуатационную надежность покрытий, увеличить межремонтные сроки и одновременно сократить экологическую нагрузку.

Практика внедрения инновационных материалов на объектах дорожного хозяйства России подтверждает их техническую состоятельность. Однако для дальнейшего развития данного направления необходимы: совершенствование нормативной базы; стандартизация требований к вторичным материалам; проведение дополнительных исследований по адаптации смесей к различным климатическим условиям; государственная поддержка предприятий по переработке отходов.

Таким образом, интеграция вторичных ресурсов в дорожное строительство позволяет реализовать принципы устойчивого развития, обеспечивая баланс между экономической эффективностью, эксплуатационной надежностью и экологической безопасностью.

Литература

1. ГОСТ Р 58406.1-2020. Дороги автомобильные общего пользования. Смеси асфальтобетонные дорожные и асфальтобетон. Технические условия. — Москва : Стандартинформ, 2020. — 24 с.

2. ГОСТ Р 58406.2-2020. Дороги автомобильные общего пользования. Смеси асфальтобетонные дорожные и асфальтобетон. Методы испытаний. — Москва : Стандартинформ, 2020. — 32 с.

3. ГОСТ 9128-2013. Смеси асфальтобетонные, полимерасфальтобетонные, асфальтобетон, полимерасфальтобетон для автомобильных дорог и аэродромов. Технические условия. — Москва : Стандартинформ, 2014. — 48 с.

4. Кутлияров, Д.Н. Оценка состояния и комплексное обустройство водосбора р. Таналык Республики Башкортостан / Кутлияров Д.Н. // диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Московский государственный университет природообустройства. Уфа, 2009

5. Кутлияров, Д.Н. Оценка состояния и комплексное обустройство водосбора р. Таналык Республики Башкортостан / Кутлияров Д.Н. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Московский государственный университет природообустройства. Москва, 2009

6. Кутлияров, Д.Н. Программа для расчёта фильтрационных параметров при построении депрессионных кривых в теле грунтовых плотин с дренажным устройством (с использованием MS VISUAL C++) / Д.Н. Кутлияров, А.Н. Кутлияров // Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2017617769, 12.07.2017. Заявка № 2017613438 от 17.04.2017.

7. Туганова, Л.Р. Актуальные проблемы земельного кадастра Туганова Л.Р., Кутлияров Д.Н., Кутлияров А.Н. В сборнике: Аграрная наука в условиях модернизации и инновационного развития АПК России. Сборник материалов Всероссийской научно-методической конференции с международным участием, посвященной 100-летию высшего аграрного образования в Ивановской области. 2018. С. 396-399.

© Соколова К.И., Кутлияров А.Н., Кутлияров И.А., 2026

УДК 004.942

Программное исследование и построение решения уравнений химической кинетики

В.В. Чудинов, Р.Р. Сабиров, Р.Р. Кутушев
Бирский филиал ФГБОУ ВО Уфисмкий университет науки и технологий,
Бирск, РФ

Химическая кинетика изучает скорости химических реакций и механизмы их протекания. Математическим аппаратом, описывающим процессы химической кинетики, являются системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ), выводимые на основе закона действующих масс. Эти системы описывают изменение концентраций реагирующих веществ во времени. В отличие от многих физических моделей, химико-кинетические системы обладают свойством жесткости - широким разбросом характерных времен отдельных стадий и скоростей химических реакций. Это предъявляет особые требования к численным методам расчёта подобных задач и их программной реализации. Разработка специализированной программы для исследования и построения решений таких систем позволяет моделировать сложные химические процессы, визуализировать полученные результаты, прогнозировать выход продуктов в химическом реакторе и оптимизировать условия процесса [1, 2, 3].

Постановка задачи.

Рассмотрим химическую реакционную систему, состоящую из *m* стадий и *n* веществ. Для каждого *i*-го вещества скорость изменения концентрации определяется как алгебраическая сумма скоростей всех стадий, в которых это вещество участвует, с учетом стехиометрических коэффициентов

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^{m} x_{ij} \cdot r_j,\ i = 1, \dots, n, \quad (1)$$

где C_i - концентрация *i*-го вещества, r_j - скорость *j*-й стадии, x_{ij} - стехиометрический коэффициент (положительный для продуктов, отрицательный для реагентов).

Для элементарной стадии скорость определяется законом действующих масс

$$r_j = k_j \cdot [C_i]^a \left[C_j\right]^b,$$

где k_j - константа скорости, α_{lj} - порядок реакции по веществу *l*.

При заданных начальных концентрациях $C_i(t_0)$ система (1) в векторной форме имеет вид

$$\frac{dC}{dt} = f(t,\ C,\ k),\ C(t_0) = C_0, \quad (2)$$

здесь $C(C_1, C_2, \dots, C_n)$ - вектор концентраций размерности *n*, *k* - вектор констант скоростей.

По типу реакционных схем выделяют следующие модели:

1) Простые необратимые реакции - A → B.

2) Обратимые реакции - A ⇄ B.

3) Последовательные реакции - A → B → C.

4) Параллельные реакции - A → B, A → C.

5) Цепные реакции - включают стадии зарождения, продолжения, разветвления и обрыва цепи.

6) Колебательные реакции - например, реакция Белоусова-Жаботинского, демонстрирующая автоколебания концентраций.

Разработана программа, реализующая численные расчёты решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений для поиска решений и его анализа. Используется методы Рунге-Кутта. Программное приложение представляет собой специализированный инструмент для исследования и построения решений в графической форме. Приложение позволяет решать систему, состоящую из уравнений (до 30), правые части уравнений и начальные данные вводятся в специальном окне, построить выбранные фазовые 2D и 3D портреты, поля направлений.

Рассмотрим простейшую последовательную реакцию:

$$A \rightarrow^{k1} B \rightarrow^{k2} C.$$

Соответствующая ей система дифференциальных уравнений имеет вид

$$\begin{cases} \frac{dA}{dt} = -k_1 A, \\ \frac{dB}{dt} = k_1 A - k_2 B, \\ \frac{dC}{dt} = k_2 B, \end{cases} \quad (3)$$

где A, B, C - концентрация веществ (*моль/л*), k_1, k_2 - константы скоростей (*1/с*).

Начальные условия: $A(0) = 1.0$, $B(0) = 0$, $C(0) = 0$, константы скоростей $k_1 = 1.0$, $k_2 = 0.5$.

Результаты расчетов представлены на рисунке 1.

Построены кинетические кривые. Концентрация вещества A экспоненциально убывает. Концентрация вещества B сначала растет, достигает максимума, затем убывает. Концентрация C монотонно возрастает до 1.0.

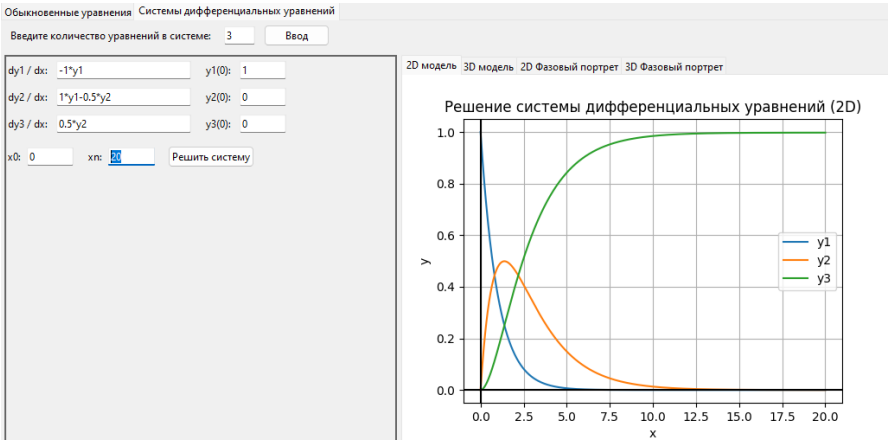


Рисунок 1 - Результат работы приложения последовательной реакции первого порядка (система 3).

Колебательная реакция - модель брюсселятора (Пригожина)

Брюсселятор - это классическая модель, демонстрирующая автоколебания в химической системе. Она была предложена Ильёй Пригожиным и его школой для описания диссипативных структур. Схема реакций имеет вид

$$\begin{cases} A \to^{k_1} X, \\ B + X \to^{k_2} Y + D, \\ 2X + Y \to^{k_3} 3X, \\ X \to^{k_4} E \end{cases} \quad (4)$$

При определённых условиях концентрации промежуточных веществ X и Y колеблются во времени. Система ОДУ, полученная на основании закона действующих масс, имеет вид

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = k_1 a - k_2 b x + k_3 x^2 y - k_4 x, \\ \frac{dy}{dt} = k_2 b x - k_3 x^2 y, \end{cases} \quad (5)$$

где x, y - концентрация веществ, a - постоянная концентрация вещества A, b - постоянная концентрация вещества B.

Начальные условия: $x(0) = 1.0$, $y(0) = 1.0$. Значения параметров $a = 1.0$, $b = 2.5$, $k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = 1$.

Результаты расчетов представлены на рисунке 2.

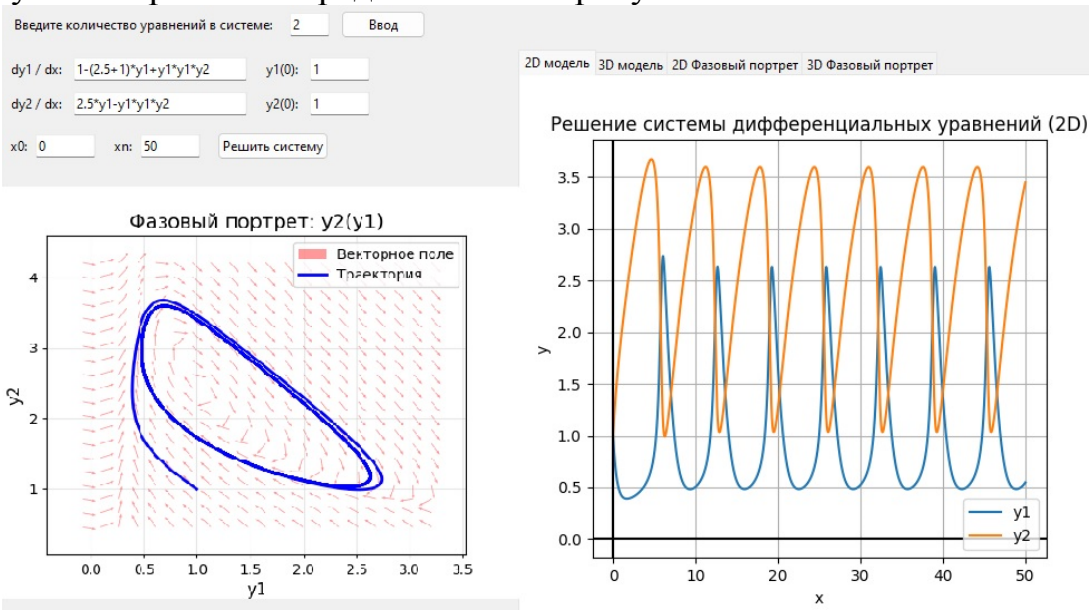


Рисунок 2 - Результаты расчёта колебательной реакции (4) и системы (5).

Построены периодические решения $x(t)$ и $y(t)$ системы (5). При величине параметра b=2.5 наблюдаются устойчивые периодические колебания. Фазовый портрет, в координатах (x, y), представляет собой замкнутую кривую - предельный цикл. При b < 1 система затухает к стационарной точке, при $b > 1$ возникает автоколебательный режим, при $b = 1$ наблюдается бифуркация.

Разработанное программное приложение может использоваться в учебном процессе при изучении кинетических процессов, а также в научных исследованиях для прогнозирования динамики химических реакций.

Литература

1. Понтрягин Л.С. Обыкновенные дифференциальные уравнения. М.: Наука, 1974.

2. Чудинов В.В., Шаяхметов У.Ш. О математическом моделировании наркотической зависимости // В сборнике: Актуальные проблемы и тенденции развития современной экономики и информатики. Материалы Международной научно-практической конференции. Бирск, 2023. С. 174-178.

3. Ахунов Р.В., Бигаева Л.А., Чудинов В.В. Исследование системы дифференциальных уравнений на устойчивость // В сборнике: Обратные задачи и математические модели. Сборник научных трудов. Бирск, 2023. С. 101-103.

© Чудинов В.В., Сабиров Р.Р., Кутушев Р.Р., 2026

СЕКЦИЯ 4. СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 669

Pullulan-Hyaluronan Water-Soluble Films for Fast-Disintegrating Hard Capsules via Dynamic Phenylboronic Ester Crosslinking

Chen Yanming[1], He Yiyan[1], Alexandrov I.V. [2]
[1]Nanjing Tech University, Nanjing, China
[2]Ufa University of Science and Technology
Ufa, Russian Federation

To develop environmentally friendly and fast-disintegrating pharmaceutical packaging materials, pullulan–hyaluronan (Pul/HA-PBA) water-soluble films and hard capsules were fabricated using phenylboronic acid-functionalized hyaluronic acid (HA-PBA) as a novel gelling agent. HA-PBA was synthesized via EDC/NHS coupling and introduced into pullulan systems to construct a dynamic phenylboronic ester crosslinking network. The resulting Pul/HA-PBA formulations exhibited a reversible sol–gel transition behavior under different pH conditions, enabling acid-responsive disintegration. Rheological analysis demonstrated that the viscosity of the system increased with HA-PBA content, and an optimal viscosity (~4.2 Pa·s) was achieved at a pullulan to HA-PBA ratio of 15:1, which is suitable for industrial dipping processes. Structural characterization confirmed the formation of crosslinked networks, while the films exhibited high transparency, uniform thickness (~0.11 mm), and smooth morphology. Mechanical testing revealed enhanced tensile strength (up to 71.0 MPa) and elongation at break (32.3%) due to the introduction of HA-PBA, indicating improved mechanical robustness. Furthermore, water vapor permeability decreased with increasing HA-PBA content, suggesting enhanced barrier properties. The prepared Pul/HA-PBA capsules showed good structural integrity, appropriate moisture content (~8.3%), and excellent mechanical resilience during compression–recovery tests. Importantly, disintegration experiments demonstrated that Pul/HA-PBA capsules exhibited significantly faster disintegration in acidic environments (pH 1.0), with complete disintegration occurring within 180 s, outperforming conventional gelatin/κ-carrageenan and pullulan/κ-carrageenan capsules. This rapid disintegration is attributed to the acid-sensitive cleavage of phenylboronic ester bonds. Overall, the study indicates that Pul/HA-PBA systems provide a promising strategy for constructing sustainable, non-animal-derived, and fast-disintegrating pharmaceutical capsules with improved performance compared to traditional materials.

References

1.Song J, Dai F, Chen Y, et al. Engineering innovative pullulan-hyaluronan water-soluble packaging films for fast-disintegrating hard capsules // Chemical Engineering Journal, 2025, v. 505, 159773.

© Chen Yanming, He Yiyan, Alexandrov I.V., 2026

УДК 669

Effect of al content on electrochemical behavior of ti–xal binary alloys

Gao Wenshuo[1], Meng, Konglan[2], Dong Yuecheng[1], Alexandrov Igor[2]
[1]Nanjing Tech University, Nanjing, China
[2]Ufa University of Science and Technology
Ufa, Russian Federation

The influence of alloying elements on the corrosion behavior of titanium alloys is primarily governed by their effect on passive film formation and stability [1]. In this study, the electrochemical behavior of Ti–xAl (x = 0, 1, 3, and 6 wt.%) binary alloys in 3.5 wt.% NaCl solution was systematically investigated, with particular emphasis on the role of Al content in regulating passive film characteristics. To minimize the interference of microstructural factors, all alloys were subjected to a controlled annealing treatment to obtain comparable grain size, recrystallization fraction, and grain boundary character distribution.

Potentiodynamic polarization measurements were carried out to evaluate the corrosion behavior of the alloys [2]. The results revealed a non-monotonic dependence of corrosion resistance on Al content. With increasing Al addition from 0 to 3 wt.%, the corrosion current density decreased significantly, indicating enhanced corrosion resistance. Among the investigated alloys, Ti-3Al alloy exhibited the lowest corrosion current density (~0.297 $\mu A \cdot cm^{-2}$), demonstrating the most stable passive behavior. However, further increasing the Al content to 6 wt.% resulted in a deterioration of corrosion resistance, as evidenced by a higher corrosion current density (~0.691 $\mu A \cdot cm^{-2}$).

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was employed to further characterize the passive film properties [3]. The Ti-3Al alloy exhibited the largest capacitive arc radius and highest impedance modulus, indicating a more protective passive film. In contrast, Ti-6Al alloy showed reduced impedance and a less stable electrochemical response.

Mott–Schottky analysis was performed to evaluate the semiconductor properties of the passive films [4]. The donor density was found to decrease initially and then increase with increasing Al content, reaching a minimum in Ti-3Al alloy. This behavior suggests that the passive film formed on Ti-3Al alloy contains fewer oxygen vacancies and low-valence Ti-related defects, leading to improved compactness and stability.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to analyze the chemical composition and bonding states within the passive films [5]. The results indicate that moderate Al addition promotes the formation of a mixed Ti–Al oxide film enriched in Al_2O_3, contributing to the densification of the passive layer. In contrast, excessive Al leads to a more heterogeneous and hydrated oxide film with increased hydroxyl species and defect concentration, thereby weakening the protective ability of the passive film.

Overall, the effect of Al on the corrosion behavior of Ti–Al alloys is strongly composition-dependent. A moderate Al addition (~3 wt.%) enhances passive film

stability through defect reduction and structural densification, whereas excessive Al leads to film degradation and reduced protective performance.

References

1.Stern, M., Geary, A.L. Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves // J. Electrochem. Soc., 1957, 104, pp. 56–63.
2.Orazem, M.E., Tribollet, B. Electrochemical impedance spectroscopy: theory and applications // Electrochim. Acta, 2008, 53, pp. 7360–7366.
3.Macdonald, D.D. The point defect model for the passive state // J. Electrochem. Soc., 1992, 139, pp. 3434–3449.
4.Zhang, X., Wang, Y., Li, J. Passive film characteristics and semiconductor properties of titanium alloys studied by Mott–Schottky analysis // Corros. Sci., 2016, 112, pp. 585–593.
5.Kim, S.C., Eda, Y., Hoshi, Y., Sugawara, K. Band structures of passive films on titanium in simulated bioliquids with a low oxygen concentration // Sci. Technol. Adv. Mater., 2022, 23, pp. 620–633.
6.Wagner, C.D., Davis, L.E., Zeller, M.V., Taylor, J.A., Raymond, R.H., Gale, L.H. Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy // Surf. Interface Anal., 1981, 3, pp. 211–225.
7.Shard, A.G. Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy: Quantitative XPS // J. Vac. Sci. Technol. A, 2020, 38, pp. 041201.

© Gao Wenshuo, Meng, Konglan, Dong Yuecheng, Alexandrov Igor, 2026

УДК 669

XRD Analysis of Microstructure Evolution of TC4-0.55Fe-0.08O Alloy during High Pressure Torsion

He Yihang[1], Dong Yuecheng[1], Alexandrov I.V.[2]
[1]Nanjing Tech University
Nanjing, China
[2]Ufa University of Science and Technology
Ufa, Russian Federation

The effect of High Pressure Torsion (HPT) deformation on the microstructure evolution of TC4-0.55Fe-0.08O alloy was studied by X-ray diffraction (XRD) analysis. The structural states of the as-received sample and the samples subjected to HPT processing for 0.5, 1, 2, and 5 turns, respectively, were investigated. The diffraction results were analyzed using JADE software and MAUD software. JADE was used for phase identification and peak shape comparison of each diffraction peak. The results show that the original sample is mainly composed of the α phase with a small amount of β phase. After HPT processing, the characteristic peaks of the β phase are significantly weakened or even become indistinguishable, and the diffraction peaks exhibited varying degrees of broadening, indicating an increase in internal defects, enhancement of lattice distortion, and progressive refinement of the microstructure. MAUD was used for the refinement of the diffraction patterns, obtaining the coherent scattering region size, microstrain, and dislocation density under different deformation states. The results show that with the increase of HPT turns, the coherent scattering region size gradually decreases from 175 nm to 85 nm, the microstrain increases from 6.66×10^{-6} to 6.83×10^{-4}, and the dislocation density increases from $6.35 \times 10^{-7}\mathrm{nm}^{-2}$ to $1.34 \times 10^{-4}\mathrm{nm}^{-2}$. The study indicates that the continuous introduction of strong shear strain during the HPT process promotes extensive dislocation proliferation and entanglement, thereby inducing the formation of substructures and the accumulation of crystallographic distortion, ultimately leading to microstructure refinement.

References

1.Deng, G., Zhao, X., Su, L., et al. Effect of high pressure torsion process on the microhardness, microstructure and tribological property of Ti6Al4V alloy // Journal of Materials Science & Technology, 2021, 94: pp. 183-195.

2.Bolmaro, R.E., Sordi, V.L., Ferrante, M., et al. High-Pressure Torsion of Ti: Synchrotron characterization of phase volume fraction and domain sizes // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2014, 63(1): 012147.

© He Yihang, Dong Yuecheng, Alexandrov I.V., 2026

УДК 669

Microstructure and mechanical property regulation of high-strength aluminum alloys fabricated by additive friction stir deposition

Hu Zhenzhen[1], Chao Qi[1], Alexandrov I.V.[2]
[1]Nanjing Tech University, Nanjing, China
[2]Ufa University of Science and Technology
Ufa, Russian Federation

Additive Friction Stir Deposition (AFSD) is an emerging solid-state additive manufacturing technology that enables layer-by-layer deposition at temperatures below the melting point of the material[0]. Owing to its ability to avoid common defects associated with fusion-based additive manufacturing, such as hot cracking and porosity, AFSD is particularly suitable for processing high-strength aluminum alloys and other difficult-to-process materials. As a representative Al-Zn-Mg-Cu series ultra-high-strength aluminum alloy, 7050 aluminum alloy exhibits excellent specific strength and stress corrosion resistance, and thus holds great promise for aerospace structural applications[0]. However, AFSD-fabricated 7050 aluminum alloy still faces challenges in terms of as-deposited microstructure, mainly manifested as insufficient strength caused by the dissolution of strengthening precipitates in the deposited state[0]. Therefore, systematic investigation of microstructural regulation and property enhancement in AFSD 7050 aluminum alloy is of great significance.

In this study, rolled 7050 aluminum alloy bar was used as feedstock to prepare as-deposited AFSD components. To address the issue that the strength of the as-deposited material in the horizontal direction is inferior to that of the base material along the rolling direction, solution treatment plus artificial aging (ST-A) heat treatment was employed to tailor its microstructure and properties. The results indicate that thermal cycling during deposition induces the dissolution of the η strengthening phase, leading to the yield strength (YS) and ultimate tensile strength (UTS) of as-deposited AFSD 7050 aluminum alloy decreasing from 417.7±48.2 MPa and 485.7±59.8 MPa (rolled state) to 237.7±16.0 MPa and 391.5±22.2 MPa, respectively. Following solution and aging treatment, alloying elements redissolve into the matrix, and a large quantity of fine, uniformly dispersed η′ strengthening phases precipitate during aging. The η′ phase can effectively impede dislocation motion, thus significantly elevating the alloy strength. The YS and UTS of the ST-A AFSD 7050 aluminum alloy are increased to 460.7±2.4 MPa and 527.3±2.5 MPa, respectively, while the elongation to failure slightly decreases from 24.5±1.7% to 21.0±2.0%.

In this paper, AFSD-fabricated 7050 aluminum alloy is taken as the research object. Aiming at the critical issue of generally reduced strength in the horizontal direction of deposited components during forming, a systematic investigation was conducted on microstructural regulation through heat treatment. By means of multi-scale microstructural characterization and mechanical property testing, the microstructural evolution behavior of AFSD 7050 aluminum alloy under solution and aging treatment and its influencing mechanism on mechanical properties were

systematically analyzed, and the quantitative relationship among “process–microstructure–properties” was established. The findings provide an effective technical approach for enhancing the comprehensive mechanical properties of AFSD high-strength aluminum alloy components.

References

1. Srivastava, A.K., Kumar, N., Dixit, A.R. Friction stir additive manufacturing-An innovative tool to enhance mechanical and microstructural properties // Materials Science and Engineering: B, 2021, 263: 114832.

2. Li, S.S., Yue, X., Li, Q.Y., et al. Development and applications of aluminum alloys for aerospace industry // Journal of materials research and technology, 2023, 27 pp. 944-983.

3. Beck S C, Rutherford B A, Avery D Z, et al. The effect of solutionizing and artificial aging on the microstructure and mechanical properties in solid-state additive manufacturing of precipitation hardened Al-Mg-Si alloy // Materials Science and Engineering: A, 2021, 819: 141351.

© Hu Zhenzhen, Chao Qi, Alexandrov I.V., 2026

УДК 669

Superplastic deformation mechanism of nanostructured titanium alloy：A review

Meng Konglan[1], Mamedova Elnara[1], Stukalin Danil[1,2], Dong Yuecheng[1,2], Alexandrov Igor[1]
[1]Ufa University of Science and Technology
Ufa, Russian Federation
[2]Nanjing Tech University
Nanjing, China

Abstract: Nanocrystalline and ultrafine-grained (UFG) titanium alloys occupy a central position in research on superplastic deformation behavior caused by high extension of grain boundaries (GBs), high fraction of high-angle GBs (HAGBs), and high nonequilibrium state of interfacial structures. Compared with conventional coarse-grained (CG) titanium alloys, nanocrystalline titanium alloys can significantly reduce the superplastic deformation temperature, increase the optimum strain rate, and achieve elongations of several hundred to even over one thousand percent within a relatively wide processing window. Existing studies have shown that Ti-6Al-4V alloy and near-β titanium alloys produced by severe plastic deformation can exhibit pronounced low-temperature superplasticity at around 550–700°C, with a markedly increased strain-rate sensitivity index. In these materials, grain refinement, an increased proportion of HAGBs, and enhanced dislocation accommodation capability near GBs constitute the microstructural basis for superplasticity. At the same time, nanocrystalline structures improve performance not only through grain refinement strengthening, but also by reconstructing the mechanisms of high-temperature plastic flow through the promotion of GB sliding (GBS), diffusion accommodation, dynamic recrystallization, and synergistic effects at phase boundaries. This paper reviews the formation of nanocrystalline structures in titanium alloys, their influence on high-temperature mechanical behavior, their role in high-temperature tensile experiments, and the superplastic deformation mechanisms of nanostructured titanium alloys.

Key words: nanostructured titanium alloy; superplasticity; GB sliding (GBS)

1 Introduction

Titanium alloys are widely used in aerospace, marine engineering, biomedical applications, and high-end equipment manufacturing because of their high specific strength, excellent corrosion resistance, biocompatibility, and favorable high-temperature properties [1]. However, their poor formability at room temperature, high flow stress, and large springback restrict the efficient fabrication of complex thin-walled components [2]. Superplastic forming technology makes use of the extremely high elongation that materials can exhibit at elevated temperatures and appropriate strain rates to achieve near-net-shape forming of complex components, and has therefore become an important advanced forming method for titanium alloys. For conventional Ti-6Al-4V alloy, the typical superplastic forming temperature is usually

around 900 ℃, while the strain rate is often on the order of 10^{-4}–10^{-3} s^{-1}. As a result, the forming cycle is long, energy consumption is high, oxidation is severe, and tool life is also limited [3-6]. Reducing the superplastic deformation temperature and increasing the forming rate are among the main objectives of research on titanium alloy superplasticity. A large body of research has shown that grain refinement is the most effective means of achieving low-temperature and high-strain-rate superplasticity. In particular, when the grain size is refined into the UFG or even nanocrystalline regime, the GB area within the material increases substantially, the fraction of HAGBs rises, and the conventional plastic deformation mechanism dominated by intragranular dislocation slip gradually shifts to a composite mechanism dominated by GBS and coordinated by dislocation slip/climb, diffusion, and dynamic recrystallization [7, 8]. This change enables Ti-6Al-4V alloy, near-β titanium alloys, and some TiAl-based and titanium-matrix composite materials to achieve excellent elongation even at relatively low temperatures.

2 Effect of Material Preparation Methods on Superplasticity

Existing studies have shown that the fabrication of nanocrystalline and UFG structures in titanium alloys mainly relies on severe plastic deformation (SPD), phase transformation-assisted refinement, and rolling–annealing-type thermomechanical treatments. At present, most UFG structures are produced by SPD. Representative methods include equal-channel angular pressing (ECAP), high-pressure torsion (HPT), multidirectional forging (MDF), isothermal multidirectional forging (IMDF), and special thermomechanical hybrid processes.

ECAP imposes large plastic strain repeatedly without changing the overall cross section of the sample. This process produces a more uniform and more equiaxed UFG structure. I.P. Semenova and co-workers found that a 120° die and multiple passes are beneficial for obtaining a more homogeneous microstructure. Such a uniform fine-grained structure is usually more favorable for stable superplastic deformation. The grain size can be refined from 8–11 μm to 0.3–0.5 μm. The alloy strength increases significantly. The yield strength reaches 1510 MPa, and the ultimate tensile strength reaches 1480 MPa. Ductility decreases slightly, with an elongation of 7% [9, 10]. At 973 K, the elongation of ECAP-processed UFG Ti–6Al–4V samples increases markedly. The sample processed by 8 ECAP passes shows higher elongation than that processed by 4 passes. The elongation of the 8-pass sample can exceed 700%. As the number of ECAP passes increases, the fraction of HAGBs also increases, and low-temperature superplasticity is clearly enhanced [11]. The strain-rate sensitivity index m increases to 0.45. At the relatively low temperature of 650 ℃, UFG VT6 alloy shows superplastic behavior only at low strain rates of 1×10^{-4} to 5×10^{-4} s^{-1}. When the deformation temperature increases to 700 ℃, superplasticity appears in the strain-rate range of 5×10^{-4} to 1×10^{-3} s^{-1}. At 750 ℃, the deformation mechanism changes from superplastic deformation to a process controlled by continuous dynamic recrystallization, grain growth, and the formation of α2 phase lamellae [12]. In general, titanium alloys processed by ECAP show pronounced dynamic softening during high-temperature tension. Before ECAP, the main dynamic softening

mechanism is dynamic recovery. After ECAP, dynamic recrystallization occurs more easily because of the higher dislocation mobility and larger distortion energy difference. The UFG structure greatly increases the GB area and makes GBS the dominant mechanism. Studies have shown that in UFG titanium alloys, superplastic deformation is mainly controlled by GBS, which contributes about 40–55%, whereas in CG materials, the contribution of GBS is less than 10% [13-16].

HPT is one of the most effective methods for producing nanostructures. It imposes a very large shear strain under high hydrostatic pressure and can reduce the grain size of Ti–6Al–4V alloy to several tens of nanometers. Studies have shown that after 10 HPT turns, different initial microstructures can be refined to the nanoscale. Martensitic and lamellar initial structures can produce grain sizes of about 30 nm and 40 nm, respectively. For a fully lamellar initial structure, the grain size is about 70 nm after 20 turns and about 50 nm after 30 turns [17-20]. Compared with ECAP and multidirectional forging, HPT can more easily produce finer grains and a higher fraction of HAGBs. Therefore, it occupies an important position in studies of low-temperature superplasticity. Nanostructured Ti–6Al–7Nb alloy with a grain size of about 100 nm shows a superplastic elongation of 1200% at 850 ℃ and 2×10^{-2} s^{-1}. Research has shown that GBS is not the only deformation mechanism responsible for this superplastic elongation. During tensile testing, dynamic recrystallization occurs at the tip region of the failed specimen [21,22]. S.J. Liu and co-workers studied Ti-B20 alloy during HPT deformation. They found that the main deformation mechanisms are dislocation slip and shear band formation. With increasing strain, dislocation accumulation and grain refinement occur, which lead to an increase in hardness and a radial hardness gradient. The strength reaches 941.9 MPa, and the room-temperature elongation reaches 39.7%. This is the best plasticity reported so far for Ti-B20 alloy. The shear band structure and the large number of dislocation-rich regions produced by HPT serve as preferential nucleation sites for recrystallized grains. These high-energy regions promote recovery and recrystallization in the alloy [23].

By combining isothermal multidirectional forging with low-temperature rolling, Ti–6Al–4V alloy can obtain a UFG structure with a grain size of 0.1–0.4 μm. This alloy can then achieve low-temperature superplastic deformation in the range of 450–700 ℃. Under 550 ℃ and 2×10^{-4} s^{-1}, the maximum elongation can reach 1000% [24]. A thermomechanical route based on α′ martensite can also refine Ti–6Al–4V alloy to about 0.4 μm. The alloy still shows good superplasticity at about 700 ℃ and at a high strain rate of 10^{-2} s^{-1}. This demonstrates the advantage of low-temperature and high-strain-rate superplastic deformation [25, 26]. In addition, the water quenching–rolling–recrystallization process can produce a fine equiaxed structure with a grain size of 1–2 μm. Under 750–800 °C and 10^{-3} s^{-1}, the elongation can reach 652%–740% [27]. As well as Ti–6Al–4V alloy, other titanium alloy systems can also show greatly improved superplasticity after grain refinement to the ultrafine scale. Ti–5Al–3Mo–1.5V alloy can obtain a UFG structure of about 1 μm after multidirectional forging. Its maximum elongation reaches 1120% at 800–900 ℃ and strain rates 10^{-3}–9×10^{-3} s^{-1} [28]. The near-β titanium alloy Ti–5Al–5V–5Mo–1Cr–

1Fe can be refined to about 0.17 μm after multidirectional pressing. Its elongation exceeds 950% at 550 ℃ and 2×10^{-3} s^{-1}. At higher temperatures, the elongation can even exceed 1500% [29,30]. For Ti–6242S alloy, solution treatment, quenching, hot rolling, and subsequent heat treatment can produce a UFG structure of 0.78–0.99 μm. This alloy shows a better superplastic response than the CG state at about 700 ℃ [31]. In addition, TC4 alloy with a bimodal structure can form a two-phase microstructure composed of fine recrystallized grains and larger deformed grains through pack rolling and annealing. Under 750–850 ℃ and 5×10^{-4}–5×10^{-3} s^{-1}, the elongation can reach 875% [32].

From the viewpoint of grain scale, most titanium alloys reported in the literature still mainly have UFG structures, with grain sizes concentrated in the range of 0.1–1 μm. Studies on structures that truly reach the strict nanocrystalline scale are still relatively limited [33]. Ti2448 alloy can obtain a nanocrystalline structure of less than 50 nm through cold rolling. It shows an elongation of about 275% at 600–700 ℃ and 1.6×10^{-4}–1.5×10^{-2} s^{-1}, indicating that nanocrystalline refinement can also improve the superplasticity of β-type titanium alloys [34]. In addition, Ti5Si3–TiAl composites can obtain a fine-grained structure of about 400 nm through mechanical alloying and hot isostatic pressing. These composites achieve an elongation of 150% at 950 ℃ and 4×10^{-5} s^{-1} [35]. Overall, the grain sizes of these titanium alloys and their composites cover a range from less than 50 nm to about 1–2 μm. The corresponding superplastic deformation temperatures are about 550–950 ℃, and the strain rates are mainly in the range of 10^{-5}–10^{-2} s^{-1}.

Table 1. Superplasticity of different titanium alloys under different processing routes and temperatures

Alloy	Processing	Grain size	Temperature	Strain rate	Elongation
Ti-6Al-4V	ECAP	~0.3μm	700℃	10^{-4}-10^{-2} s^{-1}	700% [36]
Ti-6Al-7Nb	HPT	100nm	850℃	$2 \times 10^{-2} s^{-1}$	1200% [20]
Ti–6Al–4V	IMFC+CR	0.1–0.4 μm	550℃	$2 \times 10^{-4} s^{-1}$	1000% [23]
Ti2448（Ti–24Nb–4Zr–8Sn）	CR	<50nm	600–700 ℃	1.6×10^{-4}–1.5×10^{-2} s^{-1}	275% [34]
Ti–5Al–3Mo–1.5V	MDF	~1μm	800–900 ℃	1×10^{-3}–9×10^{-3} s^{-1}	1120% [27]
Ti–5Al–5V–5Mo–1Cr–1Fe	MP/SPD	0.17 μm	550℃	$2 \times 10^{-3} s^{-1}$	950% [28,29]

3 Superplastic deformation mechanisms of nanostructured titanium alloys

Regarding the mechanism of superplastic deformation, existing studies generally agree that deformation in nanocrystalline and UFG titanium alloys is dominated by GBS. At the same time, this process requires the coordinated action of dislocation slip, diffusion, dynamic recrystallization, and phase transformation [13-16, 21-26, 28-

32, 36]. For UFG Ti–6Al–4V alloy, obvious dynamic coarsening occurs during deformation. Both static and dynamic coarsening kinetics show diffusion-controlled characteristics. This indicates that diffusion and interface migration play important roles in low-temperature superplastic flow. In single-α UFG Ti–6Al–4V alloy, the early stage of superplastic deformation can be described by the Ball–Hutchison model, whereas the later stage is better explained by the Gifkins core–mantle model. At the same time, the precipitation of the β phase during deformation helps relieve stress concentration near GBs and thus improves deformation compatibility [24,25]. For the near-β Ti–5Al–5V–5Mo–1Cr–1Fe alloy, GBS is the main deformation mechanism, while intragranular dislocation slip plays an important accommodating role. In addition, the continuous formation of new fine grains and the nonequilibrium GB state during deformation help maintain microstructural stability and high ductility [28,29]. For UFG Ti–6242S alloy, superplastic deformation also shows a pronounced GBS feature. However, the accommodation mechanisms differ under different microstructural conditions. One type is related to dynamic β-phase precipitation. The other is associated with β-phase decomposition/dissolution and enhanced sliding along α/β interfaces [30]. For TC4 alloy with a bimodal microstructure, superplastic deformation is also accompanied by dynamic recrystallization, accommodation by dislocation slip, and strain-induced α→β phase transformation. These processes together promote microstructural homogenization and improve ductility [31]. In addition, studies on the superplastic forming of Ti–6Al–4V alloy have shown that continuous dynamic recrystallization and subgrain rotation promote the transformation of low-angle GBs into high-angle GBs. This process is beneficial for the continuous progress of superplastic flow [36]. Therefore, the superplasticity of nanocrystalline and UFG titanium alloys can essentially be summarized as a composite deformation process dominated by GBS and coordinated by dislocation motion and microstructural evolution.

4. Conclusions

In summary, nanocrystalline and UFG structures are the key microstructural basis for achieving low-temperature and high-strain-rate superplasticity in titanium alloys. Grain refinement not only increases the GB volume fraction and the proportion of HAGBs, but also significantly changes the mode of high-temperature plastic flow, making GBS the dominant mechanism. At the same time, dislocation slip/climb, diffusion, continuous dynamic recrystallization, and phase transformation and precipitation together play important roles in strain accommodation and microstructural stabilization. Nanocrystalline structures can reduce the onset temperature of superplasticity at elevated temperatures, but they also bring a risk of grain growth. Therefore, their essential advantage depends on the balance between the fine-grain effect and thermal stability. In the future, further optimization of SPD processes, the design of hierarchical microstructures, the introduction of stable second phases, and the precise control of GB states are expected to further expand the superplastic processing window of nanostructured titanium alloys and promote their engineering applications.

References

1.Niinomi, M., Nakai, M., Hieda, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications // Acta Biomaterialia, 2012, v. 8, pp. 3888–3903.

2.Cai, C., Gao, X., et al. Hot isostatic pressing of a near α-Ti alloy: Temperature optimization, microstructural evolution and mechanical performance evaluation // Materials Science and Engineering A, 2021, v.802, 140426

3.Mosleh, A.O., Mikhaylovskaya, A.V., Kotov, A.D., Sitkina, M.N., Portnoy, V.K. Superplasticity of Ti-6Al-4V titanium alloy: Microstructure evolution and constitutive modelling // Materials, 2019, v. 12(11): 1756.

4.Alabort, E., Putman, D., Reed, R.C. Superplasticity in Ti–6Al–4V: Characterisation, modelling and applications // Acta Materialia, 2015, v. 95, pp. 428–442.

5.Zhang, T., Li, D., Peng, Y., Wang, K. Development of fine-grain size Ti–6Al–4V sheet with high superplasticity // Materials Science and Engineering A, 2014, v. 608, pp. 83–88.

6.Shagiev, M.R., Mikhaylovskaya, A.V., Kotov, A.D., et al. Microstructure of commercial Ti-6Al-4V sheets // Letters on Materials, 2021, v. 11(4), pp. 553–556.

7.Zhang, W., Ding, H., et al. Grain refinement and superplastic flow in a fully lamellar Ti-6Al-4V alloy processed by high-pressure torsion // Materials Science and Engineering A, 2018, v. 732, pp. 398-405

8.Yang, J.Z., et al. Mechanism of continuous dynamic recrystallization of Ti−6Al−4V alloy during superplastic forming with sub-grain rotation // Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2023, v. 33, pp.777-788

9.Semenova, I.P., Modina, J.M., Polyakova, A.V., Klevtsov, G.V., Klevtsova, N.A., Pigaleva, I.N., Valiev, R.Z., Langdon, T.G. Fracture toughness at cryogenic temperatures of ultrafine-grained Ti-6Al-4V alloy processed by ECAP // Materials Science and Engineering A, 2018, v. 716, pp. 260–267

10.Semenova, I.P., Polyakov, A.V., Polyakova, V.V., Grishina, Yu.F., Huang, Y., Valiev, R.Z., Langdon, T.G. Mechanical behavior and impact toughness of the ultrafine-grained Grade 5 Ti alloy processed by ECAP // Materials Science and Engineering A, 2017, v. 696, pp. 166–173

11.Semenov, I.P., Saitova, L.R., Valiev, R.Z., et al. The effect of equal-channel angular pressing on the structure and mechanical behavior of Ti–6Al–4V alloy // Materials Science and Engineering A, 2004, v. 387–389, pp. 805–808

12.Meredith, C.S., Khan, A.S. Texture evolution and anisotropy in the thermo-mechanical response of UFG Ti processed via equal channel angular pressing // International Journal of Plasticity, 2012, v. 30–31, pp. 202–217

13.Ko, Y.G., Kim, W.G., Lee, C.S., Shin, D.H. Microstructural influence on low-temperature superplasticity of ultrafine-grained Ti–6Al–4V alloy // Materials Science and Engineering A, 2005, v. 410–411, pp. 156–159

14.Dyakonov, G.S., Stotskiy, A.G., Modina, I.M., Semenova, I.P. Superplastic behavior and microstructural features of the VT6 titanium alloy with an ultrafine-grained structure during upsetting // Materials, 2023, v. 16, pp. 1439

15.Dyakonov, G.S., Raab, G.I., Pesin, M.V., Polyakov, A.V., Semenova, I.P.,

Valiev, R.Z. Superplastic-like behavior and enhanced strength of a two-phase titanium alloy with ultrafine grains // Advanced Engineering Materials, 2022, 24

16.Zhao, Z., Gao, J., Wang, Y., Zhang, Y., Hou, H. Effect of equal channel angular pressing on the dynamic softening behavior of Ti-6Al-4V alloy in the hot deformation process // Materials, 2021, v. 14(1), pp. 232

17.Shahmir, H., Nili-Ahmadabadi, M., Langdon, T.G. Using heat treatments, high-pressure torsion and post-deformation annealing to modify the microstructure of Ti-6Al-4V // Acta Materialia, 2016, v. 111, pp. 187–199.

18.Roy, S., et al. Microstructure evolution and mechanical response of a boron-modified Ti–6Al–4V alloy during high-pressure torsion processing // Materials Science and Engineering A, 2022, v. 860, pp. 144124

19.Barjaktarević, D., Medjo, B., Štefane, P., Gubeljak, N., Cvijović-Alagić, I., Djokić, V., Rakin, M. Tensile and corrosion properties of anodized ultrafine-grained Ti–13Nb–13Zr biomedical alloy obtained by high-pressure torsion // Metals and Materials International, 2021, v. 27, pp. 3325–3341

20.Deng, G., Bhattacharjee, T., Chong, Y., Zheng, R., Bai, Y., Shibata, A., Tsuji, N. Influence of Fe addition in CP titanium on phase transformation, microstructure and mechanical properties during high pressure torsion // Journal of Alloys and Compounds, 2020, v, 822, pp. 153604

21.Ashida, M., Chen, P., Doi, H., Tsutsumi, Y., Hanawa, T., Horita, Z. Superplasticity in the Ti-6Al-7Nb alloy processed by high-pressure torsion // Materials Science and Engineering A, 2015, v. 640, pp. 449-453

22.González Jiménez, K., González Hernández, J.E., Cubero-Sesin, J.M., Barrantes Rodríguez, J., Horita, Z. Superplasticity of Ti-6Al-7Nb alloys with different initial microstructures processed by high-pressure torsion // Materials Research Proceedings, 2023, v. 32, pp. 72–80

23.Liu, S.J., Xiang, S., Tan, Y.B., Liu, F., Shi, W., Hu, S., Luo, L. Exceptional strength-plasticity synergy in β-Ti alloy via HPT and short-period annealing // Journal of Alloys and Compounds, 2023, v. 953, pp. 170173

24.Zherebtsov, S.V., Kudryavtsev, E.A., Salishchev, G.A., et al. Microstructure evolution and mechanical behavior of ultrafine Ti–6Al–4V during low-temperature superplastic deformation // Acta Materialia, 2016, v. 121, pp. 152-163

25.Matsumoto, H., Velay, V., Chiba, A. Flow behavior and microstructure in Ti–6Al–4V alloy with an ultrafine-grained α-single phase microstructure during low-temperature-high-strain-rate superplasticity // 2014, v. 66, pp. 611-617

26.Matsumoto, H., Yoshida, K., Lee, S.H., et al. Ti–6Al–4V alloy with an ultrafine-grained microstructure exhibiting low-temperature-high-strain-rate superplasticity // Scripta Materialia, 2013, v. 98, pp. 209-212

27.Babu, J., Dutta, A. Low temperature superplasticity through grain refinement in Ti–6Al–4V by a novel route of quench-roll-recrystallise // Journal of Materials Research and Technology, 2015, v. 4(3), pp. 348-352

28.Nguyen, M.T., Le, V.T., Le, M.H., et al. Superplastic properties in a Ti5Al3Mo1.5V titanium alloy processed by multidirectional forging process // Materials Letters, 2022, v. 307, 131004

29.Ratochka, I.V., Naydenkin, E.V., Mishin, I.P., et al. Low-temperature superplasticity of ultrafine-grained near β titanium alloy // Journal of Alloys and Compounds, 2022, v. 891, 161981

30.Ratochka, I.V., Mishin, I.P., Lykova, O.N., et al. Effect of annealing on the superplastic properties of ultrafine-grained Ti–5Al–5V–5Mo–1Cr–1Fe alloy // Materials Science and Engineering A, 2021, v. 803, 140511

31.Imai, H., Yamane, G., Matsumoto, H., et al. Superplasticity of metastable ultrafine-grained Ti–6242S alloy: Mechanical flow behavior and microstructural evolution // Materials Science and Engineering A, 2019, v. 754, pp. 569-580

32.Tian, R.X., Zhu, W.G., Zhang, C.H., et al. Microstructural evolution during superplastic deformation of TC4 alloy with bimodal structure at 750–850 ℃ // Journal of Alloys and Compounds, 2026, v. 1050, 185616

33.Sun, Q.J., Wang, G.C., Li, M.Q. Enhanced the superplasticity in Ti–6.5Al–2Zr–1Mo–1V alloy by a two-step deformation method // Materials Science and Engineering A, 2011, v. 35, pp. 80-86

34.Xiao, M.J., Tian, Y.X., Mao, G.W., et al. Superplasticity of Ti2448 alloy with nanostructured grains // Journal of Materials Science & Technology, 2011, v. 27(12), pp. 1099-1104

35.Klassen, T., Suryanarayana, C., Bormann, R. Low-temperature superplasticity in ultrafine-grained Ti5Si3–TiAl composites // Scripta Materialia, 2008, v. 59(4), pp. 455-458

36.Yang, J.Z., Wu, J.J., Xie, H.N., et al. Mechanism of continuous dynamic recrystallization of Ti−6Al−4V alloy during superplastic forming with sub-grain rotation // Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2023, v. 33(3), pp. 777-788

© Meng Konglan, Mamedova Elnara, Stukalin Danil, Dong Yuecheng, Alexandrov Igor, 2026

УДК 669

Low-temperature mechanical properties and fracture mechanism of high-strength and tough tc4-0.55fe titanium alloy

Wang Delong[1,2], Meng Konglan[2], Dong Yuecheng[1,2], Alexandrov Igor[1]
[1]Ufa University of Science and Technology
Ufa, Russian Federation
[2]Nanjing Tech University
Nanjing, China

Abstract: To clarify the effect of Fe microalloying on the cryogenic impact behavior of TC4 alloy, a forged and heat-treated TC4-0.55Fe alloy was investigated from 20 to -196 °C by Charpy impact testing with OM, SEM, and EBSD. The alloy exhibits a duplex microstructure composed of equiaxed primary α, a small amount of β, and fine acicular αs in the transformed β matrix. With decreasing temperature, the impact toughness gradually decreases, but remains 66.8 J/cm² at 20 and -20 °C and 25.1 J/cm² at -196 °C, indicating good cryogenic impact resistance. Fractography shows that the fracture mode changes from ductile fracture at room temperature to a mixed ductile-brittle mode with quasi-cleavage features at low temperatures, while complete brittle fracture does not occur even at -196 °C, suggesting a ductile-to-brittle transition temperature below -196 °C. The good low-temperature toughness is mainly attributed to the refined primary α phase, fine dispersed acicular αs precipitates, and the resulting crack deflection and tortuous propagation.

Key words: TC4-0.55Fe titanium alloy; impact toughness; fracture surface morphology; low-temperature properties

1 Introduction

Titanium alloys, owing to their high specific strength, excellent corrosion resistance, and good low-temperature toughness, are important cryogenic structural materials for polar exploration, cryogenic storage and transportation, and aerospace equipment, and have been widely used in key components such as cryogenic fuel tanks and polar devices [1–5]. However, these components inevitably experience impact loading in service, while the mechanical behavior of metals is strongly temperature dependent: in general, strength increases whereas toughness decreases with decreasing temperature [6–8]. To meet the demands of extremely low-temperature environments, dedicated cryogenic titanium alloys such as Ti2Al2.5Zr, Ti3Al2.5Zr, CT20, and CT77 have been developed, some of which can serve below -196 °C [9–11]. Nevertheless, their room- and intermediate-temperature properties are often inferior to those of conventional titanium alloys, limiting their wider application. By contrast, conventional alloys such as TC4 and Ti80 retain good overall properties and relatively high cryogenic strength and toughness over a broader temperature range. However, their cryogenic impact damage behavior and underlying microstructural mechanisms remain insufficiently understood. Therefore, clarifying the microstructural mechanisms governing the low-temperature performance of titanium alloys is of great importance for expanding their cryogenic applications and

improving service safety and reliability.

2 Materials and Methods

The raw material used in this study was a forged TC4-0.55Fe titanium alloy bar. Sponge titanium with a purity of 99.6%, AlV55 master alloy, aluminum beans, and TiFe master alloy were uniformly mixed, and the alloy was subsequently melted three times using a VCT360 kg vacuum consumable arc remelting furnace (VAR) to ensure chemical homogeneity. As a result, a TC4-0.55Fe alloy ingot with a nominal composition of Ti-6Al-4V-0.55Fe was obtained. The actual chemical composition of the alloy is listed in Table 1. Differential scanning calorimetry (DSC) was employed to determine the β-transus temperature of the alloy, which was found to be 951 °C.

Table 1 Actual chemical composition of the TC4-0.55Fe alloy (wt.%)

Al	V	Fe	O	N	C	H	Ti
6.20	4.03	0.54	0.043	0.007	0.004	0.0007	Bal.

After melting, the alloy was subjected to three forging passes at Tβ + 160 °C, Tβ + 60 °C, and Tβ – 50 °C, respectively, followed by air cooling, and a forged bar with a final diameter of 100 mm was obtained. Part of the forged bar was sectioned as samples and subjected to annealing at 900 °C for 1.5 h, followed by air cooling to room temperature. The samples were then aged at 530 °C for 4 h and again air cooled to room temperature. After etching, the microstructure was observed using a Zeiss inverted metallurgical microscope (Axio Observer.A1m, Germany). Microstructural features and grain size were analyzed with the aid of the metallographic analysis software Nano Measurer.

Charpy impact specimens with a 45° V-notch, as shown in Figure 1a, were machined in accordance with the GB/T 229-2020 standard. Impact tests of the TC4-0.55Fe alloy were conducted at five temperatures: 20 °C, −20 °C, −70 °C, −120 °C, and −196 °C. The impact properties were measured using a JBSA-450 semi-automatic impact testing machine.

To ensure a uniform test temperature, the specimens were immersed in liquid nitrogen for 10 min, and the temperature was monitored using a K-type thermocouple inserted into the sample. The specimens were then removed and rapidly clamped onto the tensile or impact testing platform for testing. To minimize the influence of temperature rise on the experimental results, each test was completed within 10–15 s. To ensure the reliability of the results, three parallel tests were performed for each condition, and the average value was taken.

The microstructure and deformation characteristics of the TC4-0.55Fe alloy after impact testing were further investigated using scanning electron microscopy (SEM) and electron backscatter diffraction (EBSD). The sampling location is shown in Figure 1b.

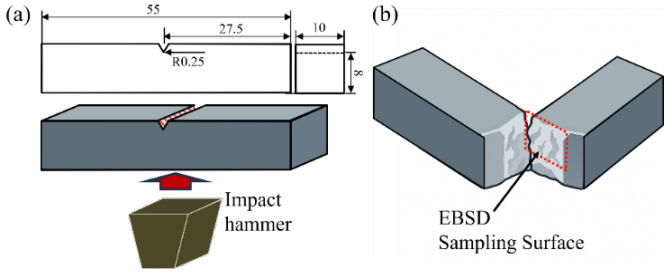


Fig.1. (a) Schematic illustration of the impact specimen geometry and placement (mm); (b) EBSD sampling region of the impact specimen

3 Results and Discussion

3.1 Microstructure

The microstructural characteristics of the TC4-0.55Fe alloy and the grain size distribution of the primary α phase (α_p) are shown in Figure 2. The α_p phase in the alloy appears as equiaxed or elongated plate-like grains, with an average grain size of approximately 5.96 μm and a volume fraction of about 56.3%, exhibiting the typical features of an equiaxed microstructure overall. The volume fraction of the β phase is approximately 0.6%. In addition, owing to the addition of Fe as a β-stabilizing element and the effect of the aging treatment, a large number of fine and dispersed acicular secondary α phases (α_s) precipitated within the transformed β microstructure (βt). No obvious annealing twins were observed in the EBSD maps.

Fig.1. Microstructures of the TC4-0.55Fe alloy after heat treatment: (a) SEM image; (b) SEM image away from the fracture surface after the impact test at -196 ℃; (c) size distribution of α_p grains; (d) IPF map

2.2 Low Temperature Impact Properties

Figure 3 presents the impact test results of the TC4-0.55Fe alloy bar measured at different temperatures. Both the impact energy and impact toughness of the alloy decrease with decreasing test temperature. At 20 °C and −20 °C, the impact energy and impact toughness reach the highest values within the investigated temperature range, namely 53.4 J and 66.8 J/cm², respectively, indicating that the impact properties of the alloy are essentially unaffected by temperature variation within this range. When the temperature decreases to −70 °C, the absorbed impact energy and impact toughness decrease by 29.9% compared with those at −20 °C, to 37.4 J and 46.8 J/cm², respectively. As the temperature is further reduced to −120 °C, the rate of decline begins to slow, and the absorbed impact energy and impact toughness decrease by 14.5%, reaching 32 J and 40 J/cm², respectively. When the temperature is lowered to liquid nitrogen temperature (−196 °C), both values drop to their minimum levels, namely 20.1 J and 25.13 J/cm², representing a decrease of approximately 37.3% relative to those at −120 °C.

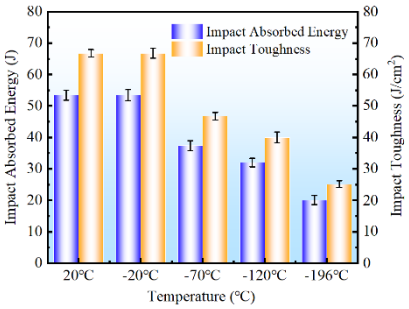


Fig.3. Impact properties of the alloy at different temperatures

3.3 Fracture Morphology after Impact Testing

The impact fracture surface of titanium alloys generally consists of two main regions: the shear lip region and the fracture propagation region, the latter of which can be further divided into the radiation region (also referred to as the crystalline region) and the fiber region [46]. The radiation region is mainly formed by rapid crack propagation and usually appears relatively flat along the cross-sectional plane of the specimen. According to the conventional definition of a mixed ductile–brittle fracture mode, the fracture surface contains a distinct brittle fracture region (radiation region) and a ductile fracture region (fiber region). Therefore, the variation in the area ratio, R, between the radiation region and the other two regions is commonly used to evaluate the ductile-to-brittle transition behavior of the fracture surface [47,48]. When temperature is the only controlled variable, the temperature at which the two areas become comparable is defined as the ductile-to-brittle transition temperature; accordingly, a smaller R value indicates better toughness, and the temperature corresponding to R = 1 is taken as the ductile-to-brittle transition temperature.

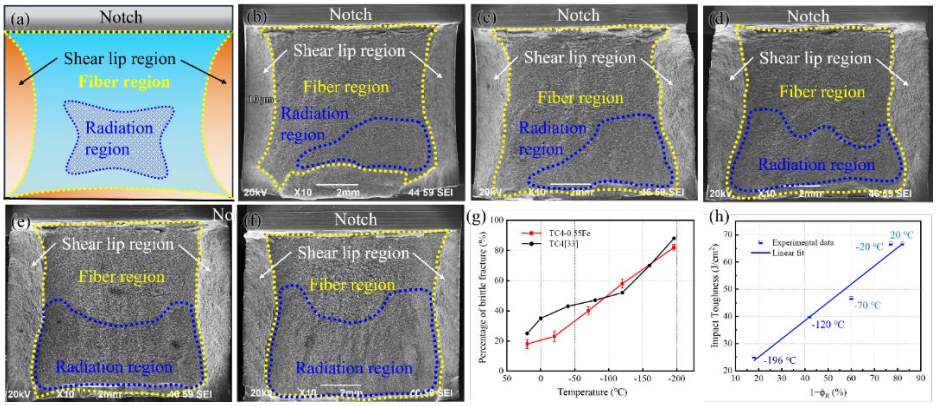


Fig.4. Macroscopic fracture morphologies of the TC4-0.55Fe alloy: (a) schematic illustration of fracture regions; (b) 20 °C; (c) −20 °C; (d) −70 °C; (e) −120 °C; (f) −196 °C; (g) relationship between brittle region area and temperature; (h) relationship between impact toughness and plastic region area

Figure 4 shows the macroscopic fracture morphologies of TC4-0.55Fe after impact testing at different temperatures. In all cases, cracks initiated at the notch root and propagated with some lateral plastic deformation. At 20 °C, the fracture surface is dominated by a large fiber region and a distinct shear lip, indicating high toughness.

As the temperature decreases, the radiation region gradually expands while the fiber region shrinks, reflecting reduced crack propagation resistance and increasing brittle characteristics. At -196 °C, the radiation region reaches about 82%, but complete brittle fracture is still not observed, indicating that the ductile-to-brittle transition temperature is below -196 °C. Compared with conventional TC4 alloy [42], TC4-0.55Fe shows a lower brittle fracture fraction at extremely low temperature, demonstrating better cryogenic plasticity and toughness.

Overall, as the temperature decreases from 20 °C to −196 °C, the fiber region shrinks significantly, the radiation region expands markedly, and the area of the shear lip region decreases only slightly. These changes in fracture morphology indicate that the alloy gradually loses its capacity for plastic deformation, the energy required for crack propagation continuously decreases, and cracks are more prone to rapid propagation, thereby leading to a progressive decline in impact toughness. The macroscopic fracture characteristics observed at different temperatures are in good agreement with the impact toughness results, confirming that the TC4-0.55Fe alloy exhibits a clear trend of decreasing toughness and increasing brittleness with decreasing temperature. Moreover, the impact toughness shows a pronounced negative correlation with the area fraction of the brittle fracture region.

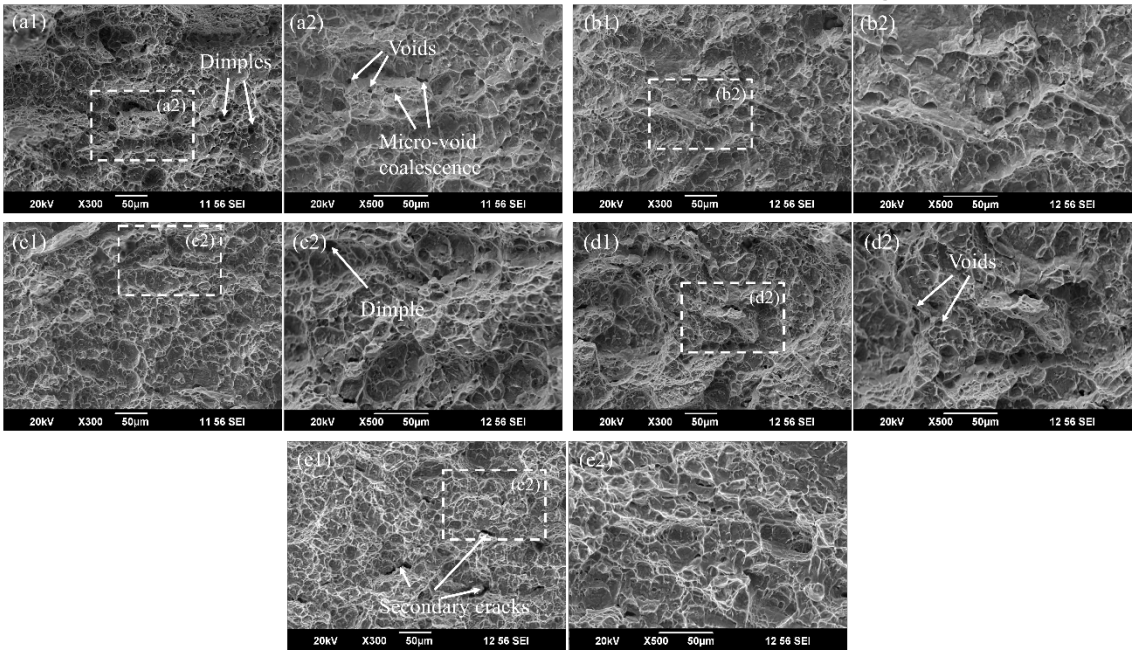


Fig.5. Macroscopic and microscopic fracture morphologies of the TC4-0.55Fe alloy after impact testing: (a1, a2) 20 °C; (b1, b2) −20 °C; (c1, c2) −70 °C; (d1, d2) −120 °C; (e1, e2) −196 °C

Figure 5 shows the microscopic fracture morphologies of TC4-0.55Fe at different temperatures. At 20 °C, the fracture surface is dominated by deep, large dimples, corresponding to the highest impact toughness. At -20 °C, the dimple morphology remains similar but becomes slightly shallower, indicating a small decrease in plasticity while the fracture mode is still mainly ductile. At -70 °C, a few cleavage steps and secondary cracks appear in addition to dimples, suggesting the onset of brittle features. At -120 °C, the dimples become shallower and micropores and

secondary cracks increase markedly, indicating a clear mixed fracture mode. At -196 °C, the fracture surface is dominated by relatively flat cleavage facets, with a much lower dimple density and more secondary cracks, revealing a brittle-dominated ductile-brittle mixed fracture. Overall, decreasing temperature reduces crack propagation resistance and makes brittle characteristics increasingly pronounced.

4. Conclusions

(1) The TC4-0.55Fe alloy exhibits a duplex microstructure consisting mainly of equiaxed primary α, a small amount of β phase, and fine dispersed acicular α_s precipitates in the transformed β matrix. The average grain size and volume fraction of the primary α phase are about 5.96 μm and 56.3%, respectively.

(2) The impact toughness of the alloy decreases gradually with decreasing temperature from 20 to -196 °C, but remains 66.8 J/cm² at both 20 °C and -20 °C, and still reaches 25.1 J/cm² at -196 °C. These results indicate good cryogenic toughness and suggest that the ductile-to-brittle transition temperature is lower than -196 °C.

(3) With decreasing temperature, the fracture mode of the alloy gradually changes from ductile fracture at room temperature, characterized by deep and large dimples and tortuous crack paths, to a mixed ductile-brittle fracture featuring quasi-cleavage, increased secondary cracking, and enhanced transgranular fracture. Its good low-temperature toughness is mainly attributed to the refined primary α phase, the dispersed acicular αs phase, and the resulting crack deflection and tortuous propagation path, which together increase resistance to crack growth.

References

1. Fu, S.T., Han, Y., Sun, J.P., et al. Study on the microstructure and mechanical properties of selective laser melted TiB/Ti6Al4V composites incorporating trace amounts of TiB_2 nanoparticles // Journal of Alloys and Compounds, 2025, v. 1013, Art. 178485.

2.Dong, Y.C., Fang, Z.G., Chang, H., et al. Service performance of titanium alloy in marine environment // Materials China, 2020, v. 39, p. 185.

3.Lei, L., Zhu, Q.W., Zhao, Q.Y., et al. Intrinsic control mechanisms of tensile and impact toughness of TC21 titanium alloy // Rare Metal Materials and Engineering, 2024, v. 53, No. 5, pp. 1449-1457.

4.Wang, W., Huang, R., Zhao, Y., et al. Adjustable zero thermal expansion in Ti alloys at cryogenic temperature // Journal of Alloys and Compounds, 2018, v. 740, p. 47.

5.Lei, L., Zhao, Q., Wu, C., et al. Variant selection, coarsening behavior of α phase and associated tensile properties in an α+β titanium alloy // Journal of Materials Science & Technology, 2021, v. 99, p. 101.

6.Huang, C.W., Ge, P., Zhao, Y.Q., et al. Research progress in titanium alloys at cryogenic temperatures // Rare Metal Materials and Engineering, 2016, v. 45, p. 254.

7.Dai, J.C., Min, X.H., Xin, S.W., et al. Effect of interstitial element O on cryogenic mechanical properties in β-type Ti-15Mo alloy // Acta Metallurgica Sinica, 2025, v. 61, p. 243.

8.Guo, Y., Wu, X., Wei, Q. Comment on “Cryoforged nanotwinned titanium with ultrahigh strength and ductility” // Science, 2022, v. 376, No. 6594, p. abo3440.

9.Yan, J.B., Liew, J.Y.R., Zhang, M.H., et al. Mechanical properties of normal strength mild steel and high strength steel S690 in low temperature relevant to Arctic environment // Materials & Design, 2014, v. 61, pp. 150-159.

10.Zhang, R.Q., Zhao, Q.Y., Guo, D.Z., et al. Simultaneous improvement in strength and ductility of CT20 titanium alloy at cryogenic temperature // Materials & Design, 2023, v. 235, Art. 112416.

11.Li, J.S., Yan, Q., Chen, B. Development and application progress of titanium matrix composites for aerospace // Development and Application of Materials, 2024, v. 39, p. 1.

12.Zhao, W., Su, W., Li, L., et al. Evolution of mechanical properties of Ti–6Al–4V alloy in the temperature range of 20 to −196 °C // Metals and Materials International, 2021, v. 27, pp. 3214-3224.

13.Anderson, T.L. Fracture mechanics: Fundamentals and applications. Boca Raton: CRC Press, 1991.

14.Manahan, M.P., McCowan, C.N., Manahan, M.P. Percent shear area determination in Charpy impact testing // Journal of ASTM International, 2008, v. 5, No. 7.

15.Duan, Q.Q., Qu, R.T., Zhang, P., et al. Intrinsic impact toughness of relatively high strength alloys // Acta Materialia, 2018, v. 142, pp. 226-235.

© Wang Delong, Meng Konglan, Dong Yuecheng, Alexandrov Igor, 2026

УДК 669

Improvement of microstructure and impact properties of gradient structure 2319 aluminum alloy fabricated by hybrid additive manufacturing

Hai Gu[1,2], Yunjing Xing[1,3], Zhonggang Sun[3*], Zulei Liang[1, 2]

[1] School of Mechanical Engineering, Nantong Institute of Technology, Nantong, People's Republic of China,

[2] Jiangsu Key Laboratory of 3D Printing Equipment and Application Technology, Nantong Institute of Technology, Nantong, People's Republic of China,

[3] College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing, 210009, People's Republic of China

In this study, both a WAAM-fabricated 2319 aluminum alloy sample (WAAM sample) and a hybrid additive manufacturing 2319 aluminum alloy sample produced by combining wire arc additive manufacturing (WAAM) with interlayer friction stir processing (IFSP) (HAM sample) were prepared. The results showed that the HAM sample exhibited a distinct microstructural feature in different regions. The bottom region retained coarse columnar grains, while the zone treated by subsequent IFSP transformed the coarse columnar grains into fine equiaxed grains, and a relatively continuous transition zone was formed between the coarse grain zone and fine equiaxed grain zone. Thus, a gradient microstructure was established along the through-thickness direction of the sample. The microstructure characterization results showed that under the treatment of IFSP, the coarse grains were fully broken up and significantly refined. The overall grain refinement reached 75.6%, and the recrystallization ratio in the processing area exceeded 87%, which indicates that the combined effect of severe plastic deformation and thermal input promoted microstructural reconstruction.

The formation of this gradient structure is directly reflected in the mechanical response. The impact toughness of the HAM sample was 7.4% higher than that of the WAAM sample, indicating better resistance to impact loading and greater energy absorption capability. At the same time, the inhomogeneity in microstructure and property distribution within the material was alleviated, enabling different regions to exhibit better deformation coordination during loading.

The fracture characteristics show that the metallurgical defects such as pores present in the WAAM sample are more sensitive to crack initiation and rapid propagation. After the introduction of IFSP, however, the material experienced severe plastic deformation and sufficient metal flow under the combined action of tool rotation, extrusion, and thermo-mechanical coupling, which caused the coarse columnar grains in the WAAM zone to be broken up and significantly refined. At the same time, it also promoted the occurrence of dynamic recrystallization. The above effects not only improve the uniformity of the microstructure but also promote the closure and reduction of internal defects such as pores, making the distribution of the dimples on the fracture surface more uniform and forming a stronger barrier to crack propagation. The TEM results further indicate that the improvement in mechanical properties is not only related to grain refinement and recrystallization, but also

closely related to the dispersion distribution of Al_2Cu precipitates and the evolution of dislocation structures. These factors work together to improve the strength and impact resistance of HAM sample.

The hybrid WAAM-IFSP process can effectively regulate the gradient microstructure inside 2319 aluminum alloy sample and provides a feasible strategy for improving the overall mechanical performance of additively manufactured aluminum alloy components.

Acknowledgments

This work was financially supported by Jiangsu Provincial University Outstanding Science and Technology Innovation Team (SJK2023-3), Jiangsu Provincial Key Research and Development Program (Grant No. BE2023026), the *Qing Lan* project (SJSH2025-16), the Basic Science (Natural Science) Research Project of Higher Education Institutions in Jiangsu Province (24KJA460007), the Project of Nantong Natural Science (MSZ2024034, JC2023059, JCZ2023001), NIT Science and Technology Innovation Fun (KCTD005).

© Hai Gu, Yunjing Xing Zhonggang Sun, Zulei Liang, 2026

УДК 669

Synergistic effects of hydrogen content and severe plastic deformation on the corrosion behavior of a ti-2fe-0.1b alloy

Zhou Xuja[1], Kutnyakova Yulia[1], Meng Konglan[1], Dong Yuecheng[2], Alexandrov Igor[1]

[1]Ufa University of Science and Technology
Ufa, Russian Federation
[2]Nanjing Tech University
Nanjing, China

The low-cost, high-strength Ti-2Fe-0.1B alloy is a promising candidate for structural applications due to its excellent mechanical properties. However, its corrosion performance, primarily governed by the spontaneous formation of a protective TiO_2 passive film, can be compromised by hydrogen ingress and severe plastic deformation (SPD) processing. While the individual effects of hydrogen and SPD on titanium alloys have been studied, their synergistic interaction remains poorly understood. This work aims to elucidate the combined influence of hydrogen content and high-pressure torsion (HPT)-induced deformation on the electrochemical corrosion behavior of a Ti-2Fe-0.1B alloy in a chloride-containing environment.

Two solid solution treated alloy variants with distinct hydrogen levels (Ti-2Fe-0.1B-0.3H and Ti-2Fe-0.1B-0.5H, wt.%) were subjected to HPT at room temperature with varying revolutions (0, 0.5, 1, 5, and 10). The open circuit potential (OCP) was monitored in a 3 wt.% NaCl solution at 22±2 °C using a standard three-electrode cell with an Ag/AgCl reference electrode. The stabilized OCP values after 10 minutes of immersion were analyzed to deconvolute the individual and synergistic effects of hydrogen content and HPT-induced strain.

The results reveal that both higher hydrogen content and increased HPT revolutions independently shift the OCP in the negative (active) direction. In the undeformed state, the Ti-2Fe-0.1B-0.5H alloy exhibits a 52 mV more negative corrosion potential than the Ti-2Fe-0.1B-0.3H alloy, confirming the intrinsic destabilizing effect of hydrogen on the passive film. Under deformation, the Ti-2Fe-0.1B-0.3H alloy shows a significant OCP increase (noble shift) from -417 mV to -248 mV as HPT revolutions increase from 0 to 5, indicating that grain refinement enhances passivity in a low-hydrogen matrix. In contrast, the Ti-2Fe-0.1B-0.5H alloy shows only a modest OCP increase from -469 mV to -365 mV, demonstrating that excess hydrogen suppresses the beneficial effect of grain refinement. The most striking finding is the synergistic penalty ($\Delta E = E_0.5H - E_0.3H$), which progressively increases with deformation, peaking at -161 mV after 5 HPT revolutions.

This study provides the first systematic evidence of a strong synergistic detrimental effect between hydrogen content and severe plastic deformation in the solution treated Ti-2Fe-0.1B alloy. HPT-induced defects (dislocations, grain boundaries) act as trapping sites and fast diffusion channels for hydrogen, promoting localized hydride precipitation along the deformation microstructure. These hydrides

severely disrupt the continuity and stability of the passive TiO_2 film, leading to a substantially more active corrosion potential. The findings underscore the critical importance of stringent process control - minimizing hydrogen pickup and optimizing SPD parameters - to preserve the exceptional corrosion resistance of this low-cost titanium alloy for practical applications.

© Zhou Xuja, Kutnyakova Yulia, Meng Konglan, Dong Yuecheng,
Alexandrov Igor, 2026

УДК 669.2/.8/ 621.787.6/ 620.179.11

Получение и контроль поверхностного упрочнения композитов с титановой матрицей

[1]В.В. Астанин, [2]А.И. Дубин, [1]И.А. Рамазанов, [1]Р.Ф. Мустафин
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ
[1]ПАО «ОДК – УМПО», Уфа, РФ

Для деталей машин и механизмов, работающих в условиях циклических нагрузок, важное значение имеет сопротивление материала детали усталостному разрушению [1]. Под действием изгибных деформаций усталостное разрушение композитов начинается с наружного слоя металлической матрицы, прочность которого ниже прочности волокон. Здесь напряжения от изгиба приобретают максимальную величину и наиболее опасны, в этом случае, напряжения растяжения [2]. Внешние приложенные напряжения суммируются с поверхностными остаточными напряжениями (ПОН), что вызывает два варианта влияния: ПОН растяжения облегчают зарождение усталостных трещин, ПОН сжатия, компенсируя внешние растягивающие напряжения, способны существенно повысить ресурс работы изделий. Напряжения растяжения в металлической матрице могут возникать из-за более высокого коэффициента термического расширения матричного сплава в сравнении с упрочняющими волокнами при охлаждении композита после его получения или эксплуатации при высоких температурах. Управлять величиной и знаком ПОН можно специальными технологическими приемами [3] – азотированием, ионной имплантацией, поверхностным наклепом.

Наиболее простой метод корректировки ПОН поверхностным наклепом заключается в обдувке поверхности изделий твердыми частицами различного вида, а наиболее популярными для измерения ПОН признаны метод Н.Н. Давиденкова по измерению прогиба образца [4], (разрушающий) и неразрушающий метод рентгеноструктурного анализа (РСА) [5].

Материал и методики исследования

В качестве объекта исследования были использованы образцы из титанового сплава ВТ6 в виде пластин размером 1×10×80 и композит на основе того же сплава, армированный борным волокном. Пластины были обработаны в пескоструйной камере при давлении воздуха 3,5 бар порошками различного типа: электрокорунд с размером зерна 600 мкм и стеклянные шарики $d \approx 200$ мкм. Рентгеноструктурным методом измеряли ПОН на пластинах до и после обдувки. С этой целью был применен специализированный компактный рентгеновский дифрактометр Уран-100 (излучение $V_{K\alpha}$), состоящий из измерительного блока (рис. 1, а), блока питания и управления, и персонального компьютера с программным обеспечением, для регистрации и расчёта результатов измерения. Образцы исследовали в свободном состоянии, имеющие естественный прогиб от ПОН и упруго выпрямленные с помощью приспособления, показанного на рис. 1, б. В этом случае компенсировалась частичная релаксация напряжений, возникающая в результате прогиба

Методом Н.Н. Давиденкова определяли напряжения по измерению прогиба образца и получали эпюры их распределения по глубине с помощью комплекса «Стрессограф», включающего в себя измерительный блок с каретками крепления образца и лазерным датчиком прогиба, электролитическую ванну с электродом и электролитом для последовательного удаления слоев металла (рис 1, в), источник постоянного тока 0…30 В, 0…4 А и персональный компьютер с программным обеспечением, обеспечивающий регистрацию деформации, расчёт результата измерения и построение графиков.

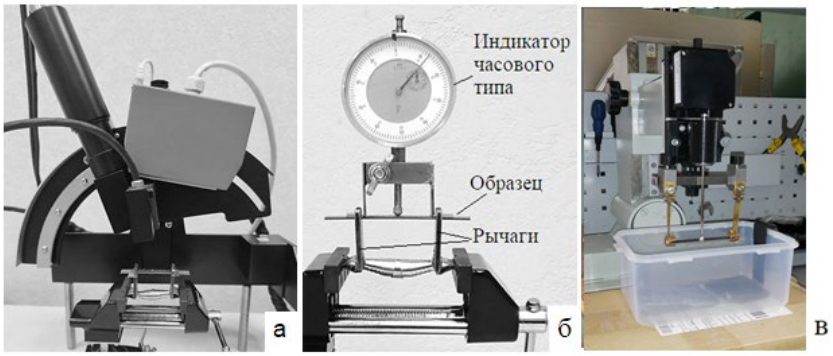


Рисунок 1 – Устройства, примененные в экспериментах: измерительный блок Уран-100 (а), устройство для компенсации прогиба образцов (б) и измерительный блок системы «Стрессограф» (в)

Результаты и их обсуждение

Измерения методом РСА показали напряжения на поверхности композита 145 МПа вдоль волокон и -80 МПа в поперечном направлении, что может способствовать появлению усталостных трещин.

Используя метод измерения прогиба, трудно учесть влияние волокон, которое зависит от модуля упругости волокон, распределения их объемного содержания и удалением от поверхности. Поэтому, с помощью системы «Стрессограф» построены эпюры проникновения остаточных напряжений при разных вариантах пескоструйной обработки образцов пластин сплава ВТ6 без армирования волокном (рисунок 2). Подповерхностные напряжения имеют отрицательное значение (напряжения сжатия), их максимальные абсолютные значения отмечаются на глубине 3…5 мкм и зависят от варианта обработки. ПОН сжатия подтверждаются прогибом образцов с выпуклостью в сторону обработанной поверхности. После обдувки корундом отмеченный уровень напряжений меньше, но, в целом, они проникают на большую глубину, чем после обдувки стеклянными шариками. Частицы корунда более массивные, что создает наклеп на глубине до 0,12 мм, но, имея угловатую форму, удаляют некоторый слой с поверхности, создают шероховатость поверхности Ra = 2,9 мкм и прогиб образца 0,11 мм. Менее массивные стеклянные шарики создают наклеп на глубине около 0,06 мм, Ra = 1,07 мкм, прогиб 0,07 мм, но максимальный уровень напряжений достигает -870 МПа. Ближе к поверхности образца, измеренные значения, по показаниям данного метода, приближаются к нулевым. Здесь проявляется зона нечувствительности метода, что подтверждается измерениями методом РСА.

ПОН, измеренные методом РСА с помощью УРАН-100 на свободных образцах (с прогибом), также имеют отрицательное значение (красные линии на рисунке 2), но оказались ниже по абсолютной величине, чем экстремальные напряжения, измеренные с помощью «Стрессограф». Отличительная особенность рентгеноструктурного метода состоит в том, что излучение $V_{K\alpha}$ проникает в титановый сплав на глубину порядка 7 мкм, то есть порядка зоны нечувствительности системы «Стрессограф». Упругое выпрямление образцов с помощью устройства, показанного на рисунке 1, б, привело к увеличению поверхностных напряжений (зеленые линии на рисунке 2).

Прогиб свободной пластины приводит к частичной релаксации поверхностных напряжений, упругое выпрямление возвращает их к исходному состоянию. Разница между напряжениями в свободной и выпрямленной пластине в случае обработки электрокорундом больше, чем при обработке стеклянными шариками, что связано с соотношением интегральных напряжений (74/48 условных единиц, соответственно). В случае массивных изделий или армирования композита высокомодульными волокнами, эффект релаксации будет менее заметен и измеренные ПОН будут соответствовать значениям на выпрямленных образцах.

Добавление линии тренда в виде полинома и ее экстраполяция на ось напряжений позволяет сблизить результаты, полученные двумя методами.

Заключение. Учитывая обычную толщину стоя матричного материала до первого ряда волокон (0,1...0,2 мм), в качестве метода наведения ПОН на изделия из композитов с титановой матрицей следует выбирать обдувку стеклянными шариками, что обеспечивает высоких уровень напряжений сжатия на поверхности изделия и не окажет влияния на напряжения вблизи волокон. Для объективной оценки состояния поверхности изделий полезно применять рентгеноструктурный метод (Уран-100) в качестве неразрушающего метода контроля.

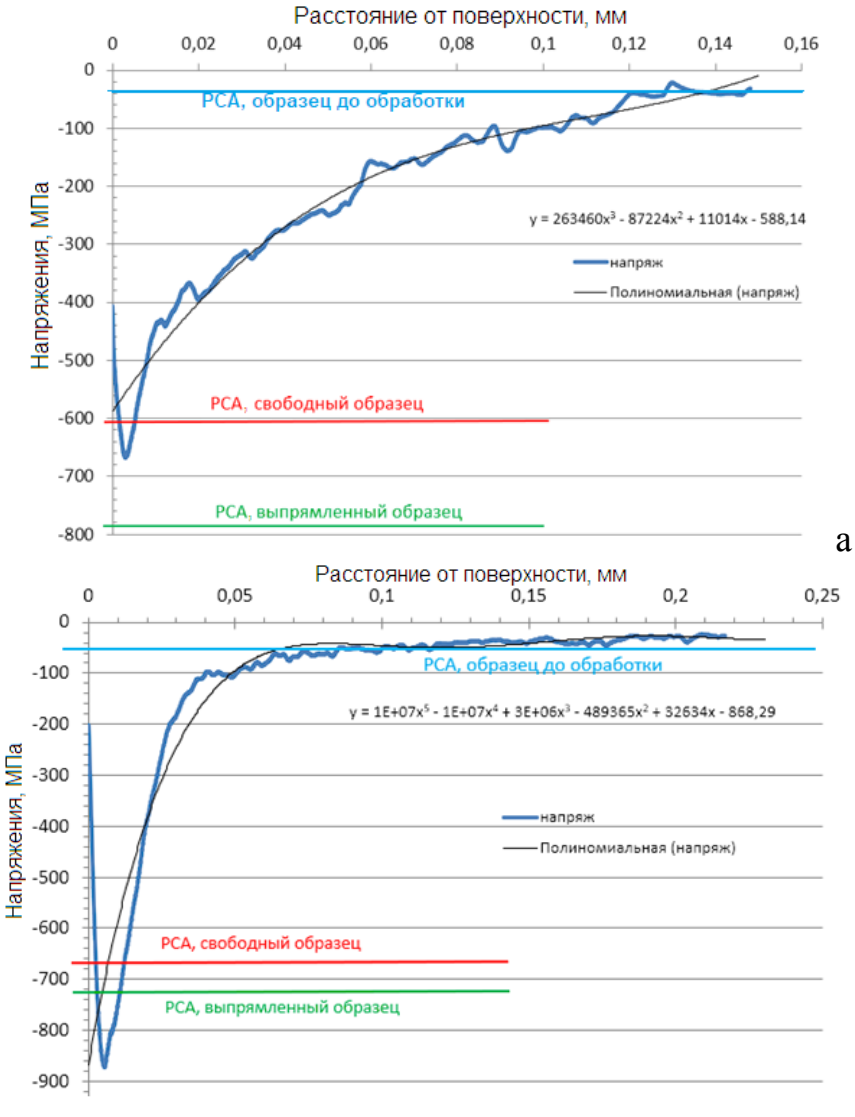


Рисунок 2 – Эпюры распределения остаточных напряжений по глубине от поверхности образца, обработанного электрокорундом (а) и стеклянными шариками (б), построенные с помощью системы «Стрессограф», цветные горизонтальные линии показывают уровни напряжений, измеренные методом РСА; черные – линии тренда

Литература

1. Павлов, В. Ф. Остаточные напряжения и сопротивление усталости упрочнѐнных образцов с концентраторами напряжений [Электронный ресурс]: электрон. учеб. пособие / В. Ф. Павлов, В. А. Кирпичёв, В. С. Вакулюк; Минобрнауки России, Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С. П. Королева (нац. исслед. ун-т). – Электрон. текстовые и граф. даные. – Самара, 2011.

2. Смыслов А. М., Смыслова М. К., Дубин А. И., Сазанов В. П., Павлов В.Ф. Исследование влияния остаточных напряжений на сопротивление усталости лопаток газотурбинного двигателя с учетом фрактографических признаков. Известия ВУЗов. Поволжский регион/ № 1 (37), 2016, с. 121-130.

3. Жуков Э.Л., Козарь и.И., Муришкин С.Л. Технология машиностроения. – М.: Высш.шк., 2003. – 278с.

4. Методический материал «Определение остаточных напряжений в поверхностном слое пера лопаток двигателей». НИАТ, 1965. – 20 с.
5. Буркин, С. П. Остаточные напряжения в металлопродукции: учебное пособие / С. П. Буркин, Г. В. Шимов, Е. А. Андрюкова. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. — 248 с.

Исследование проведено при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-19-00819, https://rscf.ru/project/24-19-00819/) в центре коллективного пользования «Нанотех» Уфимского университета науки и технологий.

Астанин В.В., Дубин А.И., Рамазанов И.А., Мустафин Р.Ф., 2026

УДК 669.721.5

Структура и свойства магниевого сплава mg-2zn-2ga после ипд

В.Р. Афризунов, М.А. Никитина, А.А. Гайсина
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ

Современная травматология и ортопедия предъявляют высокие требования к материалам для костной реконструкции в связи с увеличением частоты переломов и других повреждений опорно-двигательного аппарата. Традиционные имплантаты из нержавеющих сталей и титановых сплавов имеют ряд существенных недостатков. Во-первых, значительное несоответствие их механических свойств характеристикам костной ткани: модуль упругости титановых сплавов составляет около 110 ГПа, нержавеющих сталей – около 200 ГПа, в то время как модуль упругости кортикальной кости находится в диапазоне 15–30 ГПа. Это приводит к явлению «стресс-экранирования», при котором имплантат принимает на себя основную часть нагрузки, а костная ткань оказывается разгруженной, что может вызвать ее атрофию, расшатывание имплантата и повторные переломы [1]. Во-вторых, после завершения сращивания перелома требуется повторное хирургическое вмешательство для удаления имплантата, что увеличивает риски для пациента и экономические затраты [1, 2]. В-третьих, коррозия металлических имплантатов сопровождается выделением токсичных ионов (никеля, хрома, алюминия, ванадия), вызывающих воспалительные реакции и аллергию [3].

Перспективным решением этих проблем являются биорезорбируемые материалы, способные постепенно разрушаться в организме по мере восстановления кости. Среди биорезорбируемых металлов особое внимание привлекают сплавы на основе магния. Магний обладает уникальным сочетанием свойств: его плотность (1,74 г/см^3) близка к плотности костной ткани, модуль упругости (41–45 ГПа) наиболее близок к модулю кортикальной кости, что минимизирует риск стресс-экранирования, а его ионы нетоксичны и эффективно выводятся из организма [4, 5]. Однако широкому клиническому применению магния препятствует его высокая скорость коррозии в физиологической среде, содержащей хлорид-ионы. В процессе коррозии выделяется водород, который может приводить к образованию газовых полостей в области имплантации, а быстрое растворение материала – к преждевременной потере механической прочности [1, 6]. Кроме того, чистый магний обладает недостаточными прочностными характеристиками (65–100 МПа) для применения в нагружаемых зонах.

Для решения этих проблем применяют два основных подхода: легирование и интенсивную пластическую деформацию (ИПД). Легирование позволяет изменять фазовый состав и коррозионное поведение сплава. Интенсивная пластическая деформация направлена на формирование ультрамелкозернистой структуры, которая, согласно уравнению Холла-Петча, обеспечивает значительное повышение прочности. Измельчение зерна и более равномерное распределение вторичных фаз также способствует повышению коррозионной

стойкости [7, 8]. В качестве легирующих элементов выбраны цинк (Zn) и галлий (Ga). Цинк обладает высокой растворимостью в магнии (до 6,2 мас. %), обеспечивает твердорастворное и дисперсионное упрочнение, способствует измельчению зерна. При содержании до 2–3 мас. % цинк повышает коррозионную стойкость, стабилизируя пассивирующий слой [9]. Кроме того, цинк является эссенциальным микроэлементом, стимулирующим активность остеобластов и минерализацию костной ткани [10]. Галлий привлекает внимание благодаря уникальному сочетанию металловедческих и биологических свойств. Он способствует формированию мелкозернистой структуры, а его ионы Ga^{3+} являются эффективными ингибиторами костной резорбции, подавляя активность остеокластов. Галлий также обладает доказанным антибактериальным действием, что критически важно для снижения риска послеоперационных инфекций [11].

Таким образом, сплав системы Mg-Zn-Ga является высокопотенциальным для создания биорезорбируемых имплантатов нового поколения, а применение комбинированной ИПД обработки позволяет оптимизировать его структуру и свойства. Целью данной работы является исследование влияния комбинированной ИПД обработки, включающей равноканальное угловое прессование и горячую экструзию, на микроструктуру и механические свойства сплава Mg-2Zn-2Ga.

Материал и методика исследований

Объектом исследования служил магниевый сплав системы Mg-2Zn-2Ga (в мас. %). Исходное состояние представляло собой гомогенизированный пруток диаметром 40 мм.

Комбинированная ИПД обработка включала следующие режимы:

1. Состояние 5S: экструзия, совмещенная с РКУП (40 → 16 мм, 400 °C), затем 4 прохода РКУП (250 °C) и финальная экструзия при температуре ниже 200 °C.
2. Состояние 6S: экструзия, совмещенная с РКУП (40 → 16 мм, 400 °C), механическая обточка (16 → 10 мм), затем экструзия (10 → 5 мм, 150 °C).
3. Состояние 7S: экструзия, совмещенная с РКУП (40 → 16 мм, 400 °C), обточка (16 → 10 мм), затем 4 прохода РКУП (250 °C) и финальная экструзия (10 → 5 мм, ниже 200 °C).

Микроструктуру исследовали методами оптической микроскопии на микроскопе Olympus GX51 и растровой электронной микроскопии на микроскопе JEOL JSM-6490LV. Образцы для микроструктурного анализа вырезали с использованием станка с ЧПУ АРТА-120. Шлифование проводили на водостойкой шлифовальной бумаге с постепенным увеличением зернистости. Полировку выполняли с использованием алмазной суспензии. Для выявления микроструктуры крупнозернистые образцы подвергали травлению в растворе электролита (2,5 г пикриновой кислоты, 2,5 мл азотной кислоты, 5 мл воды, 50 мл этанола). Микротвердость по Виккерсу измеряли на приборе Wolpert Group 402MVD при нагрузке 50 г и времени выдержки 10 с. Для каждого состояния проводили не менее 10 измерений.

Результаты и обсуждение

Исходная структура сплава (рис. 1) характеризовалась крупными равноосными зернами со средним размером 167 ± 15 мкм.

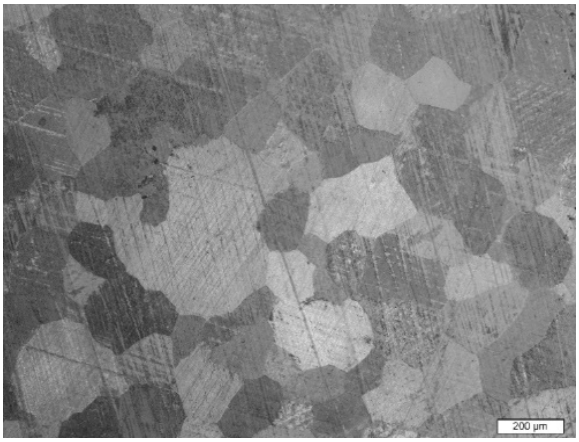


Рисунок 1 - Микроструктура сплава Mg-2Zn-2Ga в исходном состоянии

После комбинированной обработки по режиму 7S сформировалась ультрамелкозернистая структура (рис. 2). Размер зерен составил 0,5–1,0 мкм, структура равноосная, вторичные фазы распределены равномерно по объему материала. Формирование столь мелкой структуры обусловлено интенсивной пластической деформацией, приводящей к активному протеканию процессов динамической рекристаллизации. Многократное РКУП-прессование способствует дроблению исходных зерен и формированию новых рекристаллизованных зерен с высокоугловыми границами.

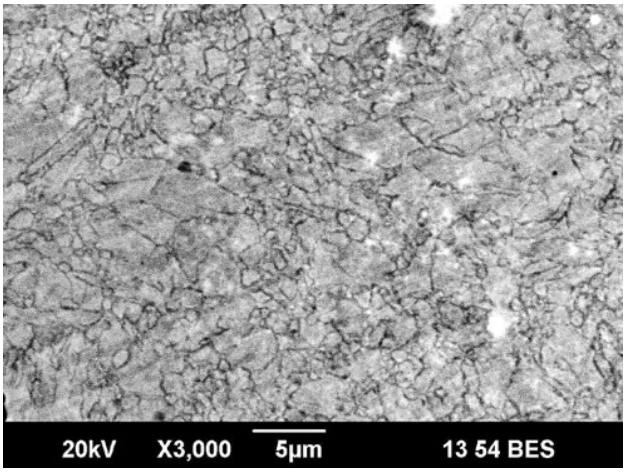
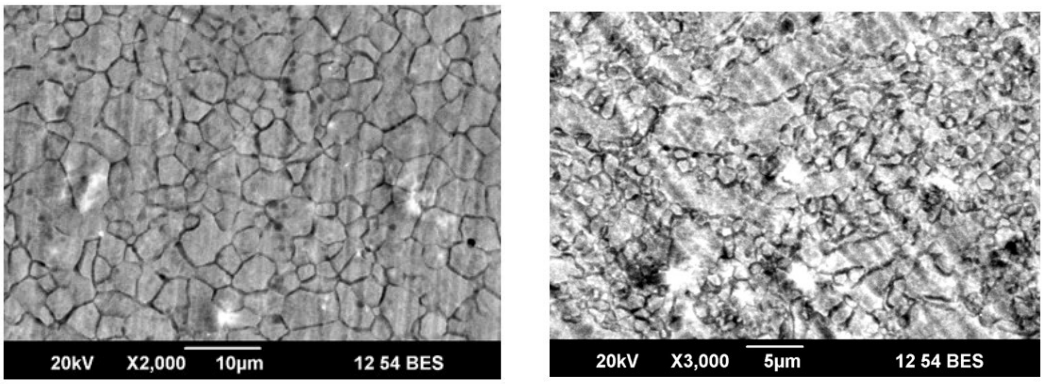


Рисунок 2 - Микроструктура сплава Mg-2Zn-2Ga после обработки 7S

Обработка по режиму 6S (экструзия без дополнительного РКУП) привела к формированию неравномерной структуры, представляющей собой крупные вытянутые зерна размером 5×10 мкм, окруженные мелкими зернами размером 1–2 мкм (рис. 3). Такая структура характерна для деформированных магниевых сплавов и свидетельствует о неполноте процессов рекристаллизации. Состояние 5S, включающее дополнительные 4 прохода РКУП, но без

промежуточной обточки, продемонстрировало структуру с крупными вытянутыми зернами 3,5×5 мкм, окруженными мелкими равноосными зернами 0,5–1,0 мкм.



а б

Рисунок 3 - Микроструктура сплава Mg-2Zn-2Ga: а - после обработки 5S, б - после обработки 6S

Результаты измерения микротвердости представлены в таблице 1. Наибольшее значение микротвердости (88 HV) достигнуто в состоянии 7S, что на 75 % выше исходного значения (50,2 HV). Состояния 5S и 6S также демонстрируют рост микротвердости, однако в меньшей степени – 64 HV и 79 HV соответственно.

Таблица 1 – Микротвердость сплава Mg-2Zn-2Ga в различных состояниях

Состояние	HV
Исходное (гомогенизированное)	50,2 ± 2
5S	64 ± 2
6S	79 ± 2
7S	88 ± 2,5

Повышение микротвердости обусловлено совместным действием механизмов упрочнения: измельчением зерна (эффект Холла-Петча) и высокой плотностью дислокаций, созданной в процессе ИПД.

Заключение

Разработаны три режима комбинированной ИПД обработки сплава Mg-2Zn-2Ga. Наибольшее измельчение структуры (размер зерна 0,5–1,0 мкм) достигнуто в состоянии 7S, включающем экструзию, совмещенную с РКУП

(40→16 мм, 400°C), механическую обточку, 4 прохода РКУП (250°C) и финальную экструзию (10→5 мм, <200°C). Исходный гомогенизированный сплав имел размер зерна 167 ± 15 мкм.

Показано, что комбинированная ИПД обработка по режиму 7S позволяет повысить микротвердость сплава Mg-2Zn-2Ga на 75 % (с 50,2 ± 2 до 88 ± 2,5 HV) по сравнению с исходным гомогенизированным состоянием. Полученные значения микротвердости соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам для нагружаемых имплантатов.

Литература

1.Zhou H., Liang B., Jiang H., Deng Z., Yu K. Magnesium-based biomaterials as emerging agents for bone repair and regeneration: from mechanism to application // Journal of Magnesium and Alloys. – 2021. – Vol. 9, No. 3. – P. 779–804.

2.Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review // Biomaterials. – 2006. – Vol. 27, No. 9. – P. 1728–1734.

3.Prakasam M., Locs J., Salma-Ancane K., Loca D., Largeteau A., Berzina-Cimdina L. Biodegradable Materials and Metallic Implants – A Review // Journal of Functional Biomaterials. – 2017. – Vol. 8, No. 4. – P. 44.

4.Saris N.-E.L., Mervaala E., Karppanen H., Khawaja J.A., Lewenstam A. Magnesium: an update on physiological, clinical and analytical aspects // Clinica Chimica Acta. – 2000. – Vol. 294, No. 1–2. – P. 1–26.

5.Martins I.J. Magnesium therapy prevents senescence with the reversal of sodium and calcium channel blockers to prevent Type 3 diabetes and cardiovascular disease // Health. – 2016. – Vol. 8, No. 7. – P. 654–677.

6.Uppal G., Thakur A., Chauhan A., Bala S. Magnesium based implants for functional bone tissue regeneration – A review // Journal of Magnesium and Alloys. – 2022. – Vol. 10, No. 2. – P. 356–386.

7.Zhang J., Kang Z., Wang F. Mechanical properties and biocorrosion resistance of Mg-Gd-Nd-Zn-Zr alloy processed by equal channel angular pressing // Materials Science and Engineering C. – 2016. – Vol. 68. – P. 194–197.

8.Bryla K., Horky J., Krystian M., Lityńska-Dobrzynska L., Mingler B. Microstructure, mechanical properties and degradation of Mg-Ag alloy after equal-channel angular pressing // Materials Science and Engineering C. – 2020. – Vol. 109. – Art. 110543.

9.Bazhenov V., Lyskovich A., Li A., Bautin V., Komissarov A., Koltygin A., Bazlov A., Tokar A., Ten D., Mukhametshina A. Effect of heat treatment on the mechanical and corrosion properties of Mg-Zn-Ga biodegradable Mg alloys // Materials. – 2021. – Vol. 14, No. 24. – Art. 7847.

10.Nagata M., Lonnerdal B. Role of zinc in cellular zinc trafficking and mineralization in a murine osteoblast-like cell line // Journal of Nutritional Biochemistry. – 2011. – Vol. 22, No. 2. – P. 172–178.

11.Sun W., Qi M., Cheng S., Li C., Dong B., Wang L. Gallium and gallium compounds: new insights into the "Trojan horse" strategy in medical applications // Materials & Design. – 2023. – Vol. 227. – Art. 111704.

© Афризунов В.Р., Никитина М.А., Гайсина А.А., 2026

УДК 669.721.5

Формирование прочностных свойств и низкотемпературной сверхпластичности магниевого сплава mg-0.8mn после ипд обработки

А.А. Гайсина, М.А. Никитина, Р.З. Валиев
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ

Магниевые сплавы в настоящее время рассматриваются как один из наиболее перспективных классов конструкционных материалов, что обусловлено их уникальным сочетанием физико-механических характеристик. Наибольший интерес среди них представляет сплав Mg‑0,8Mn. Главным преимуществом сплава Mg‑0,8Mn является его низкая плотность, составляющая всего ~1,78 г/см³, что делает его одним из самых лёгких конструкционных сплавов. Для сравнения, плотность алюминиевых сплавов составляет около 2,7 г/см³, а сталей – около 7,8 г/см³. При этом он демонстрирует умеренную удельную прочность, достаточную для использования в узлах и деталях, работающих в условиях статических и динамических нагрузок. Однако, несмотря на преимущества, сплав Mg‑0,8Mn в литом или гомогенизированном состоянии имеет ряд недостатков. В исходном состоянии он характеризуется относительно крупным зерном и недостаточно высоким комплексом механических свойств, особенно пластичностью при комнатной температуре. Это ограничивает его широкое промышленное применение в нагруженных конструкциях. Решением этой проблемы является формирование структуры материала для активации дополнительных механизмов деформации. Одним из наиболее эффективных подходов является ИПД, позволяющая получать ультрамелкозернистые (УМЗ) структуры [1-4].

КВД является одним из наиболее эффективных методов интенсивной пластической деформации, позволяющих формировать в магниевом сплаве Mg‑0,8Mn ультрамелкозернистую структуру. В результате обработки КВД происходит значительное измельчение зерна, накопление дефектов кристаллической решётки, а также частичное растворение упрочняющих фаз. Результаты механических испытаний сплава Mg‑0,8Mn после обработки КВД показали следующее. При комнатной температуре (20 °C) образцы, обработанные КВД с 10 оборотами, имеют предел текучести 80 ± 5 МПа, предел прочности 86 ± 2 МПа и относительное удлинение 85 ± 2 %. При увеличении числа оборотов КВД до 20 наблюдается снижение всех характеристик: предел текучести составляет 70 ± 5 МПа, предел прочности – 82 ± 2 МПа, а относительное удлинение – 70 ± 2 %. Таким образом, увеличение степени деформации при комнатной температуре испытаний приводит к некоторому ухудшению механических свойств.

При испытаниях на повышенной температуре (200 °C) для образцов после 10 оборотов КВД предел текучести резко снижается до 15 ± 5 МПа, предел прочности — до 30 ± 2 МПа, при этом относительное удлинение возрастает до 120 ± 5 %. Для образцов после 20 оборотов КВД при 200 °C предел текучести составляет 10 ± 5 МПа, предел прочности – также 30 ± 2 МПа, а относительное удлинение – 100 ± 2 %. Следовательно, с повышением температуры испытаний до 200 °C прочностные характеристики сплава ожидаемо падают, а пластичность существенно возрастает, причём для образцов после 10 оборотов удлинение выше (120 %), чем после 20 оборотов (100 %). Это поведение объясняется формированием УМЗ структуры в процессе КВД, которая подходит для реализации механизма зернограничного скольжения при повышенных температурах.

Таблица 1

	20 °C			**200 °C**		
	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %
КВД, 10 оборотов	80±5	86±2	85±2	15±5	30±2	120±5
КВД, 20 оборотов	70±5	82±2	70±2	10±5	30±2	100±2

В работе была также исследована комбинированная механическая обработка образцов сплава Mg‑0,8Mn, включающая экструзию, совмещённую с РКУП. В рамках комбинированной обработки, применённой в данной работе, экструзия и РКУП были совмещены в едином технологическом процессе. Это означает, что заготовка проходила через каналы РКУП и одновременно подвергалась экструзионному выдавливанию. Такое сочетание преследует несколько целей. Во-первых, сдвиговые деформации от РКУП эффективно измельчают зерно. Во-вторых, дополнительное обжатие при экструзии способствует более равномерному распределению деформации по сечению заготовки. В-третьих, варьирование температуры экструзионной составляющей позволяет управлять процессами динамической рекристаллизации и выделением упрочняющих фаз. Важно отметить, что для магниевого сплава Mg‑0,8Mn выбор именно такой комбинированной схемы не случаен. Марганец, входящий в состав сплава, при определённых температурно-деформационных режимах может выделяться в виде мелкодисперсных частиц α-фазы, которые служат дополнительными упрочнителями. Комбинированная обработка с

варьированием температуры экструзии позволяет контролировать объёмную долю этих частиц, а значит, и уровень механических свойств.

В рамках этой обработки варьировался температурный режим заключительной стадии экструзии. Рассматривались следующие состояния: 4К – экструзия при температуре 180-130 °С; 5К – экструзия при комнатной температуре; 6К – экструзия при температуре 130-100 °С. Для сравнения также испытывался исходный необработанный образец. Механические испытания на растяжение проводились при комнатной температуре (20 °С), а также при повышенных температурах (100 °С и 200 °С) для некоторых состояний. Исходный образец при комнатной температуре имеет предел прочности 42 МПа и относительное удлинение 25 %. После комбинированной обработки свойства всех образцов существенно улучшаются. Для состояния 4К (экструзия 180-130 °С) при комнатной температуре предел прочности составляет 96 ± 5 МПа, удлинение – 165 ± 5 %. При испытании этого же состояния при 200 °С предел прочности падает до 20 ± 2 МПа, а удлинение возрастает до 210 ± 5 %. Состояние 5К (экструзия при комнатной температуре) при 20 °С демонстрирует предел прочности 105 ± 5 МПа и удлинение 120 ± 5 %. Состояние 6К (экструзия 130-100 °С) при 20 °С имеет предел прочности 82 ± 5 МПа и удлинение 105 ± 5 %, а при испытаниях на 100 °С – 38 ± 2 МПа и 110 ± 5 % соответственно.

Комбинированная механическая обработка позволяет многократно повысить механические свойства сплава Mg‑0,8Mn по сравнению с исходным состоянием, причём выбор температурного режима экструзии и температуры испытаний даёт возможность получать различные комбинации прочности и пластичности в зависимости от требуемых условий эксплуатации.

Таблица 2

№п\п	**Состояние**	**Т испытаний**	**$\sigma_в$, МПа**	**δ, %**
1	Исх. образец	20 °С	42	25
2	4К Экструзия при 180-130 °С	20 °С	96±5	165±5
		200 °С	20±2	210±5
3	5К Экструзия при комн. Т	20 °С	105±5	120±5
4	6К Экструзия при 130-100 °С	20 °С	82±5	105±5
		100 °С	38±2	110±5

В результате выполненной работы установлено, что применение методов интенсивной пластической деформации позволяет существенно повысить

механические свойства магниевого сплава Mg‑0,8Mn как при комнатной, так и при повышенных температурах. Показано, что обработка КВД приводит к формированию ультрамелкозернистой структуры, однако увеличение числа оборотов с 10 до 20 не даёт дополнительного упрочнения, а напротив, вызывает снижение предела текучести, предела прочности и пластичности. Оптимальным режимом КВД является 10 оборотов, при котором достигается лучшее сочетание прочностных и пластических характеристик. При испытаниях на 200 °C образцы после 10 оборотов КВД демонстрируют максимальное относительное удлинение (120 %), что свидетельствует о способности сплава к сверхпластическому течению. Комбинированная механическая обработка, включающая экструзию, совмещённую с РКУП, показала ещё более высокую эффективность. Все исследованные режимы комбинированной обработки обеспечивают многократное улучшение механических свойств по сравнению с исходным состоянием.

Литература

1. C.C. Li. Superior ductility Mg-Mn extrusion alloys at room temperature obtained by controlling Mn content / C.C. Li, Z.H. Xia, X.G. Qiao a, I.S. Golovin, M.Y. Zheng // Materials Science and Engineering: A. – 2023. – Т. 869.

2. Hidetoshi Somekawa. Room temperature grain boundary sliding behavior of fine-grained Mg-Mn alloys / Hidetoshi Somekawa, Dudekula Althaf Basha, Alok Singh // Materials Science and Engineering: A. – 2018. – Т. 730. С. 355-362.

3. Рейнор Г. В. Металловедение магния и его сплавов: [Пер. с англ.]. — М.: Металлургия, 1964. — 250 с.

4. C.C. Li. Achieving exceptional room-temperature ductility in ultrafine-grained Mg-0.8Mn alloy via high pressure torsion / C.C. Li, R.E. Kim, X.G. Qiao, W.T. Sun, L. Yuan, H.S. Kim, T. Sakai, R.Z. Valiev, M.Y. Zheng // Journal of Alloys and Compounds – 2025. – Т. 1020.

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект No 22-19-00445-П. Исследовательская часть работы выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ФГБОУ ВО УУНиТ

© Гайсина А.А., Никитина М.А., Валиев Р.З., 2026

УДК 620.172.2

Оценка износостойкости высокоэнтропийного покрытия на титановом сплаве вт6 с крупнозернистой и ультрамелкозернистой структурой

К.И. Ганиева, Я.Н. Савина, Р.Р. Валиев.
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Титановые сплавы широко применяются как конструкционные материалы в авиации и машиностроении, благодаря высокой удельной прочности, малого веса и коррозионной стойкости, однако они обладают недостаточной износостойкостью. Например, детали из титановых сплавов, которые работают в условиях интенсивного трения, относятся лопатки и диски компрессоров авиадвигателей, элементы замковых соединений, валы насосных агрегатов и детали запорной арматуры [1].

Состояние поверхностного слоя деталей из титановых сплавов является важным фактором, определяющим их долговечность и эксплуатационную надежность, что требует особого внимания при проектировании узлов трения. При этом формирование защитных покрытий выступает в качестве перспективного метода обеспечения необходимого уровня износостойкости.

Особое внимание исследователей в последние годы направлено на разработку покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), уникальная структура и свойства которых позволяют рассматривать их как перспективную альтернативу традиционным защитным покрытиям. ВЭС покрытия демонстрируют превосходные свойства, в частности высокую твёрдость, износостойкость и коррозионную стойкость по сравнению с традиционными покрытиями [2,3].

Вместе с тем, эффективным способом повышения физико-механических характеристик титановых сплавов является измельчение структуры до ультрамелкозернистого (УМЗ) состояния применяя методы интенсивной пластической деформации (ИПД) [4,5]. В частности, применение равноканального углового прессования (РКУП) позволяет не только существенно повысить предел текучести и микротвердость материала за счет реализации закона Холла-Петча, но и сформировать стабильную УМЗ структуру, оптимальную для последующего нанесения функциональных покрытий [6].

Настоящая работа направлена на установление закономерностей влияния структурного состояния подложки из титанового сплава ВТ6 на трибологические характеристики (коэффициент трения и интенсивность изнашивания) многослойного высокоэнтропийного покрытия системы TiAlCrZrV/(TiAlCrZrV)N.

Материал и методики исследования

В качестве материала подложки использовали титановый сплав ВТ6 в исходном крупнозернистом и ультрамелкозернистом состоянии. УМЗ структурное состояние сплава получали методом равноканального углового

прессования с углом пересечения каналов 120°, по маршруту B_C при температуре 750°С с числом проходов равным 6.

Осаждение покрытий проводили на установке ННВ 6.6-И1 по режиму: I=60А (ток дугового испарителя), U=50В (напряжение смещения), Р=0,8 Па (давление газа в камере). Многослойное покрытие TiAlCrZrV/(TiAlCrZrV)N осаждали при помощи одного дугового испарителя TiZrVCrAl в среде азота в течение 10 минут и в среде аргона в течение 2 минут для формирования 9 чередующихся слоев. Измерение толщины покрытия проводили при помощи растрового электронного микроскопа в поперечном сечении, общая толщина составила 2,1 мкм.

Испытания на износостойкость проводили на трибометре Nanovea, в котором реализуется вращательное движение, наилучшим образом имитируя условия работы многих сопряженных деталей. На этом этапе контртело (шар из карбида вольфрама, диаметром 3 мм) прижимается к образцу, плотность которого составляет 0,00445 г/мм^3, с заданной нагрузкой (10 Н) и совершает круговые движения со скоростью 100 мм/с. В испытании на сухое трение по схеме «шар-диск» дистанция составила 180 м при общем времени воздействия – 30 минут.

Расчет объемной интенсивности изнашивания W_r проводился по формуле 1:

$$w_r = \frac{\Delta m}{\rho \cdot t \cdot V_S \cdot F_N} \quad (1)$$

где, Δm - потеря массы образцов из титанового сплава (г), ρ - плотность испытуемого материала (г/мм^3), t - продолжительность испытания, V_S - скорость скольжения (м/с), F_N - средняя нормальная нагрузка (Н).

Результаты

Сводные данные трибологических испытаний (средний коэффициент трения) и расчетные значения интенсивности изнашивания приведены на Рисунке 1.

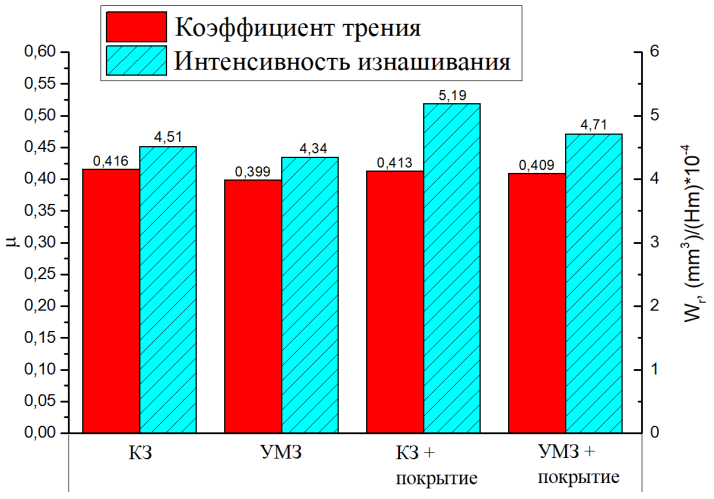


Рисунок 1- Диаграмма с трибологическими данными

Согласно полученным данным, переход от крупнозернистой (КЗ) к ультрамелкозернистой (УМЗ) структуре в сплаве ВТ6 способствует снижению

коэффициента трения с 0,416 до 0,399 и интенсивности изнашивания с 4,51 до 4,34 единиц. Осаждение многослойного покрытия TiAlCrZrV/(TiAlCrZrV)N на КЗ-подложку снижает коэффициент трения до 0,413, но при этом провоцирует рост износа до максимального значения 5,19. Наименьшее значение коэффициента трения (0,409) зафиксировано для системы "УМЗ + покрытие", где интенсивность изнашивания составляет 4,71.

Анализ трибологических характеристик показал, что формирование УМЗ-структуры и последующее осаждение многослойного покрытия TiAlCrZrV/(TiAlCrZrV)N обеспечивают синергетический эффект в снижении коэффициента трения до минимального значения. Однако зафиксированный рост интенсивности изнашивания образцов с покрытием по сравнению с исходными состояниями может быть обусловлен недостаточной релаксационной способностью и недостаточной толщиной, равной 2,1 мкм, что приводит к генерации твердых абразивных частиц в зоне контакта при разрушении слоев. При этом меньшая интенсивность износа в системе "УМЗ + покрытие" по сравнению с системой "КЗ + покрытие" подтверждает, что повышенная твердость и ультрамелкозернистое состояние подложки обеспечивают высокую несущую способность, что частично минимизирует негативные последствия разрушения вакуумно-дугового покрытия.

Заключение

На основании проведенных исследований трибологического поведения титанового сплава ВТ6 в различных структурных состояниях с осажденным на их поверхность многослойным покрытием TiAlCrZrV/(TiAlCrZrV)N можно сделать следующие выводы:

1) Установлено, что формирование ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры в сплаве ВТ6 приводит к улучшению его антифрикционных свойств, обеспечивая снижение коэффициента трения на 4,1% (с 0,416 до 0,399) и интенсивности изнашивания на 3,8% по сравнению с крупнозернистым (КЗ) аналогом.

2) Осаждение многослойного вакуумно-дугового покрытия толщиной 2,1 мкм является эффективным методом снижения коэффициента трения, минимальное значение которого (μ = 0,409) достигается в системе «УМЗ + покрытие». Это подтверждает высокую совместимость ультрамелкозернистой подложки с выбранным составом функциональных слоев.

3) Зафиксированный рост интенсивности изнашивания в системах с покрытием (до 5,19 для КЗ и 4,71 для УМЗ структурных состояний) объясняется его хрупким разрушением в процессе трения. Образующиеся твердые микрочастицы покрытия в ходе испытания действуют как абразив, которые интенсивно истирают поверхность.

4) Показано, что УМЗ структурное состояние титанового сплава ВТ6 обеспечивает более высокую несущую способность системы, эффективно компенсируя локальные контактные напряжения и минимизируя негативные последствия разрушения покрытия, тем самым позволяя снизить интенсивность износа в системе «УМЗ + покрытие» почти на 10% относительно системы «КЗ

+ покрытие», что указывает на значительный потенциал использования УМЗ подложки для оптимизации трибологических характеристик и увеличения ресурса ответственных узлов при условии увеличения общий толщины покрытия до 5-10 мкм.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-10118, https://rscf.ru/project/23-79-10118/.

Литература

1. Gupta M. K. et al. Tribological and surface morphological characteristics of titanium alloys: A review //Archives of Civil and Mechanical Engineering. – 2022. – Т. 22. – №. 2. – С. 72.
2. Li, J., Huang, Y., Meng, X., and Xie, Y., A Review on High Entropy Alloys Coatings: Fabrication Processes and Property Assessment, Advanced Engineering Materials, 2019, vol. 21, no. 8, p. 1900343. https://doi.org/10.1002/adem.201900343
3. Sharma, A. High Entropy Alloy Coatings and Technology. Coatings 2021, 11, 372. https://doi.org/10.3390/coatings11040372.
4. Valiev, R.Z.; Estrin, Y.; Horita, Z.; Langdon, T.G.; Zehetbauer, M.J.; Zhu, Y. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation: Ten years later. Jom 2016, 68, 1216–1226.
5. Semenova, I.P.; Raab, G.I.; Valiev, R.Z. Nanostructured titanium alloys: New developments and application prospects. Nano-technol. Russia 2014, 9, 311–324. https://doi.org/10.1134/S199507801403015X.
6. Savina, Y.N.; Valiev, R.R.; Ovchinnikov, S.V.; Nazarov, A.Y.; Modina, I.M.; Nikolaev, A.A.; Ramazanov, K.N.; Sanin, V.V.; Mezhevaia, L.Y.; Kasimova, E.R.; et al. Mechanical Properties of High-Entropy Coatings of the (TiZrVCrAl)N System of Different Architectures Deposited by the Arc-PVD Method on the Surface of Ti-6Al-4V Alloy. Metals 2026, 16, 350. https://doi.org/10.3390/met16030350

© Ганиева К.И., Савина Я.Н.,Валиев Р.Р., 2026

УДК 621.791.927.2

Карбидосталь системы 10р6м5 – wc: формирование структуры при индукционной наплавке

С.А. Климов, Ф.М. Носков, М.Е. Игнатенко.
ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет, Политехнический институт, г. Красноярск, РФ

В современных условиях всё более актуальной становится задача создания материалов с повышенными эксплуатационными и механическими характеристиками. Потенциал улучшения свойств традиционных износостойких сталей и твёрдых сплавов в значительной степени исчерпан, поэтому внимание исследователей направлено на разработку новых композиционных систем.

Одним из перспективных направлений является использование карбидосталей – материалов, содержащих в металлической матрице тугоплавкие карбидные частицы. Наиболее распространёнными упрочняющими фазами являются карбиды вольфрама и титана. Такие материалы сочетают высокую твёрдость и износостойкость карбидных частиц с технологичностью и пластичностью стальной основы, занимая промежуточное положение между инструментальными сталями и твёрдыми сплавами [1].

Для получения подобных покрытий применяется ряд технологических методов, среди которых важное место занимает индукционная наплавка. Данный способ характеризуется сравнительно низкой стоимостью, простотой реализации и небольшой глубиной проплавления подложки, что уменьшает разбавление наплавленного металла и повышает эффективность использования порошковой шихты [2].

Особенности фазовых превращений в быстрорежущих сталях

Процесс затвердевания быстрорежущих сталей отличается высокой сложностью и включает несколько типов фазовых превращений: перитектические, эвтектические и эвтектоидные. На начальной стадии из жидкой фазы выделяется δ-феррит. В дальнейшем он вступает в реакцию с расплавом, формируя зерна аустенита.

По мере понижения температуры в расплаве начинают образовываться первичные карбиды, главным образом типа M6C. Оставшаяся жидкая фаза при дальнейшем охлаждении превращается в эвтектическую смесь аустенита и карбидов. После завершения кристаллизации при дальнейшем охлаждении аустенит подвергается распаду с образованием дисперсной смеси феррита и карбидных фаз.

Современный подход к описанию процесса кристаллизации быстрорежущей стали типа P6M5 выполенный с помощью компьютерного моделирования в программном пакете Thermo-Calc показал (рис. 1), что пять различных типов карбидов, то есть M6C, MC, M2C, M7C3 и M23C6, осаждаются последовательно при понижении температуры в условиях равновесного затвердевания и охлаждения [3].Температура последовательно осажденных

M6C, MC, M2C, M7C3 и M23C6 в условиях равновесного затвердевания составляла 1290 °C, 1250 °C, 1000 °C, 826 °C и 824 °C соответственно. Однако количество последних двух карбидов - M7C3 и M23C6 сравнительно небольшое и, по-видимому, не оказывает существенного влияния на свойства стали.

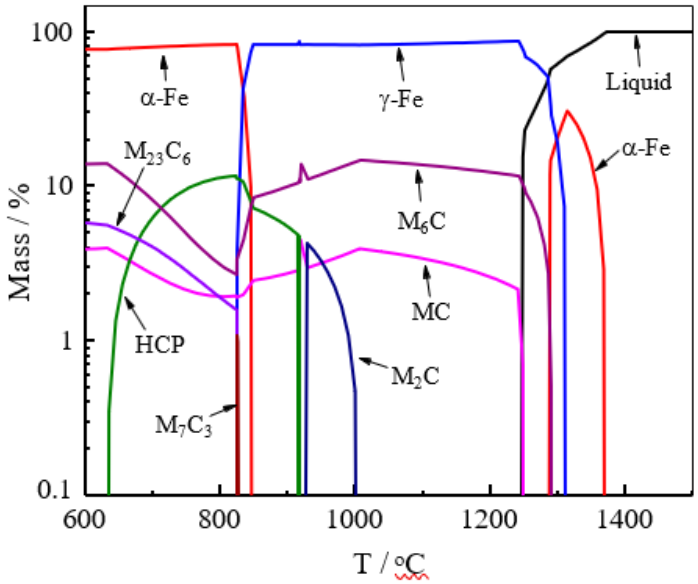


Рисунок 1 - Последовательность фазовых превращений при затвердевании жидкой стали типа P6M5, рассчитанная в программном пакете Thermo-Calc

Материалы и методы

В качестве исходного материала для наплавки использовали порошковую быстрорежущую сталь 10P6M5. Для получения карбидостали к порошку стали добавляли монокарбид вольфрама WC в количестве от 5 до 20 мас.%.

Полученную смесь с органическим связующим наносили на стальную основу и подвергали индукционной наплавке. Микроструктуру полученных покрытий анализировали с помощью растровой электронной микроскопии с микроанализом. Фазовый состав определяли методом рентгеноструктурного анализа, а механические характеристики оценивали по значениям твёрдости по Роквеллу.

Микроструктура наплавленных слоев

Проведённые исследования показали, что структура наплавленных покрытий во многом соответствует структуре литой быстрорежущей стали. Основными структурными составляющими являются аустенитная матрица и ледебуритная карбидная эвтектика, морфология которой изменяется в зависимости от количества добавленного карбида вольфрама.

В случае наплавки стали без добавления карбидов формируется типичная ячеистая структура аустенита с небольшим количеством эвтектических выделений и отдельными участками мартенсита (рис.2).

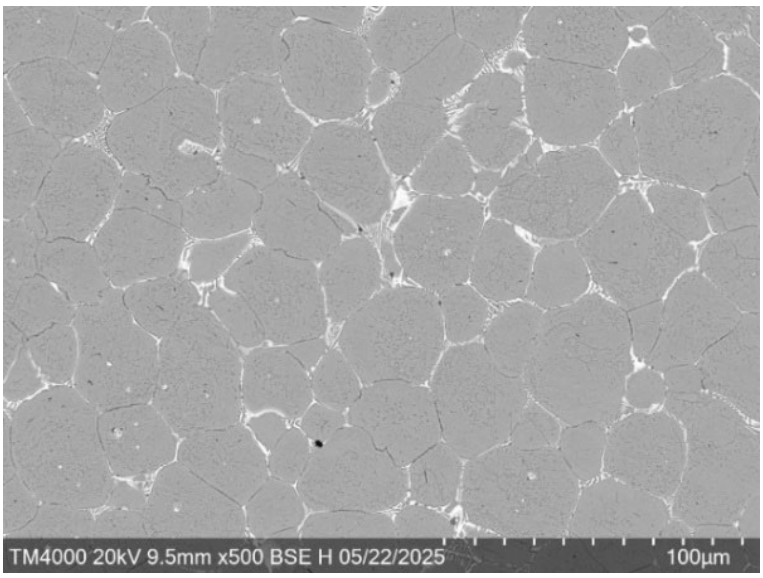


Рисунок 2 - Индукционно наплавленная быстрорежущая сталь 10Р6М5 без добавок

При введении 5 мас.% WC увеличивается доля карбидной эвтектики. При этом внесённые карбиды практически полностью растворяются в расплаве, а вольфрам и углерод включаются в состав вторичных карбидных фаз, образующихся при кристаллизации (рис.3).

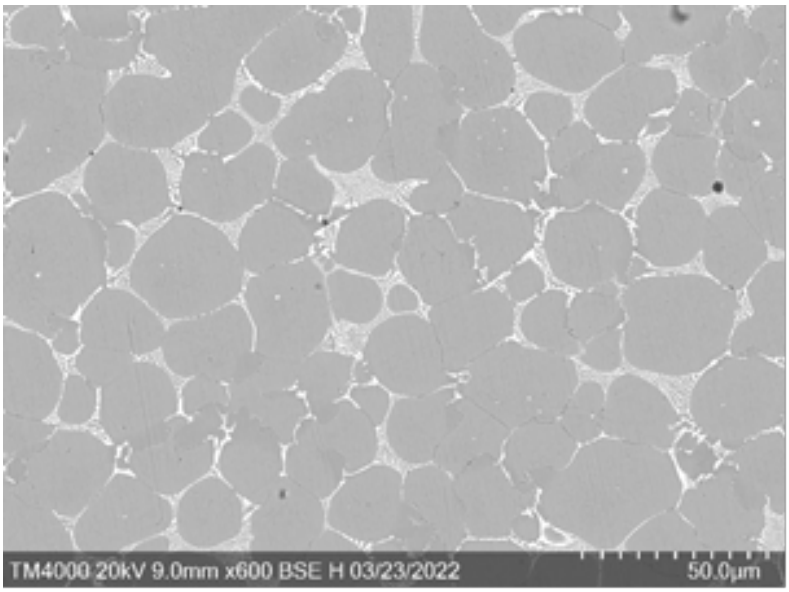


Рисунок 3 - Карбидосталь с 5 мас. % WC

Повышение содержания WC до 10 мас.% сопровождается заметным увеличением объёма карбидной фазы и изменением её морфологии. Формирующаяся эвтектика приобретает черты, характерные для сталей с высоким содержанием вольфрама. В структуре также наблюдаются отдельные частицы нерастворившихся карбидов WC (рис.4).

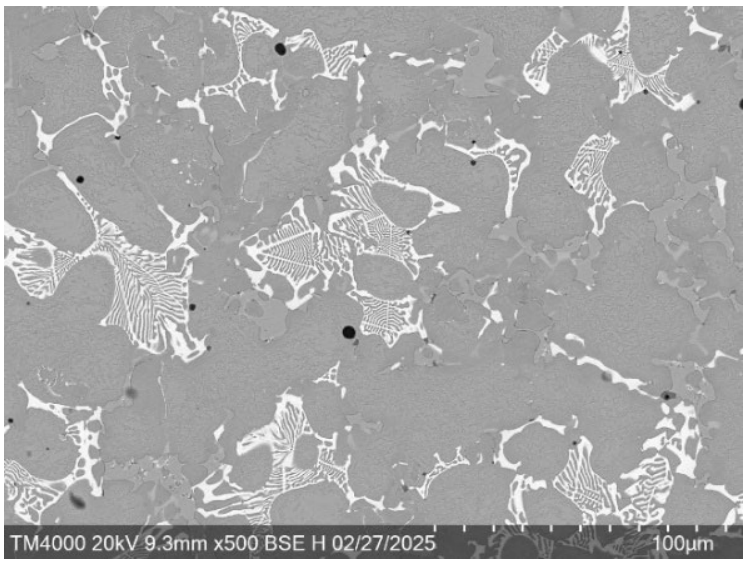


Рисунок 4 - Карбидосталь с 10 мас. % WC

При максимальном содержании упрочнителя (20 мас.% WC) формируются крупные карбидные образования и скелетная эвтектическая структура, богатая вольфрамом. В этом случае часть внесённых карбидных частиц сохраняется в исходном виде из-за ограниченной растворимости вольфрама в расплаве (рис.5).

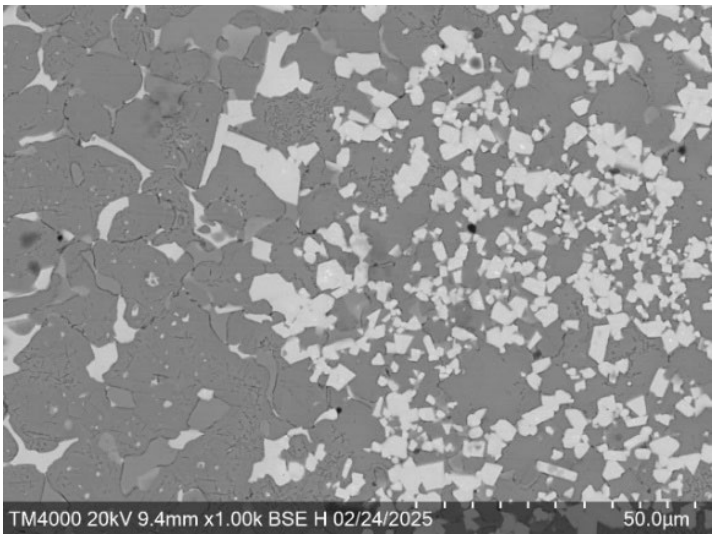


Рисунок 5 - Карбидосталь с 20 мас. % WC

Дополнительные исследования показали, что аустенитная матрица обладает химической неоднородностью. В структуре можно выделить области, обогащённые вольфрамом и молибденом, а также зоны с повышенным содержанием хрома и ванадия. Такое распределение элементов влияет на состав образующихся карбидов и характер их кристаллизации.

Влияние режимов наплавки

Одной из особенностей индукционной наплавки является возможность регулирования степени расплавления порошковой смеси. В определённых режимах удаётся частично сохранить исходную микроструктуру порошковых частиц быстрорежущей стали, содержащих мелкодисперсные карбиды [4].

Сохранение такой структуры способствует формированию более мелкодисперсной и равномерной карбидной фазы в наплавленном слое по сравнению с покрытиями, полученными при полном расплавлении материала.

Твердость покрытий

Измерения показали, что наплавленные слои из стали 10Р6М5 без упрочняющих добавок имеют твёрдость около 60–61 HRC. Введение карбида вольфрама приводит к увеличению твёрдости до 61–63 HRC, что обусловлено увеличением объёма карбидной фазы и ростом содержания вольфрама в структуре материала.

Выводы

Формирование структуры карбидостали при индукционной наплавке начинается с образования ферритной фазы, которая в результате перитектического взаимодействия с жидкой фазой превращается в аустенит. На этом этапе происходит химическая неоднородность расплава и формирование областей, различающихся по содержанию легирующих элементов.

Дальнейшее охлаждение сопровождается выделением карбидной эвтектики, состав и морфология которой определяются концентрацией карбида вольфрама. При увеличении содержания WC возрастает доля вольфрамсодержащих карбидов и изменяется характер их строения – от веерообразной эвтектики к скелетной структуре, характерной для высоковольфрамовых сталей.

Таким образом, индукционная наплавка позволяет целенаправленно управлять структурой и фазовым составом карбидосталей за счёт регулирования содержания упрочняющей карбидной фазы и параметров технологического процесса.

Литература

1. Кульков С.Н., Гнюсов С.Ф. Карбидостали на основе карбидов титана и вольфрама. Томск: Издательство научно-технической литературы; 2006:239.

2. Климов С.А., Носков Ф.М., Токмин А.М., Масанский О.А. Получение карбидосталей на основе быстрорежущей стали методом индукционной наплавки. Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. 2025;68(6):581-586.

3. Liu, Y.; Li, J.; Liang, W.; Gao, J.; Qi, Y.; Shang, C. Precipitation Behaviors of Carbides in High Speed Steel during ESR and Heat Treatment. Metals 2021, 11, 1781. https://doi.org/ 10.3390/met11111781.

4. Атлас структур порошковых материалов на основе железа / Т. А. Пумпянская, В. Я. Буланов, В. Г. Зырянов; Отв. ред. Н. А. Ватолин, Б. М. Лепинских; АН СССР, Урал. науч. центр, Ин-т металлургии. - Москва : Наука, 1986. – 261 с.

© Климов С.А., Носков Ф.М., Игнатенко М.Е., 2026

УДК 669.295

Влияние наводороживания на микроструктуру сплава Ti-1023

Мамедова Э.Р.[1], Стукалин Д.О.[1,2], Мэн Кунлань[1,2], Дун Юечэн[2],
Александров И.В.[1]
[1]Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ
[2]Нанкинский технологический университет, Нанкин, КНР

Сплавы на основе титана широко используются благодаря комплексу уникальных свойств, которые делают их незаменимыми в высокотехнологичных отраслях промышленности [1, 2]. Ti-10V-2Fe-3Al (Ti-1023) – это высокопрочный экономичный титановый сплав, один из наиболее востребованных β-титановых сплавов, разработанных специально для авиакосмической отрасли, где применяется для изготовления тяжелонагруженных деталей [3-6]. Однако его потенциал сдерживается недостаточной пластичностью и сложностями, связанными с улучшением микроструктуры.

Наводороживание титановых сплавов проводят с целью временного изменения структуры и свойств материала. Введенный водород действует как пластификатор, а последующий вакуумный отжиг удаляет его, возвращая материалу высокие прочностные свойства [7]. Наводороживание способствует превращению структуры в более пластичную β-фазу, что облегчает деформацию при низких температурах и улучшает обрабатываемость материала [8-10].

Элементный состав исходного и наводороженного состояний сплава Ti-10V-2Fe-3Al приведен в таблице 1. Содержание элементов было получено с помощью приставки для энергодисперсионного анализа для растрового электронного микроскопа.

Таблица 1. Элементный состав исходного и наводороженного состояний сплава Ti-10V-2Fe-3Al (масс.%)

Состояние	Ti	V	Fe	Al	H
Ti-1023	85	9.7	1.7	2.8	0.01
Ti-1023+H	85	9.7	1.7	2.9	0.30

Микроструктура исходного состояния сплава Ti-1023 характеризуется крупными темными зернами β-фазы с включениями светлой α-фазы (рис. 1). Средний размер зерен α-фазы составил 18 ± 2 мкм, а β-фазы 26 ± 4 мкм.

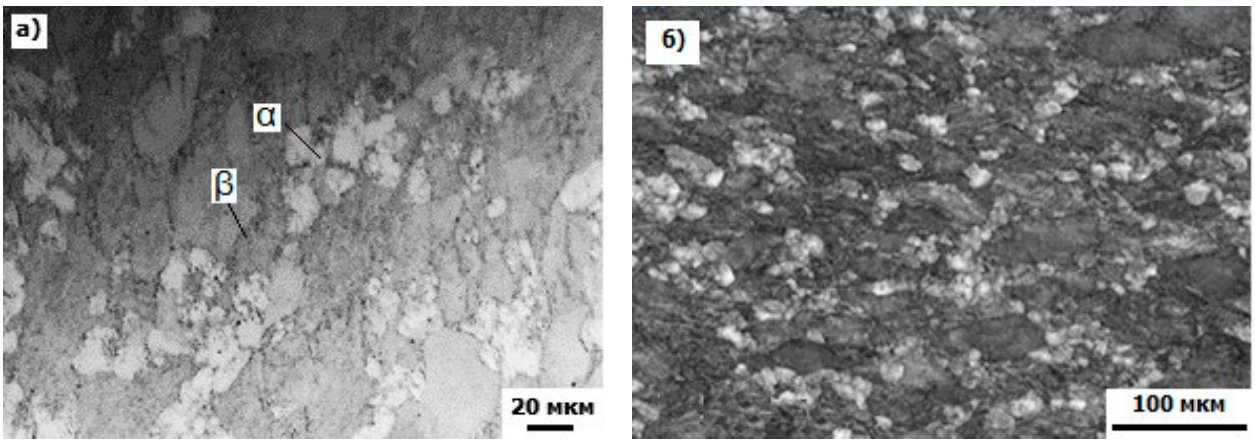


Рисунок 1 - Микроструктура исходного состояния сплава Ti-1023:
а – метод ОМ, б – метод РЭМ

Для получения состояния Ti1023+H с содержанием водорода 0,3 масс.% исходные образцы помещали в печь и выдерживали при температуре 750 °С в течение 2 часов в атмосфере водорода, после чего охлаждали вместе с печью. Затем для повышения однородности микроструктуры проводили закалку на твердый раствор: выдержка в течение 30 минут при температуре 800 °С с последующим охлаждением в воде. В результате наводороживания и последующей закалки включения α-фазы полностью исчезли (рис. 2), а объемная доля β-фазы достигла 100 %. Водород, как β-стабилизатор, снизил температуру полиморфного превращения α→β, что способствовало фиксации высокотемпературной β-фазы при закалке. Средний размер зерен β-фазы в наводороженном состоянии составил 47 ± 4 мкм.

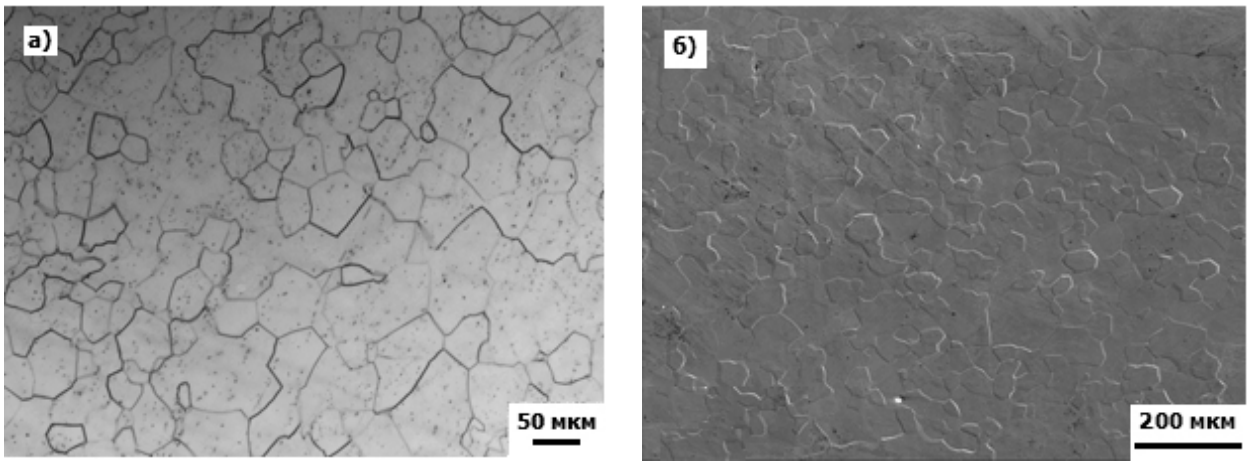


Рисунок 2 - Микроструктура наводороженного состояния сплава Ti-1023+H:
а – метод ОМ, б – метод РЭМ

Согласно EBSD-анализу (рис. 3), в исходном состоянии α-фаза составляет около 5,6 % и представлена в виде мелких, разрозненных включений, не образующих сплошных границ и располагающихся преимущественно по краям

зерен доминирующей β-фазы. Исходная деформированная неоднородная микроструктура наряду с α→β полиморфным превращением претерпела и рекристаллизацию, что привело к формированию более однородной и равноосной микроструктуры.

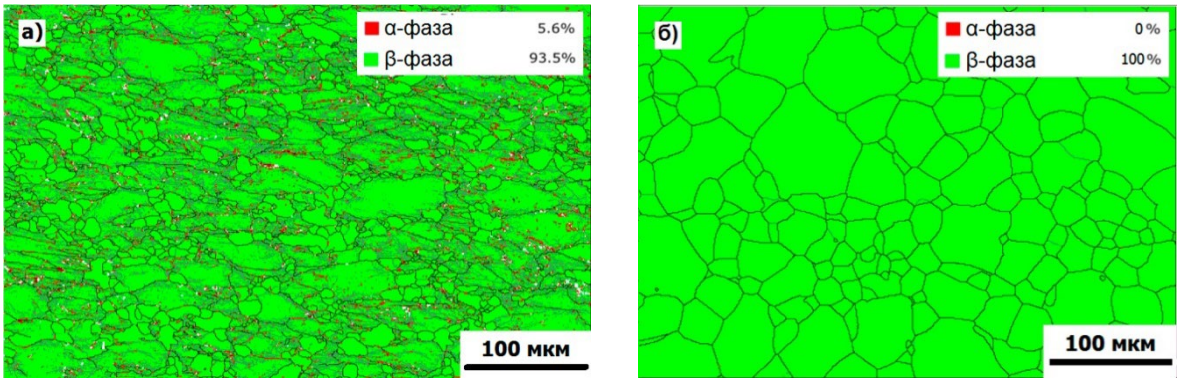


Рисунок 3 - Фазовые карты сплава Ti-1023:
а – исходное состояние, б – наводороженное состояние

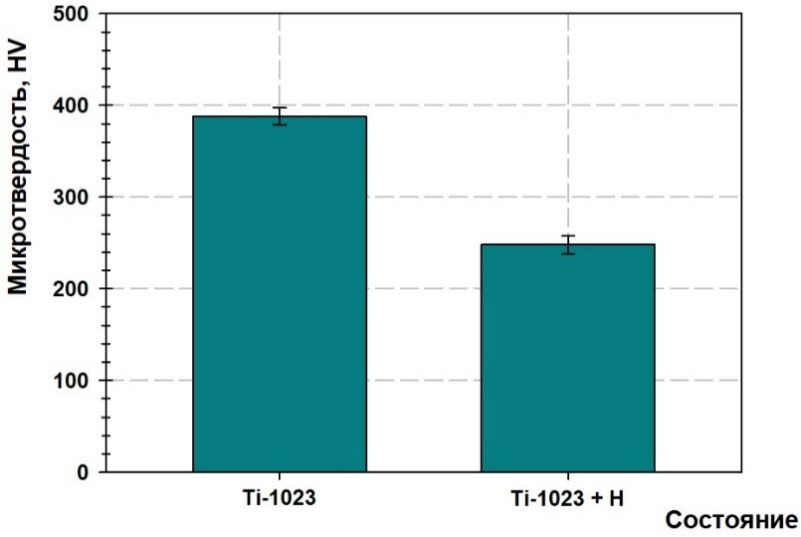


Рисунок - 4 Влияние наводороживания на микротвердость сплава Ti-1023

Измерения микротвердости (рис. 4) показали её снижение после наводороживания с 388±9 HV до 248±10 HV. Это может быть объяснено несколькими факторами: превращением структуры в однофазное β-состояние в результате закалки на твердый раствор, размягчением β-твердого раствора вследствие повышенной подвижности дислокаций в присутствии водорода [9], а также прохождением первичной рекристаллизации. Анализ фазовых карт (рис. 3) показывает, что в процессе наводороживания произошло укрупнение зерен β-фазы титана, обладающей большей пластичностью по сравнению с α-фазой [11], что способствует снижению микротвердости.

Выводы:

1) Для сплава Ti-10V-2Fe-3Al в исходном состоянии характерна структура, состоящая из крупных зерен β-фазы размером 26 ± 4 мкм с включениями более мелкозернистой α-фазы, средний размер которой составляет 18 ± 2 мкм. Объемная доля α-фазы составляет 5,6 %, весь остальной объем занимает β-фаза. При этом α-фаза имеет деформированную, неоднородную структуру, не образующую сплошных границ, и располагается преимущественно по краям зерен доминирующей β-фазы.

2) Водород действует как β-стабилизатор и снижает температуру α→β полиморфного превращения, вследствие чего в состоянии с содержанием водорода 0,3 масс.% происходит полный переход α-фазы в β-фазу. В результате α→β превращения и протекания рекристаллизации средний размер зерна β-фазы увеличился в 1,8 раза – с 26 ± 4 мкм до 47 ± 4 мкм.

3) В наводороженном состоянии микротвердость снижается с 388±9 до 248±10 HV по сравнению с исходным состоянием. Снижение твердости может быть обусловлено превращением α-фазы в более пластичную β-фазу, снижением вклада границ зерен в упрочнение, а также повышенной подвижностью дислокаций в наводороженном β-твердом растворе.

4) Наводороживание позволяет повышать пластичность титанового сплава, в частности состава Ti-10V-2Fe-3Al. Это дает возможность применять различные методы деформации с последующим удалением водорода вакуумным отжигом. В связи с этим более детальное исследование данной технологии для сплава Ti-1023 целесообразно продолжить.

Литература

1. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. М.: ВИЛС-МАТИ. 2009. 520 с.

2. Lütjering G., Williams J. C. Titanium (Engineering Materials and Processes) / 2nd ed. Edition. Springer. 2007. 442 p.

3. Boyer R.R. Design Properties of a High-Strength Titanium Alloy, Ti-10V-2Fe-3Al // JOM, 1980, v. 32, pp. 61–65.

4. Cotton J.D., Briggs R.D., Boyer R.R., Tamirisakandala S., Russo P., Shchetnikov N., Fanning J.C. State of the Art in Beta Titanium Alloys for Airframe Applications // JOM, 2015, v. 67 (6), pp. 1281-1303.

5. Boyer R. R., Briggs R. D. The use of beta titanium alloys in the aerospace industry // Journal of Materials Engineering and Performance. 2004. V. 56. P. 681-685.

6. Wang K., Zhang W., Ogura T., Morisada Y., Zhao X., Fujii H. Superplastic behavior of fine-grained Ti-10V-2Fe-3Al alloy fabricated by friction stir processing // Journal of Materials Science & Technology, 2024, v. 206, pp. 26-36.

7. Chengkai Qian, Shaojun Ying, Mingjun Tang, Xiyao Xiong, Yao Wu, Zhipeng Cai, Guangping Wang. Microstructure and mechanical properties evolution of forged Ti-10V-2Fe-3Al alloy subjected to hydrogenation treatment and its recovery via dehydrogenation // Journal of Alloys and Compounds, 2025, v. 1039, 183131.

8. Senkov O.N., Froes F.H. Thermohydrogen processing of titanium alloys // International Journal of Hydrogen Energy, 1999, v. 24 (6), pp. 565-576.

9. Zong Yingying, Shan D.B., Lü Y., Guo B. Effect of 0.3 wt%H addition on the high temperature deformation behaviors of Ti–6Al–4V alloy // International Journal of Hydrogen Energy, 2007, v. 32, pp. 3936-3940.

10. Zhang J., Han Zh., Jiang Sh., Jia Y., Peng P., Li Y., Lu Zh. Superplastic deformation behavior and microstructure evolution mechanism of hydrogenated Ti-4.5Al–3V–2Mo–2Fe alloy // International Journal of Hydrogen Energy, 2025, v. 180, 150160.

11. Deng L., Tian Z., Hao Y., Wang X., Zhang M., Tang X., Li W. Effect of hydrogen on hot deformation behavior and microstructure evolution of Ti65 alloy // International Journal of Hydrogen Energy, 2024, v. 50, pp. 784-795.

© Мамедова Э.Р., Стукалин Д.О., Мэн Кунлань, Дун Юечэн,
Александров И.В., 2026

УДК 669.295:620.178.74

Влияние структурно-фазовоых параметров на прочность, пластичность и ударную вязкость сплава Ti-15Mo

М.В. Мухаметов
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ

Современная травматология, ортопедия и челюстно-лицевая хирургия предъявляют высокие требования к материалам для постоянных имплантатов: они должны сочетать высокую прочность, биосовместимость, коррозионную стойкость и, что особенно важно, низкий модуль упругости, близкий к модулю упругости костной ткани (20–40 ГПа). Наиболее широко используемые в настоящее время титановый сплав Ti-6Al-4V и технически чистый титан имеют модуль упругости около 105–110 ГПа, что значительно превышает модуль упругости кости [1]. Это приводит к эффекту «стресс-экранирования» (stress shielding), когда имплантат принимает на себя основную часть механической нагрузки, что вызывает резорбцию костной ткани в зоне контакта и, в конечном итоге, может привести к расшатыванию и отказу имплантата [2].

В связи с этим активно ведутся исследования по разработке нового поколения β-титановых сплавов, которые обладают низким модулем упругости, высокой биосовместимостью и коррозионной стойкостью. Среди них особое место занимает псевдо-β-титановый сплав Ti-15Mo (ASTM F2066), сертифицированный для применения в медицине [3]. Ключевым преимуществом Ti-15Mo в однофазном β-состоянии является низкий модуль упругости (60–80 ГПа), который приближается к модулю упругости кортикальной кости, что позволяет минимизировать эффект «стресс-экранирования» [4]. Кроме того, сплав обладает отличной биосовместимостью и коррозионной стойкостью, что снижает риск послеоперационных воспалительных реакций и обеспечивает долговременную стабильность имплантата [5].

Несмотря на эти преимущества, прочностные характеристики сплава Ti-15Mo в однофазном β-состоянии ($\sigma_B \leq 800$ МПа) недостаточны для использования в высоконагруженных имплантатах (например, в эндопротезах тазобедренного и коленного суставов) [6]. В связи с этим актуальной задачей является повышение прочности сплава при сохранении его низкого модуля упругости и биосовместимости. Одним из эффективных методов является формирование ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры методами интенсивной пластической деформации (ИПД), в частности, равноканальным угловым прессованием (РКУП) [7]. ИПД позволяет значительно повысить прочность сплава за счёт измельчения зерна и накопления дефектов кристаллической решётки [8].

Цель настоящей работы – изучить влияние структурно-фазового состава на прочность, пластичность и ударную вязкость сплава Ti-15Mo в трёх характерных состояниях: (α+β) – горячекатанном, (β) – закаленном и (β+ω) после РКУП с последующим отжигом (150 ºС, 3ч).

Материал и методика исследований

Материалом исследования служил промышленный сплав Ti-15Mo в виде горячекатаных прутков. Химический состав сплава приведён в табл. 1.

Таблица 1

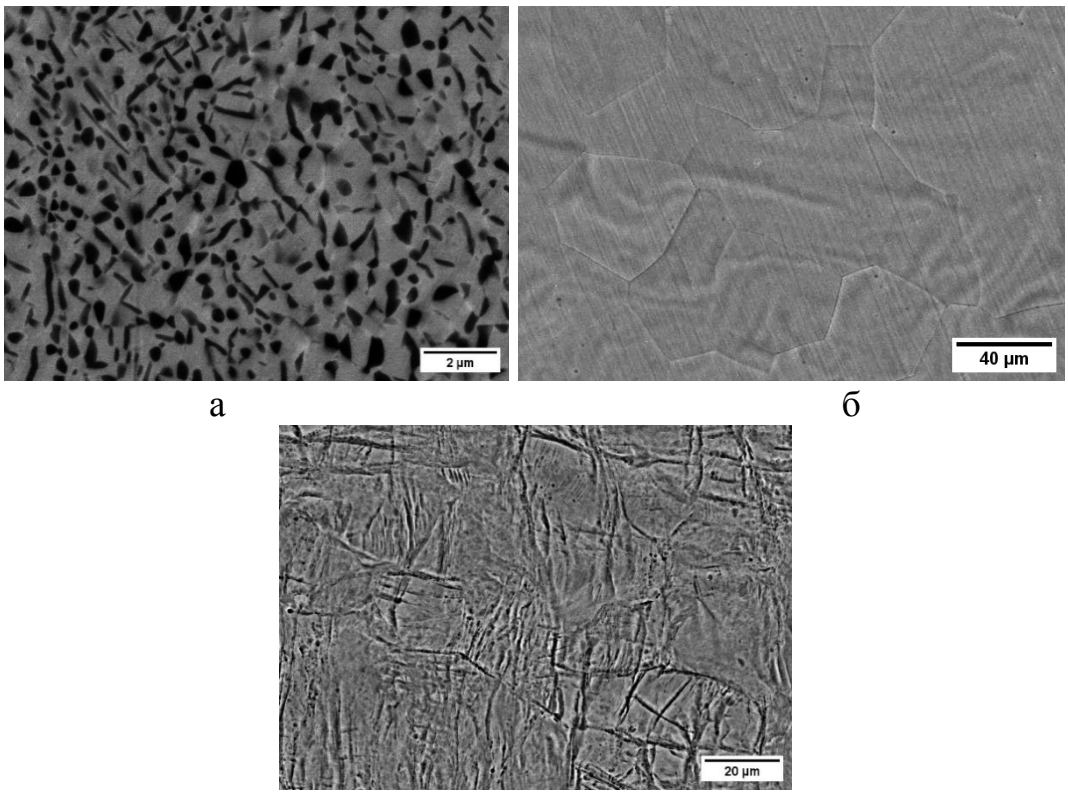
Химический состав сплава Ti-15Mo

Содержание легирующих компонентов и примесей, (вес, %)					
Ti	Mo	O	Fe	C	N
основа	15,2	0,16	0,92	0,008	0,010

Исследовали три состояния. Горячекатанное состояние – исходный пруток без дополнительной обработки (структура α+β). Закалка – нагрев до 810 °C, выдержка 20 мин, охлаждение в воде (фиксация метастабильной β-фазы). РКУП + отжиг – 3 прохода при 250 °C (маршрут B_C) с последующим отжигом при 150 °C в течение 3 ч для снижения внутренних напряжений; режим отжига подобран в работе [9]. Структуру сплава исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Mira 3. Долю фаз определяли методом сеток при обработке не менее 3 полей зрения СЭМ-изображений. Ударные испытания выполняли на инструментированном копре CEAST 9350 по методу Шарпи (образцы с V-образным надрезом, тип KCV) при комнатной температуре, скорость удара 4,47 м/с. Энергию зарождения трещины (E_i) определяли как работу, затраченную до момента достижения пиковой нагрузки (F_{max}), энергию распространения (E_p) – как разность между полной работой разрушения и E_i [10]. Ударную вязкость KCV рассчитывали как отношение полной энергии к площади поперечного сечения образца.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены микроструктуры сплава в исследованных состояниях.На рис. 1,а показана структура после поставки (α+β). Границы β-зёрен при травлении проявились нечётко, что не позволило измерить их размер точно. Поскольку α-частицы выделяются преимущественно по границам зёрен, размер β-зёрен оценивали по расположению этих частиц. Установлено, что размер β-зёрен составляет 0,8±0,2 мкм. Частицы первичной α-фазы имеют среднюю ширину 0,25 ± 0,08 мкм. Доля α-фазы, определённая методом сеток, составила 37,4±5,6%. На рис. 1,б приведена микроструктура после закалки (β). Структура характеризуется бимодальным распределением зёрен по размеру (крупные – 34,2±1,6 мкм, мелкие – 8,9±0,7 мкм). На рис. 1,в изображена структура после РКУП и отжига (β+ω): она характеризуется полосами деформационного происхождения, двойников деформации не наблюдается, средний поперечный размер структурных элементов составляет 0,5±0,1 мкм. Согласно данным, представленным в работе [11], объемная доля ω-фазы не превышает 10 %.



а б

в

Рис. 1. Микроструктура сплава Ti-15Mo: (а) горячекатанное состояние (α+β); (б) закалка 810 °С, 20 мин (β) ; (в) РКУП + отжиг 150 °С, 3ч (β+ω)

В табл. 2 приведены основные характеристики структурно-фазовых состояний.

Таблица 2

Характеристика структурно-фазовых состояний сплава Ti-15Mo

Состояние	Фазовый состав	Размер зёрен / структурных элементов	Доля вторых фаз
Горячекатанное	α + β	0,8±0,2 мкм (зерна β-фазы), 0,25 ± 0,08 мкм (ширина частиц α-фазы)	37,4 ± 5,6% α-фазы
Закалка (810 ºС, 20 мин)	β	34,2±1,6 мкм – крупные, 8,9±0,7 мкм – мелкие	–
РКУП + отжиг (150 ºС, 3 ч)	β + ω	0,5 ±0,1 мкм (УМЗ, поперечный размер полос)	10 %

Результаты механических испытаний на растяжение представлены в табл. 3. Горячекатанное (α+β)-состояние демонстрирует значительную пластичность (удлинение до разрушения 17±1%) при достаточно высоком пределе прочности 1010±10 МПа. После закалки материал становится более пластичным (относительное удлинение 32±1%), прочность уменьшается (780±10 МПа).

РКУП и последующий отжиг при 150 °С, 3 ч позволяет несколько увеличить пластичность (до 11±1%) при сохранении высокого уровня прочности (1270±11 МПа)

Таблица 3

Механические свойства сплава Ti-15Mo при растяжении

Состояние	σ_B, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\delta_р$, %	δ, %
Поставка	1010±10	907±10	7,0±0,8	17±1
Закалка (810 ºС, 20 мин)	780±10	649±9	22,0±0,2	32±1
РКУП + отжиг (150 °С, 3 ч)	1270±11	1257±11	2,0±0,2	11±1

В табл. 4 приведены значения ударной вязкости KCV и её составляющих – энергий зарождения и распространения трещины.

Таблица 4

Ударная вязкость KCV и энергии зарождения и распространения трещины

Состояние	KCV, кДж/м²	Энергия зарождения, кДж/м²	Энергия распространения, кДж/м²
Поставка	481±81	399±100	95±38
Закалка	814±136	576±24	239±140
РКУП + отжиг (150 °С, 3 ч)	150±38	133±37	17±5

Анализ данных табл. 4 показывает, что для закалённого β-состояния характерны высокие значения как энергии зарождения (576 ± 24 кДж/м²), так и энергии распространения трещины (239 ± 140 кДж/м²), что указывает на вязкий характер разрушения [11]. Для УМЗ-состояния (β+ω) энергия распространения трещины минимальна (16,9 ± 0,25 кДж/м²). Это, вероятно, является следствием изменения механизма разрушения с вязкого на хрупкий. Накопление дефектов при РКУП и выделение ω-фазы при отжиге создают концентраторы напряжений и облегчают распространение трещины после её зарождения, что и приводит к катастрофическому падению ударной вязкости [12].

Следует отметить, что для медицинских имплантатов требования к высокой ударной вязкости, как правило, отсутствуют, поскольку имплантаты не подвергаются ударным нагрузкам; важнее биосовместимость, коррозионная стойкость, низкий модуль упругости и достаточная прочность. Стандарт ASTM F2066 для медицинского применения нормирует закалённое β-состояние с пределом текучести 483 МПа и относительным удлинением 20%. Состояние α+β, обладающее более высокими прочностными характеристиками, также пригодно для медицинских применений, не требующих высоких пластических деформаций, однако его применение ограничено повышенным значением

модуля упругости (около 106 ГПа), что является прямым следствием присутствия объёмной и более жёсткой α-фазы [13]. Напротив, для деталей, работающих в условиях ударных нагрузок (например, элементы шасси, броня), критична высокая ударная вязкость [14]. Для циклически нагружаемых деталей приоритетом является высокая прочность и усталостная выносливость, даже в ущерб ударной вязкости [15].

Выводы

1. Показано, что варьируя структурно-фазовыми параметрами сплава Ti-15Mo, можно управлять его механическими свойствами в широком диапазоне .

2. Горячекатаное (α+β)-состояние обеспечивает наилучший баланс прочности (1010±10 МПа), пластичности (17±1 %) и ударной вязкости (481±81 кДж/м²))

3. Однофазное β-состояние характеризуется высокой пластичностью (32±1%) и максимальной ударной вязкостью (814±136 кДж/м²) при низкой прочности (780±10 МПа).

4. РКУП сплава приводит к формированию УМЗ-структуры и значительному повышению прочности (1270±11 МПа), однако при этом кардинально меняется механизм разрушения с вязкого на хрупкий, о чём свидетельствует резкое снижение энергии распространения трещины с 239±140 до 17 ± 5 кДж/м², что приводит к падению ударной вязкости до 150±38 кДж/м².

Литература

1. Elhadad A. Findings and perspectives of β-Ti alloys with biomedical applications: Exploring beyond biomechanical and biofunctional behaviour / A. Elhadad, L. Romero-Resendiz, M.C. Rossi [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2024. – Vol. 33. – P. 3550–3618. – DOI: 10.1016/j.jmrt.2024.10.013.

2. Zháňal P., Harcuba P., Stráský J., Janeček M. Transformation Pathway upon Heating of Metastable β Titanium Alloy Ti-15Mo Investigated by Neutron Diffraction // Materials. – 2019. – Vol. 12, No. 21. – P. 3570. – DOI: 10.3390/ma12213570.

3. ASTM F2066-23 Standard Specification for Wrought Titanium-15 Molybdenum Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R58150) / ASTM International. – West Conshohocken, PA, 2023. – 6 p. – DOI: 10.1520/F2066-23.

4. Li Z. Additively Manufactured Biomedical Ti-15Mo Alloy with Triply Periodical Minimal Surfaces and Functional Surface Modification / Z. Li, [et al.] // Metals. – 2025. – Vol. 15, No. 4. – P. 355. – DOI: 10.3390/met15040355.

5. Rabbitt D. Rethinking Biomedical Titanium Alloy Design: A Review of Challenges from Biological and Manufacturing Perspectives / D. Rabbitt, V.M. Villapún, L.N. Carter [et al.] // Advanced Healthcare Materials. – 2024. – Vol. 14. – DOI: 10.1002/adhm.202402025.

6. Gatina S.A. Microstructure and Mechanical Properties of β-Titanium Ti-15Mo Alloy Produced by Combined Processing including ECAP-Conform and Drawing / S.A. Gatina, V.V. Polyakova, A.V. Polyakov [et al.] // Materials. – 2022. – Vol. 15, No. 23. – P. 8666. – DOI: 10.3390/ma15238666.

7. Polyakova V.V. Dependence of α-phase particle morphology in aged metastable β Ti-15Mo alloy on the shear deformation degree / V.V. Polyakova, S.A. Gatina, A.G. Stotskiy [et al.] // Letters on Materials. – 2024. – Vol. 14, No. 1. – P. 39–44. – DOI: 10.22226/2410-3535-2024-1-39-44.

8. Denand B., Le Bouar Y., Lebel F., Appolaire B. Contribution of electrical resistivity to the quantification of α and ω_iso phase transformations in Ti-15Mo and Ti-10Mo titanium alloys // 15th World Conference on Titanium. – 2023. – hal-04667012.

9. Мухаметов М.В. Влияние отжигов для снижения внутренних напряжений на механические свойства ультрамелкозернистого сплава Ti-15Mo / науч. рук. С.А. Гатина // Мавлютовские чтения : материалы XIX Всероссийской молодёжной научной конференции (г. Уфа, 24–28 ноября 2025 г.) / отв. ред. А.В. Баннова. – В 8 т. – Т. 2. – Уфа : Уфимский университет, 2025. – С. 57–63. – URL: https://uust.ru/media/documents/digital-publications/2025/402.pdf.

10. Yao K., Min X., Emura S., et al. Enhancement of impact toughness of β-type Ti–Mo alloy by {332}<113> twinning // Journal of Materials Science. – 2019. – Vol. 54. – P. 11937–11949. – DOI: 10.1007/s10853-019-03714-6.

11. Semenova I.P., Gatina S.A., Zhernakov V.S., Miloš J. Improving in fatigue strength of biomedical Ti-15Mo alloy while retaining low elastic modulus through severe plastic deformation. In: Proceedings of the 13th World Conference on Titanium. USA, 2016; p. 1777–1781 DOI: 10.1002/9781119296126.ch298.

12. Gatina S.A., Semenova I.P., Ubyyvovk E.V., Valiev R.Z. Phase Transformations, Strength, and Modulus of Elasticity of Ti–15Mo Alloy Obtained by High-Pressure Torsion // Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – Vol. 9, No. 1. – P. 14–20. – DOI: 10.1134/S2075113318010064.

13. Gatina S.A., Polyakova V.V., Modina I.M., Semenova I.P. Fatigue Behavior and Fracture Features of Ti-15Mo Alloy in β-, (α + β)-, and Ultrafine-Grained Two-Phase States // Metals. – 2023. – Vol. 13, No. 3. – Art. 580. – DOI: 10.3390/met13030580.

14. The {332} Twinning Behavior of a Ti-15Mo Medical Alloy during Cyclic Deformation and Its Effect on Microstructure and Performance. – 2024. – URL: https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC11012642/ .

15. Polyakova V.V., Gatina S.A., Novruzov K.M. et al. Effect of the Structural-Phase Composition on the Mechanical Properties and Biocompatibility of Nanostructured Ti-15Mo Alloy // Physical Mesomechanics. – 2025. – Vol. 28, No. 4. – P. 490–501. – DOI: 10.1134/S1029959924601672.

© Мухаметов М.В., 2026

УДК 620.172.2

Механические свойства титана Grade 4 после ДТО, включающей РКУП-К и волочение.

Л. Ф. Утягулова, Э. И. Усманов
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ

Медицинские имплантаты часто изготавливают из технически чистого титана из-за его отличной коррозионной стойкости, биосовместимости и отсутствия вредных примесных элементов [1]. Однако, растущие требования к прочности и пластичности имплантатов, особенно усталостной прочности, делают стандартный крупнозернистый (КЗ) титан Grade 4 менее привлекательным материалом, по сравнению с более прочными сплавами, такими как ВТ6 [2].

Для решения этой проблемы применяется интенсивная пластическая деформация (ИПД), которая приводит к формированию ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, которая характеризуется наноразмерными зернами (обычно 100-1000 нм) и повышенной плотностью дефектов кристаллической решетки, что обеспечивает более высокую прочность [3].

Современный метод ИПД, включающий равноканальное угловое прессование по схеме «Конформ» (РКУП-К) с последующим волочением, позволяет производить УМЗ титановые прутки в промышленных масштабах, пригодные для изготовления различных медицинских имплантатов. Дальнейшее развитие этой технологии требует изучения механического поведения УМЗ титана для оптимизации процессов и достижения желаемых свойств.

Основная проблема заключается в том, что, несмотря на высокую прочность, полученную после ИПД, пластичность материала остается недостаточной. Поэтому актуальной задачей является повышение пластичности без ущерба для прочности. Известно, что термическая обработка может способствовать увеличению пластичности [4].

В исследованиях [5, 6] представлены результаты изучения влияние отжигов при температурах 50-850℃ на микроструктуру и механические свойства технически чистого титана Grade 4 с УМЗ структурой полученной методом РКУП-К.

Обработка, включающая РКУП-К и последующее волочение позволила получить в титане Grade 4 УМЗ структуру с размером зерна около 150 нм и высоким пределом прочности (1240 МПа), но низкой пластичностью (1,8%). Однако, последующий отжиг УМЗ титана Grade 4 показал значительное влияние на его свойства. Например, отжиг при 350 °С в течение 6 часов привел к одновременному увеличению предела прочности ($\sigma_в$ = 1450 МПа) и пластичности(ε=4,5%)[6].

Таким образом, целью работы является исследование влияния ДТО на

механические свойства и микротвердость технически чистого титана Grade 4 после РКУП-К и последующего волочения.

Материал и методы исследований

В качестве материала для исследований использовали технический титан марки Grade 4 (состав, вес. %: Fe – 0.5, O – 0.4; C – 0.08; N – 0.05; H_2 – 0.015; Ti – основа) в состоянии поставки.

Для получения длинномерных прутков с УМЗ структурой применяли метод РКУП-К с последующим волочением. РКУП-К осуществляли на установке «КВ-048.ИФПМ.043911001» (НИИ ФПМ «УУНиТ» и ООО «НаноМеТ»): температура деформации □250 °С, угол пересечения каналов □ 120°, маршрут деформации B_c, количество проходов – 4. Для равномерной деформации перед каждым проходом заготовку поворачивали на 90° вокруг своей оси.

Волочение заготовок после РКУП-К проводили до диаметра прутков 6 мм за 17 проходов с шагом изменения диаметра фильеры 0,5 мм. Температура волочения составляла 250 °С, скорость деформирования 0,3 м/с.

Термическую обработку проводили посредством отжига в печи “Nabertherm” при температуре 350 °С в течении 10, 30 и 60 мин. с охлаждением на воздухе.

Микротвердость по Виккерсу образцов определяли на приборе Emco-Test «Durascan 50» при нагрузке 100 грамм с выдержкой в течение 15 сек. Измерение микротвердости проводили по 30 точкам.

Для аттестации механических свойств технически чистого титана Grade 4 в различных состояниях изготавливали цилиндрические образцы с рабочей частью диаметром 3 мм и длиной 16,5 мм для механических испытаний на растяжение в соответствии с ГОСТ 1497-84. Испытания на растяжение проводили на испытательной машине Instron 5982 при комнатной температуре с постоянной скоростью 10^{-4} $с^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

Результаты оценки микротвердости и механических испытаний на растяжение титана Grade 4, в различных состояниях, представлены на рисунках 1, 2 и 3 соответственно. Также, в таблице 1 приведены численные значения показателей механических свойств титана Grade 4.

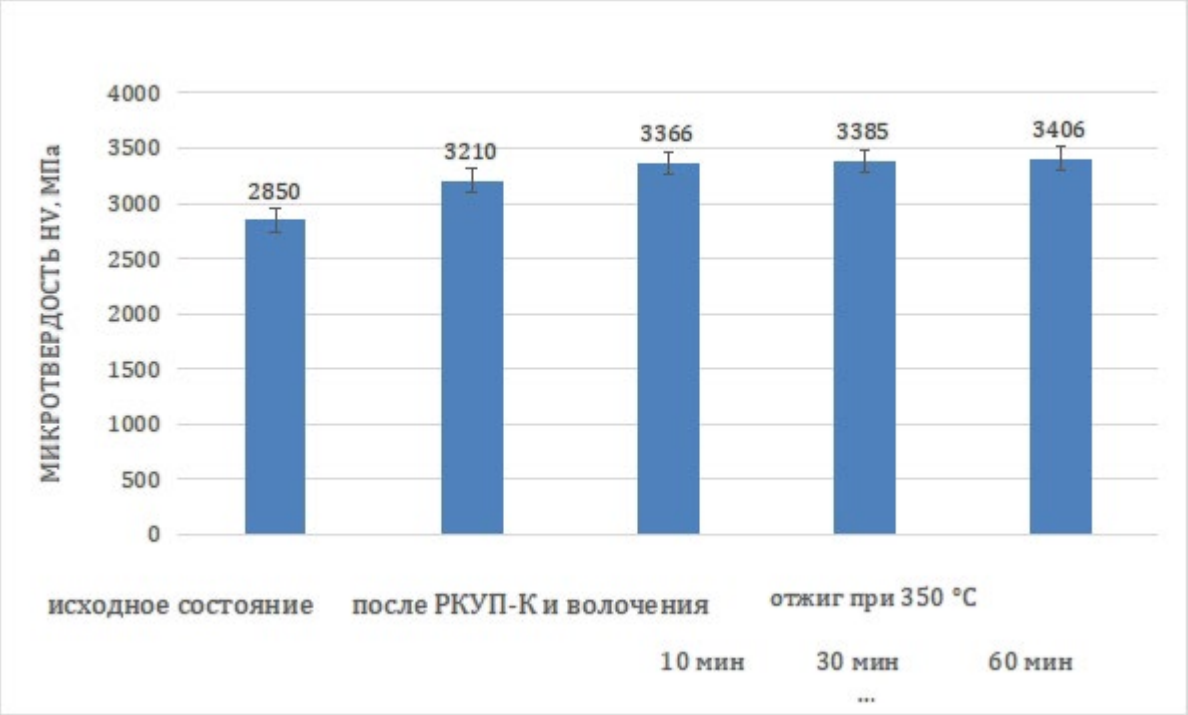


Рисунок 1 – Микротвердость титана Grade после различных деформационно-термических обработок

Значения микротвердости исходного образца составляют HVср = 2850 ± 270 МПа. Предел текучести и прочности составляют 595 ± 12 и 690 ± 10 МПа соответственно. Относительное удлинение при этом достигает 30 ± 3 %. Такие значения закономерны для технически чистого титана Grade 4 с крупнозернистой структурой и малой плотностью дефектов кристаллической решетки.

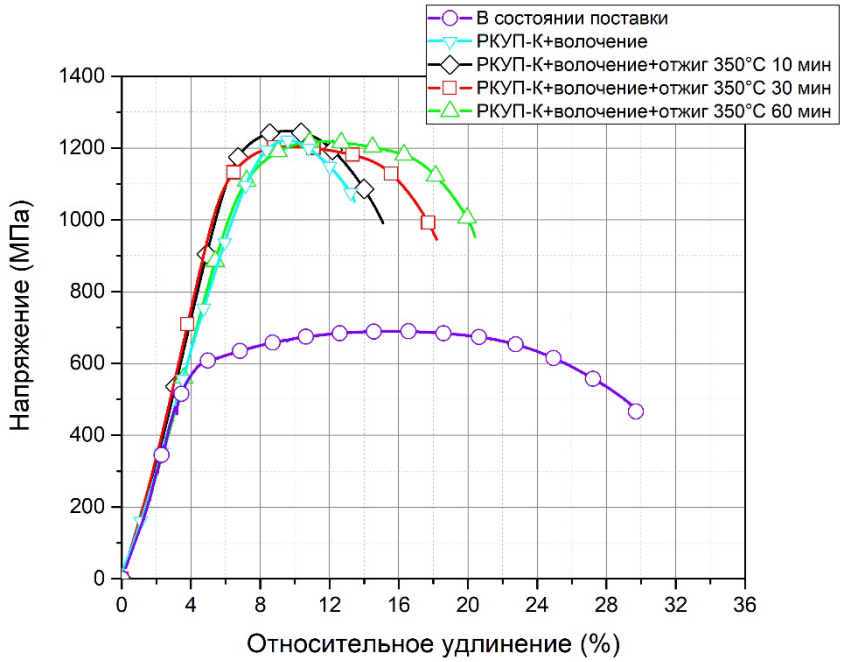


Рисунок 2 – График зависимости относительного удлинения от напряжения

Таблица 1 - Механические свойства Grade 4 в различных состояниях

Состояние	Предел прочности σВ, МПа	Предел текучести σ0.2, МПа	Относительное удлинение δ, %	Микротвердость, HV
Исходный	690 ± 10	525 ± 12	30 ± 3	2850 ± 270
РКУП-К + волочение	1210 ± 12	950 ± 10	13,5 ± 1,5	3210 ± 120
РКУП-К + волочение +отжиг 350 °С(10 мин)	1250 ± 12	1110± 12	15 ± 3,5	3366 ± 120
РКУП-К + волочение +отжиг 350 °С(30 мин)	1270 ± 9	1150 ± 12	18,5 ± 3,5	3385 ± 120
РКУП-К + волочение +отжиг 350 °С(60 мин)	1200 ± 9	1100± 9	20,5 ± 3,5	3406 ± 120

После применения метода РКУП-К с дальнейшим волочением значения микротвердости достигли HVср = 3210 ± 120 МПа, а пределов прочности и пластичности стали составлять 1210 ± 12 и 950 ± 10 МПа соответственно. При этом, происходит снижение пластичности, относительное удлинение составляет 13,5 ± 1,5 %.

Такой рост прочности и микротвердости можно объяснить тем, что формирование УМЗ структуры, в результате интенсивной пластической деформации, приводит к повышению механических свойств при комнатной температуре. Зависимость напряжения течения материала от среднего размера зерна, чаще всего, описывается с помощью соотношения Холла-Петча [7]:

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2}$$

где σ – напряжение течения;

d – средний размер зерен;

σ0 – напряжение, связаное с трением решетки;

k – коэффициент, зависящий от материала.

Последующий отжиг при температуре 350 °С в течении 30 минут УМЗ титана Grade 4, подвергнутого РКУП-К + волочению, влияет так, что значение предела текучести возрастает до 1110 ± 12 МПа и прочности растет до значений 1250 ± 9 Мпа. Пластичность становится выше, чем до отжига, относительное удлинение составляет 15 ± 3,5 %, также наблюдается рост значения микротвердости до HVcp = 3366 ± 120 МПа. При отжиге при температуре 350 °С в течении 30 минут - наблюдается, что значение предела текучести возрастает до 1150 ± 12 МПа и прочности растет до значений 1250 ± 9 МПа. При этом пластичность становится выше, чем до отжига, относительное удлинение составляет 18,5 ± 3,5 %, также наблюдается рост значения микротвердости до HVcp = 3385 ± 120 МПа. И при последнем отжиге при температуре 350 °С в течении 30 минут значение предела текучести незначительно падает до 1100 ± 9 Мпа, а прочности - до 1200 ± 9. При этом предел текучести возрастает до 20,5 ± 3,5%, а микротвердость достигает максимального значения HVcp = 3406 ± 120МПа.

Пластичность материала после отжига вероятно постепенно повышается за счет процессов возврата, при которых происходит снижение плотности дефектов кристаллической решетки и соответственно снижение внутреннних напряжений. При этом прочность материала также понемногу возрастает, что вероятней всего связано с сохранением УМЗ структуры после отжига.

Заключение

В данной работе была исследована механические свойства и микротвердость технически чистого титана Grade 4 подвергнутого ДТО, включающей РКУП-К, волочение и последующий отжиг. По результатам исследований было определено, что:

1. Применение метода РКУП-К с дальнейшим волочением приводит к росту прочности и микротвердости. Это можно объяснить тем, что формирование УМЗ структуры, в результате интенсивной пластической деформации, повышает механические свойства при комнатной температуре.

2. В результате последующего отжига при температуре 350 °С в течении 30 минут наблюдается повышение пластичности материала при сохранении достаточно высоких прочностных свойств. Повышение пластичности вероятно обусловлено проходящи при отжиге 350 °С процессами возврата, при которых происходит снижение плотности дефектов кристаллической решетки и соответственно внутренних напряжений.

Литература

[1] Valiev R. Z., Parfenov E. V., Raab G. I., Semenova I. P. Study and development of nanostructured metals for production of medical implants and equipment // Materials. Technologies. Design. 2019. vol. 1. no. 1. pp. 42−47.

[2] Valiev R. Z., Estrin Y., Horita Z., Langdon T. G., Zehetbauer M. J., and Zhu Y. Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation: Ten Years Later // JOM. 2016. vol. 68. no. 4. pp. 1216−1226.

[3] Рыбальченко О. В. Влияние интенсивной пластической деформациис на структуру, механические свойства стали 08Х18Н10Т // Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. г. Москва. 2014. С. 21-22.

[4] Резяпова Л.Р., Валиев Р.Р., Усманов Э.И., Валиев Р.З. Исследование старения и механических свойств наноструктурного титана // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2021. № 3. С. 67–68.

[5] Dyakonov G. S., Mironov S., Semenova I. P., Еникеев Н. Valiev R. Z., Semiatin S. L. Annealing behavior of severely-deformed titanium Grade 4 // Materials Science and Engineering: A. 2019. vol. 742. pp. 89−101.

[6] Semenova I. P., Salimgareeva G., Da Costa G., Lefebvre W., Valiev R. Enhanced Strength and Ductility of Ultrafine-Grained Ti Processed by Severe Plastic Deformation // Advanced Engineering Materials. 2010. Vol. 12. No. 8. Pp. 803-807

[7] Sergueeva A. V., Stolyarov V. V., Valiev R. Z., Mukherjee A. K. Advanced mechanical properties of pure titanium with ultrafine grained structure // Scripta Materialia. 2001. Vol. 45. No. 7. Pp. 747−752

© Утягулова Л.Ф., Усманов Э.И., 2026

УДК 621.35

Прогнозирование шероховатости поверхности в ходе электролитно-плазменного полирования нержавеющей стали

М.А. Алашов, Р.З. Хаматдинов
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ

Электролитно-плазменное полирование (ЭПП) — это технология, которая позволяет снижать шероховатость поверхности металлических материалов на два класса. При электролитно-плазменном полировании высокое напряжение создаёт вокруг анода парогазовую оболочку, где условия способствуют анодному растворению микровыступов на поверхности металлической детали, обеспечивая сглаживание поверхности. Отличается от традиционных электрохимических методов использованием экологически безопасных электролитов, обладает высокой скоростью обработки и позволяет полировать изделия сложной формы. В технологии ЭПП один из важных параметров — это длительность обработки, а в случае нелинейного изменения свойств поверхности, например шероховатости, время обработки может варьироваться в широком диапазоне, поэтому необходимо создание систем прогнозирования шероховатости в ходе процесса ЭПП на основе установленных ранее закономерностей.

Применение современных цифровых инструментов моделирования позволяет быстро настраивать диагностические модели для определения шероховатости в ходе обработки и встраивать их далее в системное управление процесса в автоматизированные установки.

Целью данной работы является разработка программного обеспечения, позволяющего по экспериментальным данным восстанавливать нелинейную кривую изменения шероховатости в ходе обработки с учетом исходной шероховатости поверхности.

1. Материалы и методы

1.1 Установка для электролитно-плазменное полирования

В ходе исследования использовалась установка для электролитно-плазменного полирования, функционирующая в уфимском университете науки и технологии. Максимальная мощность 15 КВт. Схема установки представлена на *Рис.*1. Главными элементами являются технологический источник напряжения и электролитическая ячейка, содержащая нагреватель, систему охлаждения, систему перемешивания электролита и устройство для загрузки образца. Система управления и сбора данных позволяет настраивать параметры процесса и регистрировать значения тока, напряжения и температуры электролита в ходе обработки



Рисунок 1 - Схема установки ЭПП

1.2 План эксперимента

В данном исследовании ЭПП проводилось в 5% растворе сульфата аммония температуре 80 С° при напряжении 300 В. При исследованиях использовались образцы размерами 19,52 на 4,8 на 62,4 мм, изготовленные из нержавеющей стали 20Х13 с содержанием углерода в 0,2% и содержанием хрома 13% по ГОСТ 5632–72. Предварительно поверхность подготавливалась до заданной шероховатости 0,63 мкм и 0,32 мкм с использованием шкурок зернистостью 600 и 100. В *табл.*1 приведена таблица данных для эксперимента.

Таблица 1

t, с	0	30	60	120	180	300	420	600
Ra, мкм	0,32							
Ra, мкм	0,63							

1.3 Программирование

Для обработки экспериментальных данных использовалась программа, разработанная в среде Python с использованием библиотек csv, os, numpy, tkinter, matplotlib которые позволяют осуществить аппроксимацию нелинейной кривой изменения шероховатости во времени методом наименьших квадратов. Для аппроксимации закономерности изменения шероховатости во времени использовалось уравнение (1). Программа имеет простой интерфейс и выдает результаты аппроксимации в файл формата csv и в виде графика, что в дальнейшем может быть использовано при проведении научных исследований ЭПП разных материалов.

$$Ra = A \cdot e^{\left(-\left(\frac{t}{T}\right)\right)} + C \quad (1)$$

Для реализации аппроксимации пользователь выбирает файл с записанными экспериментальными данными формата csv с колонками t, Ra и sigma, где t обозначает время, Ra шероховатость, sigma среднеквадратичное

отклонение, пример файла приведен на *Рис.2*. Программа получает данные и аппроксимирует формулу (1), чтобы получить коэффициенты и их диапазоны. Получив параметры, программа начинает строить график, проводит линию аппроксимации, также проведет пунктирные линии по нижним и верхним границам коэффициентов, для статистики. Следом программа создает новый csv файл, в который запишет название csv файла, из которого брала значения, полученные коэффициенты и их диапазоны, формулу и таблицу с рассчитанной по этой формуле шероховатостью. Программа сохранит новый csv файл и график в формате png в папку result.

t	Ra	sigma
0	0,63	0,03
30	0,486	0,03
60	0,477	0,03
120	0,346	0,03
180	0,278	0,03
300	0,254	0,03
420	0,206	0,03
600	0,142	0,03

Рисунок 2 - Пример экспериментальных данных csv файла

2. Результаты и их обсуждения

В *табл.*2 приведены экспериментальные данные по ЭПП стали 20Х13 с различными начальными шероховатости с указанием разброса данных. Проводилось по 3 измерения, находилось среднее значение и среднеквадратическое отклонение.

Таблица 2

t, с	0	30	60	120	180	300	420	600
Ra, мкм	0,320±0,01	0,240±0,01	0,197±0,01	0,153±0,01	0,127±0,01	0,115±0,01	0,090±0,01	0,065±0,01
Ra, мкм	0,630±0,03	0,486±0,03	0,477±0,03	0,346±0,03	0,278±0,03	0,254±0,03	0,206±0,03	0,142±0,03

В табл.3 приведены параметры коэффициентов уравнения (1) для разных значений исходной шероховатости. Из анализа *табл.3* видно, что параметр *C* ниже для 0,32 мкм и выше для 0,63 мкм, то есть изменяется от исходной шероховатости, что подтверждается значением параметра *C*. Величина

параметра A — это достигаемое снижение шероховатости, и оно составляет для начальной шероховатости 0,32 мкм значения 0,225 мкм, а для 0,63 мкм достигает значения в 0,443 мкм. Значение T имеет физический смысл, постоянная времени, то есть это количество секунд, за которое шероховатость уменьшается в e раз над уровнем постоянной C.

Таблица 3

Ra_0, мкм	0,320±0,01	0,630±0,03
A, мкм	0,225±0,1	0,443±0,32
C, мкм	0,085±0,07	0,166±0,027
T, с	96,754±11,23	142,437±28,33

На *рис.3* приведены снимки топографии поверхности стали 20Х13 с начальной шероховатостью 0,63 мкм в ходе ЭПП. Присутствуют риски от обработки шкуркой, с изменением времени полирования происходит существенное сглаживание рисок. Полученные снимки визуально подтверждают снижение значений шероховатости поверхности, приведенные в *табл.2*.

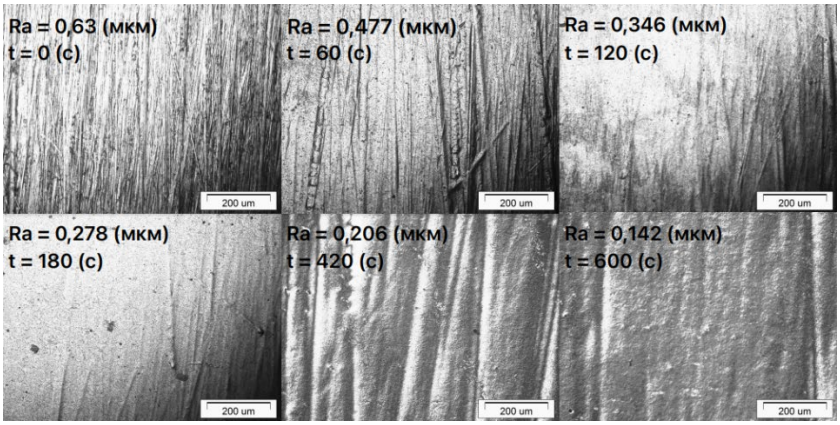


Рисунок 3 - Снимки топографии поверхности стали 20Х13 в ходе ЭПП

Из анализа экспоненциальных кривых, приведенных на *рис.4* видно, что за время, равное $3T$, обработку можно завершать, потому что дальнейшее снижение экспоненты уже не различимо на фоне шумов, вносимых случайными процессами. Таким образом, полученные зависимости могут использоваться для определения длительности обработки при заданных исходной и требуемой шероховатостей при полировании изделий из нержавеющих сталей.

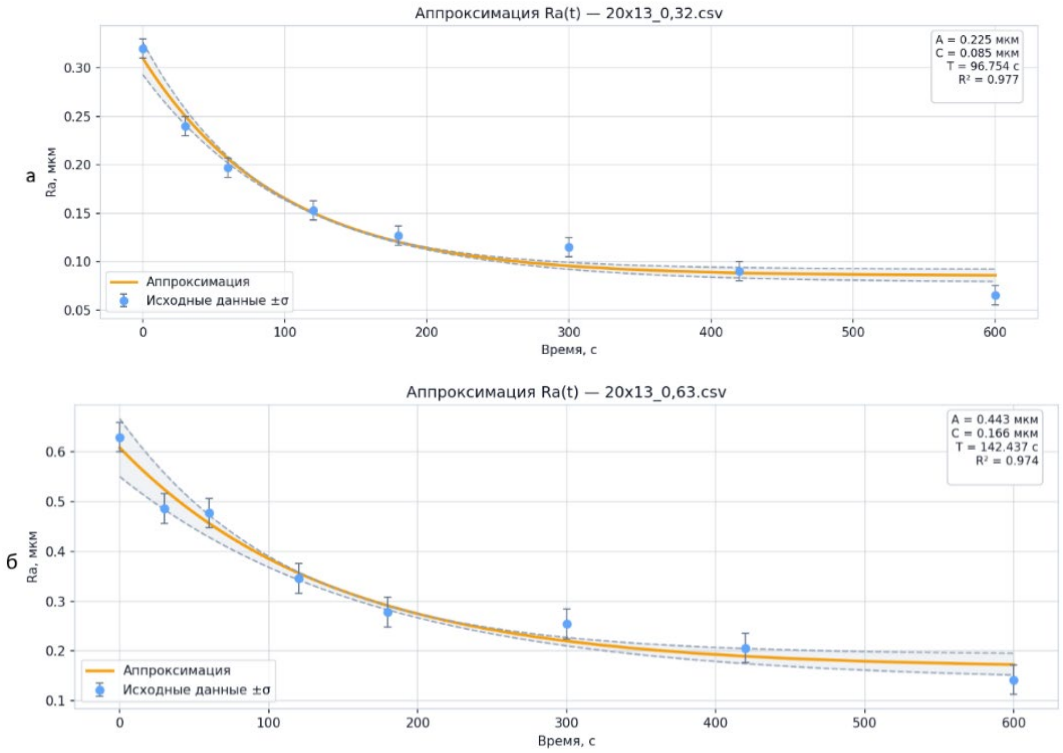


Рисунок 4 - Графики аппроксимации Ra(t)
а — График аппроксимации для Ra_0 0,32 мкм. *б* — График аппроксимации для Ra_0 0,63 мкм

Таким образом, видно, что по экспериментальным данным шероховатость убывает нелинейно во времени по закону, который может быть аппроксимирован экспонентой, которая стремится к устоявшемуся значению C в формуле (1), то есть механизм процесса ЭПП подразумевает снижение шероховатости, но не ниже значения, определяемого исходной волнистостью профиля.

3. Выводы

1. Таким образом, в ходе данного исследования было проведено экспериментальное изучение закономерностей снижения шероховатости образцов из нержавеющей стали в ходе электролитно-плазменного полирования. Показана экспоненциальная форма кривой Ra(t).

2. Разработано программное обеспечение в среде Python, которое может поставляться в виде исполняемого exe файла и использоваться для калибровки технологических установок по экспериментальным данным.

3. Использованные зависимости могут применяться на производстве для определения длительности обработки при заданных исходной и требуемой шероховатостей при полировании изделий из нержавеющих сталей.

Литература

1. Патент № 2475700 C1 Российская Федерация, МПК G01B 7/34 (2006.01). Способ измерения шероховатости поверхности в процессе электролитно-плазменной обработки / Парфенов Евгений Владимирович, Мукаева Вета

Робертовна, Невьянцева Римма Рахимзяновна, Быбин Андрей Александрович; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет». — № 2011145159/28; заявл. 07.11.2011; опубл. 20.02.2013, Бюл. № 5. — 6 с.

2. Belkin P. N., Kusmanov S. A., Parfenov E. V. Mechanism and technological opportunity of plasma electrolytic polishing of metals and alloys surfaces // Applied Surface Science Advances. 2020. Vol. 1. Article number 100016. DOI: 10.1016/j.apsadv.2020.100016.
3. Плотников, Николай Владимирович. К вопросу о модели электролитно-плазменного полирования поверхности = To a question on model of electrolytic-plasma polishing / Н. В. Плотников, А. М. Смыслов, Д. Р. Таминдаров. — (Машиностроение). // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. – 2013. – Т. 17, № 4. — С. 90–95 — <URL:http://journal.ugatu.su/index.php/Vestnik/article/view/1532/1376>.
4. Ushomirskaya L. A. Design of Special Device for the Forced Electrolytic-Plasma Polishing of Internal Surfaces by Counter Flows / L. A. Ushomirskaya, Yu. M. Baron, I. S. Kuzmichev // Key Engineering Materials. — 2019. — Vol. 822. — P. 610–616.
5. Куликов, И. С. Электролитно-плазменная обработка материалов / И. С. Куликов, С. В. Ващенко, А. Я. Каменев. – Минск: Беларус. навука, 2010. – 232 с. – ISBN 978-985-08-1215-5.

© Алашов М.А., Хаматдинов Р.З., 2026

УДК 669.018.6

Микроструктура и механические свойства сплава Ti50.2Ni49.8 после многократных мартенситных превращений

И.А. Хатипов
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологии, Уфа, РФ

Сплавы с памятью формы (СПФ) — это функциональные материалы, обладающие уникальными термомеханическими свойствами, включая эффект памяти формы. Они демонстрируют двусторонний эффект памяти формы (ЭПФ), сверхэластичность и демпфирование [0]. Кроме того, их отличительные свойства, такие как высокая пластичность, стойкость к коррозии и усталости, а также выдающаяся, значительная прочность и ударная вязкость, способствовали их внедрению в различные коммерческие сферы и промышленные области. Титан-никелевый сплав является перспективным благодаря способности восстанавливать первоначальную форму при воздействие температуры или напряжений. Эффект памяти формы, проявляющийся в способности материала возвращаться в исходное состояние после деформации, а также сверхэластичность, заключающаяся в деформации до значительных размеров, но при этом возвращении в исходное состояние без повреждений, обусловлены термоупругими мартенситными превращениями (МП) [1].

Сплавы с ЭПФ подходят в широком спектре применения. Использование в автомобильной, электронной, аэрокосмической и медицинской областях. Применяются в основном для стентов и имплантатов, муфт и манипуляторов [2].

Почти эквиатомные сплавы NiTi с эффектом памяти формы (SMA) демонстрируют несколько уникальных свойств, связанных с термоупругим мартенситным превращением между высокотемпературной аустенитной фазой и низкотемпературной мартенситной фазой.

Так как большинство сплавов используются при низких температурах, то в литературе чаще встречаются исследования на изучение эквиатомного или заникеленых сплавов. Поскольку эффект памяти формы, сверхэластичность и их температурный диапазон в сплавах TiNi определяются термоупругими мартенситными превращениями, то целью данной работы было исследование микроструктуры, механических свойств, а также сравнение термодинамических параметров в сплаве TiNi с большим содержанием титана в различных состояниях при многократных мартенситных превращениях.

Методика исследований

В качестве материала исследования выбран стехиометрический сплав $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$, при комнатной температуре имеет моноклинную структуру мартенсита B19’. Для получения твердого раствора, исключающего влияние предыдущих операций, была проведена закалка в воду из области гомогенности при нагреве до 850°C в печи в течении часа.

Для получения ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры закаленные цилиндрические образцы были подвергнуты 3 проходам деформации методом равноканального углового прессования (РКУП) по маршруту Вс при температуре 450°С с углом пересечения каналов 120°.

Термоциклирование образцов в различных состояниях осуществлялось путем последовательного погружения при температуре жидкого азота (-196°С) с последующим нагревом до температуры 175°С. Время нагрева равнялось 7 минутам и охлаждение – 2 минуты для обеспечения полного нагрева/охлаждения образцов. Количество термоциклов изменялось от 0 до 100

Результаты

При исследовании структуры сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ в крупнозернистом (КЗ) состоянии с различным числом термоциклов. При увеличении количества циклов средний размер зерна уменьшается с 380±52 мкм до 57±6 мкм. По результатам оптической металлографии можно сказать, что при термоциклической обработки сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ наблюдается уменьшение размера зерен.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа (РСА) количественно определено, что по сравнению с исходными состояниями происходит рост плотности дислокаций и уменьшение ОКР (таблица 1).

Таблица 1. Структурные элементы сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ в различных состояниях

Состояние КЗ		Средний размер зерна	$\left\langle \varepsilon^2 \right\rangle^{\frac{1}{2}} \cdot 10^{-4}$	ОКР, нм	$\rho \cdot 10^{14}$, m^{-2}
КЗ	ТЦ= 0	380±52	0,4	23	0.02
	ТЦ= 5	66±4	2,6	20	1.7
	ТЦ= 20	72±5	1,7	19	1.6
	ТЦ= 50	62±6	1,2	18	1.2
	ТЦ= 100	57±6	1,3	16	1.3
УМЗ	ТЦ= 0	-	2,1	17	1,5
	ТЦ= 5	-	8,9	18	7,2
	ТЦ= 10	-	4,2	16	3,4
	ТЦ= 50	-	16	20	10,3
	ТЦ= 100	-	9,2	18	67,0

Таблица 2. Результаты испытаний на растяжении сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$

Состояние		σ_B, Мпа	σ_T, Мпа	σ_M, МПа	σ_P, МПа	δ, %
КЗ	ТЦ n=0	1010±50	610±30	280±15	330±15	42
	ТЦ n=5	980±50	660±30	310±15	350±20	47
	ТЦ n=20	1010±50	710±35	335±20	385±20	43
	ТЦ n=100	930±45	660±30	280±15	380±20	43
УМЗ	ТЦ n=0	920±45	620±30	240±10	380±20	40
	ТЦ n=5	1050±50	720±35	275±15	445±20	48

	ТЦ n=20	1030±50	755±40	250±10	505±25	47
	ТЦ n=100	1020±50	710±35	250±10	460±20	32

$\sigma_T -$ предел дислокационной текучести ; $\sigma_M -$ предел фазовой текучести;

$\sigma_P -$ реактивное напряжение.

На табл. 2 приведены результаты механических испытаний на растяжение. В КЗ состоянии предел прочности снижается при максимальном количестве циклов на 80 МПа, а случаи УМЗ состояния прочность повышается на 103 МПа по сравнению с исходным состоянием.

В обоих состояниях сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ предел фазовой и дислокационной текучести возрастает с увеличением количества циклов. Увеличенная плотность дислокации, возникшая при термоциклировании, препятствует фазовому превращению и увеличивает величину упругой деформации, что способствует увеличению формовосстановления . Функциональные свойства сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ определяются реактивным напряжением, которое рассчитывается разностью между пределами дислокационной и фазовой текучестей. Термоциклирование сплава повышает функциональные свойства сплава, что, особенно заметно в УМЗ состоянии, где разница реактивного напряжения составляет в 20%.

Микротвердость сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ в состояниях КЗ и УМЗ представлена в Таблица 1. В КЗ состоянии наблюдается резкое увеличение на первых термоциклах, а в УМЗ состоянии микротвердость растет в ходе всего термоциклирования. Для КЗ состояний твердость увеличивается в 19%, а для УМЗ в 21%. Вероятно, это связано с большим накоплением дислокаций в ходе термоциклов.

Таблица 3. Микротвердость сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ от количества циклов

Состояние	Микротвердость				
Количество циклов	0	5	20	50	100
КЗ	235±13	260±15	265±13	270±11	280±16
УМЗ	240±20	260±21	260±20	270±12	290±18

Таблица 4. Данные ДСК по фазовым превращениям в сплаве $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$

Состояния		Температура, °С					
		$M_н$	$M_к$	$A_н$	$A_к$	$M_р$	$A_р$
КЗ	ТЦ=0	82	56	92	126	65	112
	ТЦ=5	76	47	83	126	61	113
	ТЦ=20	65	47	80	117	56	98
	ТЦ=100	58	47	75	107	53	90
УЗ	ТЦ=0	74	48	80	118	60	106
	ТЦ=5	65	45	76	109	55	97
	ТЦ=20	59	45	78	102	51	95
	ТЦ=100	57	46	75	104	52	90

Для изучения влияния термоциклирования на мартенситные превращения (МП) была проведена дифференциальная сканирующая калориметрия. В табл. 3 представлены результаты измерения температур мартенситных превращений.

При термоциклировании происходить смещение критических точек в область более низких температур. Это связано с накоплением дислокаций и увеличением внутренних напряжений, которые препятствуют перемещению межфазных границ, в связи с чем необходима ниже температура для МП. Влияние на температуры МП при термоциклировании в большей степени подвержены КЗ состояния и начало МП в УМЗ состояниях.

Вывод

При термоциклировании до 100 циклов сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ происходит уменьшение среднего размера зерен. Согласно результатам механических испытаний установлено, что предел текучести повышается в обоих состояниях сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ при увеличение термоциклов, а для УМЗ состояния также наблюдается повышение предел прочности. При термоциклировании возрастает микротвердость. В КЗ и УМЗ состояниях при термоциклировании происходит снижение температур начала и конца прямого и обратного мартенситных превращений.

Литература

1. K. Otsuka, X. Ren. Martensitic transformations in nonferrous shape memory alloys. Materials Science and Engineering A273–275 (1999) 89–105.
2. И.В. Солдатенко. Материалы с уникальными свойствами. Нитинол / О.Х. Фаткуллина. – Москва: учебное пособие, 2014. – 80 с.
3. Хачин В.Н. Никелид титана: структура и свойства / В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. – Москва: Наука, 1992. – 161 с.
4. Рыхлина Е.П. Новый подход к управлению структурно-фазовым состоянием и характеристиками формовосстановления никелида титана/ Е.П. Рыхлина. – Москва: Диссертация, 2019. – 370 с.
5. E. P. Ryklina, N. U. Abduraimova. Alloy Ti – 50.2 at.% Ni for actuators: evolution of structure and shape memory effects during post-deformation annealing: Metal Science and Heat Treatment, Vol. 63, Nos. 5 – 6, September, 2021
6. С. Миядзаки, Ю. Иго, К. Оцука. Влияние термоциклирования на температуры превращения сплавов TiNi // Acta Metallurgica. Volume 34 Issue 10. October 1986. Pages 2045-2051.
7. Churakova A.A. Microstructure, mechanical properties, calculations of thermodynamic parameters and contributions to hardening of equiatomic tInI alloy: Nanoindustry Vol. 18 № 3-4 2025
8. Weija Tang and Rolf Sandstrom. Analysis of the influence of cycling on TiNi shape memory alloy properties: Materials & Design Volume 14 Number 2 1993

©Хатипов И.А., 2026

Секция 5. Технологии нефтегазохимической отрасли в материаловедении

УДК 66.067.124

Математическое моделирование фильтрации флюда в трещине гидроразрыва пласта, заполненной пропантом

О.В. Дударева
Бирский Филиал ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Бирск, Россия

В настоящее время в нефтегазовой отрасли эффективно используются технологии материаловедения, связанные с применением керамических материалов [1-2]. На наш взгляд, достаточно большую эффективность показывает применение магнезиально-силикатных пропантов, которые применяются при гидроразрыве пласта (ГРП). Магнезиально- силикатные пропанты представляют собой материалы, состоящие из маленьких гранул, размером около одного миллиметра. В процессе ГРП такие гранулы могут закачиваться в земляной пласт, вместе с жидкостью разрыва. Такая технология гидроразрыва позволяет удерживать от смыкания трещины в пласте и обеспечивает более интенсивный выход нефти и газа из пласта. Таким образом, пропанты могут применяться в качестве расклинивающего агента в процессе ГРП.

Магнезиально-силикатные пропанты могут быть произведены на основе разных видов сырья. Например, на основе горных пород серпентинита, оловинита или дунита. При этом для использованиия магнезиально-силикатных пропантов в ГРП, они должны обладать некоторыми основным свойствами. Механическая прочность при сжатии позволяет применять пропанты на больших глубинах залегания нефти и газа. Сферическая форма гранул влияет на плотность упаковки пропантов в трещине, и соответственно на её фильтрационное сопротивление и проводимость. При гидроразрыве пласта также важно свойство пропантов обладать кислотостойкостью, поскольку при гидроразрыве пласта используются жидкости, содержащие кислоты.

Очевидно, что эффективность применения магнезиально-силикатных пропантов в технологии ГРП обусловлена дешевизной и доступностью природного сырья для их производства. В настоящее время проводятся исследования по созданию керамических пропантов с использованием техногенных отходов топливно-энергетического и химико-металлургического комплексов. Реализация такого подхода позволит не просто утилизировать отходы, а использовать их вторичную переработку с дальнейшим применением в нефтяной отрасли.

В работе [3] на основе проведеной оценки геофизических условий скважин, рассматривается технология гидроразрыва пласта с применением пропантов различных фракций. Отмечается, что характеристика расклинивающих агентов влияют на продуктивность скважин. В частности, при выборе пропанта малых

фракций при ГРП происходит увеличение коэффициента извлечения нефти. В статье [4] рассматривается опыт развития технологий ГРП с применением пропантов. Отмечено, что сверхлегкие пропанты более равномерно распределяются в трещине ГРП.

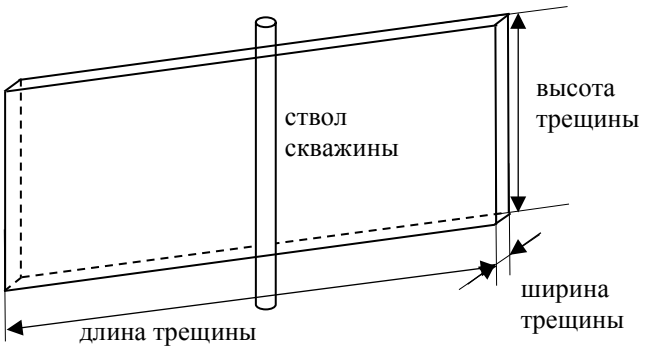


Рисунок 1 - Геометрия задачи

Пусть в однородном пласте в результате гидроразрыва пласта есть трещина (Рис.1). Данная трещина представляет собой некоторую область пористой и проницаемой среды, образованную между двумя параллельными плоскостями (Рис.2). Расстояние между плоскостями обозначим d_f. Высоту трещины обозначим h_f. Предполагаем, что размеры высоты трещины в значительной мере превышают размеры её ширины, то есть $h_f >> d_f$. Движение флюида по трещине рассматривается в плоскоодномерной геометрии. Пористая среда в пласте и трещине несжимаема. Уравнение сохранения массы для флюида в трещине запишем в следующем виде

$$d_f\left(m_f\frac{\partial\rho_f}{\partial t}+\frac{\partial\left(\rho_f\upsilon_f\right)}{\partial x}\right)=-2\rho_p\upsilon_p,\ (0<x<\infty,\ y=0)\ (1)$$

где m_i – пористость среды трещины, ρ_i – плотность флюида, υ_i – скорость фильтрации флюида, нижний индекс f соответствует значениям параметров для трещины, нижний индекс p соответствует значениям параметров для пористой среды пласта.

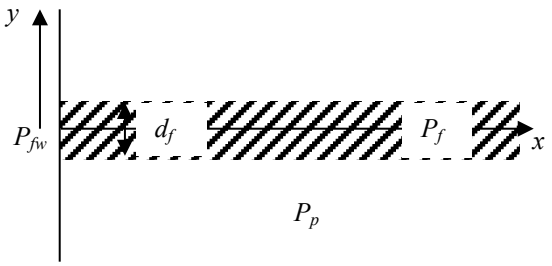


Рисунок 2 - Вертикальная трещина гидроразрыва в пласте

Правая часть уравнения (1) выражает интенсивность притока флюида через стенку контакта в трещину. Для корректного определения слагаемого в правой части уравнения (1) нужно учитывать происходящий процесс фильтрации в

пористой среде вне трещины. Предполагаем, что течение в пористой среде происходит в направлении перпендикулярном относительно стенок трещины. Уравнение сохранения массы для пористой среды запишем в следующем виде

$$m_p \frac{\partial \rho_p}{\partial t} + \frac{\partial \left(\rho_p \upsilon_p\right)}{\partial y} = 0 \text{, } (0 < y < \infty). \quad (2)$$

Процесс фильтрации флюида в трещине запишем, в виде общеизвестного закона Дарси

$$\upsilon_f = -\frac{k_f}{\mu}\frac{\partial P_f}{\partial x} \ (0 < \mathrm{x} < \infty). . (3)$$

Процесс фильтрации флюида в низкопроницаемой пористой среде запишем, в виде нелинейного закона фильтрации [5] с учетом предельного градиента давления q

$$u = -\frac{k_p}{\mu}\frac{\partial P_p}{\partial y}\left(1 - \left(q \Big/ \left|\frac{\partial P_p}{\partial y}\right|\right)^{\gamma}\right) \text{ при } \left|\frac{\partial P_p}{\partial y}\right| > q \quad (3)$$

$$u = 0 \text{ при } \left|\frac{\partial P_p}{\partial y}\right| \le q \ (0 < y < \infty),$$

где k_f, k_p – коэффициент проницаемости для трещины и пористой среды соответственно, μ – вязкость флюида.

Основываясь на акустическом приближении, запишем уравнение состояния, устанавливающее связь между давлением и плотности и учитвыающего сжимаемость флюида

$$P_i - P_0 = C^2(\rho_i - \rho_0), \quad (4)$$

где С – скорость звука для флюида, P_0 – давление в пласте в невозмущенном состоянии, ρ – плотность. Предположим, что жидкость слабо сжимаема, то $\rho_i \approx \rho_0$.

Основываясь на уравнениях (1) – (4) запишем уравнения пьезопроводности для трещины и для пористой среды.

$$\frac{\partial P_f}{\partial t} = \chi_f \frac{\partial^2 P_f}{\partial x^2} + 2\frac{m_p}{m_f}\frac{\chi_p}{d_f}\left(\frac{\partial P_p}{\partial y}\right) \quad (4)$$

$$\frac{\partial P_y}{\partial t} = \chi_f \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial P_y}{\partial y}\left(1 - q \Big/ \left|\frac{\partial P_y}{\partial y}\right|\right)\right) \text{ при } \frac{\partial P_y}{\partial y} > q \quad (5)$$

$$\frac{\partial P_y}{\partial t} = 0 \text{ при } \frac{\partial P_y}{\partial y} \le q$$

$$\text{где } \chi_i = \frac{k_i' \rho_0 C^2}{m_i \mu} \text{ при } i = f, p.$$

Проведенный нами обзорный анализ современных технологий ГРП показывает, что эффективность добычи нефти и газа может зависеть от свойств применяемого расклинивающего агента. На наш взгляд, магнезиально-силикатные пропанты могут являться востребованным решением для поддержания трещин в раскрытом состоянии. Преимущества выбора магнезиально- силикатных пропантов основывается на их свойствах механической прочности, сферической форме, кислотостойкости и их экономической доступности.

Разработанная в работе математическая модель, учитывающая плоскоодномерную геометрию трещины основана на закон Дарси для трещины и нелинейном законе фильтрации с предельным градиентом давления q для низкопроницаемого пласта. Такая модель позволяет корректно описать процесс притока флюида из пористой среды в трещину. Полученные уравнения пьезопроводности дают возможность прогнозировать эффективность ГРП с учетом сжимаемости флюида и свойств пропантового заполнения.

Литература

1. Худяков, М. А. Материаловедение в нефтегазовой отрасли: учебное пособие // Худяков М.А. Уфа : УГНТУ, 2013. С. 237.
2. Дударева О.В. Фильтрация расплавов металлов через пористую керамику. В сборнике: Современные технологии композиционных материалов. Материалы IX Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием. Уфа, 2024. С. 38-42.
3. Панькович И.В, Усенко А.А, Савастьин М.Ю. Перспектива применения пропанта малых фракций как метода оптимизации процесса многостадийного гидроразрыва пласта // Международный журнал прикладных наук и технологий «Integral». 2022. №5. С.1499-1508.
4. Сахибгараев Р.Р., Фаттахов И.Г., Пименов А.А. Применение облегченных эффективности гидравлического разрыва пласта. Нефтегазовое дело. 2025. Т. 23, № 2. С. 38-47.
5. Шагапов В.Ш., Дударева О.В. Проявление нелинейных эффектов фильтрации в низкопроницаемых коллекторах при переменных режимах функционирования скважины // Вестник томского государственного университета. Математика и механика. 2016. №1(39). С. 102–114.

© Дударева О.В., 2026

УДК 665.71:666.3/.7

Получение композиционных материалов на основе нефтяных отходов

О.М. Судакова
ФГБОУ ВО Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РФ

Нефтяная промышленность за время своего существования переработала более чем 2 триллиона баррелей нефти, причем использование продуктов переработки нефти не снижается и в настоящее время. Это вызывает, соответственно, и рост отходов, позволяя нефтеперерабатывающей промышленности и здесь занимает лидирующие позиции [1, 2].

Отходы образуются не только в ходе переработки нефти и нефтепродуктов, а также во время транспортировки и хранения. Несмотря на то, что многие нефтеперерабатывающие предприятия совершенствуют свои технологии, модернизируют оборудование, устанавливают современные очистные сооружения, утилизация отходов считается одной из серьезных проблем наших дней.

Отходы, которые образует нефтеперерабатывающая промышленность делят на группы [3,4]:

1. Шламы
2. Остаточные отходы
3. Коммунальные отходы

Одним из серьезных видов загрязнений являются шламы, в частности нефтяные шламы, которые образуются на всех этапах получения нефтепродуктов [7]. Шламовые отходы имеют различный углеводородный состав, на который влияют процессы переработки, состав перерабатываемой нефти и т.д. Помимо органических компонентов в состав шлама также входят минеральные составляющие: песок, глина и др. [5].

Однако, нефтешламы – это не только отходы, но и также ценное сырье для получения электроэнергии, топлива, строительных материалов, дорожного покрытия. Разработка технологии повторного использования нефтешламов позволяет решить глобальную проблему нефтяной промышленности - это утилизация опасных производственных отходов. В последнее время возрастает интерес по переработке нефтешламов в композиционные материалы.

Для использования нефтешлама в дорожном строительстве осуществляют процесс инертизации полимерными отходами. После нагрева исходной смеси образуется легоко формуемая масса, которая обладает прочной структурой и может быть использована при прокладке дорог, изготовления уличной мебели и т.д. [6].

В работах [8,9] нефтешламы делят на жидкую и твердую фазы с последующим обезвреживанием химически с получением наполнителя для композиционных материалов.

Авторы работ [10, 11] описывают способы переработки отходов нефтепереработки с получением разнообразных композиционных материалов широких областей использования.

Использование наноразмерных частиц в производстве композиционных материалов, позволяет получать новые материалы с улучшенными эксплуатационными качествами, что позволяет расширить область их практического применения [12].

Авторами работ [13,14] было доказано образование наночастиц в тяжелых компонентах нефти. Поведение металлсодержащих наночастиц в углеводородной среде в основном зависит от природы металла и какие образуются наночастицы.

Использование наночастиц для утилизации нефтешламов позволит получить новые композиционные материалы, что позволит снизить количество отходов и вредное влияние на окружающую среду.

Литература

1. Семеновский, Р. А. Нефтяная промышленность России – сценарии сбалансированного развития / Р. А. Семеновский. – М.: ИЦ Энергия, 2014. – 160 с.
2. Ягафарова, Г. Г. Современные методы переработки нефтешламов / Г. Г. Ягафарова, С. В. Леонтьева, А. Х. Сафаров, И. Р. Ягафаров – М.: Химия, 2015. – 190 с.
3. Калыгин, В. Г. Безопасность жизнедеятельности. Промышленная и экологическая безопасность, безопасность в техногенных чрезвычайных ситуациях: курс лекций / В. Г. Калыгин, В. А. Бондарь, Р. Я. Дедеян. – М.: Химия, Колосс, 2006. – 520 с
4. Хаустов А. П. Охрана окружающей среды при добыче нефти / А. П. Хаустов. – М.: Академия народного хозяйства: Дело, 2006. – 551 с.
5. Бурганова Ф.И., Зверев Л.О., Зверева Э.Р. Переработка нефтяных шламов // МиИРТЭК., 2020, №3, с. 38
6. Чернышова А.Г. Совершенствование технологий обезвреживания и утилизации отходов нефтяной промышленности / А.Г. Чернышова, А.М. Капизова, А.С. Арсланова, Н.К. Наркизова // Машиностроение: сетевой электронный научный журнал. – 2022. – Т.9, №3. – С. 51-55. DOI: 10.24892/RIJIE/20220309
7. Якушева, А. М. Методы обезвреживания нефтешламов. Обезвреживание нефтешламов методом сжигания / А. М. Якушева // Отходы и ресурсы. — 2022. — Т. 9. — № 2.
8. Колобова, Е. А. Утилизация нефтешламов для получения аппретированного наполнителя в композиционные материалы / Е. А. Колобова // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. Пенза. : ПензГТУ, 2014, 324с. 57
9. Тимошин, А. Ф., Николаев, А. П., Бердников, А. Г. Способ утилизации нефтешламов на основе анализа промышленной безопасности технологических процессов / А. Ф. Тимошин, А. П. Николаев, А. Г. Бердников // Москва. : Международный научно-исследовательский журнал,. - 2015. - № 11 (42) Часть 2. - С. 103-107

10. Методологические принципы математического моделирования и синтеза композиционных материалов из отходов нефтепереработки / Бормотов А.Н., Кузнецова М.В., Колобова Е.А. // Вестник Брянского государственного технического университета. – 2013. – № 2 (38). – С. 85–94.
11. Теоретические основы математического моделирования композитов из отходов нефтепереработки / Бормотов А.Н., Кузнецова М.В., Колобова Е.А. // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. – 2013. – Т. 1. – № 9 (13). – С. 173–182.
12. Маркин В.Б., Ананьева Е.С., Ананьин С.В. Композиционные материалы с комбинированным наполнителем (непрерывные волокна-наночастицы) // Международный симпозиум восточноазиатских стран по полимерным композиционным материалам и передовым технологиям. Сборник докладов международного симпозиума «Композиты 21 века» 20-22 сентября, Саратов. – С. 70 – 74.
13. Храмцова Л.А., Судакова О.М., Корнилова А.А., Мустафин А.Г., Галиахметов Р.Н. Катализ ультрадисперсных (наноразмерных) металлсодержащих суспензий при переработке нефти // В книге: Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений. Сборник тезисов IX Всероссийской молодежной конференции. Уфа, 2025. С. 223-224.
14. Мустафин И.А., Ахметов А.Ф., Галиахметов Р.Н., Судакова О.М. Термокаталитические превращения тяжелого углеводородного сырьяв присутствии наноразмерных катализаторов на основе никеля и цинка // Химия и технология топлив и масел. 2025. № 2 (648). С. 13-16.

© Судакова О.М., 2026

При подготовке электронного издания использовались следующие программные средства:

- Adobe Acrobat − текстовый редактор;
- Microsoft Word – текстовый редактор.

Все права защищены. Книга или любая ее часть не может быть скопирована, воспроизведена в электронной или механической форме, в виде фотокопии, записи в память ЭВМ, репродукции или каким-либо иным способом, а также использована в любой информационной системе без получения разрешения от издателя. Копирование, воспроизведение и иное использование книги или ее части без согласия издателя является незаконным и влечет уголовную, административную и гражданскую ответственность.

Научное издание

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Материалы XI Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием (г. Уфа, 24 апреля 2026 г.)

Научное электронное издание сетевого доступа

За достоверность информации, изложенной в статьях, ответственность несут авторы. Статьи публикуются в авторской редакции

Подписано к использованию 16.07.2026 г.
Гарнитура «Times New Roman». Объем 19,2 Мб.
Заказ 174.

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»
450008, Башкортостан, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.

Тел.: +7-908-35-05-007
e-mail: red@uust.ru