



# ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК

ISSN 2072-8921

ФГБОУ ВО  
АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. И. И. ПОЛЗУНОВА

№ Т.2  
4  
2022

# Ползуновский ВЕСТНИК

ISSN 2072-8921

Регистрационный номер ПИ № ФС 77-75624  
выдано Федеральной службой по надзору в сфере  
связи, информационных технологий и массовых  
коммуникаций 19.04.2019 г.

Префикс DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921  
ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2002 г.

Периодичность – 4 номера в год

№ 4, том 2 2022 г.

Научный журнал  
входит в перечень ВАК

## ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

**Гурьев Алексей Михайлович**  
д.т.н., проф. АлтГТУ (г. Барнаул)

## ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

**Маюрникова Лариса Александровна**  
д.т.н., проф., зав. каф. «Технология и организация  
общественного питания» КемГУ (г. Кемерово)

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

**Сакович Г. В.**, академик РАН (г. Бийск)  
**Мэй Шунчи**, проф., декан УТУ (г. Ухань, Китай)  
**Лыгденов Б. Д.**, д.т.н., проф. УТУ(г. Ухань, Китай)  
**Солтан О. И. А.**, к.т.н., лектор каф. «Наука о продуктах питания», Сельскохозяйственный факультет,  
Миния университет (г. Эль-Миния, Египет)  
**Бессон Р.**, проф., директор Международного российско-французского центра инноваций и  
трансфера технологий (г. Безансон, Франция)  
**Дебердеев Т. Р.**, д.т.н., зав. каф. «Технологии переработки полимеров и композиционных  
материалов» КНИТУ(г. Казань)  
**Ильясов С. Г.**, д.х.н., заместитель директора по научной работе ИПХЭТ СО РАН (г. Бийск)  
**Блазнов А. Н.**, д.т.н., заведующий лабораторией материаловедения и минерального сырья  
ИПХЭТ СО РАН, (г. Бийск)  
**Петров Е. А.**, д.т.н., проф., декан инженерного спецфакультета БТИ (г. Бийск)  
**Деев В. Б.**, д.т.н., проф., главный научный сотрудник Инжинирингового центра «Литейные  
технологии и материалы» НИТУ МИСиС (г. Москва)  
**Батаев В. А.**, д.т.н., проф. НГТУ (г. Новосибирск)  
**Коновалов С. В.**, д.т.н., проф., зав. каф. «Технологии металлов и авиационного материаловедения»  
Самарского университета (г. Самара)  
**Щетинин М. П.**, д.т.н., проф., проректор по научной работе МГУПП (г. Москва)  
**Тамова М. Ю.**, д.т.н., проф., зав. каф. «Общественного питания и сервиса» КубГТУ (г. Краснодар)  
**Попов В. Г.**, д.т.н., доц., зав. каф. «Товароведение и технологии продуктов питания» ТИУ (г. Тюмень)  
**Егорова Е. Ю.**, д.т.н., доц., зав. каф. «Технология хранения и переработки зерна» АлтГТУ (г. Барнаул)  
**Майоров А. А.**, д.т.н., проф., главный научный сотрудник ФГБНУ ФАНЦА (г. Барнаул)  
**Новоселов С. В.**, д.т.н., доц. АлтГТУ (г. Барнаул)  
**Коньшин В. В.**, д.т.н., проф., зав. каф. «Химическая технология» АлтГТУ (г. Барнаул)  
**Романов А. С.**, д.т.н., проф., зам. директора ООО «Балтийский пекарский дом» (г. Калининград)  
**Алтухов И. В.**, д.т.н., доц. ИрГАУ (г. Иркутск)  
**Гуринович Г. В.**, д.т.н., проф., зав. каф. «Технология продуктов питания животного происхождения»  
КемГУ (г. Кемерово)  
**Ананьева Е. С.**, к.т.н., доц. АлтГТУ (г. Барнаул)

## ОТВЕТСТВЕННЫЙ ЗА ВЫПУСК

**Стопорева Татьяна Александровна**,  
к.т.н., начальник ОРПД АлтГТУ (г. Барнаул)

## ТЕХНИЧЕСКИЙ РЕДАКТОР

**Проскура Николай Анатольевич**,  
редактор АлтГТУ (г. Барнаул)

## УЧРЕДИТЕЛИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ «АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. И. И. ПОЛЗУНОВА»

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ  
ВОДНЫХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ИНДЕКС: 73664 (Урал-Пресс)

## АДРЕС РЕДАКЦИИ И ИЗДАТЕЛЯ

656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина 46, Алтайский государственный технический университет  
им. И.И. Ползунова (АлтГТУ), тел. (3852) 29-09-46, e-mail: polz\_journal@mail.ru, Стопорева Т. А.  
Сайт журнала: <https://ojs.altstu.ru/index.php/PolzVest>  
Дата выхода в свет 30.12.2022 г.  
Цена 600 рублей.



**EDITOR-IN-CHIEF****Aleksey Guriev**Doctor of Technical Sciences, professor at  
ASTU, Barnaul, Russia**DEPUTY EDITOR-IN-CHIEF****Larisa Mayurnikova**Doctor of Technical Sciences, professor at  
KemSU, Kemerovo, Russia**EDITORIAL BOARD**

**Gennady Sakovich**, RAS academician, Biysk, Russia  
**Mei Shunqi**, professor, WTU, Wuhan, China  
**Burial Lygdenov**, Doctor of Technical Sciences, WTU, Wuhan, China  
**Soltan Osama Ismaeil Ahmed**, Candidate of Technical Sciences, Lecturer, Minia University, El-Minia, Egypt  
**Raimond Besson**, professor, Besancon, France  
**Timur Deberdev**, Doctor of Technical Sciences, KNRTU, Kazan, Russia  
**Sergey Iliyosov**, Doctor of Chemical Sciences, IPCET SB RAS, Biysk, Russia  
**Aleksey Blaznov**, Doctor of Technical Sciences, IPCET SB RAS, Biysk, Russia  
**Evgeny Petrov**, Doctor of Technical Sciences, BTI, Biysk, Russia  
**Vladislav Deev**, Doctor of Technical Sciences, NUST MISIS, Moscow, Russia  
**Vladimir Bataev**, Doctor of Technical Sciences, NSTU, Novosibirsk, Russia  
**Sergei Konovalov**, Doctor of Technical Sciences, Samara University, Samara, Russia  
**Mikhail Shchetinin**, Doctor of Technical Sciences, MSUFP, Moscow, Russia  
**Maya Tamova**, Doctor of Technical Sciences, KubSTU, Krasnodar, Russia  
**Vladimir Popov**, Doctor of Technical Sciences, TIU, Tyumen, Russia  
**Elena Egorova**, Doctor of Technical Sciences, ASTU, Barnaul, Russia  
**Aleksandr Mayorov**, Doctor of Technical Sciences, FASCA, Barnaul, Russia  
**Sergei Novoselov**, Doctor of Technical Sciences, ASTU, Barnaul, Russia  
**Vadim Konshin**, Doctor of Technical Sciences, ASTU, Barnaul, Russia  
**Aleksandr Romanov**, Doctor of Technical Sciences, professor, LLC "Baltisky Bakery House",  
Kaliningrad, Russia  
**Igor Altukhov**, Doctor of Technical Sciences, Associate professor, IrSAU, Irkutsk, Russia  
**Galina Gurinovich**, Doctor of Technical Sciences, professor, KemSU, Kemerovo, Russia  
**Elena Ananieva**, Candidate of Technical Sciences, Associate professor, ASTU, Barnaul, Russia

**ISSUE MANAGER****Tatiana Stoporeva**Candidate of Technical Sciences, ASTU,  
Barnaul, Russia**TECHNICAL EDITOR****Nikolay Proskura**

Editor, ASTU, Barnaul, Russia

**FOUNDERS**

POLZUNOV ALTAI STATE TECHNICAL UNIVERSITY (ASTU)

INSTITUTE FOR WATER AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS OF THE SIBERIAN BRANCH OF THE  
RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES (IWEP SB RAS)**PUBLISHER**

Polzunov Altai State Technical University, phone.(3852) 29-09-46, e-mail: polz\_journal@mail.ru

**ADDRESS:** Prospect Lenina 46, office 119 GK, Barnaul, 656038, Altai region, Russia**WEBSITE:** <https://ojs.altstu.ru/index.php/PolzVest>

Signed for printing 30.12.2022



# СОДЕРЖАНИЕ

## ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, МЕТАЛЛУРГИЯ

- М. Х. М. Махан, С. В. Коновалов, И. А. Панченко, Д. Д. Пашкова*  
**Исследование свойств и структуры алюмоматричных композитов, армированных частицами TiO<sub>2</sub>**.....7
- Д. И. Гаврилов, А. В. Жданов, И. В. Беляев*  
**Влияние лазерной модификации поверхности на физико-механические и трибологические свойства штамповой стали** .....14
- Н. Ю. Демиденко, О. Н. Еременко, В. В. Тарнопольская*  
**Получение целлюлозных материалов из растительных биополимеров**.....19
- Д. Н. Сидорова, Н. Н. Местникова, Н. Н. Петрова, Н. Н. Лазарева, А. А. Охлопкова*  
**Разработка состава адгезивов постоянной липкости** .....24
- В. О. Попов, В. Н. Комов, В. В. Малыхин*  
**Малогазовые нанотермиты и относительная сила взрыва смеси Al/MoO<sub>3</sub> с фторполимером** .....31
- В. Э. Зинуров, И. И. Насырова, И. Н. Мадышев, А. А. Галиев*  
**Оценка эффективности сепаратора с соосно расположенными трубами при обеспыливании газовых выбросов при различном угле раскрытия прямоугольных щелей** .....39
- А. П. Банникова, О. М. Горелова, Ю. С. Лазуткина*  
**Изучение возможности переработки толуолсодержащих кубовых остатков в коксохимическом производстве** .....48
- Е. Н. Неверов, И. А. Короткий, П. С. Коротких, Н. С. Голубева*  
**Перспективные направления декарбонизации промышленного производства с высокой составляющей углеродного следа в выпускаемой продукции**.....54
- В. Н. Хмелев, А. В. Шалунов, В. А. Нестеров, А. С. Боченков*  
**Ультразвуковой преобразователь с радиально расположенными пьезокерамическими пакетами** ..... 66
- Ю. С. Лазуткина, О. М. Горелова*  
**Разработка технологии утилизации отходов органических растворителей** ..... 77
- А. В. Шалунов, В. А. Нестеров, Р. Н. Голых, А. С. Боченков, Р. С. Доровских, В. Н. Хмелев*  
**Разработка и исследование ультразвукового коагулятора, основанного на вихревых акустических потоках** ..... 84
- Э. С. Закиров, А. Г. Панов*  
**Разработка тяжелого модификатора чугуна на вермикулярный графит**.....93
- Ю. А. Шлярова, В. В. Шляров, И. А. Панченко, С. В. Коновалов, Р. А. Филиппев*  
**Исследование структуры сплавов систем Al-Si, Mn-Fe-Co методами сканирующей электронной микроскопии**..... 99
- М. М. Копырин, А. Е. Марков, А. А. Дьяконов, С. Н. Данилова, М. П. Лебедев, А. Г. Туисов, А. А. Охлопкова, Н. Н. Лазарева, А. К. Кычкин*  
**Сравнение способов повышения адгезии между бутадиеновым эластомером и базальтово тканью** ..... 109
- Г. А. Кошкин*  
**К вопросу о получении композиционных пьезоэлектрических толстоплёночных покрытий на фосфатных связующих и пьезокерамике системы ЦТС** ..... 118
- Е. А. Носова, А. П. Амосов*  
**Исследование искажений кристаллической решётки в твёрдом растворе алюминиевого сплава Д16 (AA2024) после отжига и старения** ..... 125
- А. Г. Панов, И. Ф. Шаехова, Ч. А. Гимазетдинова, Т. В. Соченко*  
**О проблеме идентификации структур аусферитного высокопрочного чугуна производственными методами контроля**..... 133

<i>Д. Д. Ефрюшин, А. А. Беушев</i> <b>Изучение процесса ацетилирования сульфатного лигнина в среде «тионилхлорид – толуол – серная кислота» .....</b>	141	<i>Е. В. Арышенский, М. А. Лапшов, М. В. Солопаев, С. В. Коновалов</i> <b>Влияние термической обработки на сплавы системы Al-Mg-Si с избытком кремния и малыми циркониевыми добавками.....</b>	166
<i>Ф. А. Губарев</i> <b>Визуализация горения нанопорошков металлов с применением импульсного и непрерывного лазеров подсветки .....</b>	151	<i>Н. В. Коренева, О. С. Беушева, Д. Д. Ефрюшин</i> <b>Изучение зависимости эксплуатационных свойств плитных материалов на основе древесины лиственницы от условий прессования .....</b>	177
<i>М. Махмудзода, Б. Б. Эшов, И. Н. Ганиев, Д. Х. Джайлоев, Ф. А. Рахимов</i> <b>Кинетика окисления алюминиевого сплава АК7 и композиционного материала на основе алюминия Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> («Оксидаль») в твердом состоянии .....</b>	159	<i>С. А. Халёрских, Е. С. Ананьева</i> <b>Влияние компонентного состава на ударную вязкость отвержденного полиматричного связующего.....</b>	184
		<i>С. Г. Иванов, М. А. Гурьев, А. И. Аугсткэлн, С. А. Земляков, А. М. Гурьев</i> <b>Разработка технологии газового борирования в замкнутых объемах.....</b>	193
<b>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ .....</b>			200

# CONTENTS

## CHEMICAL TECHNOLOGIES, MATERIALS SCIENCES, METALLURGY

<i>H. M. Mahan, S. V. Konovalov, I. A. Panchenko, D. D. Pashkova</i> <b>Study of the properties and structure of aluminum matrix composites reinforced with TiO<sub>2</sub> particles.....</b>	7
<i>D. I. Gavrilov, A. V. Zhdanov, I. V. Belyaev</i> <b>Effect of laser surface modification on physico-mechanical and tribological properties of stamped steel.....</b>	14
<i>N. Yu. Demidenko, O. N. Eremenko, V. V. Tarnopolskaya</i> <b>Production of cellulosic materials from plant biopolymers.....</b>	19
<i>D. N. Sidorova, N. N. Mestnikova, N. N. Petrova, N. N. Lazareva, A. A. Okhlopko</i> <b>Development of the composition of permanent sticking adhesives .....</b>	24
<i>V. O. Popov, V. V. Malykhin, V. N. Komov</i> <b>Small-phase Nanothermites and the Relative Explosion Force of an Al/MoO<sub>3</sub> Mixture with a Fluoropolymer .....</b>	31
<i>V. E. Zinurov, I. I. Nasyrova, I. N. Madyshev, A. A. Galiev</i> <b>Evaluation of the efficiency of a separator with coaxially arranged pipes when dedusting gas emissions at different angles of opening rectangular slots.....</b>	39
<i>A. P. Bannikova, O. M. Gorelova, Yu. S. Lazutkina</i> <b>Study of toluene-containing residue from rectification recycling in coke production ...</b>	48
<i>E. N. Neverov, I. A. Korotkiy, P. S. Korotkih, N. S. Golubeva</i> <b>Promising directions for decarbonization of industrial production with a high carbon footprint in out-put products .....</b>	54
<i>V. N. Khmelev, A. V. Shalunov, V. A. Nesterov, A. S. Bochenkov</i> <b>Ultrasonic transducer with radially positioned piezoceramic packages .....</b>	66
<i>Y. S. Lazutkina O. M. Gorelova</i> <b>Development of organic solvent waste recycling technology.....</b>	77
<i>A. V. Shalunov, V. A. Nesterov, R. N. Golykh, A. S. Bochenkov, R. S. Dorovskikh, V. N. Khmelev</i> <b>Development and research of ultrasonic coagulator based on vortex acoustic flows.....</b>	84
<i>E. S. Zakirov, A. G. Panov</i> <b>Development of the heavy master-alloy for compacted graphite iron .....</b>	93
<i>Yu. A. Shliarova, V. V. Shlyarov, I. A. Panchenko, S. V. Konovalov, R. A. Filipiev</i> <b>Study of the structure of Al-Si and Mn-Fe-Co alloys by scanning electron microscopy.....</b>	99
<i>M. M. Kopyrin, A. E. Markov, A. A. Dyakonov, S. N. Danilova, M. P. Lebedev, A. G. Tuisov, A. A. Okhlopko, A. K. Kychkin, N. N. Lazareva, A. A. Kychkin</i> <b>Comparison of methods to increase adhesion between butadiene elastomer and basalt fabric .....</b>	109
<i>G. A. Koshkin</i> <b>On the matter of obtaining the composite piezoelectric thick film coatings based of phosphate binders and PZT piezo ceramics.....</b>	118
<i>E. A. Nosova, A. P. Amosov</i> <b>Research of crystal lattice distortion in solid solution of aluminum alloy D16 (AA2024) after annealing and aging .....</b>	125
<i>A. G. Panov, I. F. Shaekhova, Ch. A. Gimazetdinova, T. V. Sochenko</i> <b>On the problem of the identifying the structures of austempered high-strength cast iron using production control methods.....</b>	133
<i>D. D. Efrushin, A. A. Beushev</i> <b>Studying the acetylation process of sulfate lignin in the “thionyl chloride - toluene - sulfuric acid” environment .....</b>	141
<i>F. A. Gubarev</i> <b>Metal nanopowders combustion imaging using illumination from pulsed and continuous wave lasers .....</b>	151

*M. Mahmudzoda, B. B. Eshov, I. N. Ganiev,  
Ja. H. Jailoev, F. A. Rahimov*

**Oxidation kinetics of AK7 aluminum alloy  
and composite material based on aluminum  
Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> («Ox-idalle») in the solid state .....159**

*E. V. Arishenskiy, M. A. Lapshov, M. V. Solopa-  
yev, S. V. Konovalov*

**Influence of heat treatment on alloys of  
the Al-Mg-Si system with an excess of silicon  
and small zir-conium additives .....166**

*N. V. Koreneva, O. S. Beusheva, D. D Efyushin*

**Research on the dependence of the per-  
formance properties of board materials of larch  
wood on pressing conditions..... 177**

*S. A. Khaperskikh, E. S Anan'eva*

**Effect of the component composition on  
the impact strength of the cured polymatric  
binder ..... 184**

*S. G. Ivanov, M. A. Guryev, A. I. Augstkaln,  
S. A. Zemlyakov, A. M. Guryev*

**Development of gas boriding technology  
in sealed volumes.....193**

**AUTHOR'S INDEX ..... 200**

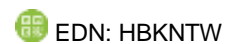


Научная статья

2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 536.425:539.25

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.001



## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ TiO<sub>2</sub>

Махан Хамид Мохаммед Махан<sup>1</sup>, Сергей Валерьевич Коновалов<sup>2</sup>,  
Ирина Алексеевна Панченко<sup>3</sup>, Диана Дмитриевна Пашкова<sup>4</sup>

<sup>1,2</sup> Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

<sup>1</sup> Средний технический университет, Дивала, Ирак

<sup>2,3</sup> Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, Россия

<sup>1</sup> hamid19812052016@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8421-2996>

<sup>2</sup> konovalov@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

<sup>3</sup> i.r.i.ss@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3656-2836>

<sup>4</sup> pashkova\_dianka@mail.ru

**Аннотация.** Получены алюмоматричные композиционные материалы на основе сплава AA2024 и наночастиц TiO<sub>2</sub>, варьирующихся от 0 до 7,5 масс. %. Было проведено исследование твердости и износа и установлено, что увеличение содержания наночастиц оксида титана с 0 до 5 масс.% приводит к увеличению твердости с 39 до 64 HRB с дальнейшим снижением до 38 HRB, в то время как скорость износа уменьшается в обратной последовательности. Проведены исследования структуры материала и поверхности износа методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что поверхности износа имеют неравномерное строение, что свидетельствует о том, что скорость износа является результатом различных механизмов разрушения. Установлено, что структура сплава состоит из многочисленных междендритных матричных композитов и мелких выделений, рассеянных по всему объему. Показано, что междендритная зона окаймлена Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe и Al(Cu, Mn, Fe, Si). Выявлены интерметаллические композиты Al<sub>3</sub>TiCu и Al<sub>9</sub>TiFe.

**Ключевые слова:** интерметаллические соединения, наночастицы, алюминиевая матрица; твердость; скорость износа, структура.

**Благодарности:** Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 0809-2021-0013.

**Для цитирования:** Исследование свойств и структуры алюмоматричных композитов, армированных частицами TiO<sub>2</sub> / М. Х. М. Махан [и др.] // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т. 2. С. 7–13. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.001. EDN: <https://elibrary.ru/HBKNTW>.



Original article

## STUDY OF THE PROPERTIES AND STRUCTURE OF ALUMINUM MATRIX COMPOSITES REINFORCED WITH TiO<sub>2</sub> PARTICLES

Hamid M. Mahan<sup>1</sup>, Sergey V. Konovalov<sup>2</sup>, Irina A. Panchenko<sup>3</sup>,  
Diana D. Pashkova<sup>4</sup>

<sup>1,2</sup> Samara National Research University, Samara, Russia

<sup>1</sup> Middle Technical University, Divala, Iraq

<sup>2,3</sup> Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

<sup>1</sup> hamid19812052016@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8421-2996>

<sup>2</sup> konovalov@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

<sup>3</sup> i.r.i.ss@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3656-2836>

<sup>4</sup> pashkova\_dianka@mail.ru

**Abstract.** Alumina-matrix composite materials based on the AA2024 alloy and TiO<sub>2</sub> nanoparticles varying from 0 to 7.5 wt. % have been obtained. A study of hardness and wear was carried out and it was found that increasing the content of titanium oxide nanoparticles from 0 to 5 wt. % leads to an increase in hardness from 39 to 64 HRB, with a further decrease to 38 HRB while the wear rate decreases in reverse order. The structure of the material and the wear surface were studied by optical and scanning electron microscopy. It is shown that the wear surfaces have an uneven structure, which indicates that the wear rate is the result of various failure mechanisms. It has been established that the structure of the alloy consists of numerous interdendritic matrix composites and fine precipitates scattered throughout the volume. It is shown that the interdendritic zone is bordered by Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe and Al(Cu, Mn, Fe, Si). Intermetallic composites Al<sub>3</sub>TiCu and Al<sub>9</sub>TiFe have been revealed.

**Keywords:** intermetallic compounds, nanoparticles, aluminum matrix; hardness; wear rate, structure.

**Acknowledgements:** The study was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation № 0809-2021-0013.

**For citation:** Mahan, H. M., Konovalov, S. V., Panchenko, I. A. & Pashkova, D. D. (2022). Study of the properties and structure of aluminum matrix composites reinforced with TiO<sub>2</sub> particles. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 7-13. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.001.EDN: <https://elibrary.ru/HBKNTW>.

### ВВЕДЕНИЕ

Алюминий и сплавы на его основе широко используются в различных областях благодаря уникальным и замечательным характеристикам, включая коррозионную стойкость, низкую плотность, высокую пластичность, достаточно высокую прочность, высокую отражательную способность и сравнительно низкую стоимость [1–7].

Выполнено большое количество исследований по анализу роли армирования различными частицами на свойства конечного изделия. Так, композиты с алюминиевой матрицей (Aluminum matrix composites – AMC), армированные керамическими частицами, широко используются в автомобильной и аэрокосмической отраслях благодаря своим уникальным механическим свойствам [8, 9]. Добавление соответствующего количества

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiC повышает износостойкость алюминиевых сплавов.

Влияние объемной доли, пористости и размера частиц SiC на износостойкость матричных композитов из алюминиевого сплава, полученного методами порошковой металлургии, было исследовано в [10, 11]. Экспериментальные результаты показали, что износостойкость алюминиевого сплава улучшилась за счет увеличения содержания SiC [12].

Размер и объемный процент армирования, а также тип контакта «матрица–армирование» влияют на механические характеристики композитов с металлической матрицей (metal matrix composites – MMC). Чтобы сделать материал более прочным, требуется небольшое и стабильное армирование с прочными межфазными соединениями, равномерно распределенными в матрице [13].

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ TiO<sub>2</sub>

Повышенная прочность и модуль упругости являются одними из преимуществ композитов с металлической матрицей с армированием частицами [14]. Износ является одним из важнейших явлений, возникающих при контакте алюминиевых композитов с металлической матрицей с твердыми частицами. Добавление SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C и TiC, в сплав на основе алюминия оказывает значительное влияние на износостойкость композитов [15].

Композитные материалы, а также связанные с ними технологии проектирования и производства стали одним из самых значительных достижений в истории материалов. Композиты – это многофункциональные материалы с уникальными механическими и физическими свойствами, которые можно адаптировать к требованиям конкретного применения [16]. Порошок сплава смешивается с армирующими частицами для создания однородной матрицы. Такие операции, как прокатка и экструзия, необходимы для обработки композитов из нанопорошков / частиц, поскольку они требуются для правильной консолидации композита [17].

Несмотря на их высокую удельную прочность и превосходную тепло- и электропроводность, сплавы на основе алюминия имеют ограниченное применение из-за их низкой твердости и плохой износостойкости [18]. Их трибологические свойства можно значительно улучшить, укрепив их керамическими нано/микрочастицами. Получаемые материалы обладают высокими характеристиками износостойкости и твердости и значительно улучшают механические характеристики базовых алюминиевых сплавов [19].

Таким образом, целью настоящей работы является исследование структуры и свойств материала, полученного путем добавления различного количества наночастиц TiO<sub>2</sub> в матрицу сплава AA 2024.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве базового материала выбран алюминиевый сплав AA 2024 (92,2 % Al, 0,73 % Si, 0,20 Fe, 5,2 % Cu, 0,50 % Mn, 1,04 % Mg, 0,11 % Zn, 0,01 % Ti, 0,01 % Pb (масс.%)). В качестве армирующих материалов был выбран порошок из наночастиц TiO<sub>2</sub> (производитель Changsha Santech Co. КНР). Для получения алюминиевого композита доля нанопорошка в сплаве варьировалась и составляла 0, 2,5, 5,0 и 7,5 масс. %.

Для обеспечения полного расплавления содержимого образцы композиционного ма-

териала нагревали до 700 °C в графитовом тигле с использованием электропечи NabethermNAB\_8101. Для получения однородной смеси армирующих частиц в матрице порошок оксида титана перемешивали в течение примерно 4 мин. при 200 об/мин. Затем расплавленный металл заливали в металлическую форму, образцы нагревали до 500 °C в печи с циркуляцией воздуха в течение 3 ч., охлаждали водой при температуре окружающей среды и проводили старение в течение 3 ч при 175 °C.

Все эксперименты проводились в соответствии с американскими стандартами (ASTM). Для определения твердости образцов использовали цифровой анализатор твердости по Виккерсу (LagyeHBRVS – 18705). Все образцы испытали на твердость и выполнили их статистическую обработку.

Для исследования микроструктуры образцов использовали сканирующий электронный микроскоп TESCANVEGA. Реактив Кролла (H<sub>2</sub>O:HNO<sub>3</sub>:HF = 92:6:2) использовали для травления образцов в поперечном сечении в течение 15 с.

В соответствии со стандартами ASTM G 99-95 скорость износа образцов с размерами 30x10 мм оценивали с помощью штифта на измерителе износа дискового типа. Скорость диска – 277,4 об/мин, скорость скольжения – 6 см/с, прилагаемая нагрузка – 5, 10, 15 и 20 Н в течение 10 мин; твердость диска – 385 HV, он изготовлен из нержавеющей стали.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние различного содержания наночастиц TiO<sub>2</sub> на твердость композитного материала приведено в таблице 1. По сравнению с исходным алюминиевым сплавом добавление 2,5 масс. % TiO<sub>2</sub> приводит к значительному увеличению твердости (на 41 %). Наибольшая твердость 55 и 64 HRB была достигнута при 2,5 и 5 масс. % TiO<sub>2</sub> соответственно.

Хорошее распределение мелких включений Al<sub>2</sub>CuMg и частиц алюминия в микроструктуре может свидетельствовать об увеличении твердости после добавления наночастиц. Более мелкие интерметаллические соединения могут играть эффективную роль в закреплении границ зерен и повысить твердость на основе правила Холла-Петча [20]. Однако увеличение массовой доли TiO<sub>2</sub> до 7,5 масс. % привело к значительному снижению твердости. Это можно объяснить увеличением количества наночастиц в сплаве при 7,5 масс. % TiO<sub>2</sub>, что может исказить микроструктуру алюмоматричного композита, о чем указывают авторы [21].

Таблица 1 – Изменение твердости композиционного материала в зависимости от содержания TiO<sub>2</sub>

Table 1 - Change of the hardness of the composite material depending on the content of TiO<sub>2</sub>

TiO <sub>2</sub> , масс.%	Твердость, HRB
0	39
2,5	55
5,0	64
7,5	38

Добавление 2,5–5 масс. % наночастиц TiO<sub>2</sub> к алюминиевому сплаву снижает износостойкость, при этом наибольшее снижение происходит при 5 масс. % (таблица 2). Логичным объяснением этого явления является увеличение твердости. Однако увеличение количества оксида титана в сплавах АА 2024 свыше 5 % масс. приводит к повышению износостойкости. Таким образом, скорость деформации алюминиевого сплава будет увеличиваться в результате увеличения содержания TiO<sub>2</sub>. В связи с этим можно констатировать, что износостойкость обратно пропорциональна твердости [22].

Таблица 2 – Изменение скорости износа композиционного материала в зависимости от содержания TiO<sub>2</sub>

Table 2 - Change in the wear rate of the composite material depending on the content of TiO<sub>2</sub>

TiO <sub>2</sub> , масс.%	Скорость износа, 10 <sup>-8</sup> г/см			
	Нагрузка, Н			
	5	10	15	20
0	6,0	7,8	8,1	13,4
2,5	4,6	6,0	6,7	10,9
5	4,2	4,9	5,7	10,2
7,5	6,4	6,0	9,9	14,8

При исследовании поверхности износа, выполненного методами СЭМ, видны сильно-выпуклые структуры, характерные для вязкого разрушения. При износе высокопрочных алюминиевых сплавов межкристаллитное повреждение будет вызвано ростом микропустот. СЭМ изображения показывают, что поверхности износа имеют неравномерное строение, что свидетельствует о том, что скорость износа является результатом различных механизмов разрушения. Большие

четкие канавки превращаются в мелкие царапины вдоль направления скольжения.

На рисунке 1 показаны изображения микроструктуры четырех образцов с различным массовым процентным содержанием TiO<sub>2</sub>. Микроструктуры состоят из многочисленных междендритных матричных композитов и мелких включений, рассеянных по всей микроструктуре. Отчетливо можно отметить, что наиболее однородные выделения наблюдаются при 2,5 и 5 % масс. TiO<sub>2</sub>.

Равномерное распределение этих частиц и меньшая пористость привели к улучшению механических свойств алюминиевого композитного материала по сравнению с литой матрицей.

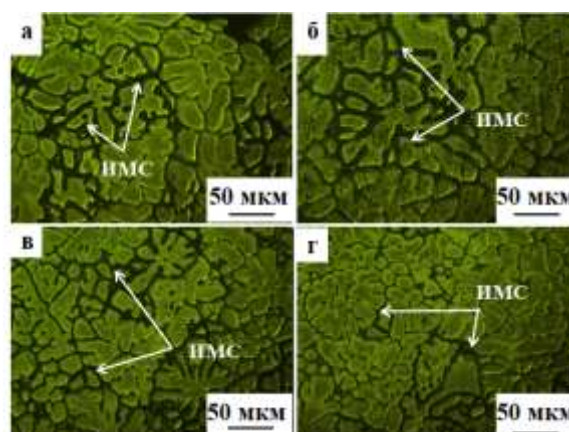


Рисунок 1 – Результаты оптической микроскопии: а) 0 % TiO<sub>2</sub>; б) 2,5 % TiO<sub>2</sub>; в) 5 % TiO<sub>2</sub>; г) 7,5 % TiO<sub>2</sub>. ИМС – интерметаллические соединения

Figure 1 - Results of optical microscopy: а) 0%TiO<sub>2</sub>, б) 2.5%TiO<sub>2</sub>, в) 5%TiO<sub>2</sub>, г) 7.5%TiO<sub>2</sub>. IMC-intermetallic compounds

Для анализа микроструктуры и интерметаллических композитов было проведено исследование методами СЭМ (рисунок 2).

Установлено, что происходит измельчение включений и их более равномерное распределение по микроструктуре. Из-за высокой температуры растворения этих интерметаллических соединений вокруг междендритной зоны сформировались Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe и Al (Cu, Mn, Fe, Si). Интерметаллические композиты Al<sub>3</sub>TiCu и Al<sub>9</sub>TiFe возникли в материале в связи с добавлением оксида титана.

При наличии меди происходит ее замещение в кристаллической структуре структурой алюминидов титана. При добавлении TiO<sub>2</sub> до 2,5 масс. % размер выделений Al<sub>2</sub>CuMg уменьшается. Поскольку соединения, бога-

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ TiO<sub>2</sub>

тые титаном, замещают большое количество меди в алюминиевой матрице, фаза состава Al<sub>2</sub>CuMg не может образовываться после добавления 5% TiO<sub>2</sub>. Это предотвращает образование включений [23].

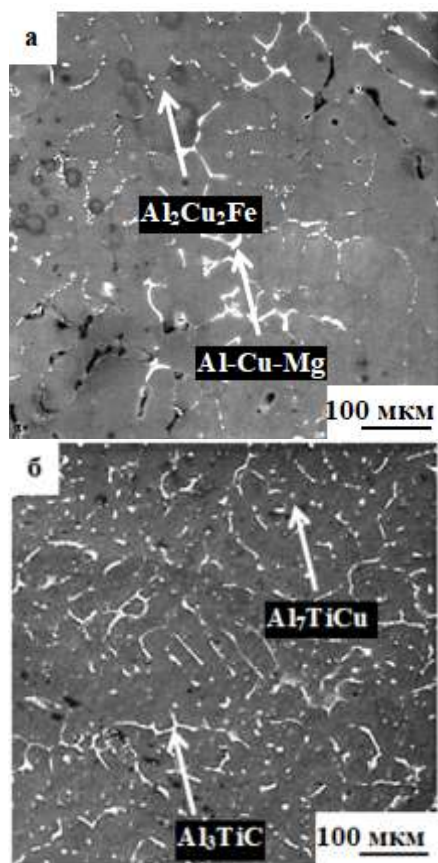


Рисунок 2 – Микроструктура сплава (результаты СЭМ): а) 2,5 % TiO<sub>2</sub>; б) 5 % TiO<sub>2</sub>

Figure 2 - Microstructure of the alloy (SEM results): a) 2.5%TiO<sub>2</sub>, b) 5%TiO<sub>2</sub>

Вместо формирования фазы состава Al<sub>2</sub>CuMg происходит образование Al<sub>6</sub>CuMg<sub>4</sub>. При добавлении титана в сплав системы Al–Mg–Cu растворимость меди снижается. Это связано с образованием интерметаллических соединений, таких как Al<sub>3</sub>TiCu и Al<sub>7</sub>TiCu<sub>4</sub>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнено исследование на твердость, скорость износа и проанализирована микроструктура сплава AA 2024 с добавлением различного количества нанопорошка TiO<sub>2</sub>. Показано, что алюмоматричный композитный материал с оксидом титана с содержанием 2,5–5 масс. % продемонстрировал улучшение твердости на 31–64 % по сравнению с неармированной алюминиевой матрицей. Наночастицы увеличили износо-

стойкость композитного материала на 25 % по сравнению с неармированной алюминиевой матрицей.

Установлено, что добавление наночастиц в сплав AA 2024 может значительно улучшить его физические качества, что позволит увеличить использование алюминиевых сплавов во многих промышленных приложениях.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Çetin, M. Abrasive wear behavior of cast Al–Si–Mn alloys // Proc. Inst. Mech. Eng. Part E J. Process Mech. Eng. – 2019. – Vol. 233. – № 4. – P. 908–918. DOI: 10.1177/0954408918818735.
2. Rambabu, P., Prasad, N.E., Kutumbarao, V.V., Wanhill, R.J.H. Aluminum alloys for aerospace applications, in Aerospace Materials and Material Technologies. – Springer. 2017. – P. 29–52. DOI: 10.1007/978-981-10-2134-3-2.
3. Çolak, M., Arslan, I. Investigation of Wear Properties of Grain Refined and Modified A319 Aluminum Alloy Produced with Sand and Permanent Mold // International Journal of Science and Engineering Investigations. – 2018. – Vol. 7(83). – 2017. – P. 134–137.
4. Nosova, E., Erisov, Y., Grechnikov, F. Multi-cycle rolled aluminum alloy 3103 sandwiches: Mechanical properties and stamp ability // MATEC Web of Conferences. – 2017. – Vol. 129. – № 02021. – 5 p. DOI: 10.1051/mateconf/201712902021.
5. Geng, Y., Panchenko, I., Konovalov, S., Chen, X., Ivanov, Y. Effect of electron beam energy densities on the surface morphology and tensile property of additively manufactured Al–Mg alloy // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2021. – Vol. 498. – P. 15–22. DOI: 10.1016/j.nimb.2021.04.008.
6. Osintsev, K., Konovalov, S., Gromov, V., Panchenko, I., Chen, X. Phase composition prediction of Al–Co–Cr–Fe–Ni high entropy alloy system based on thermodynamic and electronic properties calculations. Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 46. – P. 961–965. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.01.079.
7. Osintsev, K., Konovalov, S., Gromov, V., Panchenko, I., Ivanov, Y. Microstructural and mechanical characterisation of non-equiatomic Al<sub>2</sub>.1Co<sub>0</sub>.3Cr<sub>0</sub>.5FeNi<sub>2</sub>.1 high-entropy alloy fabricated via wire-arc additive manufacturing // Philosophical Magazine Letters. – 2021. – Vol. 101 (9). – P. 353–359. DOI: 10.1080/09500839.2021.1936257.
8. Jambukar, G.B., Kharde, D.Y. Dry Sliding Wear Behavior of Al–Si–Ti Alloys Using Taguchi Method // International Journal of Science and Research. – 2014. – Vol. 3(11). – 6 p.
9. Kang, N., Coddet, P., Liao, H., Baur, T., Coddet, C. Wear behavior and microstructure of hypereutectic Al–Si alloys prepared by selective laser melting // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 378. – P. 142–149. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.03.221.
10. Vidyarthi, M.K., Ghose, A.K., Chakrabarty, I. Effect of deep cryogenic treatment on the microstruc-

ture and wear performance of Cr–Mn–Cu white cast iron grinding media // *Cryogenics*. – 2013. – Vol. 58. – P. 85–92. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2013.10.005.

11. Franco, V., Ashiuchi, E.S., Reißig, L., Araújo, J.A. Effect of a deep cryogenic treatment on wear and microstructure of a 6101 aluminum alloy // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2016. – Vol. 2016. – 12 p. DOI: 10.1155/2016/1582490.

12. Valdés, R., Freulon, A., Deschamps, J.B., Qian, M., Lacaze, J. Phase equilibria and solidification of Mg-rich Al–Mg–Si alloys // *Materials Science Forum*. – 2006. – Vol. 508. – P. 621–628. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.508.621.

13. Araghchi, M., Mansouri, H., Vafaei, R., Guo, Y. A novel cryogenic treatment for reduction of residual stresses in 2024 aluminum alloy // *Materials Science and Engineering: A*. – 2017. – Vol. 689. – P. 48–52. DOI: 10.1016/j.msea.2017.01.095.

14. Haung, Y., Dong, L., Michael, S. The Effect of Cold Treatment on Mechanical Properties of AA6061 by Dry Ice // *Chinese Journal of Metallurgy*. – 2016. – Vol. 19. – P. 211–220.

15. Esteban, G., Bellón, B., Martínez, E., Papadimitriou, I., LLorca, J. Strengthening of Al–Cu alloys by Guinier–Preston zones: Predictions from atomistic simulations // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. – 2019. – Vol. 132. – № 103675. – 6 p. DOI: 10.1016/j.jmps.2019.07.018.

16. Bhat, A., Budholiya, S., Raj, S.A., Sultan, M.T.H., Hui, D., Shah, A.U.M., Safri, S.N.A. Review on nanocomposites based on aerospace applications // *Nanotechnology Reviews*. – 2021. – Vol. 10(1). – P. 237–253. DOI: 10.1515/ntrev-2021-0018.

17. Paidar, M., Asgari, A., Ojo, O., Saberi, A. Mechanical properties and wear behavior of AA5182/WC nanocomposite fabricated by friction stir welding at different tool traverse speeds // *J Mater Eng Perform*. – 2018. – Vol. 27(4). – P. 1714–24. DOI: 10.1007/s11665-018-3297-7.

18. Mondal, S. Aluminum or its alloy matrix hybrid Nano composites // *Met Mater Int*. – 2021. – Vol. 27. – № 2188. – P. 204. DOI: 10.1007/s12540-020-00750-5.

19. Ramezanali, F., Hamed, J., Roohollah, J. Development and characterization of in-situ AA2024–Al3NiCu composites // *International journal of metal-casting*. – 2022. – V. 16. – P. 1–15. DOI: 10.1007/s40962-021-00752.

20. Shahi, A., Heydarzadeh, M., Ahmadkhaniha, D., Ghambari, M. In situ formation of Al–Al3Ni composites on commercially pure aluminum by friction stir processing // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2014. – Vol. 75. – P. 1331–1337. DOI 10.1007/s00170-014-6162-3.

21. Rao, V.R., Ramanaiah, N., Sarcar, M.M.M. Fabrication and investigation on properties of TiC reinforced Al7075 metal matrix composites // *Applied Mechanics and Materials*. – 2014. – Vol. 592. – P. 349–353. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.592-594.349.

22. Samarai, R.A., Haftirman, A.K., Al-Douri, Y. Effect of load and sliding speed on wear and friction of aluminum-silicon casting alloy. *International Journal of Scientific and Research Publications*. – 2012. – Vol. 2(3). – P. 1–4.

23. Wang, Y., Lu, Y., Zhang, S., Zhang, H., Wang, H., Chen, Z. Characterization and strengthening effects of different precipitates in Al–7Si–Mg alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 885. – № 161028. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161028.

### Информация об авторах

*М. Х. М. Махан – аспирант кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского национального исследовательского университета им. Академика С.П. Королева; инженер Среднего технического университета.*

*С. В. Коновалов – доктор технических наук, профессор, проректор по научной и инновационной деятельности Сибирского государственного индустриального университета, главный научный сотрудник Самарского национального исследовательского университета им. Академика С.П. Королева;*

*И. А. Панченко – кандидат технических наук, заведующий лабораторией электронной микроскопии и обработки изображений Сибирского государственного индустриального университета.*

*Д. Д. Пашкова – лаборант Управления научных исследований Сибирского государственного индустриального университета.*

### REFERENCES

1. Çetin, M. (2019). Abrasive wear behavior of cast Al–Si–Mn alloys *Proc. Inst. Mech. Eng. Part E. J. Process Mech. Eng.* (233)4, 908–918, DOI: 10.1177/0954408918818735.

2. Rambabu, P., Prasad, N.E., Kutumbarao, V.V., Wanhill, R.J.H. (2017). Aluminum alloys for aerospace applications, in *Aerospace Materials and Material Technologies*. Springer. 29–52. DOI: 10.1007/978-981-10-2134-3-2.

3. Çolak, M., Arslan, I. (2018). Investigation of Wear Properties of Grain Refined and Modified A319 Aluminum Alloy Produced with Sand and Permanent Mold. *International Journal of Science and Engineering Investigations*, 7(83), 134–137.

4. Nosova, E., Erisov, Y., Grechnikov, F. (2017). Multi-cycle rolled aluminum alloy 3103 sandwiches: Mechanical properties and stamp ability. *MATEC Web of Conferences*. (129), 02021. DOI: 10.1051/mateconf/201712902021.

5. Geng, Y., Panchenko, I., Kononov, S., Chen, X., Ivanov, Y. (2021). Effect of electron beam energy densities on the surface morphology and tensile property of additively manufactured Al–Mg alloy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. (498), 15–22. DOI: 10.1016/j.nimb.2021.04.008.

6. Osintsev, K., Kononov, S., Gromov, V., Panchenko, I., Chen, X. (2021). Phase composition prediction of Al–Co–Cr–Fe–Ni high entropy alloy system based on thermodynamic and electronic properties calculations.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ TiO<sub>2</sub>

*Materials Today: Proceedings.* (46), 961-965. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.01.079.

7. Osintsev, K., Konovalov, S., Gromov, V., Panchenko, I., Ivanov, Y. (2021). Microstructural and mechanical characterisation of non-equiatom Al<sub>2</sub>.1Co<sub>0.3</sub>Cr<sub>0.5</sub>FeNi<sub>2.1</sub> high-entropy alloy fabricated via wire-arc additive manufacturing. *Philosophical Magazine Letters.* 101(9), 353-359. DOI: 10.1080/09500839.2021.1936257.

8. Jambukar, G.B., Kharde, D.Y. (2014). Dry Sliding Wear Behavior of Al-Si-Ti Alloys Using Taguchi Method. *International Journal of Science and Research.* (3)11, 6 p.

9. Kang, N., Coddet, P., Liao, H., Baur, T., Coddet, C. (2016). Wear behavior and microstructure of hypereutectic Al-Si alloys prepared by selective laser melting. *Applied Surface Science.* (378), 142-149. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.03.221.

10. Vidyarthi, M.K., Ghose, A.K., Chakrabarty, I. (2013). Effect of deep cryogenic treatment on the microstructure and wear performance of Cr-Mn-Cu white cast iron grinding media. *Cryogenics.* (58), 85-92. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2013.10.005.

11. Franco, V., Ashiuchi, E.S., Reißig, L., Araújo, J.A. (2016). Effect of a deep cryogenic treatment on wear and microstructure of a 6101 aluminum alloy. *Advances in Materials Science and Engineering.* (2016), 12 p. DOI: 10.1155/2016/1582490.

12. Valdés, R., Freulon, A., Deschamps, J.B., Qian, M., Lacaze, J. (2006). Phase equilibria and solidification of Mg-rich Al-Mg-Si alloys. *Materials Science Forum.* (508), 621-628. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.508.621.

13. Araghchi, M., Mansouri, H., Vafaei, R., Guo, Y. (2017). A novel cryogenic treatment for reduction of residual stresses in 2024 aluminum alloy. *Materials Science and Engineering: A.* (689), 48-52. DOI: 10.1016/j.msea.2017.01.095.

14. Haung, Y., Dong, L., Michael, S. (2016). The Effect of Cold Treatment on Mechanical Properties of AA6061 by Dry Ice. *Chinese Journal of Metallurgy.* (19), 211-220.

15. Esteban, G., Bellón, B., Martínez, E., Papadimitriou, I., LLorca, J. (2019). Strengthening of Al-Cu alloys by Guinier-Preston zones: Predictions from atomistic simulations. *J. of the Mechanics and Physics of Solids.* (132), 103675. DOI: 10.1016/j.jmps.2019.07.018.

16. Bhat, A., Budholiya, S., Raj, S.A., Sultan, M.T.H., Hui, D., Shah, A.U.M., Safri, S.N. (2021). A Review on nanocomposites based on aerospace applications. *Nanotechnology Reviews.* (10)1, 237-253. DOI: 10.1515/ntrev-2021-0018.

17. Paidar, M., Asgari, A., Ojo, O., Saberi, A. (2018). Mechanical properties and wear behavior of AA5182/WC nanocomposite fabricated by friction stir welding at different tool traverse speeds. *J. Mater Eng Perform.* (27)4, 1714-24. DOI: 10.1007/s11665-018-3297-7.

18. Mondal, S. (2021). Aluminum or its alloy matrix hybrid Nano composites. *Met Mater Int.*(27) 2188, 204. DOI: 10.1007/s12540-020-00750-5.

19. Ramezanali, F., Hamed, J., Roohollah, J. (2022). Development and characterization of insitu AA2024-Al3NiCu composites. *Int. J. of metal-casting.* (16), 1-15. DOI:10.1007/s40962-021-00752.

20. Shahi, A., Heydarzadeh, M. Ahmadkhaniha, D., Ghambari, M. (2014). In situ formation of Al-Al<sub>3</sub>Ni composites on commercially pure aluminum by friction stir processing. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology.* (75), 1331-1337. DOI: 10.1007/s00170-014-6162-3.

21. Rao, V.R., Ramanaiah, N., Sarcar, M.M.M. (2014). Fabrication and investigation on properties of TiC reinforced Al7075 metal matrix composites. *Applied Mechanics and Materials* (592), 349-353. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.592-594.349.

22. Samarai, R.A., Haftirman, A.K., Al-Douri, Y. (2012). Effect of load and sliding speed on wear and friction of aluminum-silicon casting alloy. *Int. J. of Scientific and Research Publications.* (2)3, 1-4.

23. Wang, Y., Lu, Y., Zhang, S., Zhang, H., Wang, H., Chen, Z. (2021). Characterization and strengthening effects of different precipitates in Al-7Si-Mg alloy. *J. of Alloys and Compounds.* (885), 161028. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161028.

### Information about the authors

H. M. Mahan - postgraduate student of the Department of Metal Technology and Aviation Materials Science, Samara National Research University; Engineer at the Middle Technical University.

S. V. Konovalov - Doctor of Technical Sciences, Professor, Vice-Rector on Science and Innovation at the Siberian State Industrial University; Chief Researcher of Samara National Research University.

I. A. Panchenko - Candidate of Technical Sciences, Head of the Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing.

D. D. Pashkova - laboratory assistant of the Department of Scientific Research of the Siberian State Industrial University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.

The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.



Научная статья

2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК536.425:539.25

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.002

 EDN: HAAUYB

## ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШТАМПОВОЙ СТАЛИ

Дмитрий Игоревич Гаврилов<sup>1</sup>, Алексей Валерьевич Жданов<sup>2</sup>,  
Игорь Васильевич Беляев<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия

<sup>1</sup> tms@vlsu.ru

<sup>2</sup> zhdanov@vlsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0158-8611>

<sup>3</sup> belyaev-iv54@yandex.ru

**Аннотация.** В работе исследовали влияние лазерной модификации поверхности на величину коэффициента упругости, твёрдости, коэффициента трения и величину износа контртела при испытании изделий из инструментальной штамповой стали Х12МФ. Для проведения лазерной обработки использовали лазерный комплекс СВАРОГ-1-5ДР (Россия). При задании различных режимов лазерной обработки варьировали мощность лазерного излучения, скорость перемещения лазерного луча относительно обрабатываемой поверхности и фокусное расстояние. Измерение показателей твёрдости по Виккерсу и износостойкости проводили при помощи установок Micro Combi Tester и Tribometer фирмы CSMIstruments (Швейцария). Твёрдость по Роквеллу измеряли при помощи твердомера TH 301 фирмы Time Group (Китай). Структуру сплава исследовали методами металлографии и рентгеновской дифрактометрии. Было установлено, что показатели твёрдости и износостойкости поверхностных слоёв стали Х12МФ сильно зависят от режимов лазерной обработки. Зависимости эти носят экстремальный характер, имеют максимумы и минимумы. В работе приведены количественные значения показателей твёрдости и износостойкости до и после проведения лазерной обработки поверхности этой стали по различным режимам. Установлены причины изменения показателей твёрдости и износостойкости поверхностных слоёв стали Х12МФ после лазерной обработки по различным режимам. Результаты работы использовали для оптимизации режимов лазерной обработки поверхности стали Х12МФ с целью получения максимальных значений твёрдости и износостойкости. Показано, что лазерная обработка стали Х12МФ без оплавления является перспективной с точки зрения повышения твёрдости и снижения трения. Получен режим лазерной модификации комплексе СВАРОГ-1-5ДР, позволяющий повысить твёрдость на 55,5 % при одновременном снижении коэффициента трения на 12,9 % и снижении износа на 27,3 %.

**Ключевые слова:** штамповая сталь, лазерная обработка, поверхностный слой, структура, твёрдость, износостойкость.

**Благодарности:** Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-03-2020-046/1 от 17.03.2020 г., тема FZUN-2020-0015, госзадание ВлГУ ГБ-1187/20) на оборудовании Центра коллективного пользования ВлГУ.

**Для цитирования:** Гаврилов Д. И., Жданов А. В., Беляев И. В. Влияние лазерной модификации поверхности на физико-механические и трибологические свойства штамповой стали // Ползуновский вестник. 2022. № 4. т. 2. С. 14–18. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.002. EDN: <https://elibrary.ru/HAAUYB>.

Original article

## EFFECT OF LASER SURFACE MODIFICATION ON PHYSICO-MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF STAMPED STEEL

Dmitriy I. Gavrilov<sup>1</sup>, Alexey V. Zhdanov<sup>2</sup>, Igor V. Belyaev<sup>3</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Vladimir State University named after Stoletovsbrothes, Vladimir, Russia

<sup>1</sup> tms@vlsu.ru,

<sup>2</sup> zhdanov@vlsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0158-8611>

<sup>3</sup> belyaev-iv54@yandex.ru

**Abstract.** The effect of laser modification of the surface on the value of the coefficient of elasticity, hardness, coefficient of friction and the amount of wear of the counterbody when testing products made of tool die steel H12MF was investigated. The SVAROG-1-5DR laser complex (Russia) was used for laser processing. When setting different modes of laser processing, the power of laser radiation, the speed of movement of the laser beam relative to the treated surface and the focal length were varied. The measurement of Vickers hardness and wear resistance indicators was carried out using the MicroCombiTester and Tribometer units of the firm CSM Instruments (Switzerland). Rockwell hardness was measured using a TN 301 hardness tester from Time Group (China). The alloy structure was studied by metallography and X-ray diffractometry. It was found that the indicators of hardness and wear resistance of the surface layers of steel H12MF strongly depend on the laser treatment modes. These dependencies are extreme in nature, have maximums and minimums. The paper presents quantitative values of hardness and wear resistance indicators before and after laser treatment of the surface of this steel according to different modes. The reasons for the change in the hardness and wear resistance of the surface layers of steel H12MF after laser treatment according to various modes have been established. The results of the work were used to optimize the modes of laser surface treatment of steel H12MF in order to obtain maximum values of hardness and wear resistance. It has been shown that laser treatment of steel H12MF without melting is promising in terms of increasing hardness and reducing friction. The mode of laser modification of the SVAROG-1-5DR complex was obtained, which allows increasing the hardness by 55.5 % while reducing the coefficient of friction by 12.9 % and reducing wear by 27.3 %.

**Keywords:** stamped steel, laser treatment, surface layer, structure, hardness, wear resistance.

**Acknowledgements:** The research was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement No. 075-03-2020-046/1 dated 17.03.2020, topic FZUN-2020-0015, state task of the VISU GB-1187/20) on the equipment of the VISU Collective Use Center.

**For citation:** Gavrilov, D. I., Zhdanov, A. V. & Belyaev, I. V. (2022). Effect of laser surface modification on physico-mechanical and tribological properties of stamped steel. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 14-18. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.002. EDN: <https://elibrary.ru/HAAUYB>.

### ВВЕДЕНИЕ

В процессе эксплуатации формообразующие детали вытяжных и вырубных штампов подвержены износу [1, 2], поэтому повышение физико-механических и трибологических свойств материалов этих деталей очень востребовано на практике [3–5]. Инструментальная штамповая сталь Х12МФ предназначена для изготовления штампов и других изделий с повышенной стойкостью к истиранию. Химический состав стали Х12МФ регламентирован ГОСТ 5950-2000, в соответствии с которым содержание основных элементов в стали должно

быть следующим, % мас.: С = 1,45...1,65; Si = 0,1...0,4; Mn = 0,15...0,45; Cr = 11...12,5; Mo = 0,4...0,6; V = 0,15...0,3; P = до 0,03; Fe-основа. Сталь Х12МФ поставляется потребителю после термической обработки, включающей закалку от 950–1000 °С в масле плюс отпуск при 180 °С в течение 1 часа. Микроструктура стали Х12МФ в состоянии поставки – мелкозернистый аустенит с карбидной неоднородностью 3–4 балла. При этом механические и эксплуатационные свойства сталей в состоянии поставки в большинстве случаев не соответствуют ужесточающимся условиям эксплуатации [6, 7].

К штамповым деталям (пуансонам и



матрицам) из стали Х12МФ предъявляют высокие требования к их твёрдости и износостойкости. Поэтому любые способы повышения твёрдости и износостойкости этих изделий являются актуальными. Одним из наиболее перспективных современных способов повышения твёрдости и износостойкости изделий из различных металлических материалов является лазерная обработка поверхности [8].

Данный метод реализуется при помощи различных лазерных установок, различающихся набором и уровнем технических характеристик. Обработка каждого конкретного материала на любой из этих установок требует нахождения оптимальных режимов, позволяющих получать максимальные (или заданные) значения твёрдости и износостойкости. Необходимо также установить причины изменения этих характеристик для данного обрабатываемого материала. В настоящее время отсутствуют достоверные сведения о режимах лазерной обработки поверхности изделий из стали Х12МФ, позволяющих регулировать показатели твёрдости и износостойкости с целью получения их оптимальных соотношений при помощи отечественной лазерной установки СВАРОГ-1-5ДР. Отсутствуют также сведения об изменениях в микроструктуре поверхностных слоёв стали Х12МФ, соответствующих максимальным значениям показателей твёрдости и износостойкости после лазерной обработки.

Цель настоящей работы – выявление режимов лазерной обработки поверхности стали Х12МФ, обеспечивающих максимальные значения твёрдости и износостойкости в условиях эксперимента.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом для исследования являлась инструментальная штамповая сталь Х12МФ

Таблица 1 – Результаты измерения показателей твёрдости и износостойкости поверхностных слоёв стали Х12МФ до и после лазерной обработки по различным режимам

Table 1 – Results of measuring the hardness and wear resistance of the surface layers of steel Х12МФ before and after laser treatment according to various modes

№ п/п	Обозначение образца	Режимы л/о (W, кВт - V, мм/с - F, мм)	Твёрдость по Виккерсу, HV10, Н/мм <sup>2</sup>	Коэффициент трения, м	Износ контрольного тела, мкм
1	4.1-БО	2-25-85	524	0,61	40
2	4.2-ОП	5-10-85	246	0,71	70
3	4.3-БО	5-25-60	509	0,78	53
4	4.4-ОП	2-10-85	327	0,74	50
5	4.5-БО	2-25-60	225	0,7	57
6	4.6-БО	2-10-60	198	0,59	56
7	4.7-ОП	5-10-60	331	0,46	30
8	4.8-ОП	5-25-85	329	0,72	50
9	Контрольный	Без л/о	233	0,7	55

Примечание. При обозначении образцов использовали следующие сокращения: л/о – лазерная обработка; БО – без оплавления обрабатываемой поверхности; ОП – с оплавлением обрабатываемой поверхности

по ГОСТ 5950-2000, из которой изготавливаются формообразующие детали штампов (рис. 1). Образцы для исследования нарезались в виде шайб из сортового проката размерами  $\varnothing 50 \times 10$  мм.

Поверхности этих образцов подвергали лазерной обработке при различных значениях мощности лазерного излучения (W), скорости перемещения лазерного луча относительно обрабатываемой поверхности (V) и расстояния от источника лазерного излучения до обрабатываемой поверхности (фокусного расстояния, F).



Рисунок 1 – Фото формообразующей детали вырубного штампа из стали Х12МФ

Figure 1 – Photo of the forming part of the die-cutting die made of steel Х12МФ

Лазерную обработку поверхности исследуемых образцов проводили при помощи лазерного комплекса СВАРОГ-1-5ДР, оснащённого волоконным диодным лазером мощностью 5 кВт с длиной волны лазерного излучения от 780 нм (нижний предел) до 830 нм (верхний предел). Максимальная скорость перемещения по линейным осям 54 м/мин. Радиус рабочей зоны 3060 мм. Атмосферой при лазерной обработке являлся воздух. Режимы лазерной обработки приведены в таблице 1.

## ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШТАМПОВОЙ СТАЛИ

В ходе эксперимента различали режимы лазерной обработки без оплавления поверхности (без ОП) и с оплавлением поверхности (с ОП). Измерения твёрдости проводили при помощи установки Micro-CombiTester фирмы CSMI Instruments (Швейцария) по методу Виккерса. Использовали алмазный индентор в форме четырёхгранной пирамиды с углом  $136^\circ$  и с радиусом при вершине 0,1 мм. Нагрузка при измерениях составляла 10 Н, время выдержки под нагрузкой – 10 сек.

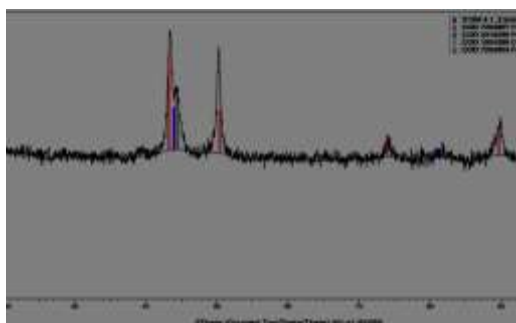
Дополнительно твёрдость измеряли при помощи твердомера ТН 301 фирмы Time-Group (Китай) по методу Роквелла. Нагрузка при измерении составляла 140 Н. Время выдержки под нагрузкой 10 с. Индентор представлял собой алмазный конус с углом  $\alpha = 120^\circ$  и радиусом при вершине 0,2 мм. Для каждого образца проводили по три независимых измерения. Результаты усредняли.

Измерения износостойкости проводили при помощи установки Tribometer фирмы CSMI Instruments (Швейцария). В качестве контртела использовали шарики диаметром 6 мм из стали ШХ15СГ.

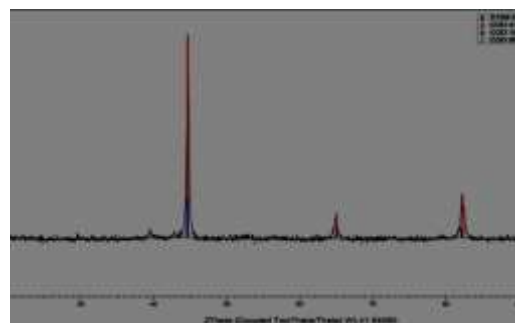
Фазовый состав поверхностных слоёв материала исследуемых образцов до и после лазерной обработки определяли при помощи рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker AXS (Германия). Измерения проводили в излучении  $\text{CuK}\alpha$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Дифрактограммы образцов 1 и 2 после лазерной модификации без оплавления и с оплавлением показаны на рисунке 2. Результаты измерения показателей твёрдости и износостойкости исследуемых образцов до и после лазерной обработки приведены в таблице 1.



а)



б)

а) образец 1 (без оплавления), б) образец 2 с оплавлением

Рисунок 2 – Дифрактограммы образцов после лазерной модификации

Figure 2 – Diffractograms of samples after laser modification

### ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ результатов таблицы показывает, что используемые режимы лазерной обработки в некоторых случаях вызывали оплавление обрабатываемой поверхности стали Х12МФ, в других случаях этого не происходило. Максимальные и минимальные значения твёрдости были получены на образцах, обработанных без оплавления поверхности. Минимальные и максимальные значения коэффициентов трения и величины износа – на образцах, обработанных с оплавлением обрабатываемой поверхности.

При лазерной обработке без оплавления поверхности максимальное значение твёрдости (524 HV) получено на образце 4.1-БО, обработанному по режиму 1 (2-25-85). На этом же образце получено и минимальное значение износа (40 мм), хотя коэффициент трения здесь не был минимальным (0,61). Наименьшее значение

твёрдости (198 HV) имел образец 4.6-БО, обработанный по режиму 6 (2-10-60), а наибольший износ (57 мм) – образец 4.5-БО, обработанный по режиму 5 (2-25-60) и имеющий коэффициент трения 0,7. Таким образом, наилучшее соотношение значений твёрдости и износа обеспечивает режим 1 (2-25-85). Режимы 5 и 6 являются неприемлемыми, поскольку приводят к получению значений твёрдости ниже, а значений износа выше, чем у контрольного образца.

При лазерной обработке с оплавлением поверхности максимальное значение твёрдости (331 HV) имел образец 4.7-ОП, обработанный по режиму 7 (5-10-60). Этот же образец имел минимальное значение коэффициента трения (0,46) и минимальный износ (40мм). Минимальное значение твёрдости (246 HV) и максимальный износ (70 мм) при значении коэффициента трения 0,71 имел образец 4.2-ОП, обработанный по режиму 2-10-85.

## ВЫВОДЫ

Проведенные эксперименты показали следующее:

1. Лазерная обработка стали X12МФ без оплавления является перспективной с точки зрения повышения твердости и снижения трения. Получен режим лазерной модификации  $W = 2$  кВт –  $V = 25$  мм/с –  $F = 85$  мм на лазерном комплексе СВАРОГ-1-5ДР, позволяющий повысить твердость на 55,5 % (с 233 до 524 НВ) при одновременном снижении коэффициента трения на 12,9 % (с 0,7 до 0,61) и снижении износа на 27,3 % (с 55 до 40 мкм)

2. Лазерная обработка стали X12МФ с оплавлением поверхности не приводит к сильному увеличению твердости обрабатываемой поверхности, но может значительно (в 1,8 раза) снизить значение износа (т. е. повысить её износостойкость). Данный результат получен при режиме обработки  $W = 5$  кВт –  $V = 10$  мм/с –  $F = 60$  мм, что позволило снизить коэффициент трения с 0,7 до 0,46 (на 34,3 %), а износ с 55 до 30 мкм (на 45,5 %). Однако для штампов данный вид обработки, очевидно, не приемлем, поскольку нарушаются геометрические параметры прецизионных формообразующих частей, что делает невозможным работу штампа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романовский, В.П. Справочник по холодной штамповке : справочник / В.П. Романовский. – Л. : Машиностроение, 1979. – 520 с.
2. Автоматизированное проектирование штампов : учеб. пособие ; под ред. В.В.Морозова / А.Г. Схиртладзе [и др.]. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2007. – 284 с.
3. Grabovskii, V.Y., Kanyuka, V.I. Austenitic Die Steels and Alloys for Hot Deformation of Metals // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2001. – № 43. – P. 402–405.
4. Uglov, V.V. Tribological properties of ion-implanted high-chromium steel / [et al] // *Surface and Coatings Technology*. – 1994. – Vol. 66. – Iss. 1–3. – P. 283–287.
5. Balandin, Y.A. Boronitriding of Die Steels in Fluidized Bed / Y.A. Balandin // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2004. – № 46. – P. 385–387.
6. Deev, V.B. Influence of melting unit type on the properties of middle-carbon cast steel / V.B. Deev // *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. – 2018. – Vol. 13. – Iss. 3. – P. 998–1001.
7. Hu, Z., Wang, K. Comparative Study on Thermal Fatigue Behavior of Two Hot Work Die Steels / Z. Hu, K. Wang // *Metallography, Microstructure and Analysis*. – 2022. – Vol. 11. – P. 425–433.
8. Усов, С.В. Промышленное применение физико-

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.*

*The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.*

технических методов в производстве / С.В. Усов [и др.]. – Москва : Перо, 2021. – 283 с.

## Информация об авторах

*Д. И. Гаврилов – аспирант кафедры «Технологии машиностроения» Владимирского государственного университета им. А.Г. и Н.Г. Столетовых.*

*А. В. Жданов – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологии машиностроения» Владимирского государственного университета им. А.Г. и Н.Г. Столетовых.*

*И. В. Беляев – доктор технических наук, профессор кафедры «Технологии машиностроения» Владимирского государственного университета им. А.Г. и Н.Г. Столетовых.*

## REFERENCES

1. Romanovsky, V.P. (1979). Handbook of cold stamping: Handbook. L.: Mechanical Engineering. (In Russ.).
2. Skhirtladze, A.G. [et al.]. (2007). Automated design of stamps. textbook, edited by V.V. Morozov Vladimir : Publishing House of VISU, 284 p. (In Russ.).
3. Grabovskii, V.Y. & Kanyuka, V.I. (2001). Austenitic Die Steels and Alloys for Hot Deformation of Metals. *Metal Science and Heat Treatment*. (43). 402-405.
4. Uglov, V.V., Khodasevich, V.V., Cherenda, N.N., Kasho, I.V. & Kutsanov, V.A. (1994). Tribological properties of ion-implanted high-chromium steel. *Surface and Coatings Technology*. 66 (1-3). 283-287.
5. Balandin, Y.A. (2004). Boronitriding of Die Steels in Fluidized Bed. *Metal Science and Heat Treatment*. (46). 385-387.
6. Deev, V.B., Prusov, E.S., Vdovin, K.N., Bazlova, T.A. & Temlyantsev, M.V. (2018). Influence of melting unit type on the properties of middle-carbon cast steel. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. 13(3). 998-1001.
7. Hu, Z. & Wang, K. (2022). Comparative Study on Thermal Fatigue Behavior of Two Hot Work Die Steels. *Metallography, Microstructure and Analysis*. (11). 425-433.
8. Usov, S.V. [et al.]. (2021). Industrial application of physical and technical methods in production. Moscow: Pero.

## Information about the authors

*D. I. Gavrilov - Postgraduate student of the Department of "Mechanical Engineering Technologies" of the Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletovs.*

*A. V. Zhdanov - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of "Machine Building Technologies" of the Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletovs.*

*I. V. Belyaev - Doctor of Technical Sciences Professor of the Department of "Machine-Building Technologies" of the Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletovs.*



Научная статья

2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)  
УДК 676.166

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.003



## ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ БИОПОЛИМЕРОВ

Наталья Юрьевна Демиденко <sup>1</sup>, Оксана Николаевна Еременко <sup>2</sup>,  
Вероника Валентиновна Тарнопольская <sup>3</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, Красноярск Россия

<sup>1</sup> natalie.demid@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6245-8426>

<sup>2</sup> oks.eriomenko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6294-7791>

<sup>3</sup> veronichkat@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1142-4488>

**Аннотация.** Предметом исследования служил растительный биополимер – твёрдый остаток после щелочной экстракции коры хвойных пород. Проведены работы по окислительной делигнификации его пероксидом водорода. Определены оптимальные параметры ведения процесса перекисного окисления. Установлено воздействие пероксида водорода на лигноцеллюлозный полимерный матрикс.

**Ключевые слова:** Растительный биополимер, кора хвойных, экстракция, делигнификация, перексид водорода, целлюлозные материалы, химический состав, оптимизация.

---

**Для цитирования:** Демиденко Н. Ю., Еременко О. Н., Тарнопольская В. В. Получение целлюлозных материалов из растительных биополимеров // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т. 2. С. 19–23. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.003. EDN: <https://elibrary.ru/HJALKR>.

---

Original article

## PRODUCTION OF CELLULOSIC MATERIALS FROM PLANT BIOPOLYMERS

Natalia Yu. Demidenko <sup>1</sup>, Oksana N. Eremenko <sup>2</sup>,  
Veronika V. Tarnopolskaya <sup>3</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Siberian State University of Science and Technology named after M.F. Reshetnev, Krasnoyarsk Russia

<sup>1</sup> natalie.demid@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6245-8426>

<sup>2</sup> oks.eriomenko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6294-7791>

<sup>3</sup> veronichkat@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1142-4488>

**Abstract.** The subject of the study was a plant biopolymer - a solid residue after alkaline extraction of the bark of coniferous bark. Works on oxidative delignification with hydrogen peroxide have been carried out. The optimal parameters for conducting the peroxidation process have been determined. The effect of hydrogen peroxide on the lignocellulose polymer matrix has been established.

**Keywords:** Plant biopolymer, coniferous bark, extraction, delignification, hydrogen peroxide, cellulose materials, chemical composition, optimization.

---

**For citation:** Demidenko, N. Yu., Eremenko, O. N. & Tarnopolskaya, V. V. (2022). Production of cellulosic materials from plant biopolymers. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 19-23. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.003. EDN: <https://elibrary.ru/HJALKR>.

---

## ВВЕДЕНИЕ

Растительные биополимеры, например, кора, является одним из многотонажных отходов при переработке древесины различных пород. Ежегодно на крупных деревоперерабатывающих предприятиях, в первую очередь, целлюлозно-бумажных, скапливаются огромное количество коры. Вопросы вовлечения отходов окорки в хозяйственный оборот тесно связаны с решением проблем комплексного использования древесного сырья и охраны окружающей среды.

На кафедре Химической технологии древесины Сибирского государственного университета им. М.Ф. Решетнева разработана технология переработки коры с целью получения таннидов. При этом в виде твёрдого остатка, так называемой одубины, остаётся от 40 до 60 % от биомассы коры [1].

Исследования химического состава одубины показали высокое содержание в ней полисахаридов, в частности целлюлозы. Наряду с полисахаридами в послеэкстракционном остатке сохраняется значительное содержание веществ лигниновой природы.

Разработка экологически чистых способов производства целлюлозных материалов является таким комплексом проблем, в которых переплетаются как экологические, так и экономические интересы. В разработке различных способов делигнификации растительных биополимеров центральное место занимает применение кислородсодержащих реагентов, таких как кислород, пероксид водорода, озон. Наибольший интерес представляет перексид водорода. Данное соединение, используемое в качестве окислителя, неограниченно растворяется в жидкой фазе и легко проникает внутрь растительного материала, при этом обладает небольшой рыночной стоимостью. Процесс окисления пероксидом водорода является более технологичным, так как может проходить при атмосферном или умеренно избыточном давлении, в связи с этим облегчается контроль за данным процессом.

Поэтому целью данной работы являлась разработка оптимального режима окислительной деструкции послеэкстракционного биополимера: одубины коры хвойных пород, в частности смеси хвойных пород (ели и пихты) и коры лиственницы пероксидом водорода с получением целлюлозного материала.

## МЕТОДЫ

Исследование свойств исходного сырья и полученных целлюлозных материалов проводили по общепринятым в химии древесины методикам. Содержание полисахаридов

устанавливали с использованием метода Кизеля и Семигановского. Содержание веществ лигниновой природы определяли по методу Кенига с использованием 72 % серной кислоты. Целлюлозу определяли по Кюршнеру и Хофферу [8]. Среднюю степень полимеризации целлюлозы рассчитывали после определения характеристической вязкости ее раствора в железовиннонатриевом комплексе. Метод определения характеристической вязкости основан на определении времени истечения из капиллярного вискозиметра раствора целлюлозы и растворителя [8].

Редуцирующую способность целлюлозы определяли по медному числу. Кислотное число целлюлозы определяли методом прямого титрования 0,01 *n* раствором щелочи в присутствии индикатора фенолфталеина [8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Разработку оптимального режима пероксидного окисления проводили с использованием математических методов планирования эксперимента, в основу которого был положен ортогональный план главных эффектов 3 (план Бродского).

В качестве входных факторов выбраны следующие параметры: температура процесса  $X_1$ , продолжительность ведения процесса  $X_2$ , концентрация пероксида водорода  $X_3$ , жидкостный модуль  $X_4$ .

Обработку экспериментальных результатов проводили общепринятыми методами. Воспроизводимость опытов оценивали по критерию Кохрена, адекватность регрессионных моделей по критерию Фишера.

В качестве выходных параметров были выбраны:

- $Y_1$  – содержание полисахаридов, %;
- $Y_2$  – содержание веществ лигниновой природы, %;
- $Y_3$  – содержание экстрактивных веществ, %.

Выходные параметры процесса окисления одубины являются средними величинами двух–трех параллельных опытов.

Задача оптимизации сводилась к определению значений технологических параметров, обеспечивающих максимальный выход полисахаридов. При этом также минимизировался выход веществ лигниновой природы.

Для определения оптимального режима и установления влияния технологических параметров на содержание полисахаридов, лигнина и экстрактивных веществ с применением метода крутого восхождения.

Уравнения регрессии, адекватно отражающие процесс окисления одубины смеси хвойных пород, принимают вид:

$$Y_1 = 53,621 + 3,74x + 2,118x + 1,627x - 3,327x + 4,302x + 1,464x$$

$$Y_2 = 31,06 - 0,845x - 2,26x - 1,89x + 1,23x - 1,77x - 2,49x - 2,46x$$

$$Y_3 = 10,096 - 3,063x - 2,106x - 2,322x.$$

В качестве оптимальных условий окислительной делигнификации получили следующие значения основных технологических факторов:  $X = 90$ ;  $X = 4$ ;  $X = 6$ ;  $X = 8$ . При этом выходные параметры имели такие теоретические значения:  $Y = 60,29$ ,  $Y = 24,35$ ,  $Y = 6,6$ .

Влияние технологических параметров на содержание полисахаридов, лигнина и экстрактивных веществ устанавливали путем изучения одномерных сечений поверхности отклика. Последние получали из уравнений регрессии. По результатам экспериментов можно сказать, что каждый из факторов оказывает влияние на конверсию полисахаридов, лигнина и экстрактивных веществ и, следовательно, их содержание в остатке после окисления. Вклад факторов на содержание этих компонентов неодинаков.

Таким образом, наибольшее содержание полисахаридов в остатке после окисления достигается при температуре около  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  и продолжительности процесса 4 ч. Поскольку количество полисахаридов при 6 и 12 %-ном растворе пероксида водорода и жидкостном модуле, равном 8 и 12, практически одинаковое, то целесообразнее проводить процесс окисления при их наименьших значениях.

Количество веществ лигниновой природы с увеличением концентрации пероксида водорода и продолжительностью ведения процесса окисления достигает минимального значения (около 27 %). При жидкостном модуле, равном 8 и 12, содержание лигнина, также, как и содержание полисахаридов, одинаковое. А при гидромодуле 10 количество лигнина достаточно высокое. С повышением температуры процесса содержание веществ лигниновой природы плавно понижается, и наименьшего значения достигается при температуре около  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Наименьшее содержание лигнина наблюдается в тех же условиях ведения процесса делигнификации, что и наибольшее содержание полисахаридов.

На содержание веществ, экстрагируемых водой, продолжительность процесса и жидкостный модуль не оказывают влияния, но при увеличении температуры количество экстрактивных веществ резко снижается. При температуре около  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  их содержание будет сравнительно низкое (порядка 9 %). При

концентрациях пероксида водорода 6 и 12 % наблюдается одинаковое содержание экстрактивных веществ.

В результате проведенных экспериментов были установлены оптимальные условия окислительной делигнификации одубины смеси хвойных:

- температура процесса,  $^{\circ}\text{C}$  – 90;
- продолжительность ведения процесса, ч – 4;
- концентрация пероксида водорода, % – 6;
- жидкостный модуль – 8.

В оптимальном режиме получена опытная партия продукта. В полученном образце определили содержание полисахаридов, лигнина, минеральных и экстрактивных веществ.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Как показывает вид уравнения регрессии и значения поверхности отклика на содержание полисахаридов, существенное влияние оказывают температура процесса и концентрация пероксида водорода. При увеличении температуры до  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  содержание полисахаридов резко возрастает, а затем снижается. С увеличением концентрации пероксида водорода до 9 % содержание полисахаридов уменьшается, однако при дальнейшем увеличении концентрации содержание их возрастает и достигает 59,5 %. При гидромодуле, равном 10, количество полисахаридов меньше, чем при модуле 8 и 12. С увеличением продолжительности процесса содержание полисахаридов равномерно возрастает.

По экспериментальным данным, содержание полисахаридов в остатке составляет 63,8 %, лигнина – 26,4 %, экстрактивных веществ – 8 %. Таким образом, теоретические значения этих показателей, рассчитанные по уравнениям регрессии, хорошо согласуются с экспериментальными, что ещё раз подтверждает адекватность математической модели процесса окисления.

По внешнему виду полученный в оптимальных условиях окисленный остаток отличается от исходной одубины желто-коричневым цветом и имеет более рыхлую структуру. Основными компонентами одубины и облагороженного остатка являются полисахариды, которые представлены легкогидролизуемыми (ЛГП) и трудногидролизуемыми полисахаридами (ТГП). На долю полисахаридов в облагороженном остатке приходится 63,8 %, а с учетом его выхода – 51,5 %. Основную их часть составляют трудногидролизуемые полисахариды. В одубине и облагороженном остатке содержание ТГП практически одинаковое, то есть процесс окисления

пероксидом водорода не оказал влияния на их содержание.

Большую часть трудногидролизуемых полисахаридов составляет целлюлоза. Она была выделена азотно-спиртовым методом. Так как содержание целлюлозы в одубине составляет 42,5 %, а в окисленном остатке – 42,6 %, то можно сказать, что окислительная деструкция также не оказала влияния на её содержание.

На долю ЛГП в одубине приходится 8,4 %, что несколько больше, чем в облагороженном остатке. В процессе делигнификации они подверглись незначительной деструкции и перешли в раствор.

Содержание веществ лигниновой природы в остатке составляет 21,3 %. В одубине же их содержание значительно выше (порядка 40 %). Поэтому можно сказать, что в результате обработки одубины пероксидом водорода количество лигнина уменьшилось почти в два раза.

Известно, что лигнин в растительном материале находится в двух видах: связанном и свободном. По-видимому, в процессе окисления одубины часть веществ лигниновой природы провзаимодействовала с пероксидом водорода и перешла в раствор, а часть веществ, находящаяся в связанном состоянии, в реакцию не вступила. Вероятно, для более полного удаления лигнина необходимо применять более жесткие условия делигнификации.

Наряду с основными компонентами (полисахаридами и лигнином) в одубине и облагороженном остатке содержатся минеральные и экстрактивные вещества. Как показали результаты исследований, в процессе деструкции пероксидом водорода содержание их практически не изменилось.

Таким образом, при окислении одубины шестипроцентным раствором пероксида водорода произошел процесс делигнификации, который привел к снижению выхода веществ лигниновой природы в 1,9 раза и обогащению облагороженного остатка целлюлозным материалом.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований определены оптимальные условия ведения процесса перекисного окисления биополимера из коры хвойных пород. Оптимальные условия следующие: продолжительность процесса – 4 ч, температура реакционной среды – 90 °С, концентрация пероксида водорода – 9 %, жидкостный модуль – 10. Выделенный целлюлозный материал в оптимальных условиях содержит до 90 % целлюлозы, обладающей высокой степенью чистоты, так как выход D-глюкозы составляет 96–98 %.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рязанова, Т.В., Репях, С.М. Химия и технология коры хвойных : монография. – Красноярск : КГТА, 1996. – 302 с.
2. Воробейчик, Л.В., Свирин, Л.В. Промышленное использование коры. – ВНИПИЭИлеспром, 1992. – 44 с.
3. Еременко, О.Н., Рязанова, Т.В., Лоскутов, С.Р., Дубко, Е.И. Экстракция коры хвойных моноэтаноламином // Решетневские чтения. – 2017. – С. 132–133.
4. Пен, Р.З., Каретникова, Н.В., Шапиро, И.Л. Катализируемая делигнификация растительного сырья пероксидом водорода и перкислотами (обзор) // Химия растительного сырья. – 2020. – № 4. – С. 331–349.
5. Богомолов, Б.Д., Грошев, А.С. Делигнификация древесины органическими растворителями // Химия древесины. – 1980. – № 3. – С. 3–16.
6. Латош, М.В., Алексеев, А.Д., Резников, В.М. Механизм окисления древесины и её компонентов перекисью водорода. 1. Превращение перекиси водорода при окислении древесины в щелочной среде // Химия древесины. – 1980. – № 2. – С. 38–42.
7. Латош, М.В., Алексеев, А.Д., Резников, В.М. Механизм окисления древесины и её компонентов перекисью водорода. 2. Каталитическая делигнификация древесины перекисью водорода в кислой среде // Химия древесины. – 1980. – № 2. – С. 43–47.
8. Латош, М.В., Алексеев, А.Д., Резников, В.М. Механизм окисления древесины и её компонентов перекисью водорода. 3. Превращение перекиси водорода при окислении древесины в кислой среде // Химия древесины. – 1980. – № 5. – С. 41–46.
9. Оболенская, А.В., Ельницкая, З.П., Леонич, А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы : учеб. пособие для вузов. – М. : Экология, 1991. – 40 с.
10. Рязанова, Т.В., Чупрова, Н.А., Исаева, Е.В. Химия древесины. Ч. 1 : Строение и свойства древесины. Экстрактивные вещества : учеб. пособие для студентов вузов. – Красноярск : СибГТУ. 2011. – 159 с.
11. Рязанова, Т.В., Чупрова, Н.А., Исаева, Е.В. Химия древесины. Ч. 2 : Основные компоненты древесины : учеб. пособие для студентов вузов. – Красноярск : СибГТУ, 2011. – 229 с.

### Информация об авторах

*Н. Ю. Демиденко – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химической технологии древесины и биотехнологии» Сибирского государственного университета им. М. Ф. Решетнева.*

*О. Н. Еременко – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химической технологии древесины и биотехнологии» Сибирского государственного университета им. М. Ф. Решетнева.*

*В. В. Тарнопольская – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химической технологии древесины и биотехнологии» Сибирского государственного университета им. М. Ф. Решетнева.*

## REFERENCES

1. Ryazanova, T.V., Repyakh, S.M. (1996). Chemistry and technology of coniferous bark : Monograph. Krasnoyarsk : KGTA, 1996. (In Russ.).
2. Vorobeychik, L.V., Svirin, L.V. (1992). Industrial use of bark. Vnipliesprom. (In Russ.).
3. Eremenko, O.N., Ryazanova, T.V., Loskutov, S.R., Dubko, E.I. Extraction of coniferous bark with monoethanolamine (Reshetnev readings. Krasnoyarsk : SibGU.) (In Russ.).
4. Pen, R.Z., Karetnikova, N.V., Shapiro, I.L. (2020). Catalyzed delignification of plant raw materials with hydrogen peroxide and peracids (review) // Chemistry of plant raw materials. (No. 4). pp. 331-349. (In Russ.). doi: 10.14258/jcprm.2017011845.
5. Bogomolov, B.D., Groshev, A.S. (1980). Delignification of wood with organic solvents // Chemistry of wood. (No. 3). pp. 3-16. (In Russ.).
6. Latosh, M.V., Alekseev, A.D., Reznikov, V.M. (1980). The mechanism of oxidation of wood and its components by hydrogen peroxide. 1. The transformation of hydrogen peroxide during the oxidation of wood in an alkaline medium // Chemistry of wood. (No. 2). pp. 38-42. (In Russ.).
7. Latosh, M.V., Alekseev, A.D., Reznikov, V.M. (1980). Mechanism of oxidation of wood and its components by peroxide of hydrogen. 2. Catalytic delignification of wood with hydrogen peroxide in an acidic medium // Chemistry of wood. (No. 2). pp. 43-47. (In Russ.).
8. Latosh, M.V., Alekseev, A.D., Reznikov, V.M. (1980). The mechanism of oxidation of wood and its components by hydrogen peroxide. 3. The transformation of hydrogen peroxide during the oxidation of

wood in an acidic environment // Chemistry of wood. (No. 5). pp. 41-46. (In Russ.).

9. Obolenskaya, A.V., Yelnitskaya, Z.P., Leonovich, A.A. (1991). Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose: Textbook for universities. M. : Ecology. (In Russ.).

10. Ryazanova, T.V., Chuprova, N.A., Isaeva E.V. (2011). Chemistry of wood P. 1: Structure and properties of wood. Extractive substances : textbook for university students. Krasnoyarsk : SibGTU. (In Russ.).

11. Ryazanova, T.V., Chuprova, N.A., Isaeva, E.V. (2011). Chemistry of wood Ch. 2: The main components of wood : textbook for students of higher educational institutions. Krasnoyarsk : SibGTU. (In Russ.).

## Information about the authors

*N. Y. Demidenko - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of "Chemical Technology of Wood and Biotechnology" of the Siberian State University of Science and Technology named after M.F. Reshetnev.*

*O. N. Eremenko - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of "Chemical Technology of Wood and Biotechnology" of the Siberian State University of Science and Technology named after M.F. Reshetnev.*

*V. V. Tarnopolskaya - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of "Chemical Technology of Wood and Biotechnology" of the Siberian State University of Science and Technology named after M.F. Reshetnev.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.*

*The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.*






Научная статья

2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)

УДК 665.93

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.004

 EDN: MSQWWY

## РАЗРАБОТКА СОСТАВА АДГЕЗИВОВ ПОСТОЯННОЙ ЛИПКОСТИ

Долгуйаана Николаевна Сидорова <sup>1</sup>, Наталья Николаевна Местникова <sup>2</sup>,  
Наталья Николаевна Петрова <sup>3</sup>, Надежда Николаевна Лазарева <sup>4</sup>,  
Охлопкова Айталиа Алексеевна <sup>5</sup>

1, 2, 3, 4 Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова, Якутск, Россия

<sup>1</sup> dolguyaana.sidorova@bk.ru

<sup>2</sup> mnn\_kyn@mail.ru

<sup>3</sup> pnn2002@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7699-7511>

<sup>4</sup> lazareva-nadia92@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5090-0793>

<sup>5</sup> okhlopkova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0691-7066>

**Аннотация.** Способность клеев создавать прочное соединение между поверхностями разных материалов нашло широкое применение в различных областях жизни: в быту, промышленности и также обширно используются в медицине. В настоящее время для изготовления адгезивов в медицине используют изделия на основе цианокрилатов, акрилонитрильных и других синтетических каучуков. В данной статье исследованы свойства адгезивов постоянной липкости (АПЛ) медицинского назначения на основе натурального каучука. Впервые в качестве наполнителей использован лишайник *Cladonia*, пчелиный воск ООО «Якутский пчелоцентр» и феррит бария. В данной работе разработаны и исследованы 12 составов клеевых композиций. Исследованы их физико-механические свойства, а именно; прочность при расплавлении, разрушающее усилие, а также рассчитано водопоглощение данных клеевых составов. Выявлена зависимость водопоглощения адгезивов от количества содержания пектина. Кроме того, образцы составов 8–12 с диаметром 50 мм испытаны на добровольцах, где было выявлено, что клей может держаться на коже от 3 до 5 суток, аллергических реакций при этом не выявлено. Обнаружено, что при введении лишайника *Cladonia* и пчелиного воска в полимерную матрицу помимо их полезных для организма человека свойств, улучшаются прочностные свойства адгезивов постоянной липкости.

**Ключевые слова:** натуральный каучук, адгезивы медицинского назначения, канифоль, пектин, водопоглощение, липкость.

**Благодарности:** Статья подготовлена в рамках реализации Госзадания Минобрнауки РФ №FSRG-2020-0017.

**Для цитирования:** Разработка состава адгезивов постоянной липкости / Д. Н. Сидорова [и др.] // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т.2. С. 24–30. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.004. EDN: <https://elibrary.ru/MSQWWY>.

Original article

## DEVELOPMENT OF THE COMPOSITION OF PERMANENT STICKING ADHESIVES

Dolguyaana N. Sidorova <sup>1</sup>, Natal'ya N. Mestnikova <sup>2</sup>, Natalia N. Petrova <sup>3</sup>,  
Nadezhda N. Lazareva <sup>4</sup>, Aitalina A. Okhlopko <sup>5</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> North-Eastern federal university named after M.K. Ammosov, Yakutsk, Russia

<sup>1</sup> dolguyaana.sidorova@bk.ru

<sup>2</sup> mnn\_kyn@mail.ru

<sup>3</sup> pnn2002@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7699-7511>

<sup>4</sup> lazareva-nadia92@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5090-0793>

<sup>5</sup> okhlopko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0691-7066>

**Abstract.** *The ability of adhesives to create a strong connection between the surfaces of different materials has found wide application in various areas of life - in everyday life, industry, and is also widely used in medicine. Currently, for the manufacture of adhesives in medicine, products based on cyanoacrylates, acrylonitrile and other synthetic rubbers are used. This article explores the properties of permanent adhesives for medical use based on natural rubber. For the first time, Cladonia lichen, beeswax from Yakutsk Bee Center LLC and barium ferrite were used as fillers. In this work, 12 recipes of adhesive compositions have been developed and studied. Their physico-mechanical properties, namely, the delamination strength, the breaking force have been studied, and the water absorption of these adhesive compositions has been calculated. The dependence of water absorption of adhesives on the amount of pectin content was revealed. In addition, samples of compositions 8-12 with a diameter of 50 mm were tested on volunteers, where it was found that the glue can stay on the skin for 3 to 5 days, while no allergic reactions were detected. It was found that with the introduction of Cladonia lichen and beeswax into the polymer matrix, in addition to their beneficial properties for the human body, the strength properties of permanent tack adhesives are improved.*

**Keywords:** *natural rubber, medical adhesives, rosin, pectin, water absorption, stickiness.*

**Acknowledgements:** *This research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (FSRG-2020-0017).*

---

**For citation:** Sidorova, D. N., Mestnikova, N. N., Petrova, N. N., Lazareva, N. N. & Okhlopko, A. A. (2022). Development of the composition of permanent sticking adhesives. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 24-30. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.004. EDN: <https://elibrary.ru/MSQWWY>.

---

### ВВЕДЕНИЕ

Перспективным направлением в медицине является разработка и создание адгезивов постоянной липкости для фиксации и герметизации устройств медицинской техники. При этом для фиксации на кожу человека компонентов кало- и мочеприемников, вакуумных систем, используемых при взятии венозной крови, в обязательном порядке используются в раневых покрытиях для наложения на поврежденную или интактную кожу с целью ее защиты и лечения. Исходя из этого к адгезивам выдвигаются жесткие требования, такие как оптимальная вязкость и сорбционная способность, гипоаллергенность, нетоксичность, герметичность, сохранение эластичности и клеевой способности на несколько суток, отсутствие следов клея

при отслаивании. Поэтому для адгезивов медицинского назначения необходимо использовать компоненты натурального происхождения с хорошей биосовместимостью и инертностью [1–3].

В настоящее время из-за развития высоких технологий повышается востребованность в природных и биоразлагаемых полимерах. Известно [4], что изделия на основе натуральных каучуков зарекомендовали себя в качестве основного матричного материала в медицине. Одним из распространенных изделий в медицинской промышленности, где применяют натуральный каучук, является пластырь. Для пластыря используют смеси каучуков, модифицированных лекарственными и сопутствующими веществами. Однако известные материалы для пластырей имеют нежелательные характеристики, в основном

гидрофобность, склонность к полимеризации, а также может наблюдаться эффект мацерации при длительной эксплуатации материала. Для устранения этих недостатков в медицинские адгезивы добавляют компоненты природного происхождения.

В связи с этим подбор состава адгезионных материалов медицинского назначения для длительного контакта с кожей человека является актуальной проблемой.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Основой клеевого состава является натуральный каучук (НК) марки SVR – 3L (Duc Thang Co., Вьетнам).

В качестве наполнителей использованы:

- сосновая канифоль (Кнф) производства «AVR.group», ГОСТ 19113-84;
- полиизобутилен (П-85);
- пчелиный воск (ПВ), ООО «Якутский пчелоцентр»;
- яблочный пектин (Пкт) производства АО Компания «Проксима», ГОСТ 29186-95;
- лишайник Cladonia, ООО «Механохимические биотехнологии»;
- феррит бария (ФБ) (предоставлен Гомельским государственным университетом им. Ф. Скорины).

Смешение ингредиентов медицинского адгезива производилось на лабораторных вальцах открытого типа «Polymix 110L» (Brabender, Германия) при начальной температуре 120 °С и скорости вращения валков 40 об/мин.

Сначала на нагретые валки смесителя загружали НК, который далее разогревался и покрывал поверхность одного из валов, далее в полимерную матрицу вводили канифоль и пчелиный воск. Смешение ингредиентов проводили на протяжении 1–2 ч до получения однородной желеобразной субстанции.

Затем охлаждали смешивающие валки до 60 °С и вводили яблочный пектин во вращающуюся смесь. Далее смешение ингредиентов продолжалось еще 30 мин до получения гомогенной смеси. Полученную клеевую смесь наносили на мягкий нетканый материал.

Надежность и длительность эксплуатации медицинских клеев определяется герметичностью клеевого соединения на коже пациента и прочностью адгезионного соединения. Прочность клеевого соединения при отслаивании определяли по ГОСТ 28966.2-91 [5] при скорости перемещения зажимов 100 мм/мин на испытательной машине Authograph AGS-J (Shimadzu, Япония); водопоглощение определяли согласно ГОСТ 4650-2014 [6].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученный адгезив постоянной липкости (АПЛ) представляет собой гомогенную желеобразную субстанцию коричнево-желтого цвета с запахом древесной смолы.

Срок эксплуатации пластыря с разработанным АПЛ зависит от водопоглощающих свойств, т.к. потовые железы кожи постоянно выделяют пот, который покрывает кожу тонким слоем. Следует отметить, что длительность эксплуатации АПЛ зависит от состояния кожного покрова. Водопоглощение ( $\beta$ ) композиций определяли гравиметрическим методом по ГОСТ 4650-2014, оценивая количество воды, поглощенной единицей площади образца за единицу времени. Испытания проводили в дистиллированной холодной воде на образцах квадратной формы площадью  $S = 50 \times 50 \text{ мм}^2$  и толщиной  $h$  не менее 1,6 мм при  $T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  с длительностью экспонирования 24 часа.

В таблице 1 приведены состав адгезивов постоянной липкости и их показатели водопоглощения.

Таблица 1 – Состав и водопоглощение АПЛ

Table 1 - Composition and water absorption of permanent sticking adhesives

Компоненты / Свойство	Массовая доля компонентов в составе, мас. %					
	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5	Состав 6
Натуральный каучук	42	42	42	35,28	35,84	29,92
Канифоль	18	22	20	18,90	19,20	16,02
Пектин	38	26	38	35	40	45
Полиизобутилен	–	–	–	8,82	8,98	7,48
Пчелиный воск	2	2	2	2,10	2,14	1,78
<b>Водопоглощение, %</b>	<b>24,30±2,70</b>	<b>23,70±2,30</b>	<b>95,50±5,40</b>	<b>17,92±1,50</b>	<b>162,02±14,38</b>	<b>265,18±25,76</b>

## РАЗРАБОТКА СОСТАВА АДГЕЗИВОВ ПОСТОЯННОЙ ЛИПКОСТИ

Данные приведены в виде графика зависимости на рисунке 1.



Рисунок 1 – График зависимости водопоглощения β составов 4–6 от содержания пектина

Figure 1 - Graph of water absorption of β compositions 4-6 from the content of pectin

Из рисунка 1 видно, что наблюдается прямая зависимость водопоглощения от содержания пектина в АПЛ, т.е. чем выше содержание пектина, тем больше водопоглощение. Точность полученных данных характеризуется коэффициентом детерминации, который равен 0,9909. Известно, что чем ближе значение коэффициента к 1, тем сильнее зависимость водопоглощения от содержания пектина.

Таблица 2 – Рецепт новых составов

Table 2 - Recipe of new compositions

Компоненты	Массовая доля компонентов в составе, мас. %					
	Состав 7	Состав 8	Состав 9	Состав 10	Состав 11	Состав 12
Натуральный каучук	42	46,2	46,7	46,6	46,6	46,4
Канифоль	18	9,9	8,9	8,8	8,9	8,8
Пектин	38	41,7	42,2	42	42,16	42
Пчелиный воск	2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Лишайник	–	–	–	0,4	–	0,44
Феррит бария	–	–	–	–	0,14	0,14

В таблице 3 представлены результаты определения прочностных показателей вышеприведенных клеевых композитов.

Таблица 3 – Прочностные показатели клеевого соединения

Table 3 - Strength properties of the adhesive joint

Состав	Р, Н	П, кН/м	Вид разрушения
1	2	3	4
№ 7	10,12	0,67±0,07	ККР(100%)
№ 8	11,51	0,73±0,09	ККР(100%)

В работе ученых Самарского государственного технического университета [7] указано, что главным свойством пектина является гелеобразующая способность. Они установили, что студенистая структура коллоидных растворов пектина – это результат взаимодействия молекул пектина друг с другом. Формирование такой структуры зависит от особенностей строения молекулы, степени его этерификации, характера распределения карбоксильных групп, температуры, pH среды и содержания дегидратирующих веществ [8].

Основным критерием герметичности клеевого соединения с кожей человека и обуславливающим длительность его эксплуатации является прочность клеевого соединения при отслаивании.

Известный факт, что повышение адгезионных свойств клея увеличивает длительность его носки на коже и возможность выдерживать большую нагрузку. Однако если потребуются снять пластырь раньше срока, то человек может испытывать некоторый дискомфорт из-за сильной адгезии клея к коже.

В данной работе для моделирования условий, приближенных к реальным, провели испытание на прочность при отслаивании под углом 90 ° с использованием натуральной кожи в качестве мягкой подложки [9].

Для последующего внедрения наполнителей в клеевую массу была изменена рецептура из-за высокой степени липкости разработанных медицинских клеев (таблица 2).

Продолжение таблицы 3 / Table 3 cont.

1	2	3	4
№ 9	6,67	0,44±0,06	АР (90%), ККР (10%)
№ 10	3,75	0,24±0,01	АР (100%)
№ 11	7,17	0,48±0,02	АР (90%), ККР (10%)
№ 12	9,05	0,60±0,06	АР (10%), ККР (90%)

Примечания: Р, Н – разрушающее усилие, П<sub>омс</sub>, кН/м – прочность при отслаивании, АР – адгезионное разрушение, ККР – когезионное разрушение по клею.

Из таблицы 3 видно, что составы 9, 10 и 11 характеризуются адгезионным разрушением и низкой прочностью при отслаивании. Однако на стадии разрушения адгезионного соединения АПЛ должен сопротивляться усилию отрыва, рассеивая большое количество механической энергии и обеспечивая высокую прочность адгезионного соединения, чтобы адгезионная связь не разрушалась столь же быстро и легко, как она сформировалась [10]. Т.е. чем выше разрушающее усилие и прочность при отслаивании клеевого слоя композиции, тем больше преобладает когезионное разрушение по клею.

Также оценивали физико-механические и эксплуатационные свойства разработанного медицинского клея. Испытание проводили на 5 испытуемых. У испытуемых добровольцев имеются различные заболевания кожи, представленные в таблице 4.

Таблица 4 – Характеристики испытуемых добровольцев

Table 4 - Characteristics of the tested volunteers

Испытуемые	Пол	Возраст	Заболевания кожи
№ 1	Ж	24 года	–
№ 2	Ж	21 год	Чувствительная кожа
№ 3	М	25 лет	Аллергичность
№ 4	М	22 года	Атопический дерматит
№ 5	Ж	20 лет	Псориаз

Полученные клеи-адгезивы раскатывали на вальцах до получения склеенного шва шириной в 1,3 мм. Далее вырезали круги одинакового размера диаметром 50 мм. Затем, обработав кожу спиртом, приклеивали на предплечье клей и оставляли на неопределенный срок до самостоятельного отклеивания образцов (рисунок 2).

риной в 1,3 мм. Далее вырезали круги одинакового размера диаметром 50 мм. Затем, обработав кожу спиртом, приклеивали на предплечье клей и оставляли на неопределенный срок до самостоятельного отклеивания образцов (рисунок 2).



Рисунок 2 – Клей-адгезив на добровольце

Figure 2 - Adhesive adhesive on a volunteer

Результаты проведенных испытаний приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты испытаний АПЛ на добровольцах

Table 5 - Test results of developed adhesives on volunteers

Составы	Зуд	Боль при отрыве	Отслаивание при носке	Остатки клея на коже	Количество суток, в течение которых держался клей
№ 8	Отсутствует	Незначительная	Отсутствует	Отсутствует	3 сутки
№ 9	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	3 сутки
№ 10	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	3 сутки
№ 11	Отсутствует	Незначительная	Отсутствует	Отсутствует	5 суток
№ 12	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	Небольшой след от клея	5 суток

Из таблицы 5 видно, что составы 11 и 12 наиболее долгое время сохраняли свою клейкость и продержались на коже испытуемых до 5 дней. Следует отметить, что добровольцы не избегали попадания воды в АПЛ. Зафиксировано, что все составы не вызывают аллергических реакций. При отрыве пластырей от кожи добровольцы не почувствовали сильную боль. Установили, что разработанные составы не оставляют следов клея при отслаивании, кроме состава № 12, при отрыве которого оставался небольшой след от клея.

Следует отметить, что свойства исследуемых АПЛ можно регулировать, изменяя содержание компонентов. Таким образом, можно получить тот состав АПЛ, который требуется потребителю.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования, установлено, что разработанные составы АПЛ являются перспективными материалами, и могут использоваться для соединения дренажных систем, катетеров, клейких лент и других медицинских изделий. Зарегистрировано, что при увеличении массового содержания пектина в составе АПЛ наблюдается грация водопоглощения.

При добавлении натуральных наполнителей в клеевую массу, помимо их полезных для организма человека свойств, улучшаются прочностные свойства АПЛ.

При испытании образцов клея на добровольцах аллергических реакций не выявлено, полученный клей может держаться на коже от 3 до 5 суток.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поциус, А. Клеи, адгезия, технология склеивания ; пер. с англ. / Под ред. Г.В.Комарова. – СПб. : Профессия, 2007. 376 с.
2. Калиниченко, М.Л., Долгий, Л.П., Калиниченко, В.А. Технология склеивания : теория, практика, материалы. – Минск : БНТУ, 2021. – 187 с.
3. Чалдаева, Д.А. Исторические предпосылки производства натурального каучука / Д.А. Чалдаева // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 9. – С. 91–97.
4. Partheniumargentatum A. Gray, Taraxacumkok-saghyz L.E. Rodin и Scorzonera-tau-saghyz Lipsch. et Bosse как альтернативные источники натурального каучука: нужны ли они нам? / А.Ю. Америк [и др.] // Сельскохозяйственная биология. – 2022. – Т. 57. – N 1. – С. 3–26. DOI: 10.15389/agrobiology.2022.1.3rus.

5. ГОСТ 28966.2-91. Клеи полимерные. Метод определения прочности при отслаивании : введ. 1992-01-01. – Москва, 2004. – 21 с.

6. ГОСТ 4650-2014. Пластмассы. Методы определения водопоглощения : введ. 2015-03-01. Москва, 2014. – 15 с.

7. Использование пектина в качестве компонента комбинированной съедобной пленки / Д.Е. Быков [и др.] // Техника и технология пищевых производств. – 2017. – Т. 46. – № 3. – С. 23–28.

8. Функциональные продукты питания / Р.А. Зайнуллин [и др.]. – М. : КноРус, 2017. – 303 с.

9. Захарова, А.А., Сидорова, Д.Н., Будикина, Д.Т., Местникова, Н.Н. Разработка состава адгезивов медицинского назначения // Вклад Д.И. Менделеева в развитие фундаментальных наук, в углубление и расширение образования для устойчивого развития: материалы всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Киров : Межрегиональный центр инновационных технологий в образовании, 2019. – С. 128–131.

10. Чувствительные к давлению адгезивы с регулируемой липкостью / К.А. Бовальдинова [и др.] // Высокомолекулярные соединения (серия Б). – 2019. – Т. 61. – № 4. – С. 289–302. DOI: 10.1134/S2308113919040016.

### Информация об авторах

*Д. Н. Сидорова – лаборант учебно-научно-технологической лаборатории «Технологии полимерных нанокompозитов» химического отделения института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова.*

*Н. Н. Местникова – доцент химического отделения института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова.*

*Н. Н. Петрова – доктор химических наук, доцент, заведующий химическим отделением института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова.*

*Н. Н. Лазарева – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник – заведующий учебно-научно-технологической лабораторией «Технологии полимерных нанокompозитов» химического отделения института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова.*

*А. А. Охлопкова – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник учебно-научно-технологической лаборатории «Технологии полимерных нанокompозитов» химического отделения института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова.*

## REFERENCES

1. Pocius, A. (2007). *Adhesives, adhesion, bonding technology*. St. Petersburg: Profession. (In Russ.).
2. Kalinichenko, M.L., Dolgij, L.P. & Kalinichenko, V.A. (2021). *Bonding technology: theory, practice, materials*. Minsk: BNTU.
3. CHaldaeva, D.A. (2011). Historical Background of Natural Rubber Production. *Bulletin of Kazan Technological University*, (9), 91-97. (In Russ.).
4. A.YU. Amerik, L.YU. Martirosyan, V.V. Martirosyan, YU.C. Martirosyan. (2022). Partheniumargentatum A. Gray, Taraxacumkok-saghyz L.E. Rodin and Scorzonera tau-saghyz Lipsch. et Bosse as alternative sources of natural rubber: do we need them? *Agricultural biology*, (Vol. 57, No. 1), 3-26. (In Russ.). DOI: 10.15389/agrobiol.2022.1.3rus.
5. Adhesives are polymeric. Peel Strength Method. (2004). HOST 28966.2-91 from 1 Jan. 1992. Moscow: Standardinform. (In Russ.).
6. Plastics. Methods for determining water absorption. (2015). HOST 4650-2014 from 1 Mar. 2015. Moscow: Standartinform. (In Russ.).
7. Bykov, D.E., Makarova, N.V., Demidova, A.V., Ereemeeva, N.B. (2017). The use of pectin as a component of a combined edible film. *Food Processing: Techniques and Technology*, (Vol. 46, № 3), 23-28. (In Russ.).
8. Zajnullin, R.A., Gadeleva, H.K., Kunakova, R.V. (2017). *Functional foods*. Moscow : Kno Rus. (In Russ.).
9. Zakharova, A.A., Sidorova, D.N., Budikina, D.T., Mestnikova, N.N. (2019). Development of the composition of adhesives for medical purposes. *Proceedings of the All-Russian scientific and practical conference with international participation "Contribution of D.I. Mendeleev in the development of fundamental sciences, in the deepening and expansion of education for sustainable development"*. N.N. Petrova, A.E. Egorova, V.V. Nokhsorov (Ed.). Kirov: Interre-

gional Center for Innovative Technologies in Education. (In Russ.).

10. Boval'dinova, K.A., Sherstneva, N.E., Fel'dshtejn, M.M., Moskalec, A.P. & Hohlov, A.R. (2019). Pressure sensitive adhesives with adjustable tack. *Polymer Science, Series B*. 2019, (Vol. 61, N 4), 289-302. DOI: 10.1134/S2308113919040016. (In Russ.).

## Information about the authors

*D. N. Sidorova - Laboratory Assistant at the Educational, Scientific and Technological Laboratory "Technologies of Polymer Nanocomposites" of the Chemical Department of the Institute of Natural Sciences of the Ammosov North-Eastern Federal University.*

*N. N. Mestnikova - Associate Professor of the Chemical Department of the Institute of Natural Sciences of the Ammosov North-Eastern Federal University.*

*N. N. Petrova - Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Head of the Chemical Department of the Institute of Natural Sciences of the Ammosov North-Eastern Federal University.*

*N. N. Lazareva - Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher-Head of the Educational, Scientific and Technological Laboratory "Technologies of Polymer Nanocomposites" of the Chemical Department of the Institute of Natural Sciences of the Ammosov North-Eastern Federal University.*

*A. A. Okhlopko - Doctor of Technical Sciences, Professor, Chief Researcher of the Educational, Scientific and Technological Laboratory "Technologies of Polymer Nanocomposites" of the Chemical Department of the Institute of Natural Sciences of the Ammosov North-Eastern Federal University.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.*

*The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.*



Научная статья

2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)

УДК 662.19

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.005



EDN: NFKCYF

## МАЛОГАЗОВЫЕ НАНОТЕРМИТЫ И ОТНОСИТЕЛЬНАЯ СИЛА ВЗРЫВА СМЕСИ Al/MoO<sub>3</sub> С ФТОРПОЛИМЕРОМ

Виталий Олегович Попов<sup>1</sup>, Виталий Николаевич Комов<sup>2</sup>,  
Валерий Викторович Малыхин<sup>3</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Бийск, Россия

<sup>1</sup> popovo@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5079-8303>

<sup>2</sup>e-mail: witalij-komov@mail.ru

<sup>3</sup>e-mail: astro-78@mail.ru.

**Аннотация.** Кратко рассмотрены распространённые и наиболее изученные нанотермитные композиции различного состава и представлены результаты экспериментального сравнения относительной силы взрыва смесей нанопорошков Al/MoO<sub>3</sub> с фторполимером. Представлены системы, основными представителями которых являются нанотермитные композиты для пиравтоматики и микроинициаторов. Рассматривается проблема разработки безгазовых (малогазовых), быстро сгорающих пиротехнических составов на основе нанотермитов. В экспериментальной части обсуждается влияние фторполимера Ф-42Л на относительную силу взрыва пиротехнической композиции, основанной на термитной реакции между нанопорошками алюминия (горючее) и оксидом молибдена (окислитель). Было показано, что фторполимер уменьшает относительную силу взрыва нанокompозита, а определяющей химической реакцией взрывного превращения смеси Al/MoO<sub>3</sub>/Ф-42Л является реакция Al с фторполимером.

**Ключевые слова:** нанокompозит; нанотермит; полимерное связующее; относительная взрывная сила.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках проекта № 121061500029-7 при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, Бийск, Россия).

**Для цитирования:** Попов В. О., Комов В. Н., Малыхин В. В. Малогазовые нанотермиты и относительная сила взрыва смеси Al/MoO<sub>3</sub> с фторполимером // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т. 2. С. 31–38. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.005. EDN: <https://elibrary.ru/NFKCYF>.



Original article

## SMALL-PHASE NANOTHERMITES AND THE RELATIVE EXPLOSION FORCE OF AN Al/MoO<sub>3</sub> MIXTURE WITH A FLUOROPOLYMER

Vitaliy O. Popov<sup>1</sup>, Valeriy V. Malykhin<sup>2</sup>, Vitaliy N. Komov<sup>3</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS)

<sup>1</sup> popovo@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5079-8303>

<sup>2</sup> e-mail: witalij-komov@mail.ru

<sup>3</sup> e-mail: astro-78@mail.ru.

**Abstract.** *The common and most studied nanothermic compositions of various compositions are briefly considered and the results of an experimental comparison of the relative explosion force of mixtures of Al/MoO<sub>3</sub> nanopowders with fluoropolymer are presented. Systems are presented, the main representatives of which are nanothermic composites for PIR automation and microinitiators. The problem of developing gas-free (low-gas), fast-burning pyrotechnic compositions based on nanothermites is considered. In the experimental part, the effect of the fluoropolymer F-42L on the relative explosion force of a pyrotechnic composition based on a thermite reaction between aluminum nanopowders (burning) and molybdenum oxide (oxidizer) is discussed. It was shown that the fluoropolymer reduces the relative explosion force of the nanocomposite, and the determining chemical reaction of the explosive transformation of the Al/MoO<sub>3</sub>/F-42L mixture is the reaction of Al with the fluoropolymer.*

**Keywords:** *nanocomposite; nanothermite; polymeric binder; relative explosive force.*

**Acknowledgements:** *the work was done under the auspices of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. 121061500029-7) using instruments provided by the Biysk Regional Center for Shared Use of Scientific Equipment SB RAS (IPCET SB RAS, Biysk).*

**For citation:** Popov, V. O., Malykhin, V. V. & Komov, V. N. (2022). Small-phase Nanothermites and the Relative Explosion Force of an Al/MoO<sub>3</sub> Mixture with a Fluoropolymer. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 31-38. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.005. EDN: <https://elibrary.ru/NFKCYF>.

### ВВЕДЕНИЕ

Высокий интерес к нанокompозитам, разрабатываемым на основе нанотермитных смесей, обусловлен уникальными взрывчатыми свойствами этих систем. Как известно, скорость горения гетерогенных смесей окислитель / топливо имеет тенденцию к увеличению по мере уменьшения размера частиц. С появлением ультрадисперсных порошков широко изучались смеси окислитель / горючее, в которых компоненты усреднены на наноуровне [1–3]: первоначальные исследования показали, что такие смеси могут увеличить скорость их горения на несколько порядков.

Литературные данные показывают, что использование наноразмерных компонентов в качестве окислителя и топлива привело к появлению нового класса энергетических материалов – метастабильных межмолекулярных композитов (metastable inter molecular composites –

MICs) [4]. Нанотермиты также относятся к этому классу [5]. Термиты представляют собой реакционноспособные смеси оксидов металлов с другим металлом [6, 7], но, в свою очередь, нанотермитами являются термитные смеси, частицы которых компонентов имеют размер до 100 нм [8–10]. Наиболее изученными являются нанотермиты на основе металлических горючих Al, B, Hf и окислителей CuO, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и SnO<sub>2</sub> [4–11].

Достоинствами нанотермитов являются: высокая скорость горения взрывного характера, которая изменяется от сотен метров (насыпная плотность) и до метров в секунду (высокая плотность); низкая газопроизводительность (объем газов менее 0,5 л/кг); высокая восприимчивость к начальному инициирующему импульсу [12–14].

Среди ограничивающих применение нанотермитов недостатков принято считать: а) высокую чувствительность к механическим

МАЛОГАЗОВЫЕ НАНОТЕРМИТЫ И ОТНОСИТЕЛЬНАЯ СИЛА ВЗРЫВА СМЕСИ  
Al/MoO<sub>3</sub> С ФТОРПОЛИМЕРОМ

и электростатическим воздействиям [15–17]; б) плохую уплотняемость и низкую механическую прочность прессовок [18]; в) сильную зависимость скорости горения от дисперсных свойств порошков, количества примесей в металлическом горючем и способа изготовления образцов [19, 20]; г) изменение свойств при хранении (окисление частиц, агломерация и т.д.) [21–23]. Таким образом, переработка этих композиций требует определённых безопасных приёмов, например, смешения компонентов в объёме суспензии с удаляемой жидкостью, которая является химически инертной ко всем компонентам. Однако наиболее потенциальное применение нанотермитов включает микроэлектромеханические системы (microelectromechanical systems – MEMS) [4, 19], в частности, микровоспламенители, -двигатели, -генераторы давления и т. д.

Основные недостатки нанотермитов могут быть устранены путём включения в них связующих веществ. Авторами [12] показано влияние полимерных добавок на скорость

горения нанотермита Al/ CuO. Так, введение 2 % нитроцеллюлозы снизило скорость горения нанотермитной композиции, приблизительно на 30 %, тогда как добавка фенолформальдегидной смолы снизила скорость на 45 %. Добавление небольшого количества связующего не обеспечивает кондуктивного режима горения, что, вероятно, приводит к значительному разбросу экспериментальных скоростей. Вместе с тем в работе показали, что давление мало влияет на скорость горения чистых термитных систем, напротив, органическое связующее оказывает значительное влияние на термодинамические свойства смесей, что, вероятно, связано с изменением механизма горения с кондуктивного на конвективный, при котором влияние газообразных продуктов на распространение фронта или волны горения через поры внутри образца является определяющим. В работе [24] экспериментально исследованы различные системы термитного типа, и термодинамические характеристики некоторых термитов на основе алюминия обобщены в таблице 1.

Таблица 1 – Термодинамические характеристики некоторых термитных составов на основе Al  
Table 1 - Thermodynamic characteristics of some thermite compositions based on Al

Стехиометрическая смесь	Давление, МПа	Адиабатическая температура, К	Объём газообразных продуктов, л/кг	Состав газовой фазы	Состав конденсированной фазы
CrO <sub>3</sub> + 2Al	0,1	3364,28	2120	Cr, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1	3534,70	212		
	10	4331,34	13,4		
	50	4699,96	1,8		
MoO <sub>3</sub> + 2Al	0,1	3808,21	430	Al <sub>2</sub> O, MoO, MoO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mo
	1	4358,76	15		
	10	4558,29	0		
	50	4579,01	0		

По данным таблицы 1 видно, что представленные смеси имеют высокие температуры горения, при которых давления паров металлов и их окислов достаточно высоки. Объём газообразных продуктов снижается при увеличении давления, так как основные компоненты газовой фазы частично конденсируются. При давлении выше 50 МПа объём

газовой фазы имеет незначительную величину, что позволяет говорить о нанотермитах как о малогазовых (почти безгазовых) композициях. Однако экспериментально установлено [24, 25], что при горении термитов выделяются газообразные продукты сгорания различных примесей, содержащихся в порошках исходных компонентов смесей (таблица 2).

Таблица 2 – Состав выделившихся газов при горении некоторых термитных систем

Table 2 - Composition of the gases released during the combustion of some thermite systems gorenje

Состав реакционной смеси	Газовыделение, моль газа/моль продукта	Состав газовой фазы, %				Источник
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1	2	3	4	5	6	7
Ti+2B	0,331	98,6	0,9	0,3	0,2	[25]
Ti+C	0,180	96,6	0,8	0,5	1,5	
Ta+C	0,062	61,5	37,5	0,1	0,9	

Продолжение таблицы 2 / Table 2 cont.

1	2	3	4	5	6	7
Ti+0,6Si	0,850	97,5	0,8	0,1	0,6	[25]
Zr+0,6Si	0,195	95,4	2,7	0,2	1,7	
Hf+0,6Si	1,785	97,1	1,0	0,1	1,8	
Ti+B	0,127	99,8	0,1*	0,1	–	[26]
Ta+C	–	71,0	17,0	0,7	–	[27]
Ti+C	–	66,2	23,1**	–	10,8	[28]

Примечание: приведено содержание смеси газов для \* –CO+N<sub>2</sub>, \*\* –CO+N<sub>2</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

По данным таблицы 2 видно, что газовая фаза рассмотренных смесей состоит, в основном, из водорода и оксида углерода, так как на поверхности исходных компонентов абсорбированы различные примеси, в том числе и воздух. Для смесей углерода и бора с титаном показано наличие значительного количества смеси газов CO, N<sub>2</sub> и CO, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Таким образом, разработка малогазовых быстрогорящих пиротехнических составов для замедлительных устройств и линий иницирования для гражданской промышленности возможна путём замены существующих материалов перспективными нанотермитными композициями. Важное значение имеет возможность исключения соединений свинца из замедлительных составов практического применения, что обеспечивает создание малотоксичных экологически чистых энергетических замедлительных композиций и устройств. Однако горение нанотермитов, модифицированных добавками полимерных связующих, отличается значительным разбросом экспериментальных данных.

Целью данной работы является оценка влияния фторполимерного связующего – окислителя на взрывчатые характеристики наноконпозиции Al/MoO<sub>3</sub>/Ф-42Л.

### МЕТОДЫ

В качестве исходных компонентов были использованы порошки производства ООО «Передовые Порошковые Технологии» (Томск, Россия):

- Al марки Alex с размером частиц 50–70 нм, состава Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 85/15 %;
- оксида молибдена MoO<sub>3</sub> с размером частиц 30–150 нм, чистотой не менее 99 %.

В качестве полимерного связующего применялся фторполимер – фторопласт марки Ф-42Л по ГОСТ 25428-82. Ф-42Л представляет собой сополимер тетрафторэтилена (TFE) и винилиденфторида (VF), содержащий 29 % TFE и 71 % звеньев VF. Фторопласт Ф-42Л имеет температуру плавления 149 °С. Этот полимер используется для производства изделий методом литья под давлением.

В данной работе он используется в качестве окислителя алюминия и его оксида и связующего для частиц композиции.

Предварительная подготовка компонентов включала вакуумную сушку при температуре не ниже 80 °С до постоянной массы. В качестве жидкой дисперсной среды выбран ацетон – инертная по отношению к смешиваемым порошкам жидкость и растворитель для фторполимера. Концентрация Ф-42Л в растворе была постоянной при изготовлении всех нанотермитных смесей и равной 0,63 %. Изготовление композитов производили способом ультразвуковой обработки по методу, описанному авторами [18]. Ультразвуковая обработка суспензии в стакане, помещённом в наполненную водой ультразвуковую ванну ПСБ 1335-05 (производства ООО «ПСБ-Галс», Россия; выходная мощность генератора колебаний 50 Вт, рабочая частота ультразвуковых преобразователей 35 кГц,) с одновременным перемешиванием фторопластовым шпателем в течение 30 минут.

Взрывчатые свойства оценивались по методу авторов [29], заключающемуся в определении «относительной силы взрыва» W, равной отношению максимальной амплитуды сигнала тензометрического датчика, на контактной площадке которого иницировали от 15 до 50 мг исследуемого состава, к амплитуде сигнала, полученного при иницировании контрольной смеси аналогичной массы (среднее значение из 3–8 опытов). В качестве контрольной, относительная сила взрыва которой принята за 100 %, выступала смесь нанопорошков Al и MoO<sub>3</sub> в соотношении 40/60, соответствующей массы навески (от 15 до 50 мг). Следует добавить, что для оценки W смесей Al/MoO<sub>3</sub> от массы навески принимается за 100 % минимальная навеска (от 15 мг).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические особенности процесса взрывчатого превращения нанотермитных композитов могут быть представлены в виде высокопористых смесей гетерогенных компонентов [18]. Высокопористые системы характеризуются конвективным механизмом взрывного

## МАЛОГАЗОВЫЕ НАНОТЕРМИТЫ И ОТНОСИТЕЛЬНАЯ СИЛА ВЗРЫВА СМЕСИ $Al/MoO_3$ С ФТОРПОЛИМЕРОМ

превращения, фронт которого представляет собой совокупность газовых «струй», прорывающихся в объём образца через поровые каналы. В исследованиях [18, 30] одиночная пора рассматривается как трубка, стенки которой изготовлены из реакционноспособного материала. Для горячей поры различают три области: зону фильтрации, предшествующую фронту горения, за которой следует зона воспламенения, ограниченная, с другой стороны, зоной дожигания [30]. Скорость распространения реакции по конвективному механизму определяется процессами в зоне воспламенения, при этом показана прямая связь между скоростью и образованием газа в этой области [18].

Экспериментальным подтверждением конвективного механизма взрывчатого превращения смеси  $Al/MoO_3$  является значительный разброс экспериментальных данных (рис. 1–1). Увеличение массы образца от 15 до 45 мг повышает  $W$  приблизительно в три раза, но воспроизводимость в параллельном эксперименте значительно ухудшилась. Это может быть связано с тем, что плотность неоднородна в объёме образца, что, в свою очередь, определяет неравномерные размеры пор и их распределение. Добавление различных полимерных связующих может стабилизировать процесс взрывчатого превращения и улучшить воспроизводимость экспериментальных данных (рис. 1).

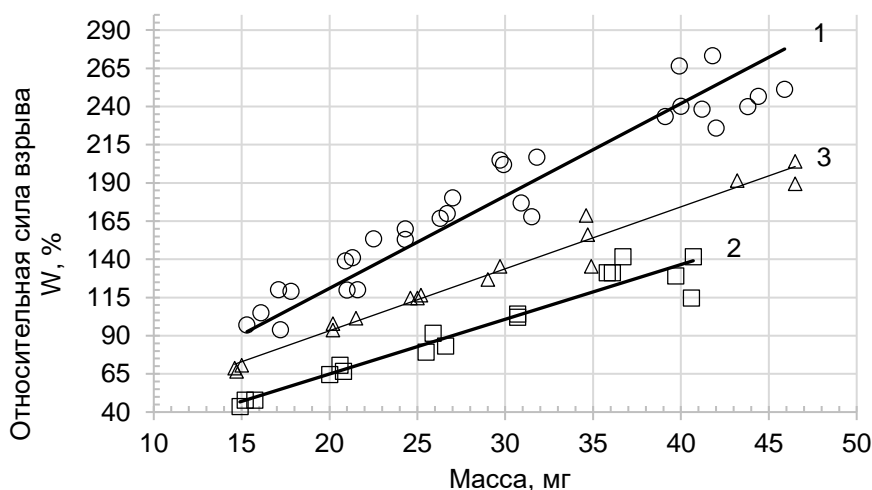


Рисунок 1 – Зависимость относительной силы взрыва  $Al/MoO_3$  от массы образца:  
1) нанотермит  $Al/MoO_3$ ; 2) с добавкой 5% фторполимера Ф-42Л;  
3) стехиометрическая смесь  $Al/MoO_3/Ф-42Л$

Добавление 5 % фторполимерного связующего к нанотермиту (2) в стехиометрическом соотношении  $Al/MoO_3$  привело к увеличению массы образца до 30 мг (в два раза), что эквивалентно значению  $W$  для чистого нанотермита. Напротив, увеличение объёма газообразных продуктов путём добавления фторполимера не привело к ожидаемому увеличению относительной силы взрыва. Это объясняется тем, что частицы смешанных компонентов покрыты полимерной плёнкой, как показано в [30]. Тем не менее, фторполимер значительно превосходит по газопроизводительности термит (таб. 1), но эффективная фильтрация газа в порах образца не обеспечивается. В связи с этим проведено исследование зависимости  $W$  от массы навески нанокompозита  $Al/MoO_3/Ф-42Л$ , представляющего собой смесь двойных стехиометрических систем  $Al/MoO_3$  и  $Al/Ф-42Л$  (3) из

расчёта, что содержание полимерного связующего составляет 5 %.

Из рисунка 1 (3) следует, что  $W$  увеличивается на 30–40 %, когда масса образца изменяется от 15 до 40 мг, по сравнению со смесью, содержащей 5% Ф-42Л (2), с одновременным улучшением воспроизводимости экспериментальных данных.

Таким образом, сравнительный анализ соотношений (рис. 1) показывает, что определяющей химической реакцией взрывного превращения нанокompозита  $Al/MoO_3$ , покрытого фторполимерным связующим Ф-42Л, является экзотермическая реакция между алюминием и фторполимером. При этом скорость химического взаимодействия является также определяющей при взрывном превращении, несмотря на то, что фтор является более эффективным окислителем алюминия и его оксида, в отличие от кислорода. Кроме

того, полученные результаты хорошо коррелируют с работами других авторов [18].

В то же время применяемый экспериментальный подход для определения относительной силы взрыва нанотермитов может быть экспресс-методом сравнения любых добавок к композиции. Эта методология позволяет значительно ускорить исследования и разработку нанотермитных смесей практического применения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние фторполимерного связующего Ф-42Л на взрывчатые характеристики нанокompозита Al/MoO<sub>3</sub>. Показано, что добавка фторопласта снижает силу взрыва. При этом установлено, что определяющей химической реакцией при конвективном взрывчатом разложении является экзотермическая реакция алюминия с фторопластом. Полученные результаты коррелируются с литературными данными.

Работа выполнена в рамках проекта № 121061500029-7 при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, Бийск, Россия).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громов, А.А. Горение нанопорошков металлов / А.А. Громов, Т.А. Хабас А.П. Ильин. – Томск : Дельтаплан, 2008. – 382 с.
2. Гусейнов, Ш.Л. Нанопорошки алюминия, бора, боридов алюминия и кремния в высокоэнергетических материалах / Ш.Л. Гусейнов. – Москва : ТОРУСПРЕСС, 2015. – 256 с.
3. Kim, S. [et al.]. Burning structures and propagation mechanisms of nanothermites / S. Kim [et al.] // Proceedings of the Combustion Institute. – 2022.
4. Rossi, C. Nanoenergetic Materials for MEMS: A Review / C. Rossi [et al.] // Journal of Microelectromechanical Systems. – 2007. – Vol. 16. – № 4. – P. 919–931.
5. Yu, C. Aluminum/lead tetroxide nanothermites for semiconductor bridge applications / C. Yu [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Vol. 451. – P. 138614.
6. Шидловский, А.А. Основы пиротехники: учеб. пособие ; изд. 2, перераб. / А.А. Шидловский. – Москва : Государственное издательство оборонной промышленности, 1954. – 284 с.
7. Yang, H. Underwater self-sustaining combustion and micro-propulsion properties of Al@FAS-17/PTFE-based direct-writing nanothermite / H. Yang [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Vol. 451. – P. 138720.
8. Фролов, Ю.В. Наноразмерные компоненты в энергетических материалах: плюсы и минусы / Ю.В. Фролов // Горение и взрыв. – 2009. – № 2. – С. 171–172.
9. Piercey, D.G. Nanoscale Aluminum – Metal Oxide (Thermite) Reactions for Application in Energetic Materials / D.G. Piercey, T.M. Klappoetke // Central European Journal of Energetic Materials. – 2010. – Vol. 7. – № 2. – P. 115–129.
10. Cheng, J. Doping of Al/CuO with microwave absorbing Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene for improved ignition and combustion performance / J. Cheng [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Vol. 451. – P. 138375.
11. Nicollet, A. Fast circuit breaker based on integration of Al/CuO nanothermites / A. Nicollet // Sens Actuators A Phys. – 2018. – Vol. 273. – P. 249–255.
12. Egorshv, V.Y. Combustion of high-density CuO/Al nanothermites at elevated pressures / V.Y. Egorshv, V.P. Sinditskii, K.K. Yartsev // International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics Chengdu, Sichuan Province. – China, September 24–27. – 2013. – P. 287–290.
13. Dolgoborodov, A.Y. Mechanically activated oxidizer-fuel energetic composites / A.Y. Dolgoborodov. – Combust Explos Shock Waves. – 2015. – № 1. – P. 102–116.
14. Luo, Q. Constant volume combustion properties of Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RDX nanocomposite: the effects of its particle size and chemical constituents / Q. Luo [et al.] // Combust Flame. – 2022. – Vol. 238. – P. 111938.
15. Kelly, D.G. Formation of Additive-Containing Nanothermites and Modifications to their Friction Sensitivity / D.G. Kelly [et al.] // Journal of Energetic Materials. – 2017. – Vol. 35. – № 3. – P. 331–345.
16. Weir, C. The role of aluminum particle size in electrostatic ignition sensitivity of composite energetic materials / C. Weir, M.L. Pantoya, M.A. Daniels // Combust Flame. – 2013. – Vol. 160. – № 10. – P. 2279–2281.
17. Steelman, R. Desensitizing nano powders to electrostatic discharge ignition / R. Steelman [et al.] // J Electrostat. – 2015. – Vol. 76. – P. 102–107.
18. Гордеев, В.В. Исследование свойств нанотермита Вi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al и композиций на его основе / В.В. Гордеев [и др.] // Южно-Сибирский вестник. – 2018. – № 4. – С. 261–268.
19. Apperson, S.J. Characterization and MEMS applications of nanothermite materials / S.J. Apperson. – University of Missouri, Columbia, 2010.
20. Wang, H. Unzipping polymers significantly enhance energy flux of aluminized composites / H. Wang // Combust Flame. – 2022. – Vol. 244. – P. 112242.
21. Dombroski, D.M.B. Joining and welding with a nanothermite and exothermic bonding using reactive multi-nanolayers – A review / D.M.B. Dombroski [et al.] // J Manuf Process. – 2022. – Vol. 75. – P. 280–300.
22. Sevely, F. Developing a Highly Responsive Miniaturized Security Device Based on a Printed Copper Ammine Energetic Composite / F. Sevely [et al.] // SSRN Electronic Journal. – 2022.
23. Feng, S. Unraveling the adhesive properties, thermal stability, and initial diffusion mechanisms of Al/NiO nanothermites with various dominant surfaces: A first-principles study / S. Feng, W. Zhu // Appl Surf Sci. – 2022. – Vol. 603. – P. 154399.
24. Рогачев, А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику /

## МАЛОГАЗОВЫЕ НАНОТЕРМИТЫ И ОТНОСИТЕЛЬНАЯ СИЛА ВЗРЫВА СМЕСИ Al/MoO<sub>3</sub> С ФТОРПОЛИМЕРОМ

А.С. Рогачев, А.С. Мукасян. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2013 – 400 с.

25. Рогачев. А.С. Динамика структурных пре-  
вращений в процессах безгазового горения : дисс. ...  
докт. / А.С. Рогачев. – Черноголовка : ИСМАН, 1994.

26. Филоненко, А.К. Газовыделения от при-  
месей при безгазовом горении смесей переходных  
металлов с бором / А.К. Филоненко, В.И. Вершин-  
ников // Хим. физика. – 1984. – № 3. – С. 430–434.

27. Широ, В.М. Исследование закономерностей  
горения смесей тантала с углеродом / В.М. Широ,  
Г.А. Нерсисян, И.П. Боровинская // Физика горения и  
взрыва. – 1978. – № 33. – № 4. – С. 58–64.

28. Kecskes, L.J. Impurities in the Combustion  
Synthesis of Titanium Carbide / L.J. Kecskes, A. Niiler //  
Journal of the American Ceramic Society. – 1989. –  
Vol. 72. – № 4. – P. 655–661.

29. Гордеев, В.В. Определение предпочти-  
тельных параметров ультразвукового воздействия  
при изготовлении нанотермита Al/CuO / В.В. Гор-  
деев, М.В. Казутин, Н.В. Козырев // Южно-  
Сибирский вестник. – 2017. – № 4. – С. 121–125.

30. Храповский, В.Е. О механизме конвектив-  
ного горения пористых систем / В.Е. Храповский,  
А.А. Сулимов // Физика горения и взрыва. – 1988. –  
№ 2. – С. 39–44.

### Информация об авторах

*В. О. Попов – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии азотсодержащих соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск.*

*В. Н. Комов – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории физико-химических основ создания энергетических конденсированных систем, Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск.*

*В. В. Малыхин – кандидат химических наук, заведующий лабораторией химии азотсодержащих соединений, Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск.*

### REFERENCES

1. Apperson, S.J. (2010). Characterization and MEMS applications of nanothermite materials [University of Missouri-Columbia]. <https://doi.org/10.32469/10355/11999>.

2 Cheng, J., Zhang, Z., Wang, Y., Li, F., Cao, J., Gozin, M., Ye, Y. & Shen, R. (2023). Doping of Al/CuO with microwave absorbing Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene for improved ignition and combustion performance.

Chemical Engineering Journal, 451, 138375. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138375>.

3 Dolgoborodov, A.Y. (2015). Mechanically activated oxidizer-fuel energetic composites. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 1, 102-116.

4. Dombroski, D.M.B., Wang, A., Wen, J.Z. & Alfano, M. (2022). Joining and welding with a nanothermite and exothermic bonding using reactive multilayers - A review. Journal of Manufacturing Processes, 75, 280-300. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.12.056>.

5. Egorshv, V.Y., Sinditskii, V.P. & Yartsev, K.K. (2013). Combustion of high-density CuO/Al nanothermites at elevated pressures. International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics Chengdu, Sichuan Province, China, September 24-27, 287-290.

6. Feng, S. & Zhu, W. (2022). Unraveling the adhesive properties, thermal stability, and initial diffusion mechanisms of Al/NiO nanothermites with various dominant surfaces: A first-principles study. Applied Surface Science, 603, 154399. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154399>.

7. Kecskes, L.J. & Niiler, A. (1989). Impurities in the Combustion Synthesis of Titanium Carbide. Journal of the American Ceramic Society, 72(4), 655-661. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06190.x>.

8. Kelly, D.G., Beland, P., Brousseau, P. & Petre, C.-F. (2017). Formation of Additive-Containing Nanothermites and Modifications to their Friction Sensitivity. Journal of Energetic Materials, 35(3), 331-345. <https://doi.org/10.1080/07370652.2016.1193072>.

9. Kim, S., Johns, A.A., Wen, J.Z. & Deng, S. (2022). Burning structures and propagation mechanisms of nanothermites. Proceedings of the Combustion Institute. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2022.07.113>.

10. Luo, Q., Liu, G., Zhu, M. & Jiang, X. (2022). Constant volume combustion properties of Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RDX nanocomposite: the effects of its particle size and chemical constituents. Combustion and Flame, 238, 111938. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111938>.

11. Nicolle, A., Salvagnac, L., Baijot, V., Estève, A. & Rossi, C. (2018). Fast circuit breaker based on integration of Al/CuO nanothermites. Sensors and Actuators A: Physical, 273, 249-255. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.02.044>.

12. Piercey, D.G. & Klapoetke, T.M. (2010). Nanoscale Aluminum -Metal Oxide (Thermite) Reactions for Application in Energetic Materials. Central European Journal of Energetic Materials, 7(2), 115-129. [https://www.researchgate.net/publication/267997933\\_Nanoscale\\_Aluminum\\_-Metal\\_Oxide\\_Thermite\\_Reactions\\_for\\_Application\\_in\\_Energetic\\_Materials](https://www.researchgate.net/publication/267997933_Nanoscale_Aluminum_-Metal_Oxide_Thermite_Reactions_for_Application_in_Energetic_Materials).

13. Rossi, C., Zhang, K., Esteve, D., Alphonse, P., Tailhades, P. & Vahlas, C. (2007). Nanoenergetic Materials for MEMS: A Review. Journal of Microelectromechanical Systems, 16(4), 919-931. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2007.893519>.

14. Sevely, F., Wu, T., de Sousa, F.S.F., Segui-  
er, L., Brossa, V., Charlot, S., Esteve, A. & Rossi, C. (2022). Developing a Highly Responsive Miniaturized Security Device Based on a Printed Copper Ammine

Energetic Composite. SSRN Electronic Journal. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4123084>.

15. Steelman, R., Clark, B., Pantoya, M.L., Heaps, R.J. & Daniels, M.A. (2015). Desensitizing nano powders to electrostatic discharge ignition. *Journal of Electrostatics*, 76, 102-107. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2015.05.008>.

16. Wang, H., Wang, Y., Garg, M., Moore, J.S. & Zachariah, M.R. (2022). Unzipping polymers significantly enhance energy flux of aluminized composites. *Combustion and Flame*, 244, 112242. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112242>.

17. Weir, C., Pantoya, M.L. & Daniels, M.A. (2013). The role of aluminum particle size in electrostatic ignition sensitivity of composite energetic materials. *Combustion and Flame*, 160(10), 2279-2281. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.05.005>.

18. Yang, H., Xu, C., Wang, W., Tang, P., Li, X., He, S., Bao, H., Man, S., Tang, D., Li, X., Yang, G. & Qiao, Z. (2023). Underwater self-sustaining combustion and micro-propulsion properties of Al@FAS-17/PTFE-based direct-writing nanothermite. *Chemical Engineering Journal*, 451, 138720. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138720>.

19. Yu, C., Zheng, Z., Gu, B., Chen, Y., Xu, J., Zhang, L., Shi, W., Wang, J., Song, C., Chen, J., Ma, K. & Zhang, W. (2023). Aluminum/lead tetroxide nanothermites for semiconductor bridge applications. *Chemical Engineering Journal*, 451, 138614. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138614>.

20. Gordeev, V.V., Kazutin, M.V. & Kozyrev, N.V. (2017). Determination of the preferred parameters of ultrasonic exposure in the manufacture of Al/CuO nanothermite. *South Siberian Bulletin*, 4, 121-125.

21. Gordeev, V.V., Kazutin, M.V., Kozyrev, N.V. & Komov, V.N. (2018). Investigation of the properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al nanothermite and compositions based on it. *South Siberian Bulletin*, 4, 261-268.

22. Gromov, A.A., Khabas, T.A. & Ilyin, A.P. (2008). *Combustion nanopowders metals*. Edited by: A.A. Gromov. Hang glider.

23. Huseynov, S.L. (2015). *Nanopowders of aluminum, boron, aluminum and silicon borides in high-energy materials*. TORUS PRESS.

24. Rogachev, A.S. (1994). *Dynamics of structural transformations in the processes of gas-free combustion*. Doct. diss. ISMAN.

25. Rogachev, A.S. & Mukasyan, A.S. (2013). *Gorenje for the synthesis of materials: introduction to structural macrokinetics*. M.: FIZMATLIT, 2013-400 p. (A.S. Mukasyan, Ed.). FIZMATLIT.

26. Filonenko, A.K. & Vershinnikov, V.I. (1984). Gas emissions from impurities during gas-free gorenje mixtures of transition metals with boron. *Chem. Physics*, 3, 430-434.

27. Frolov, Yu.V. (2009). Nanoscale components in energy materials: pros and cons. *Gorenjei Explosion*, 2, 171-172.

28. Khrapovsky, V.E. & Sulimov, A.A. (1988). On the mechanism of convective combustion of porous systems. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2, 39-44.

29. Shidlovskiy, A.A. (1954). *Fundamentals of Pyrotechnics: a textbook* (Ed.: 2nd edition). State Publishing House of the Automotive Industry.

30. Shkiro, V.M., Nersinyan, G.A. & Borovinskaya, I.P. (1978). Investigation of the gorenje-ness of the combustion of mixtures of tantalum with carbon. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 33(4), 58-64.

#### Information about the authors

V. O. Popov - Candidate of Engineering Sciences, research assistant of the laboratory of chemistry of nitrogen-containing compounds, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS).

V. V. Malykhin - Candidate of Chemical Sciences, head of laboratory of chemistry of nitrogen-containing compounds, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS).

V. N. Komov - postgraduate, junior research assistant of the laboratory of Physico-chemical Bases of Energetic Condensed Systems, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS).

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.*

*The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.*



Научная статья

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)

УДК: 66.074.2

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.006



EDN: NVLQUK

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СЕПАРАТОРА С СООСНО РАСПОЛОЖЕННЫМИ ТРУБАМИ ПРИ ОБЕСПЫЛИВАНИИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ПРИ РАЗЛИЧНОМ УГЛЕ РАСКРЫТИЯ ПРЯМОУГОЛЬНЫХ ЩЕЛЕЙ

Вадим Эдуардович Зинуров <sup>1</sup>, Илюза Ильшатовна Насырова <sup>2</sup>,  
Ильнур Наилович Мадышев <sup>3</sup>, Азат Альбиртович Галиев <sup>4</sup>

<sup>1, 2, 4</sup> Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия

<sup>3</sup> Казанский национальный исследовательский технологический институт, Казань, Россия

<sup>1</sup> vadd\_93@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1380-4433>

<sup>2</sup> iyuzza2001@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1051-6257>

<sup>3</sup> ilnyr\_91@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9513-894X>

<sup>4</sup> azat.galiev.1995@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1873-8180>

**Аннотация.** Важной задачей при обеспыливании газовых выбросов на предприятиях химической промышленности является достижение высокой эффективности. Для этого применяется комплекс аппаратов. Крупные частицы удаляются из газов в аппаратах грубой очистки. Мелкие частицы удаляются из газов в аппаратах тонкой очистки. Однако фильтры тонкой очистки быстро забиваются, что приводит к увеличению гидравлического сопротивления и в некоторых случаях – к снижению эффективности. Актуальной задачей является увеличение их срока службы и повышение эффективности. Для этого в работе предложена конструкция сепаратора с соосно расположенными трубами, который предлагается установить перед фильтрами тонкой очистки. Целью данной работы является численное исследование влияния угла раскрытия прямоугольных щелей на эффективность и гидравлическое сопротивление сепаратора с соосно расположенными трубами. В статье представлена конструкция сепаратора. Описан принцип действия. При численных расчетах на входе в устройство задавалась входная скорость газового потока, которая варьировалась от 3 до 10 м/с, и массовый расход частиц 5 г/с. Плотность частиц изменялась от 1000 до 3000 кг/м<sup>3</sup>. Диаметр частиц варьировался от 1 до 15 мкм. Угол раскрытия щелей варьировался от 16 до 24 °. В ходе расчетов были сделаны следующие основные выводы: структурированность вихрей в межтрубном пространстве определяет степень эффективности сепаратора с соосно расположенными трубами, при угле раскрытия прямоугольных щелей  $\alpha = 20^\circ$  достигается максимальная эффективность сепарации мелкодисперсных частиц размером до 10 мкм из запыленного потока, равная в среднем 40,3 %, эффективность сепарации мелкодисперсных частиц из запыленного потока увеличивается при росте входной скорости газа и плотности частиц, т.к. они легче поддаются выбиванию из завихренного газа, потери давления в сепараторе с соосно расположенными трубами составляют не более 626 Па.

**Ключевые слова:** газовые выбросы, сепаратор, улавливание частиц, центробежные силы, центробежный сепаратор, циклонный сепаратор, циклон, мелкодисперсная пыль, мелкая фракция частиц, сепарация частиц из газа, осаждение частиц.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам СП-3577.2022.1.

**Для цитирования:** Оценка эффективности сепаратора с соосно расположенными трубами при обеспыливании газовых выбросов при различном угле раскрытия прямоугольных щелей / В. Э. Зинуров [и др.] // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т. 2. С. 39–47. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.006. EDN: <https://elibrary.ru/NVLQUK>.



## EVALUATION OF THE EFFICIENCY OF A SEPARATOR WITH COAXIALLY ARRANGED PIPES WHEN DEDUSTING GAS EMISSIONS AT DIFFERENT ANGLES OF OPENING RECTANGULAR SLOTS

Vadim E. Zinurov <sup>1</sup>, Ilyuza N. Nasyrova <sup>2</sup>, Ilnur N. Madyshev <sup>3</sup>,  
Azat A. Galiev <sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

<sup>1</sup> vadd\_93@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1380-4433>

<sup>2</sup> iyuza2001@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1051-6257>

<sup>3</sup> ilnyr\_91@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9513-894X>

<sup>4</sup> azat.galiev.1995@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1873-8180>

**Abstract.** An important task in dedusting gas emissions at chemical industry enterprises is to achieve high efficiency. A complex of devices is used for this. Large particles are removed from gases in coarse cleaning devices. Fine particles are removed from gases in fine cleaning devices. However, fine filters are quickly clogged, which leads to an increase in hydraulic resistance and, in some cases, to a decrease in efficiency. An urgent task is to increase their service life and increase efficiency. For this purpose, the paper proposes the design of a separator with coaxially arranged pipes, which is proposed to be installed in front of fine filters. The aim of this work is to numerically investigate the effect of the angle of opening of rectangular slits on the efficiency and hydraulic resistance of a separator with coaxially arranged pipes. The article presents the design of the separator. The principle of operation is described. During numerical calculations, the inlet velocity of the gas flow was set at the inlet of the device, which varied from 3 to 10 m/s, and the mass flow rate of particles was 5 g/s. The particle density varied from 1000 to 3000 kg/m<sup>3</sup>. The particle diameter varied from 1 to 15 microns. The opening angle of the slits varied from 16 to 24 °. During the calculations, the following main conclusions were made: the structure of vortices in the inter-tube space determines the degree of efficiency of a separator with coaxially arranged pipes, with the angle of opening of rectangular slits  $\alpha = 20^\circ$ , the maximum separation efficiency of fine particles up to 10 microns in size from a dusty stream is equal to an average of 40.3 %, the separation efficiency of fine particles from a dusty stream is achieved. the flow rate increases with an increase in the input gas velocity and particle density, because they are easier to dislodge from the swirling gas, the pressure loss in the separator with coaxially arranged pipes is no more than 626 Pa.

**Keywords:** gas emissions, separator, particle capture, centrifugal forces, centrifugal separator, cyclone separator, cyclone, fine dust, fine particle fraction, separation of particles from gas, particle deposition.

**Acknowledgements:** The study was carried out with the financial support of the scholarship of the President of the Russian Federation to young scientists and postgraduate's SP-3577.2022.1.

**For citation:** Zinurov, V. E., Nasyrova, I. I., Madyshev, I. N. & Galiev, A. A. (2022) Evaluation of the efficiency of a separator with coaxially arranged pipes when dedusting gas emissions at different angles of opening rectangular slots. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 39-47. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.006. EDN: <https://elibrary.ru/NVLQUK>.

С точки зрения охраны окружающей среды и сокращения объемов, поступающих в атмосферу вредных веществ, качественная очистка газовых выбросов от твердых частиц на предприятиях химической, нефтехимической и другой промышленности имеет перво-степенное значение [1–3]. Для большинства процессов химического производства харак-

терен выброс побочных продуктов в виде взвеси твердых или жидких частиц. Для их удаления из газовых выбросов применяются наиболее эффективные средства пылеуда-ления [4]. Как правило, они делятся на 5 ос-новных способов улавливания или осажде-ния: 1) аппараты гравитационного типа; 2) мокрые аппараты; 3) сухие инерционные

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СЕПАРАТОРА С СООСНО РАСПОЛОЖЕННЫМИ ТРУБАМИ ПРИ ОБЕСПЫЛИВАНИИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ПРИ РАЗЛИЧНОМ УГЛЕ РАСКРЫТИЯ ПРЯМОУГОЛЬНЫХ ЩЕЛЕЙ

системы; 4) контактные пылеуловители; 5) фильтры, например, электростатические. Выбор того или иного способа зависит от множества факторов [5]. К основным относят размер частиц в газовых выбросах, объемный расход, агрессивность пылегазового потока и температуру потока [6, 7].

Например, камеры гравитационного осаждения, как правило, применяются для удаления частиц из запыленных газовых выбросов размером более 100 мкм. Принцип действия заключается в том, что внутри аппарата создается медленное движение запыленной среды, что позволяет частицам определенного размера осесть в результате действия силы тяжести [8]. В зависимости от размера, плотности частиц и других параметров корректируются размеры гравитационной пылеосадительной камеры [9].

Более эффективными аппаратами сухой очистки для удаления твердых частиц считаются циклонные сепараторы, позволяющие за счет центробежных сил сепарировать из запыленной среды частицы размером до 10–20 мкм в зависимости от модификации аппарата [10]. К недостаткам относят высокое гидравлическое сопротивление [11].

Для удаления из запыленных потоков мелкодисперсных частиц размером менее 10 мкм применяются рукавные фильтры, центробежные фильтры, электростатические фильтры, аппараты мокрой очистки и др. К недостаткам данных аппаратов относят высокие капитальные и эксплуатационные затраты, высокое гидравлическое сопротивление, в некоторых случаях особые требования к запыленной среде, например, взрывоопасные порошки нельзя пропускать через электростатические фильтры. Также данные аппараты быстро забиваются, вследствие чего возникает необходимость их очистки или замены расходных материалов [12–14].

В большинстве случаев технологические линии по очистке запыленных газовых выбросов включают аппараты грубой очистки, т.е. для удаления частиц размером до 10–20 мкм и аппараты тонкой очистки для удаления мелкодисперсных частиц размером менее 10 мкм. В связи с тем, что аппараты тонкой очистки относительно быстро забиваются, а это приводит к увеличению гидравлического сопротивления, в некоторых случаях к уменьшению их эффективности и другим негативным факторам производят остановку технологических линий для их восстановления. Актуальной задачей является увеличение срока службы фильтров тонкой очистки.

Авторами работы была разработана конструкция сепаратора с соосно расположенными трубами, которая представлена на рисунке 1. В связи с актуальностью увеличения срока службы фильтров тонкой очистки предлагается ее использовать перед ними. Существенным достоинством устройства является простота конструкции [15]. Основными элементами являются 2 цилиндрические трубы.

Принцип действия заключается в возникновении множества упорядоченных вихревых потоков в межтрубном пространстве сепаратора [16], за счет которых происходит сепарация мелкодисперсных частиц из запыленного газа. Запыленная среда входит в сепаратор с соосно расположенными трубами через входное отверстие 1. Далее газ и мелкодисперсные частицы движутся по внутренней цилиндрической трубе до прямоугольных щелей 3. После чего часть потока устремляется в щели 3. При прохождении запыленного газа через них каждая струя разделяется на 2 потока, каждый из которых движется в противоположные относительно друг друга стороны, т.е. вправо и влево. За счет того, что прямоугольные щели проделаны в осесимметричном направлении, каждые отдельные потоки при выходе из них формируют вихри, которые «подпирают» соседние, т.е. не дают им развалиться. Таким образом, вместо хаотического восходящего потока создается множество упорядоченных вихрей в межтрубном пространстве устройства (рис. 2). При их вращении создаются центробежные силы высоких значений, которые позволяют выбивать из потока мелкодисперсные частицы в направлении цилиндрических поверхностей внутренней и внешней труб. Очищенный газ движется к выходным отверстиям 2, которые проделаны в пластине. Следует отметить, что количество выходных отверстий 2 в пластине соответствует количеству вихрей в межтрубном пространстве. Наличие отверстий 2 в пластине также позволяет поддерживать целостность вихрей в сепараторе. Вторая часть основного запыленного потока, которая не устремляется в прямоугольные щели 3, проходит через сквозное отверстие внутренней цилиндрической трубы. После чего разворачивается на 180 ° и движется в сторону к выходным отверстиям 2 через межтрубное пространство. Необходимость в его наличии обусловлена исключением забивания внутренней трубы средними и крупными частицами, которые могут оказаться в потоке ввиду несовершенства аппаратов грубой очистки в технологической линии или агломерации частиц.

Важной задачей является интенсификация сепарации мелкодисперсных частиц из газового потока в сепараторе с соосно расположенными трубами. Одним из решений данной задачи является исследование влияния конструктивных параметров на работу устройства.

В связи с этим целью данной работы является численное исследование влияния угла раскрытия прямоугольных щелей на эффективность и гидравлическое сопротивление сепаратора с соосно расположенными трубами.

Для численного моделирования использовался программный комплекс Ansys Fluent. Сперва была создана твердотельная модель сепаратора с соосно расположенными трубами, которая представлена на рисунке 1. На основе нее создавался проточный объем, который разбивался на полиэдрические элементы. Геометрические размеры трехмерной модели: внутренний и внешний диаметр внешней трубы – 82 и 90 мм соответственно, внутренний и внешний диаметр внутренней трубы – 50 и 57 мм соответственно, диаметр круглых отверстий 2 в пластине – 11 мм, высота прямоугольных щелей 3 – 15 мм, высота внутренней трубы – 90 мм, глубина погружения внутренней трубы относительно выходных отверстий 2 – 30 мм, общая длина внутренней трубы – 90 мм (рис. 1).

При численном моделировании расчетная сетка состояла из 1 млн ячеек. Следует отметить, что при 2 и 4 млн ячеек результаты не изменялись. В ходе расчетов задавались начальные и граничные условия. На входе в устройство задавалась входная скорость газового потока, которая варьировалась от 3 до 10 м/с, и массовый расход частиц – 5 г/с. Плотность частиц изменялась от 1000 до 3000 кг/м<sup>3</sup>. Диаметр частиц варьировался от 1 до 15 мкм. На выходе из сепаратора задавалось атмосферное давление  $p_1$ , равное 101 325 Па.

Первоначально конструктивные размеры сепаратора с соосно расположенными трубами были рассчитаны по методике, которая представлена в работе [17]. Было установлено, что для создания 18 упорядоченных вихрей необходимо 9 прямоугольных щелей с углом раскрытия каждой, равным 20°. Однако данная расчетная методика не была подтверждена численными или физическими экспериментами. Вследствие этого в данном исследовании угол раскрытия прямоугольных щелей 3 (рис. 1) изменялся от 16 до 24° при постоянных остальных конструктивных параметрах для оценки поведения вихревой

структуры в межтрубном пространстве, эффективности сепарации и гидравлического сопротивления.

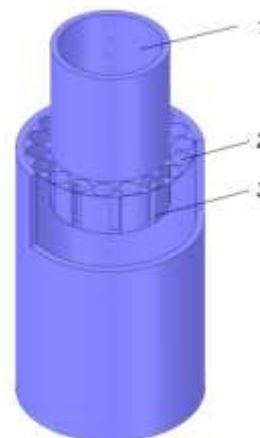


Рисунок 1 – Трехмерная модель сепаратора с соосно расположенными трубами: 1 – входное отверстие для подачи запыленного потока; 2 – выходные отверстия для очищенного газового потока; 3 – прямоугольные щели

Figure 1 - Three-dimensional model of a separator with coaxially arranged pipes: 1 - inlet for the supply of dusty flow, 2 - outlet openings for the purified gas flow, 3 - rectangular slots

Эффективность сепарации частиц из газового потока в сепараторе с соосно расположенными трубами определялась по формуле:

$$E = 1 - \frac{n_k}{n}, \quad (1)$$

где  $n_k$  – количество мелкодисперсных частиц, которые покинули сепаратор с газом через выходные отверстия 2 (рис. 1);  $n$  – общее количество мелкодисперсных частиц, которые поступили в сепаратор.

Следует отметить, что на стенках задавалось условие прилипания частиц. Влияние твердых мелкодисперсных частиц на несущую фазу в расчетах не учитывалось.

Гидравлическое сопротивление сепаратора рассчитывалось по формуле (2):

$$\Delta p = p_1 - p_2, \quad (2)$$

где  $p_1$  – давление на входе в сепаратор с соосно расположенными трубами, Па (рис. 1).

Для удобства оценки поведения вихревой структуры в межтрубном пространстве были получены векторные поля скоростей в поперечном сечении сепаратора с соосно расположенными трубами, которые были выполнены на плоскости, располагающейся по-

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СЕПАРАТОРА С СООСНО РАСПОЛОЖЕННЫМИ ТРУБАМИ ПРИ ОБЕСПЫЛИВАНИИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ПРИ РАЗЛИЧНОМ УГЛЕ РАСКРЫТИЯ ПРЯМОУГОЛЬНЫХ ЩЕЛЕЙ

середине прямоугольных щелей при входной скорости газового потока 3 м/с (рис. 2).

Результаты исследований показали, что на эффективность сепарации частиц из запыленного газового потока и на гидравлическое сопротивление сепаратора с соосно расположенными трубами влияет угол раскрытия прямоугольных щелей  $\alpha$ , что вызвано изменением поведения вихревой структуры в межтрубном пространстве устройства (рис. 2).

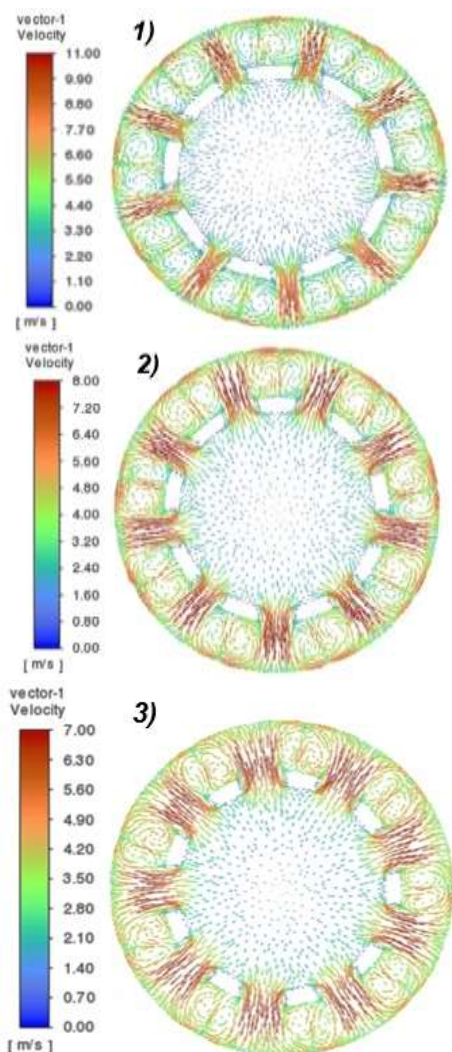


Рисунок 2 – Векторное поле скоростей в поперечном сечении сепаратора с соосно расположенными трубами при различном угле раскрытия прямоугольных щелей  $\alpha$ : 1 – 16°, 2 – 20°, 3 – 24°

Figure 2 - Vector velocity field in the cross section of a separator with coaxially arranged pipes at different angles of opening of rectangular slots  $\alpha$ : 1 - 16°, 2 - 20°, 3 - 24°

Наиболее упорядоченная структура наблюдается при угле раскрытия прямоугольных щелей  $\alpha$ , равным 16 и 20°. При увеличении угла  $\alpha$  до 24° вихревая структура становится нестабильной, т.к. в некоторых областях соседние вихри разрушают друг друга в точках контакта, что приводит к появлению зон, в которых потоки хаотичны, что приводит к снижению эффективности. Также было установлено, что по мере увеличения угла раскрытия прямоугольных щелей  $\alpha$  от 16 до 24° снижается максимальная скорость в рассматриваемых сечениях сепаратора от 11 до 7 м/с (рис. 2). При этом эффективность сепарации мелкодисперсных частиц из запыленной среды размером от 1 до 10 мкм в сепараторе составляет в среднем 30,5, 40,3 и 23,3% при угле раскрытия прямоугольных щелей  $\alpha$  16, 20 и 24° соответственно (рис. 3). Это свидетельствует о том, что при более упорядоченной вихревой структуре достигается максимальная эффективность сепарации, т.к. турбулентность газа сведена к минимуму. При размере частиц более 10 мкм наблюдается высокая эффективность при любом угле раскрытия прямоугольных щелей  $\alpha$ .

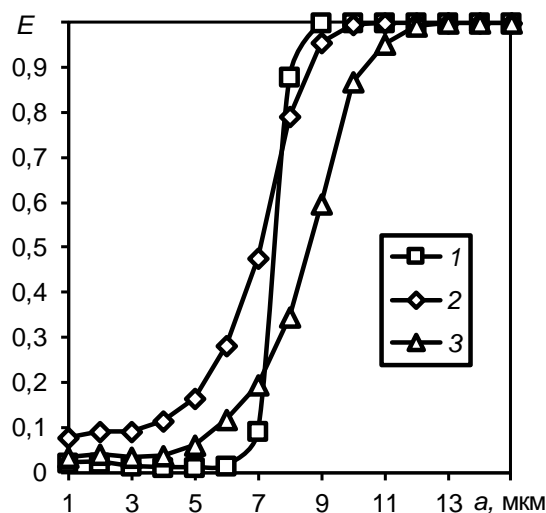


Рисунок 3 – Зависимость эффективности сепаратора с соосно расположенными трубами от диаметра частиц при различном угле раскрытия прямоугольных щелей  $\alpha$ : 1 – 16°, 2 – 20°, 3 – 24°. Входная скорость газового потока 3 м/с. Плотность частиц 1000 кг/м<sup>3</sup>

Figure 3 - Dependence of the efficiency of a separator with coaxially arranged pipes on the diameter of particles at different angles of opening of rectangular slits  $\alpha$ : 1 - 16°, 2 - 20°, 3 - 24°. The inlet velocity of the gas flow is 3 m/s. Particle density 1000 kg/m<sup>3</sup>

При угле  $\alpha = 16^\circ$ , с одной стороны, наблюдаются как структурированные вихри, так и относительно высокая скорость, приводящая к более высокой центробежной силе; с другой стороны, область между прямоугольными щелями увеличивается относительно  $\alpha = 20^\circ$ , что приводит к увеличению диаметра вихрей, т.е. центробежная сила уменьшается. По-видимому, центробежная сила при угле раскрытия прямоугольных щелей  $\alpha = 16^\circ$  в совокупности всех факторов ниже, чем при  $\alpha = 20^\circ$ . Также при  $\alpha = 16^\circ$  наблюдается менее равномерное распределение потока при выходе из щелей относительно  $\alpha = 20^\circ$ . В частности, при  $\alpha = 20^\circ$  большая часть потока при выходе из щелей сразу распределяется в зону завихрений. При  $\alpha = 16^\circ$  большая часть потока упирается во внутреннюю цилиндрическую стенку внешней трубы и далее распределяется по зонам завихрений, вследствие чего могут возникать дополнительные очаги турбулентности, приводящие к снижению эффективности сепарации (рис. 2).

При этом, если рассматривать изменение гидравлического сопротивления сепаратора с соосно расположенными трубами при различном угле раскрытия прямоугольных щелей  $\alpha$ , то результаты более очевидные: увеличение угла  $\alpha$  от  $16$  до  $24^\circ$  приводит к уменьшению потери давления  $\Delta p$  (рис. 6). Это обусловлено тем, что при увеличении проходного сечения для газового потока сопротивление снижается.

Ввиду того, что максимальная эффективность была определена у сепаратора с соосно расположенными трубами с углом  $\alpha = 20^\circ$ , были исследованы при данном конструктивном оформлении устройства зависимости эффективности сепарации от входной скорости газа (рис. 4) и от плотности мелкодисперсных частиц (рис. 5). В ходе проведения исследований было установлено, что при увеличении входной скорости газового потока эффективность сепаратора с соосно расположенными трубами возрастает, т.к. достигаются более высокие значения центробежных сил (рис. 4).

С увеличением плотности мелкодисперсных частиц также возрастает эффективность сепаратора, т.к. наиболее тяжелые частицы легче поддаются выбиванию из завихренного потока (рис. 5).

Анализ векторных полей скоростей показал, что при угле раскрытия прямоугольных щелей  $\alpha$ , равным  $16$ ,  $20$  и  $24^\circ$ , скорость движения запыленной среды изменяется до  $11$ ,  $8$  и  $7$  м/с соответственно (рис. 2).

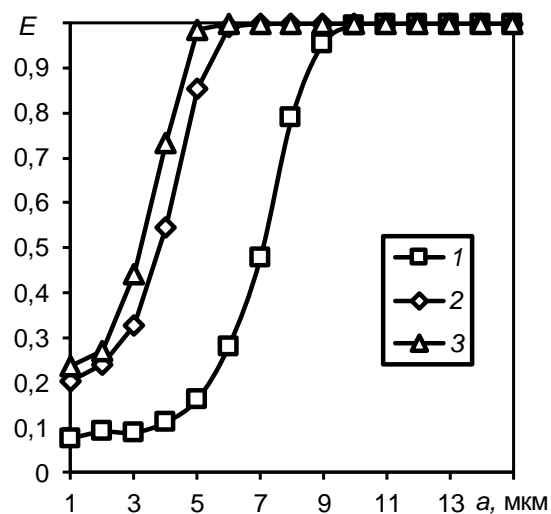


Рисунок 4 – Зависимость эффективности сепаратора с соосно расположенными трубами от диаметра частиц при различной входной скорости газа, м/с: 1–3, 2–7, 3–10. Угол раскрытия прямоугольных щелей  $20^\circ$ . Плотность частиц  $1000 \text{ кг/м}^3$

Figure 4 - Dependence of the efficiency of a separator with coaxially arranged pipes on the diameter of particles at different gas inlet velocity, m/s: 1-3, 2-7, 3-10. The angle of opening of rectangular slits is  $20^\circ$ . Particledensity  $1000 \text{ kg/m}^3$

Эффективность сепаратора с соосно расположенными трубами свыше  $99\%$  достигается при диаметре частиц более  $9$ ,  $10$  и  $12$  мкм при угле раскрытия прямоугольных щелей  $\alpha$ , равным  $16$ ,  $20$  и  $24^\circ$  соответственно. При этом эффективность ниже  $10\%$  была определена для диаметра частиц менее  $8$ ,  $4$  и  $6$  мкм при угле раскрытия прямоугольных щелей  $\alpha$ , равным  $16$ ,  $20$  и  $24^\circ$  соответственно. Следует отметить, что при угле  $\alpha$ , равным  $16^\circ$  при диаметре частиц  $7$  мкм, эффективность резко возрастает с  $8,9\%$  до  $87,8\%$ . Такая конструкция может применяться в качестве сепаратора – классификатора (рис. 3).

Эффективность сепаратора с соосно расположенными трубами свыше  $99\%$  достигается при диаметре частиц более  $9$ ,  $5$  и  $4$  мкм при входной скорости газового потока  $3$ ,  $7$  и  $10$  м/с соответственно. При входной скорости газового потока  $3$  м/с эффективность составляет около  $10\%$  для диапазона размеров частиц от  $1$  до  $5$  мкм. При входной скорости газового потока  $7$  и  $10$  м/с минимальная эффективность составляет не более  $27\%$  для частиц размером до  $2$  мкм (рис. 3).

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СЕПАРАТОРА С СООСНО РАСПОЛОЖЕННЫМИ ТРУБАМИ ПРИ ОБЕСПЫЛИВАНИИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ПРИ РАЗЛИЧНОМ УГЛЕ РАСКРЫТИЯ ПРЯМОУГОЛЬНЫХ ЩЕЛЕЙ

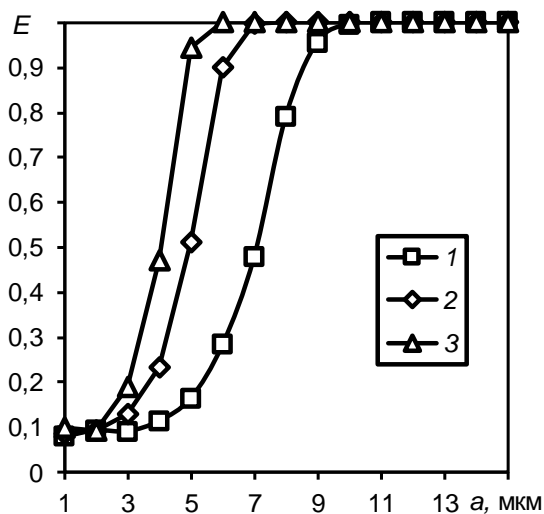


Рисунок 5 – Зависимость эффективности сепаратора с соосно расположенными трубами от диаметра частиц при различной плотности частиц, кг/м<sup>3</sup>: 1 – 1000, 2 – 2000, 3 – 3000. Угол раскрытия прямоугольных щелей 20°. Входная скорость газа 3 м/с

Figure 5 - Dependence of the efficiency of a separator with coaxially arranged tubes on the particle diameter at different particle densities, kg/m<sup>3</sup>: 1 - 1000, 2 - 2000, 3 - 3000. The opening angle of the rectangular panels is 20°. Gas inlet velocity 3 m/s

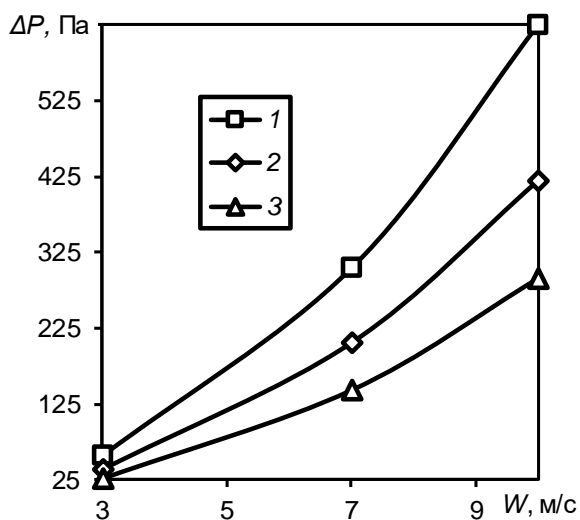


Рисунок 6 – Зависимость потери давления в сепараторе с соосно расположенными трубами от входной скорости газового потока при различном угле раскрытия прямоугольных щелей α: 1– 16°; 2– 20°; 3 – 24°

Figure 6 - Dependence of pressure loss in a separator with coaxially arranged tubes on the inlet velocity of the gas flow at different opening angles of rectangular slots α: 1-16°, 2-20°, 3-24°

Таким образом, эффективность сепаратора с соосно расположенными трубами свыше 99 % достигается при диаметре частиц более 10, 6 и 5 мкм при их плотности, равной 1000, 2000 и 3000 кг/м<sup>3</sup> соответственно. Можно отметить, что наиболее наглядный рост эффективности был определен для диапазона размеров частиц 4–9, 3–7 и 3–5 мкм при их плотности, равной 1000, 2000 и 3000 кг/м<sup>3</sup> соответственно. При этом для частиц меньших размеров эффективность практически не изменялась и составляла около 10 % (рис. 5).

С увеличением входной скорости газового потока от 3 до 10 м/с потери давления в сепараторе с соосно расположенными трубами возрастают в диапазоне 55–625, 37–419 и 25–290 Па при угле раскрытия прямоугольных щелей α, равным 16, 20 и 24° соответственно (рис. 6).

Проведенные исследования показали, что поведение вихревой структуры в межтрубном пространстве сепаратора с соосно расположенными трубами во многом определяет степень эффективности сепарации мелкодисперсных частиц из запыленных потоков. В свою очередь, на поведение вихревой структуры непосредственным образом влияет угол раскрытия прямоугольных щелей α. При оптимальном угле α формируется структура вихревой структуры, близкой к идеальной, т.е. возникновение отрицательных факторов сведено к минимуму: создание хаотических восходящих потоков, существенное смещение вихрей и др., что может привести к снижению эффективности сепаратора. Наиболее эффективный угол α = 20. Можно отметить, что приведенная методика по определению конструктивных параметров сепаратора, которая упоминалась выше, позволяет определять наиболее эффективные параметры, что подтверждено данными исследованиями.

В дальнейших исследованиях планируется рассмотреть изменение поведения вихревой структуры в межтрубном пространстве сепаратора с соосно расположенными трубами при изменении высоты внутренней трубы и высоты прямоугольных щелей. При этом угол раскрытия прямоугольных щелей α будет приниматься равным 20°.

На основе проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. Структурированность вихрей в межтрубном пространстве определяет степень эффективности сепаратора с соосно расположенными трубами;

2. При угле раскрытия прямоугольных щелей  $\alpha = 20^\circ$  достигается максимальная эффективность сепарации мелкодисперсных частиц размером до 10 мкм из запыленного потока, равная в среднем 40,3 %;

3. При сепарации мелкодисперсных частиц размером более 10 мкм эффективность сепаратора близка к 100 % при любом угле раскрытия прямоугольных щелей  $\alpha$ ;

4. Эффективность сепарации мелкодисперсных частиц из запыленного потока увеличивается при росте входной скорости газа и плотности частиц, т.к. они легче поддаются выбиванию из завихренного газа;

5. Потери давления в сепараторе с соосно расположенными трубами составляют не более 626 Па при входной скорости газового потока до 10 м/с.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметшин, М.Р. Антропогенные газовые выбросы при сжигании суспензионных топлив и отходов нефтепереработки / М.Р. Ахметшин, Г.С. Няшина, В.В. Медведев // Кокс и химия. – 2021. – № 4. – С. 36–43. – DOI 10.52351/00232815\_2021\_04\_36.
2. Орелкина, Д.И. Газовые выбросы металлургических предприятий. Зоны влияния в приземных слоях атмосферы / Д.И. Орелкина, А.Л. Петелин, И.Э. Дмитриев, Г.С. Подгородецкий, Ю.С. Юсфин // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 4–6. – С. 1062–1068.
3. Shtripling, L.O. Content definition of suspended particles of small size in the petrochemical company location / L.O. Shtripling, V.V. Merkulov, V.V. Bazhenov, A.E. Gagloeva, S.V. Belkova, N.S. Varakina, N.P. Kupriyanova // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2018. – Т. 2007. – № 1. – P. 050014.
4. Peukert, W. Industrial separation of fine particles with difficult dust properties / W. Peukert, C. Wadenpohl // Powder technology. – 2001. – Т. 118. – № 1–2. – P. 136–148.
5. Zinurov, V. Design of High-Efficiency Device for Gas Cleaning from Fine Solid Particles / V. Zinurov, A. Dmitriev, V. Kharkov // 6th International Conference on Industrial Engineering (ICIE 2020): Springer International Publishing, 2021. – P. 378–385. – DOI 10.1007/978-3-030-54817-9\_44.
6. Баранов, Д.А. Процессы и аппараты химической технологии : учеб. пособие / Д.А. Баранов. – СПб. : Изд-во «Лань», 2016. – 408 с.
7. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии : учеб. для вузов: учебник для студентов химико-технологических специальностей вузов / А.Г. Касаткин; А.Г. Касаткин. – Изд. 15-е, стер. – Москва : Альянс, 2009. – 750 с.
8. Кулакова, И.М. Автоматизированная система технологического расчета пылеосадительных камер / И.М. Кулакова, А.Ю. Кулаков, В.С. Ас-ламова // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 5. – С. 74–77.
9. Шаптала, В.Г. Моделирование очистки газов в пылеосадительных камерах цементных печей / В.Г. Шаптала, В.В. Шатала // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2017. – № 4. – С. 132–137. – DOI 10.12737/article\_58e613384b6612.68398784.
10. Zhang, P. Experimental evaluation of separation performance of fine particles of circulatory circumfluent cyclone separator system / P. Zhang, G. Chen, J. Duan, W. Wang // Separation and Purification Technology. – 2019. – V. 210. – pp. 231–235.
11. Wang, S. Effect of the inlet angle on the performance of a cyclone separator using CFD-DEM / S. Wang, H. Li, R. Wang, X. Wang, R. Tian, Q. Sun // Advanced Powder Technology. – 2019. – V. 30. – № 2. – pp. 227–239.
12. Казюта, В.И. Электростатические явления при фильтрации промышленных газов в рукавных фильтрах / В.И. Казюта // Сталь. – 2013. – № 8. – С. 85–89.
13. Усманова, Р.Р. Аппаратурное оформление системы очистки промышленных выбросов / Р.Р. Усманова, Г.Е. Заиков // Химическая промышленность сегодня. – 2009. – № 5. – С. 41–46.
14. Кошкарев, С.А. Оценка эффективности аппарата мокрой очистки обеспыливания выбросов печей обжига керамзита / С.А. Кошкарев, В.Н. Азаров // Инженерно-строительный журнал. – 2015. – № 2(54). – С. 18–32. – DOI 10.5862/MCE.54.3.
15. Зинуров, В.Э. Оценка энергетических затрат при улавливании мелкодисперсных частиц в сепараторе с соосно расположенными трубами / В.Э. Зинуров, А.В. Дмитриев, Г.Р. Бадретдинова, Р.Я. Биккулов, И.Н. Мадышев // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2021. – Т. 25. – № 2. – С. 196–206. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2021-2-196-206>.
16. Зинуров, В.Э. Экспериментальное определение гидравлического сопротивления упрощенной модели мультивихревого классификатора с соосно расположенными трубами / В.Э. Зинуров, И.Н. Мадышев, А.А. Каюмова, К.С. Моисеева // Ползуновский вестник. – 2022. – № 2. – С. 108–116. DOI: 10.25712.
17. Зинуров, В.Э. Разработка классификатора с соосно расположенными трубами для разделения сыпучего материала на основе силикагеля / В.Э. Зинуров, И.Н. Мадышев, А.Р. Ивахненко, И.В. Петрова // Ползуновский вестник. – 2021. – № 2. – С. 205–211.

### Информация об авторах

В. Э. Зинуров – ассистент кафедры «Теоретические основы теплотехники» Казанского государственного энергетического университета.

И. И. Насырова – студент кафедры «Теоретические основы теплотехники» Ка-

# ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СЕПАРАТОРА С СООСНО РАСПОЛОЖЕННЫМИ ТРУБАМИ ПРИ ОБЕСПЫЛИВАНИИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ПРИ РАЗЛИЧНОМ УГЛЕ РАСКРЫТИЯ ПРЯМОУГОЛЬНЫХ ЩЕЛЕЙ

занского государственного энергетического университета.

*И. Н. Мадышев – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры «Оборудование пищевых производств» Казанского национального исследовательского технологического университета.*

*А. А. Галиев – аспирант кафедры «Теоретические основы теплотехники» Казанского государственного энергетического университета.*

## REFERENCES

1. Akhmetshin, M.R., Nyashina, G.S. & Medvedev, V.V. (2021). Anthropogenic gas emissions during combustion of suspension fuels and oil refining waste. *Coke and chemistry*. (4). 36-43. DOI 10.52351/00232815\_2021\_04\_36. (In Russ.).
2. Orelkina, D.I., Petelin, A.L., Dmitriev, I.E., Podgorodetsky, G.S. & Yusfin, Yu.S. (2016). Gas emissions of metallurgical enterprises. Zones of influence in the surface layers of the atmosphere. *International Journal of Applied and Fundamental Research*. (4-6). 1062-1068. (In Russ.).
3. Shtripling, L.O., Merkulov, V.V., Bazhenov, V.V., Gagloeva, A.E., Belkova, S.V., Varakina, N.S. & Kupriyanova, N.P. (2018). Content definition of suspended particles of small size in the petrochemical company location. AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC, T. No. 1. C. 050014.
4. Peukert, W. & Wadenpohl, C. (2001). Industrial separation of fine particles with difficult dust properties. *eukert. Powder technology*. 118. (1-2). 136-148.
5. Zinurov, V., Dmitriev, A. & Kharkov, V. (2021). Design of High-Efficiency Device for Gas Cleaning from Fine Solid Particles. 6th International Conference on Industrial Engineering (ICIE 2020): Springer International Publishing, 2021. P. 378-385. DOI 10.1007/978-3-030-54817-9\_44.
6. Baranov, D.A. (2016). Processes and apparatuses of chemical technology: A textbook. St. Petersburg: Publishing House "Lan", 408 p. (In Russ.).
7. Kasatkin, A.G. (2009). Basic processes and devices of chemical technology: textbook for universities: textbook for students of chemical and technological specialties of universities. Moscow: Alliance. (In Russ.).
8. Kulakova, I.M., Kulakov, A.Y., Aslamova, V.S. (2010). Automated system of technological calculation of dust-settling chambers. *Proceedings of Tomsk Polytechnic University*. 317 (5). 74-77. (In Russ.).
9. Shaptala, V.G., Shatala, V.V. (2017). Modeling of gas purification in dust-settling chambers of cement furnaces. *Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*. (4). 132-137. DOI 10.12737/article\_58e613384b6612.68398784 (In Russ.).

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.*

*The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.*

10. Zhang, P., Chen, G. Duan, J. & Wang, W. (2019). Experimental evaluation of separation performance of fine particles of circulatory circumfluent cyclone separator system. *Separation and Purification Technology*. (210). 231-235.

11. Wang, S., Li, H., Wang, R., Wang, X., Tian, R. & Sun, Q. (2019). Effect of the inlet angle on the performance of a cyclone separator using CFD-DEM / S. Wang, *Advanced Powder Technology*. 30(2), 227-239.

12. Kazyuta, V.I. (2013). Electrostatic phenomena in the filtration of industrial gases in bag filters. *Steel*. No. 8. 85-89. (In Russ.).

13. Usmanova, R.R., Zaikov, G.E. (2009). Hardware design of the industrial emissions purification system. *Chemical industry today*. 5. 41-46. (In Russ.).

14. Koshkarev, S.A. & Azarov, V.N. (2015). Evaluation of the effectiveness of the wet cleaning apparatus for dedusting emissions of expanded clay kilns. *Engineering and Construction Magazine*. 2(54). 18-32. DOI 10.5862/MCE.54.3.

15. Zinurov, V.E. Dmitriev, G.R., Badretdinova, R.Ya. Bikkulov, I.N. Madyshev (2021). Estimation of energy costs when capturing fine particles in a separator with coaxially arranged pipes. *Bulletin of the Irkutsk State Technical University*. 25(2). 196-206. DOI: 10.21285/1814-3520-2021-2-196-206 (In Russ.).

16. Zinurov, V.E. Manyshev, I.N. Kayumova, A.A. Moiseeva, K.S. (2022). Experimental determination of hydraulic resistance of a simplified model of a multi-vortex classifier with coaxially spaced pipes. *Polzunovskiy vestnik*. (2). 108-116. DOI: 10.25712 (In Russ.).

17. Zinurov, V.E. (2021). Development of a classifier with coaxially arranged pipes for separating a silicate-based material. *Polzunovskiy vestnik*. (2). 205-211. (In Russ.).

## Information about the authors

*V. E. Zinurov - assistant of the Department "Theoretical foundations of heat engineering" of Kazan State Power Engineering University.*

*I. I. Nasyrova - graduate student of the Department "Theoretical foundations of heat engineering" of Kazan State Power Engineering University.*

*I. N. Madyshev - candidate of technical Sciences, senior researcher of the Department "Equipment for food industry" of Kazan National Research Technological University.*


*A. A. Galiev - postgraduate student of the Department "Theoretical foundations of heat engineering" of Kazan State Power Engineering University.*





Научная статья  
2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)  
УДК 661.715.3

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.007

 EDN: YUMCGW

## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ТОЛУОЛСОДЕРЖАЩИХ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ В КОКСОХИМИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Анна Павловна Банникова <sup>1</sup>, Ольга Михайловна Горелова <sup>2</sup>,  
Юлия Сергеевна Лазуткина <sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

<sup>1</sup> anya.bannikova.00.00@mail.ru

<sup>2</sup> osgor777@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7397-7803>

<sup>3</sup> lazutkina.u.s@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8782-6443>

**Аннотация.** Работа посвящена исследованиям по переработки кубовых остатков, образующихся при получении высококачественного бензола из смеси бензольных углеводородов, уловленных из газообразных продуктов коксования. На стадии ректификации сырого каменноугольного бензола образуются отходы, содержащие высококипящие относительно бензола ароматические углеводороды: толуол, ксилолы и др. В работе рассматривается возможность ректификационного разделения этой смеси с получением товарных продуктов.

**Ключевые слова:** толуол, бензол, коксохимия, ректификация, кубовые остатки, хроматографический анализ, утилизация отходов, органические растворители.

**Для цитирования:** Банникова А. П., Горелова О. М., Лазуткина Ю. С. Изучение возможности переработки толуолсодержащих кубовых остатков в коксохимическом производстве // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т. 2. С. 48–53. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.007. EDN: <https://elibrary.ru/YUMCGW>.

Original article

## STUDY OF TOLUENE-CONTAINING RESIDUE FROM RECTIFICATION PROCESSING IN COKE PRODUCTION

Anna P. Bannikova <sup>1</sup>, Olga M. Gorelova <sup>2</sup>, Yulia S. Lazutkina <sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

<sup>1</sup> anya.bannikova.00.00@mail.ru

<sup>2</sup> osgor777@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7397-7803>

<sup>3</sup> lazutkina.u.s@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8782-6443>

**Abstract.** The paper is devoted to research on processing of residue from rectification formed in the process of obtaining high-quality benzene from a mixture of benzene hydrocarbons captured from gaseous coking products. At the stage of rectification of crude coal benzene is formed residue containing high boiling relative to benzene aromatic hydrocarbons - toluene, xylene and others. The paper considers the possibility of rectification separation of this mixture to obtain marketable products.

**Keywords:** toluene, benzene, coke chemistry, rectification, residue from rectification, chromatographic analysis, waste disposal, organic solvents.

**For citation:** Bannikova, A. P., Gorelova, O. M. & Lazutkina Y. S. (2022). Study of toluene-containing residue from rectification recycling in coke production. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 48-53. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.007. EDN: <https://elibrary.ru/YUMCGW>.

# ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ТОЛУОЛСОДЕРЖАЩИХ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ В КОКСОХИМИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

## ВВЕДЕНИЕ

Коксохимическое производство является на данный момент важнейшей и незаменимой отраслью промышленности, поскольку производит массу ценных продуктов для народного хозяйства. В то же время оно оказывает значительное негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека посредством выбросов, сбросов и образованием высокотоксичных отходов. Предприятия коксохимии относятся к первому классу опасности.

Ассортимент коксохимического производства включает в себя:

- кокс металлургический (25 мм и более);
- орешек коксовый;
- коксовую мелочь;
- бензол сырой каменноугольный;
- сульфат аммония;
- смолу каменноугольную.

Бензол сырой каменноугольный – жидкость с характерным запахом, которую получают при перегонке каменноугольной смолы. Эта жидкость является смесью бензола, его гомологов и примесей в виде парафиновых и нафтеновых углеводородов, непредельных соединений, сернистых, азотистых и кислородсодержащих соединений [1].

Сырой бензол – смесь чистого бензола, толуола, ксилола и других соединений, которые получают при его переработке. Эти продукты получили широкое применение в качестве сырья для красителей, химикатов, взрывчатых веществ, а в качестве компонента – светлых моторных топлив [2].

Среди химических продуктов коксования, идущих на органический синтез, особенно для изготовления пластических масс, наибольшее значение имеет чистый бензол – основное сырье при производстве важнейших полупродуктов для индустрии пластических масс, синтетических волокон, при получении определенных сортов синтетических каучуков, моющих средств, красителей, фармацевтических препаратов и т. д. Широкое развитие промышленности органического синтеза все время вызывает необходимость увеличения производства чистого бензола и улучшения его качества. Несмотря на широкое развитие нефтехимической промышленности, которая может произвести очень много бензола, важнейшим поставщиком чистого бензола продолжает оставаться коксохимическая промышленность.

В производстве толуола и, особенно, ксилола, доля коксохимической промышленности мала, благодаря широкому развитию процессов

их получения в нефтехимии и в общем масштабе производства большого значения не имеет.

Область использования химических продуктов коксования все время расширяется. Уже в данный момент ассортимент продуктов, выпускаемых на основе применения летучих продуктов коксования, доходит до 100 наименований с количеством сортов в пределах 200. Преобладающая доля всех продуктов изготавливается при переработке сырого бензола и каменноугольной смолы. Из-за чего недостаточно ограничиться выделением из газа только лишь смолы и улавливанием сырого бензола. Данные многокомпонентные смеси необходимо перерабатывать, т.е. из них требуется выделять индивидуальные, свободные от примесей продукты. Вследствие этого на коксохимических предприятиях помимо цехов, которые улавливают химические продукты (смолу, аммиак, сырой бензол), есть еще перерабатывающие цеха. К их числу относятся: цех по переработке сырого бензола, как правило, именуемый цехом ректификации, и цех по переработке смолы – смолперегонный цех.

В производствах основного и тонкого органического синтеза, нефтехимии возникает задача выделения товарных продуктов или полупродуктов, индивидуальных веществ или фракций. Зачастую для этих целей используется ректификация.

Ректификационное разделение сопровождается образованием массы отходов: головных, промежуточных фракций, кубовых остатков. Эти смеси являются горючими, и основной путь их обезвреживания и утилизации – термическая деструкция.

При сжигании теряется значительное количество ценных компонентов, выделяется значительное количество газообразных выбросов, происходит тепловое загрязнение окружающей среды.

Кубовые остатки зачастую практически невозможно использовать, они являются отходами производства. Некондиционными продуктами называют жидкости, не соответствующие ГОСТам и ТУ. Их использование и переработка экономически нецелесообразны.

Огромное количество жидких отходов с кубовыми продуктами образуется в нефтехимической промышленности. На сегодняшний день разработаны и реализуются технологии использования кубовых остатков производств: бутиловых спиртов, масляных альдегидов, 2-этилгексанола, 2-этилгексановой кислоты, этилена-пропилена и этилбензола. Они предполагают как разделение кубовых остатков, так и использование их в составе различных композиций.

Одним из самых крупных коксохимических предприятий в России является ОАО «Алтай-Кокс». Его доля в производстве кокса в стране составляет 13 %. При этом производство включает все технологические процессы, начиная от переработки угля и заканчивая производством кокса и химической продукции.

На основе бензола марки Б1 планируется производить бензол «высшей очистки», который далее будет использован в производстве капролактама. При реализации планируемой технологии будет образовываться кубовый остаток, содержащий толуол. Данный отход можно перерабатывать с целью получения товарного толуола первого сорта по ГОСТ 14710-78.

Целью настоящих исследований является оценка возможности получения товарного толуола из кубовых остатков производства бензола высшей очистки.

### Экспериментальная часть

Толуол является высоко востребованным продуктом. Используется в качестве сырья для производства органических веществ, таких как бензол, бензойная кислота, нитротолуол, пенополиуритан, бензилхлорид и других органических веществ. Широко применяется в различных товарных растворителях, лакокрасочных материалах и лаках на основе хлора.

Например, толуол является компонентом растворителей Р40, Р4, 645, 646, 647 и 648. Также он широко используется в производстве дорожных красок, нитроцеллюлозных лаков и эмалей. Это вещество находит применение и в военной промышленности (для производства взрывчатых веществ), топливной промышленности (как добавка к автомобильному топливу), парфюмерно-косметической промышленности (растворители, разбавители и другие) [3].

Все вышеперечисленное делает целесообразным выделение толуола из кубового остатка от производства бензола высшей очистки.

Оценить вероятность ректификационного разделения многокомпонентной смеси можно с помощью ректификационного анализа (разгонки по истинным температурам кипения (ИТК)). На основании ее судят о качественном и количественном составе разделяемой смеси, а также о возможном наличии азеотропных соединений.

Разгонка по ИТК была проведена для кубовых остатков переработки сырого бензола, производимого на ОАО «Алтай-Кокс» в г. Заринске Алтайского края.

Ректификационный анализ проводился на стандартной лабораторной колонне пери-

одического действия «КТР» Клинского завода «Химлаборприбор» при атмосферном давлении. Высота ректифицирующей части колонны – 1200 мм. Ректифицирующая часть заполнена стеклянной насадкой, которая представляет собой одновитковые спирали диаметром около 2,5 мм с толщиной нити 0,4 мм. Общая эффективность данной лабораторной установки составляет 30 теоретических тарелок по смеси бензол-дихлорэтан. Последовательный отбор проб велся при флегмовых числах порядка 20–25. В ходе разгонки контролировались температура паров в верхней части колонны и температура в кубе термометрами с ценой деления 0,1 °С.

Результаты разгонки представлены на рисунке 1.

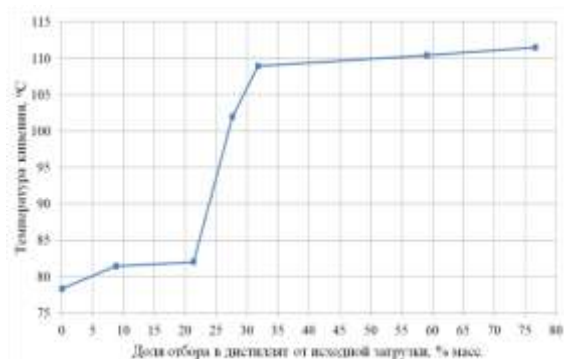


Рисунок 1 – Зависимость температуры кипения от доли отбора в дистиллят при разгонке по ИТК исходной смеси

Figure 1 - Dependence of the boiling point on the fraction of withdrawal into the distillate in the true boiling point distillation of the original mixture

На основании разгонки по ИТК можно сделать следующие выводы:

- в анализируемом продукте – кубовых остатках переработки сырого бензола каменноугольного высокого содержания толуола, не менее 50 % масс., бензола около 20 % масс.;
- толуол как товарный продукт возможно выделить с помощью ректификации.

Создание технологической схемы, которая позволит разделить на составляющие многокомпонентную азеотропную систему, является сложной многоуровневой задачей. Этот метод заключается в том, чтобы получить данные о структуре фазового равновесия, необходимо провести термодинамико-топологический анализ (ТТА). Данный способ был впервые предложен Серафимовым Л.А. [4].

При этом в основе ТТА лежит общая термодинамическая закономерность фазового равновесия жидкость–пар, которая отражена диаграммой фазового равновесия. Каждую диаграмму можно рассматривать как не-

## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ТОЛУОЛСОДЕРЖАЩИХ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ В КОКСОХИМИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

кий геометрический объект, который подчинен общим топологическим закономерностям.

Трехкомпонентная система бензол–толуол–о-ксилол может быть представлена в виде треугольной диаграммы (рисунок 2). Анализ концентрационного пространства позволит оценить составы продуктов.

В рассматриваемой системе неустойчивым узлом является низкокипящий компонент – бензол (Б), устойчивым узлом – о-ксилол (о-Кс), седлом – толуол (Т). На диаграмме представлены также состав исходной смеси (F) и продуктов – дистиллята (D) и кубового остатка (W) первого (I) и второго (II) заданных разделений.

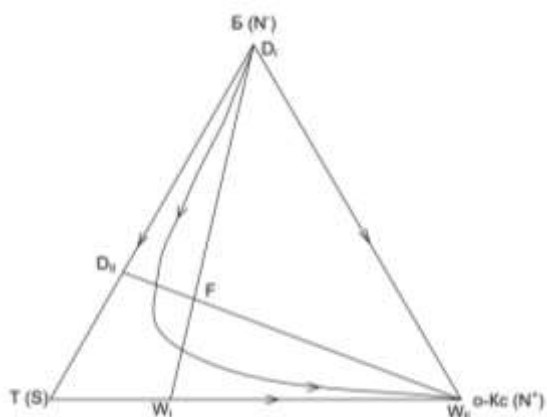


Рисунок 2 – Диаграмма парожидкостного равновесия в системе бензол–толуол–о-ксилол и материальный баланс по первому (I) и второму (II) заданным разделениям

Figure 2 - Vapour-liquid equilibrium diagram in the benzene-toluene-o-xylene system and material balance for the first (I) and second (II) given separations

Современный подход к исследованию теории и практики ректификации предполагает моделирование парожидкостного равновесия в бинарных и многокомпонентных системах [5].

Условия фазового равновесия, в частности парожидкостного, определяются физико-химической природой компонентов разделяемой смеси и позволяют принципиально решать вопрос о возможности получения тех или иных продуктов, а также служат основой при выборе схемы разделения. Для оценки количественных характеристик структуры фазового равновесия необходимо располагать математическим описанием. Это необходимо и для расчета любых процессов разделения смесей, в том числе процесса ректификации.

Для математического моделирования и описания ПЖР используются различные модели, основанные на зависимости коэффициентов активности компонентов от состава фаз.

Наиболее часто применяется уравнение Вильсона:

$$\lambda_{ijr} = \frac{VF}{V_i \exp(-\lambda_{ij}/RT)};$$

где F – поправка;

V – мольный объем индивидуального компонента;

$\lambda_{ij}$  – параметры уравнения.

Изучения закономерностей периодической ректификации проводились при помощи проведения вычислительного эксперимента.

Математическое моделирование статиче-ской ректификации включает в себя моделирование ПЖР по высоте аппарата при заданных параметрах режима [6, 7].

Алгоритм основан на совместном решении системы уравнений покомпонентного материального баланса тарелок, условий фазового равновесия на тарелках, материальных и тепловых балансах секций и колонны в целом.

Для исследования закономерностей ректификационного процесса и установления влияния параметров режима на конечные продукты разделения был проведен ряд серий экспериментов, в которых варьировался в предварительно заданном диапазоне один из набора параметров при неизменности остальных.

Из полученного набора значений параметров, путем последующей их обработки и анализа выбирались оптимальные.

Математическая модель предусматривает следующие допущения:

- объемные задержки на тарелках постоянны во времени;
- мольный поток пара не изменяется по высоте колонны и во времени;
- резервуары и тарелки работают в режиме идеального смешения;
- в каждый момент времени покидающие тарелку фазы находятся в равновесном состоянии;
- паровая фаза идеальна, жидкая фаза на тарелках описывается уравнением Вильсона.

Моделирование проводится в проверочном варианте. Программы рассчитывают изменение состава и количества вещества, температуру и давление на всех элементах колонны за заданное время и выдает результаты с любой требуемой чистотой.

Для расчета необходимо располагать следующими исходными данными:

- состав исходной смеси (и необходимое количество для процесса периодической ректификации);
- физико-химические свойства компонентов, тепловые параметры (для процесса непрерывной ректификации);
- характеристики аппарата: общая эффективность: количество теоретических тарелок;
- объемные задержки на тарелках и в дефлегматоре (для процесса периодической ректификации);
- фиксированные параметры режима: давление в верхней части колонны и перепад давления на тарелках.

Управляющие параметры режима для периодической ректификации:

- число теоретических тарелок;
- паровой поток в колонне;
- скорость (время) отбора в дистиллят.

Для исследования закономерностей процесса ректификации и установления влияния параметров режима на конечные продукты разделения были проведены серии вычислительных экспериментов, в которых варьировался в заранее заданном диапазоне один из набора параметров при постоянстве остальных.

Критерием оптимизации является получение продуктов заданного качества при минимальных энергозатратах.

Оптимизация режима ректификационного разделения на колонне периодического действия проводилась для двух стадий ее работы:

- 1) выделения бензола;
- 2) выделения толуола.

#### Выделение бензола

На первом этапе вычислительного эксперимента параметры работы колонны были следующие:

- диаметр колонны 400 мм,
- рабочее давление  $P = 760$  мм рт. ст.,
- число теоретических тарелок  $N_t = 10$ .

Эксперимент проводился при флегмовых числах (R): 10; 20; 30. Для каждого R оптимизировалось время разгонки  $t$ . При анализе полученных данных выявлено, что увеличение флегмового числа выше 10 незначительно улучшает качество целевого продукта, но при этом существенно увеличивает энергозатраты. Результаты вычислительного эксперимента представлены графически на рисунке 3.

На основании полученных результатов принимаются следующие параметры режима работы ректификационной колонны:  $P = 760$  мм

рт. ст.,  $N_t = 10$ ,  $R = 10$  и время разделения  $t = 16,7$  ч.

#### Выделение толуола

На первом этапе вычислительного эксперимента параметры работы колонны были следующие:

- диаметр колонны 400 мм;
- рабочее давление  $P = 760$  мм рт. ст.;
- число теоретических тарелок  $N_t = 10$ .

Эксперимент проводился при флегмовых числах (R): 1; 3; 5; 10; 15. Для каждого R оптимизировалось время разгонки  $t$ . При анализе полученных данных выявлено, что увеличение флегмового числа выше 5 существенно увеличивает время ректификации и энергозатраты, но не приводит к повышению выхода продукта заданной кондиции. Результаты вычислительного эксперимента представлены графически на рисунке 4.

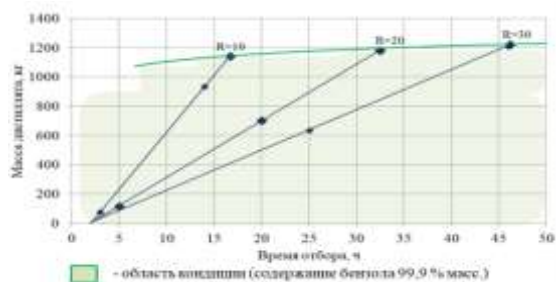


Рисунок 3 – Зависимость количества дистиллята от времени отбора при выделении бензола

Figure 3 - Distillate quantity dependence on sampling time for benzene extraction

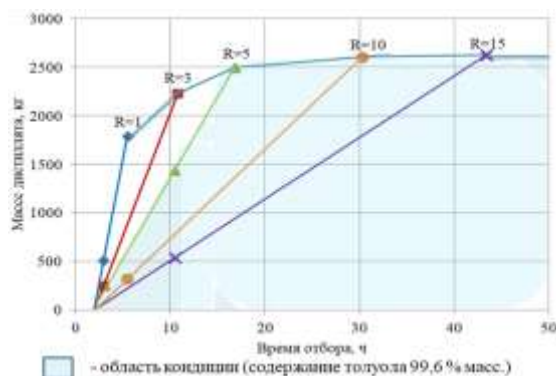


Рисунок 4 – Зависимость количества дистиллята от времени отбора при выделении толуола

Figure 4 - Dependence of distillate quantity on sampling time for toluene extraction

На основании полученных результатов принимаются следующие параметры режима работы ректификационной колонны:  $P = 760$  мм рт. ст.,  $N_t = 10$ ,  $R = 5$  и время разделения  $t = 16,8$  ч.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные экспериментальные исследования и технологические решения, предложенные на их основе, показали возможность переработки жидких токсичных отходов в продукты, обладающие потребительской ценностью. Реализация данной разработки будет способствовать энерго- и ресурсосбережению, повышению ассортимента выпускаемой продукции на предприятии и минимизации негативного воздействия на окружающую среду.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Металлоинвест. Коксовая мелочь [Электронный ресурс]: оф. сайт «metalloinvest.com» URL: [products.metalloinvest.com/catalog/coke-and-other-products/coke-breeze/28057/](http://products.metalloinvest.com/catalog/coke-and-other-products/coke-breeze/28057/) (дата обращения 02.04.2022).
2. Металлоинвест. Бензол сырой каменноугольный. [Электронный ресурс] : оф. сайт «metalloinvest.com». – URL: [products.metalloinvest.com/catalog/coke-and-other-products/benzol/28067/](http://products.metalloinvest.com/catalog/coke-and-other-products/benzol/28067/) (дата обращения 02.04.2022).
3. Торговый дом «Техносоюз». Тoluол нефтяной и сфера его использования. [Электронный ресурс]: оф. сайт «tsvo.ru». – URL: <https://tsvo.ru/projects/toluol-neftianoi-i-sfera-ego-ispolzovanie/>? (дата обращения 03.04.2022).
4. Лазуткина, Ю.С. Термодинамика-топологический анализ бутанольно-толуольной смеси / Ю.С. Лазуткина, М.Н. Клейменова, Л.Ф. Комарова // Тонкие химические технологии. – 2015. – Т. 10. – № 3. – С. 50-55. – EDN UINVVL.
5. Лазуткина, Ю.С., Горелова, О.М. Исследования по ректификационному разделению полупродуктов производства ацетона // Ползуновский вестник. – 2021. – № 2. – С. 125–130.
6. Горелова, О.М. Исследования по созданию экологичной технологии переработки нафталиновой фракции на предприятиях коксохимии / О.М. Горелова, М.Ю. Григорова // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 276-278. – EDN PWPTXP.
7. Горелова, О.М. Переработка химических продуктов коксования как способ минимизации негативного воздействия на окружающую среду / О.М. Горелова, С.С. Бесчастный, Н.Н. Горлова // Ползуновский вестник. – 2011. – № 4–2. – С. 157-159. – EDN OIJBOD.

## Информация об авторах

*А. П. Банникова – студент Института биотехнологий, пищевой и химической инженерии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*О. М. Горелова – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химическая техника и инженерная экология» Института биотехнологий, пищевой и химической инженерии*

*рии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*Ю. С. Лазуткина – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химическая техника и инженерная экология» Института биотехнологий, пищевой и химической инженерии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

## REFERENCES

1. Metalloinvest. Coke fines. (2022). Official website "metalloinvest.com" Retrieved from <http://products.metalloinvest.com/catalog/coke-and-other-products/coke-breeze/28057/> (accessed 02.04.2022). (In Russ.).
2. Metalloinvest. Benzene crude coal. (2022). Official website "metalloinvest.com". Retrieved from <http://products.metalloinvest.com/catalog/coke-and-other-products/benzol/28067/> (accessed 02.04.2022). (In Russ.).
3. Trading house "Technosoyuz". Petroleum Toluene and sphere of its use. (2022). Off. site "tsvo.ru" Retrieved from <http://https://tsvo.ru/projects/toluol-neftianoi-i-sfera-ego-ispolzovanie/>? (accessed 03.04.2022). (In Russ.).
4. Lazutkina, Yu.S., Kleimenova, M.N. & Komarova, L.F. (2015). Thermodynamic-topological analysis of butanol-toluene mixture. *Fine Chemical Technologies*. 10(3). 50-55. EDN UINVVL. (In Russ.).
5. Lazutkina, Y.S. & Gorelova, O.M. (2021). Research on the rectification separation of acetone production semi-products. *Polzunovskiy Vestnik*. (2). 125-130. (In Russ.).
6. Gorelova, O.M. & Grigorova, M.Y. (2013). Research on creation of environmentally friendly technology of processing naphthalene fraction at enterprises of coke chemistry. *Polzunovskiy Vestnik*. (1). 276-278. EDN PWPTXP. (In Russ.).
7. Gorelova, O.M., Beschastny, S.S. & Gorlova, N.N. (2011). Recycling of chemical products of coking as a way to minimize the negative impact on the environment. *Polzunovskiy Vestnik*. (4-2).157-159. EDN OIJBOD. (In Russ.).

## Information about the authors

*A. P. Bannikova - student of the Institute of Biotechnology, Food and Chemical Engineering, Polzunov Altai State Technical University.*

*O. M. Gorelova - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Engineering and Environmental Engineering, Institute of Biotechnology, Food and Chemical Engineering, Polzunov Altai State Technical University.*

*Yu. S. Lazutkina - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department "Chemical Engineering and Engineering Ecology" of Institute of Biotechnology, Food and Chemical Engineering of Polzunov Altai State Technical University.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.*

*The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.*



Научная статья

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)  
УДК 66.095.628:579.222.2

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.008



EDN: ZBADAA

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕКАРБОНИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА С ВЫСОКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ УГЛЕРОДНОГО СЛЕДА В ВЫПУСКАЕМОЙ ПРОДУКЦИИ

Евгений Николаевич Неверов<sup>1</sup>, Игорь Алексеевич Короткий<sup>2</sup>,  
Павел Сергеевич Коротких<sup>3</sup>, Голубева Надежда Сергеевна<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

<sup>1</sup> neverov42@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3542-7860>

<sup>2</sup> krot69@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7623-094>

<sup>3</sup> korotkix42@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4546-0276>

<sup>4</sup> golubeva.n.s@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2188-8331>

**Аннотация.** Вопрос декарбонизации на протяжении последних лет остается основным в области мировой экологии. Приоритетным направлением для уменьшения карбонового следа является повышение эффективности выработки электроэнергии, основанной на сжигании углеродного топлива, а также развитие собственных компетенций в технологиях современной когенерации. Введение новых ограничительных мер в области снижения экологической нагрузки на климат способствуют снижению рентабельности целого ряда промышленных объектов без введения новейших технологий по переработке и улавливанию углекислого газа, образующегося в процессе производства. Технологии улавливания CO<sub>2</sub> в настоящее время охватывают в той или иной степени все промышленные направления, связанные с выбросом CO<sub>2</sub>, но недостаточно развиты. Используя технологии улавливания углекислого газа, появляется важная стадия по его транспортировке к местам производства или хранения – с помощью газопровода или в сжиженном состоянии, что достаточно проблематично и требует дополнительных затрат. Поэтому в статье представлен обзор наиболее перспективных способов утилизации и намечены векторы их развития.

**Ключевые слова:** декарбонизация, диоксид углерода, цикл Аллама, утилизация, таблетирование, выбросы, когенерация, низкопотенциальная энергия.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках КНТП полного инновационного цикла, распоряжение Правительства РФ от 11.05.2022, N1144-р, № соглашения 075-15-2022-1201.

**Для цитирования:** Перспективные направления декарбонизации промышленного производства с высокой составляющей углеродного следа в выпускаемой продукции / Е. Н. Неверов [и др.] // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т.2. С. 54–65. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.008. EDN: <https://elibrary.ru/ZBADAA>.

Original article

## PROMISING DIRECTIONS FOR DECARBONIZATION OF INDUSTRIAL PRODUCTION WITH A HIGH CARBON FOOTPRINT IN OUTPUT PRODUCTS

Evgeniy N. Neverov <sup>1</sup>, Igor A. Korotkiy <sup>2</sup>, Pavel S. Korotkih <sup>3</sup>,  
Nadezhda S. Golubeva <sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Kemerovo State University, Kemerovo, Russia

<sup>1</sup> neverov42@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3542-7860>

<sup>2</sup> krot69@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7623-094>

<sup>3</sup> korotkix42@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4546-0276>

<sup>4</sup> golubeva.n.s@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2188-8331>

**Abstract.** The issue of decarbonization has remained the main one in the field of global ecology in recent years. The priority direction for reducing the carbon footprint is to increase the efficiency of electricity generation based on the combustion of carbon fuels, as well as the development of their own competencies in modern cogeneration technologies. The introduction of new restrictive measures in the field of reducing the environmental burden on the climate contribute to reducing the profitability of a number of industrial facilities without introducing the latest technologies for processing and capturing carbon dioxide generated during production. Carbon dioxide capture technologies currently cover, to one degree or another, all industrial areas related to carbon dioxide emissions, but are not sufficiently developed. Using carbon dioxide capture technologies, an important stage appears for its transportation to production or storage sites – using a gas pipeline or in a liquefied state, which is quite problematic and requires additional costs. Therefore, the article provides an overview of the most promising methods of recycling and outlines the vectors of their development.

**Keywords:** decarbonization, Carbon dioxide, Allama cycle, disposal, tableting, emissions, co-generation, low-potential energy.

**Acknowledgements:** The work was carried out within the framework of the CSTP of the full innovation cycle, the decree of the Government of the Russian Federation of 11.05.2022, N1144-p, N agreements 075-15-2022-1201.

**For citation:** (2022). Neverov, E. N., Korotkiy, I. A., Korotkih, P. S. & Golubeva, N. S. (2022). Promising directions for decarbonization of industrial production with a high carbon footprint in output products. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 54-65. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.008. EDN: <https://elibrary.ru/ZBADAA>.

### ВВЕДЕНИЕ

Согласно стратегии социально-экономического развития, в рамках федерального проекта «Чистый воздух» национального проекта «Экология», следует обеспечить снижение атмосферных выбросов, загрязняющих веществ и парниковых газов [1]. Для этого необходимо модернизировать существующие энергетические системы с целью значительного уменьшения выбросов CO<sub>2</sub>, что в перспективе обеспечит уменьшение влияния на экологию и реализацию утвержденной стратегии.

В настоящее время во всех сферах деятельности человека имеет место дефицит энергетических ресурсов. Потребность в тепловой и электрической энергии ежегодно увеличивается. При этом значительная доля

вырабатываемой энергии обеспечивается за счёт сжигания различного вида топлива. Общее годовое мировое потребление электроэнергии выросло с 21400 ТВт·ч в 2019 г. до 26500 ТВт·ч в 2020 г. Глобальный спрос ежегодно будет увеличиваться на 2,4 %. По другим данным, мировой спрос на электроэнергию к 2040 г. увеличится на 60–75 % относительно 2021 г.

Суммарная генерация электрической энергии на станциях единой энергетической системы (ЕЭС) России в 2021 г. составила 1114,5 млрд. кВт·ч (рост электрогенерации по сравнению с предыдущим годом составил 6,5 %). Распределение производства электроэнергии по типам генерации произошло следующим образом: ТЭС (тепловые электростанции) – 609,2 млрд. кВт·ч (рост производства на 9,9 %); ГЭС (гидроэлектростан-



ции) – 209,5 млрд. кВт·ч (рост на 1,0 %); АЭС (атомные электростанции) – 222,2 млрд кВт·ч (рост на 3,1 %); ВЭС (ветряные электростанции) – 0,36 млрд. кВт·ч (рост на 162,4 %); СЭС (солнечные электростанции) – 0,23 млрд. кВт·ч (рост на 13,7 %) [2]. На электростанциях предприятий за 2021 г. выработали 67,7 млрд кВт·ч (на 1,9 % больше, чем в 2020 г.). Таким образом, в целом доля тепловой генерации, вырабатываемой в России электрической энергии, составляет более 50 %. Причем динамика роста тепловой генерации значительно опережает другие значимые виды электрогенерации. Доля ветряной

и солнечной генерации в энергетическом балансе России крайне незначительна и носит, скорее, имиджевый характер [3]. Другие виды генерации электроэнергии в России (геотермальные, приливные и др.) имеют прикладное значение для энергоснабжения удаленных объектов, не включенных в ЕЭС России, а также они имеют большое значение в исследовательских целях, направленных на развитие этих способов производства электроэнергии.

Данные по объемам выработанной электроэнергии за 2021 г. представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Объемы выработанной и потребляемой электроэнергии за 2021 г. в РФ

Table 1 - Volumes of generated and consumed electricity for 2021 in the Russian Federation

Объединенная энергетическая система (ОЭС)	Производство, кВт·ч·10 <sup>-9</sup>	К предыдущему году, %	Потребление, кВт·ч·10 <sup>-9</sup>	К предыдущему году, %
Северо-Запада	115,4	8,6	97,5	5,8
Центра	255,5	10,7	256,3	6,8
Юга	110,2	7,1	108,3	7,5
Средней Волги	110,9	1,4	111,4	6,6
Урала	259,7	5,2	256,7	4,2
Сибири	215,9	4,3	217,3	3,8
Востока	46,9	6,9	42,9	5,3
Итого	114,5	6,5	1090,4	5,5

Важным климатическим трендом последних десятилетий в истории Земли является развивающийся, а по некоторым оценкам, ускоряющийся процесс глобального потепления. В значительной степени процесс глобального потепления, в соответствии с согласованным мнением мирового научного сообщества, происходит благодаря техногенной деятельности человечества. Увеличение содержания в атмосфере планеты так называемых парниковых газов, которые нарушают естественный энергообмен Земли с окружающим космическим пространством, обуславливает стабильный рост среднего температурного уровня на планете от года к году. Одним из наиболее значимых парниковых газов, увеличение содержания которого в земной атмосфере происходит благодаря человеческой деятельности, является углекислый газ. Выбросы углекислого газа в атмосферу от химических, биохимических, биологических процессов называют карбоновым, или углеродным следом. Значительная доля карбонового следа, накапливающегося в атмосфере, происходит в результате хозяйственной дея-

тельности человечества. При этом основу хозяйственной деятельности составляет энергетика. А наиболее весомым «вкладчиком» в энергетический баланс является тепловая энергогенерация. Таким образом, с точки зрения развития экологически безопасных производств, одним из наиболее важных направлений прикладной науки является исследование и разработка технологий энергогенерации, имеющих значительно сниженный карбоновый след.

В обозримом будущем долю тепловой энергогенерации в глобальных энергетических балансах невозможно заменить альтернативными способами производства энергии, поэтому единственным выходом является разработка эффективных технологий энергогенерации с более высоким КПД и меньшим количеством выбросов CO<sub>2</sub>, а также методов полезной утилизации производимого при получении энергетических ресурсов углекислого газа.

Современные технологические решения рациональной утилизации карбоновых выбросов позволяют не только получить положительный экологический эффект от утилизации углекисло-

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕКАРБОНИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА С ВЫСОКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ УГЛЕРОДНОГО СЛЕДА В ВЫПУСКАЕМОЙ ПРОДУКЦИИ

го газа, но и произвести экономический эффект от уменьшения расходуемых ресурсов.

**Целью работы** является анализ предлагаемых методов по переработки CO<sub>2</sub> и предложение современных технологий по его использованию и утилизации.

В данной статье рассмотрены следующие вопросы:

- анализ мирового и Российского опыта по утилизации и переработки CO<sub>2</sub>;
- предложение новых эффективных технологий по утилизации и переработки CO<sub>2</sub>.

### МЕТОДЫ

Одним из направлений промышленной утилизации углекислого газа является закачка его в виде раствора в воде в подземные нефтеносные пласты при нефтедобыче. Более всего этот способ распространен в США, однако, по большей части, он используется не для утилизации углекислого газа, а для повышения эффективности нефтедобычи [4].

Подобный метод утилизации CO<sub>2</sub> в полной мере применим в промышленности, так как основан на общепринятых технологиях горного дела. Он широко известен и используется в нефтяной и газовой промышленности для повышения эффективности извлечения этого вида полезных ископаемых. Однако развитие промышленных технологий и технологий утилизации промышленных выбросов позволяют масштабировать данный подход на решение экологических проблем. При этом эффективность депонирования карбоновых выбросов промышленного производства в геологических пустотах и подземных выработках на замедление процесса глобального потепления затруднительно рассчитать и учесть, поэтому стимулом для развития и реализации подобных технологий утилизации карбоновых выбросов является исключительное стремление избежать штрафных санкций за явные выбросы углекислого газа в атмосферу [5].

Следующее перспективное направление применения CO<sub>2</sub> в промышленности – это применение его в качестве современного хладагента для холодильных машин. При выборе хладагента, применяемого в проектируемых современных холодильных установках, необходимо обращать внимание на такие его показатели, как безвредность при эксплуатации холодильной установки, минимальные эксплуатационные затраты, снижение влияния на экологию, а также немаловажным показателем является низкая энергоемкость рабочего тела. Также при эксплуатации холодильных установок одними из критериев, относящихся к современному хладагенту, можно отнести наличие химической стабильности и высоких термодинамических свойств.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

В настоящее время большинство описанных критериев удовлетворяют хлор- и бромсодержащие фреоны, но их попадание в окружающую среду наносит большой вред экологии, поэтому их применение в холодильных системах в настоящее время законодательно ограничено. В связи с чем многие производители холодильного оборудования рассматривают возможность работы своих систем на рабочих веществах, которые существуют или образуются в реальных природных процессах. К таким холодильным агентам относятся аммиак, вода, углеводороды (пропан, изобутан и др.), а также углекислый газ [6].

Потребность в CO<sub>2</sub> в качестве хладагента только в России составляет около 150 т, при этом годовое потребление фреонов в России составляет 25000 т. Объем производства диоксида углерода в ценах 2020 г. составил около \$ 74 млн. А в ценах 2021 г. объем производства уже равнялся около \$ 84 млн.

В таблице 2 представлены характеристики современных хладагентов используемых в настоящее время в холодильных машинах, а в таблице 3 их стоимость.

Таблица 2 – Характеристики современных хладагентов

Table 2 - Characteristics of modern refrigerants

Критерий	R134a	R404a	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
Природный хладагент	Нет	Нет	Да	Да
ОРП (ODP)	0	0	0	0
ПГП (GWP)	1430	3922	0	1
Критическая точка (бар/°C)	40,7/101,2	37,3/72	113/132,4	73,6/31,1
Тройная точка (бар/°C)	0,004/-103	0,028/-100	0,06/-77,7	5,2/-56,6
Взрывоопасность	Нет	Нет	Да	Нет
Токсичность	Нет	Нет	Да	Нет

Таблица 3 – Стоимость хладагентов в ценах 2022 г.

Table 3 - Cost of refrigerants in 2022 prices

Рабочее вещество	Цена в РФ (руб/кг)
Диоксид углерода (R744)	30
Аммиак (R717)	35
Пропан (R290)	576
Фреон – 134a (R134a)	390
Фреон – 404a (R404a)	540

Следует отметить, что до 25 % мирового потребления электроэнергии идет на привод различного рода холодопроизводящих систем, наиболее значимую долю в которых составляют фреоновые холодильные машины.

Таким образом, более интенсивная замена фреонов, обладающих на несколько порядков большим потенциалом глобального потепления, на природные холодильные агенты позволит существенно снизить экологическую нагрузку на атмосферу, возникающую при эксплуатации фреоновых холодильных машин. При этом появляется возможность избежать значительного количества выбросов парниковых газов, возникающих при достаточно энергоемком, соответственно обладающим высокими значениями карбонового следа, промышленном производстве фреонов.

Следующим перспективным направлением использования CO<sub>2</sub> является его применение в качестве рабочего тела в технологиях когенерации.

Наиболее распространенным рабочим телом в энергетических установках тепловой генерации является вода – водяной пар. Применение углекислоты в качестве рабочего тела в энергетических системах тепловой генерации позволяет значительно повысить термодинамическую эффективность энергетических систем за счет увеличения эффективности процессов теплопередачи от энергоносителя к рабочему телу непосредственно при генерации энергии, а также снизить технологические издержки при трансформации тепловой энергии в электрическую [7].

Реализация подобного процесса обеспечивается тем, что потенциальная энергия газообразного сверхкритического углекислого газа, находящегося под высоким давлением, преобразуется в кинетическую энергию вращающейся турбины генератора. Термодина-

мически это значительно более эффективно, чем испарять воду в случае использования ее в качестве рабочего тела. При этом в подобных системах, за счет более высокой термодинамической эффективности, а также за счет того, что часть образующегося при сгорании топлива углекислого газа используется в качестве рабочего тела, требуется меньше ресурсов для утилизации CO<sub>2</sub>.

Рассматриваемая система достигает этих результатов с помощью полужакрытого цикла рекуперации, в котором используется сверхкритический CO<sub>2</sub> в качестве рабочей жидкости, что значительно снижает потери энергии по сравнению с циклами на основе пара и воздуха [8]. Кроме того, цикл может работать практически без воды. Эта система использует только одну турбину, площадь, занимаемая установкой, минимальна и требует меньшего количества компонентов, чем обычные системы, работающие на углеводородном топливе. Цикл Аллама впервые был представлен в GHGT-11 [9]. В настоящее время с развитием техники в данном направлении достигнут значительный прогресс, однако детальной проработки системы, применяющей в качестве топлива уголь, не производилось.

Большинство экспертов пришли к выводу, что, внедрение вспомогательных установок удаления углекислого газа увеличивают себестоимость в среднем в 1,5 раза при этом их эффективность позволяет улавливать не более 2/3 образующегося CO<sub>2</sub> [10].

Представленный в статье энергетический цикл предполагает использование транскритического CO<sub>2</sub>. Цикл работает с одной турбиной, которая имеет входное давление около 300 бар. Принципиальная схема с использованием углей в качестве топлива представлена на рисунке 1.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕКАРБОНИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА С ВЫСОКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ УГЛЕРОДНОГО СЛЕДА В ВЫПУСКАЕМОЙ ПРОДУКЦИИ

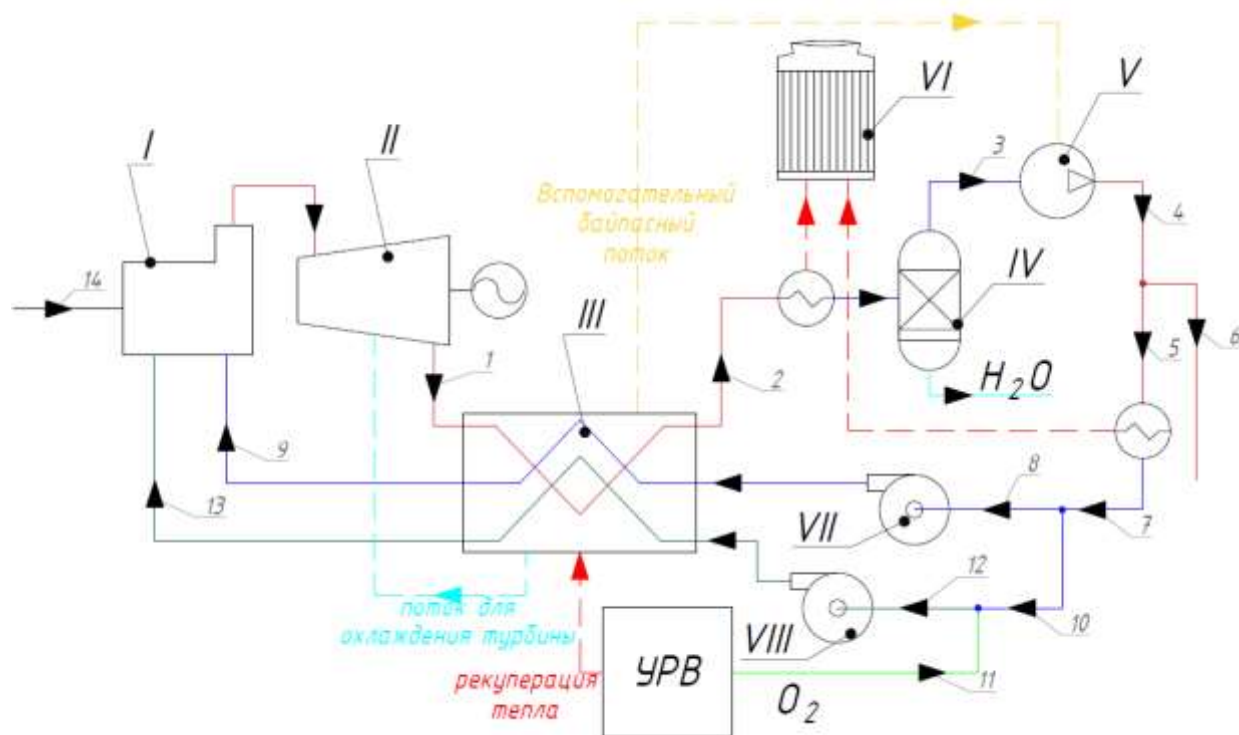


Рисунок 1 – Принципиальная схема на основе цикла Аллама, работающая при сгорании углей  
Figure 1 - Schematic diagram based on the Allama cycle operating during the combustion of coals

Предварительно подготовленный уголь (14) под давлением сгорает в среде подаваемого горячего потока окислителя, в состав которого входит CO и практически чистый кислород (13), обеспечиваемого воздухоразделительной установкой (УРВ) и горячего потока рециркуляции CO<sub>2</sub> (9) в условиях обедненного горения. Поток выхлопных газов из камеры сгорания (I) подается в турбину (II), проходя через нее, расширяется, одновременно происходит падение температуры до 700 °C (1), и получаемый поток выхлопных газов направляется в рекуперативный теплообменник (III), где происходит теплообмен между горячим потоком выхлопных газов и рециркуляционным потоком CO<sub>2</sub>, находящимся под высоким избыточным давлением. В данной схеме рециркуляционный поток используется для охлаждения продуктов как промежуточный охладитель продуктов сгорания. За счет теплообмена продуктов сгорания с рециркуляционным потоком их температура перед турбиной генератора снижается до требуемого уровня 1100–1150 °C. На выходе из первичного теплообменника поток продуктов сгорания (2) охлаждается до температуры, близкой температуре окружающей среды, при этом водяные пары, содержащиеся в продуктах сгорания, конденсируются, а затем

отделяются в сепараторе (IV). Далее поток парожидкостной смеси (3), преимущественно CO<sub>2</sub>, повторно сжимается до состояния (4) в компрессоре (V). После компрессора происходит разделение потоков: избыток образующегося CO<sub>2</sub> (6) удаляется из системы, поток (5) направляется в холодную часть рекуперативного теплообменника (III). Данный поток в точке (7) разделяется. Часть CO<sub>2</sub> (8) проходит через многоступенчатый центробежный насос (VII). Другая часть рециркулируемого CO<sub>2</sub> (10) перед входом в теплообменник смешивается с кислородом (11) из УРВ для образования потока окислительной смеси (12), которая подается насосом (VIII) отдельно в теплообменник и турбину. В рекуперативном теплообменнике рециркуляционный поток повторно нагревается от горячих газов, выходящих из турбины, и поступает в камеру сгорания, имея температурный уровень более 700 °C. Излишки углекислого газа, образующегося в полузакрытом цикле, направляются на утилизацию [11].

Важным фактором, определяющим высокую эффективность, надежность и долговечность когенерационных систем, использующих углекислый газ в качестве рабочего тела, является допустимый уровень напряжений на лопатках турбины, а также индиф-

ферентность материала лопаток к агрессивной среде продуктов сгорания, находящихся под высоким давлением и имеющим высокие скорости. Это обеспечивается использованием в качестве конструкционного материала сплава инконель 617, содержащего значительную долю никеля [12].

Рабочая температура горячей стороны теплообменника имеет величину 700–750 °С. Это ограничивает температурный уровень на

входе в турбину величиной 1100–1200 °С. Для того чтобы справиться с высокой температурой на входе, предусмотрено применение теплозащитных покрытий, применяемых в технологии газотурбинных двигателей [13], а также расположенного на линии байпасирования холодильника (VI). Диаграмма с рабочими точками цикла Аллама представлена на рисунке 2.

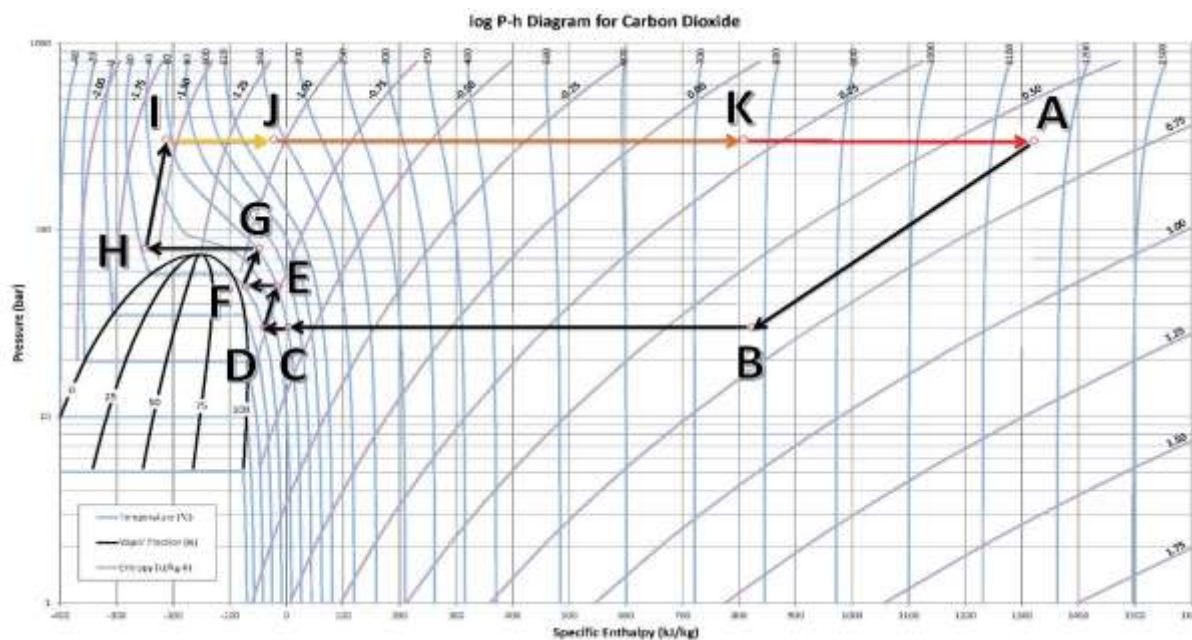


Рисунок 2 – Диаграмма с рабочими точками цикла Аллама

Figure 2 - Diagram with Allama cycle workpoints

Вход в турбину определяется точкой А, а выход из турбины – точкой В, которая также относится к входу горячего конца рекуперативного теплообменника. Теплота топлива, поступающая в камеру сгорания, эквивалентна А–К. Теплота, передаваемая от выхода из турбины к рециркуляционному потоку с высоким давлением В–С, а тепло, получаемое потоком от этой теплопередачи, равно К–J. После охлаждения окружающей среды из точек С, В, D и разделения воды охлажденный газ из турбины поступает в двухступенчатый CO<sub>2</sub>, компрессор с входом в промежуточный охладитель в точке Е. На второй ступени он сжимается FG при давлении выше критического давления, преимущественно CO<sub>2</sub>, потока. Затем проходит охлаждение сверхкритического CO<sub>2</sub> до температуры, близкой к температуре окружающей среды в точке Н. Это приводит к увеличению плотности с 0,15 кг/м<sup>3</sup> до 0,85 кг/м<sup>3</sup>. Затем многоступенчатый центробежный насос поднимает давление рабо-

чей жидкости CO<sub>2</sub> в точки Н до 300 бар. В точке I чистый продукт CO<sub>2</sub> удаляется или до нее, и оставшийся технологический поток поступает в рекуперативный теплообменник. Можно увидеть, что существует очень значительный дисбаланс между теплом, выделяемым на выходе из турбины низкого давления (В–С), и теплом, необходимым для повышения температуры рециркуляционного потока высокого давления (К–I). Этот дисбаланс обусловлен очень большой разницей в удельной теплоемкости CO<sub>2</sub> в рециркуляционном потоке 300 бар по сравнению с выходным потоком турбины 30 бар на низкотемпературном конце рекуперативного теплообменника. Дисбаланс может быть исправлен путем добавления значительного количества внешнего тепла в диапазоне от 100 °С до 400 °С в рециркуляционный CO<sub>2</sub>, соответствующий теплу, требуемому от точек I до J.

Высокая эффективность установки не зависит от качества и типа угля. К прочим досто-

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕКАРБОНИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА С ВЫСОКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ УГЛЕРОДНОГО СЛЕДА В ВЫПУСКАЕМОЙ ПРОДУКЦИИ

инствам применения угля можно отнести снижение потребления воды: твердотопливный цикл позволяет значительно экономить воду в сравнении с базовыми показателями IGCC и SCPC [14].

В настоящее время реализуется ряд способов выделения углекислого газа из дымового газа, выделяемого при сгорании топлива, например, паровым котлом и газовой турбиной, печью риформинга производства аммиака и др.

Предложен способ удаления двуокиси углерода из дымовых газов. Суть метода заключается в предварительной очистке газовых потоков от оксида серы (IV), оксидов азота и угарного газа. Сернистый ангидрид адсорбируют на сорбенте, содержащий оксид марганца (IV), оксиды азота и окись углерода нейтрализуют в каталитическом реакторе непрерывного действия. Впоследствии углекислый газ десорбируют с поверхности активного угля с получением товарного продукта.

Недостатками предложенной технологии являются высокие энергозатраты на осуществление процесса и пониженная сорбционная способность активированного угля.

Осуществляется способ получения газообразной товарной двуокиси углерода, предусматривающий преждевременную очистку дымовых газов от сернистого газа. Товарный углекислый газ выделяют при использовании процессов адсорбции и десорбции на природном сорбенте (цеолите), с последующим удалением влаги с помощью силикагеля.

Предлагаемый метод непригоден при наличии в дымовых газах оксидов азота, и при его использовании возможны частые остановки на замену отработанных сорбентов.

Анализ патентной литературы выявил способы очистки дымовых газов с применением процесса адсорбции диоксида углерода с последующей десорбцией углекислого газа, в качестве сорбентов рассмотрены азотсодержащие соединения, самым эффективным из них является моноэтаноламин. Способ предусматривает утилизацию тепла, примесей и оксидов азота. Для извлечения оксидов азота дымовые газы обрабатывают озоносодержащей смесью. В результате озонной очистки образуется азотнокислый натрий, водный раствор которого удаляют с помощью ионообменных фильтров.

К недостаткам данного процесса можно отнести его сложность, невысокую эффективность озонной очистки газа от оксидов азота.

В случае применения моноэтаноламина образуются гетероциклические соединения, карбоновые кислоты. Побочные продукты адсорбции идентифицированы спектроскопическим методом ЯМР. Образовавшиеся оксазолон-2, имидазолон-2, щавелевая, муравьиная кислоты забивают оборудование, что приводит к коррозии технологического оборудования. Также выявлено присутствие в эксплуатируемом сорбенте гидроксиэтила мочевины, что влечет за собой потери сорбента [15].

Предлагаемый авторами метод извлечения  $\text{CO}_2$  решает ряд технических проблем, возникших при использовании сорбента моноэтаноламина. Способ заключается в том, что отработанный газ направляют в адсорбционную колонну, в которой углекислый газ контактирует с адсорбирующей его жидкостью. Сорбтив затем подают на стадию десорбции, регенерацию сорбента проводят путём его подогрева водяным паром, генерируемым ребойлером. Таким образом, достигают получение чистого  $\text{CO}_2$ , а сорбент подвергают циркуляции и повторному использованию.

Данный метод производства диоксида углерода сопряжён с большими энергозатратами и сложен в управлении. К тому же он непригоден для утилизации отработанного газа, в котором содержатся различные оксиды азота из-за их неодинаковой склонности к адсорбции.

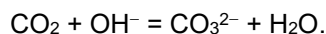
Один из методов, применяемый для удаления  $\text{CO}_2$ , является его поглощение реагентом с образованием химических соединений (химическая сорбция).

По мнению некоторых исследователей, в качестве регенерирующих химических поглощителей предлагаются несколько соединений и способов очистки, отличающихся друг от друга характером взаимодействующих фаз, температурой, природой веществ.

Хемосорбция двуокиси углерода гидроокисью проходит без затрат дополнительной энергии. В качестве гидроокиси применяются гидроксид калия или натрия. Данный метод возможно применять в установках, работающих по циклам высокого и среднего давления. Загрязнённый газ поступает в скруббер и орошается раствором едкого натра или калия [16].

В ряде исследований показано, что адсорбция углекислого газа растворами  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$  протекает совершенно идентично и коэффициент скорости процесса, учитывающий физические свойства сорбента, оказывается равным в обоих случаях.

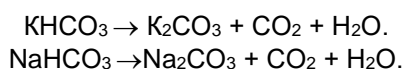
Оксид углерода IV вымывают из газовой смеси при поглощении щелочным раствором с образованием карбонатов:



Реакция протекает не мгновенно, а с определенной скоростью, и поэтому поглощение  $\text{CO}_2$  рассматривают как процесс, идущий в две стадии:

1.  $\text{CO}_2 + \text{OH}^- = \text{HCO}_3^-$
2.  $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}.$

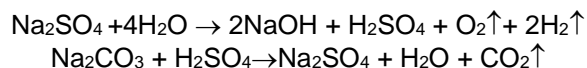
Вторая реакция протекает мгновенно, а первая идет с конечной скоростью. При нагревании гидрокарбонат калия распадается:



Для выделения поглощенных карбонатов необходимо принимать во внимание, что карбонаты устойчивы при определенных условиях: температуре в интервале 60–70 °С и концентрации карбоната более 30 % [17].

Полученный продукт реакции карбонат натрия можно использовать в стекольном производстве, при добыче нефти, а также для предотвращения полимеризации моторных масел. Карбонат калия можно применять в сельском хозяйстве в качестве удобрения.

Однако учитывая, что в составе дымовых газов помимо углекислого газа возможно присутствие диоксида серы, более эффективным будет удаление  $\text{CO}_2$  путем сорбции с использованием электролиза водных растворов солей. Отличие метода от ранее предлагаемого заключается, что при обработке газовой смеси раствором  $\text{NaOH}$  образуются не только карбонаты, но и сульфат натрия. Полученные продукты реакции в электрохимических аппаратах подвергаются электролизу. На аноде при пропускании электрического тока через водный раствор серноокислого натрия образуется серная кислота, которая взаимодействует с карбонатом натрия:



Образовавшиеся в процессе электролиза газы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) вместе с продуктами горения воздушным потоком из электродиализатора направляются в соответствующее оборудование (теплообменники), в котором происходит конденсация паров и отделением жидкой фазы от газообразной [18].

Углекислый газ выделяется в концентрированном виде, а остальные продукты реакции направляются обратно в электролизер.

Однако некоторые авторы предлагают в качестве поглотителей использовать слабые основания, так как они обнаружили, что это приводит к способу удаления  $\text{CO}_2$  с наименьшим потреблением энергии. Одним из таких поглотителей является раствор аммиака. Данный способ извлечения  $\text{CO}_2$  включает несколько этапов. На первой стадии дымовые газы десульфуруют, на втором охлаждают и на последнем сорбируют из доменных газов оксид углерода (IV), в виде поглотителя используют суспензию аммиака. Преимуществом применения способа особенно в районах с жарким климатом является тот факт, что вместе с двуокисью углерода из дымовых газов улавливается также вода. Метод может быть циклическим и нециклическим. В первом случае регенерированный раствор аммиака направляется на повторный цикл очистки диоксида углерода. Во втором случае извлеченный аммиак обрабатывается серной кислотой, и полученный продукт сульфат аммония выпускают в качестве товарного продукта, применяемого в сельском хозяйстве, как удобрения [19].

Одним из перспективных направлений переработки  $\text{CO}_2$  является применение его при таблетировании пищевых продуктов и лекарственных средств с целью улучшения их распадаемости. В настоящее время для ускорения процесса распадаемости пищевых продуктов и лекарственных средств в таблетированной форме применяются различные добавки, вносимые на стадии получения таблетированных продуктов. Однако добавление этих компонентов приводит к увеличению стоимости готового продукта, и зачастую снижает его качество. Таблетирование сырья с применением диоксида углерода в твердом агрегатном состоянии позволит при получении готовых таблетных форм и дальнейшей сублимации диоксида углерода получать высокопористые структуры, способствующие быстрой распадаемости таблетки при приготовлении готового продукта без применения дополнительных компонентов. Для получения практических рекомендаций по использованию данного способа в промышленности, а также его аппаратного оформления необходимо его изучение с целью нахождения рациональных параметров процесса для отдельных видов пищевой и фармацевтической продукции. С целью развития данного направления специалистами Кемеровского государственного университета разработан способ таблетирования растительного сырья с применением  $\text{CO}_2$ . Способ включает в себя следующие этапы: а) подготовку инстантированного состава продукта;

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕКАРБОНИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА С ВЫСОКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ УГЛЕРОДНОГО СЛЕДА В ВЫПУСКАЕМОЙ ПРОДУКЦИИ

б) смешивание инстантированного состава с  $\text{CO}_2$ , находящимся в твердом агрегатном состоянии; в) формование таблетки или брикета нужной формы и размера; г) сублимирование твердого  $\text{CO}_2$  и выход  $\text{CO}_2$  в газообразном состоянии из внутренних слоев таблетки с образованием развитой пористой структуры.

Реализовать предложенную технологию можно следующим способом. Продукт в виде порошка или гранул дозируют и смешивают с  $\text{CO}_2$ , находящимся в твердом агрегатном состоянии в требуемой пропорции, зависящей от вида инстантированного продукта. При необходимости для увеличения связующей способности частиц продукта может быть добавлен легколетучий связующий компонент, например, этиловый спирт. Далее происходит быстрое перемешивание с помощью мешалки с целью получения однородной смеси порошка / гранул продукта и  $\text{CO}_2$ , находящимся в твердом агрегатном состоянии. Скорость перемешивания подбирается исходя из цели: максимально сократить продолжительность процесса перемешивания, чтобы не произошло сублимирование  $\text{CO}_2$ . После получения смеси ее дозируют в матрицу и подвергают прессованию. Величину давления прессования подбирается для каждого продукта индивидуально. В процессе прессования матрицу и поршень по возможности охлаждают для уменьшения теплопритока к смеси с целью снижения потерь  $\text{CO}_2$  от сублимации. Отформованную таблетку помещают в герметичную камеру при температуре 20–25 °С. Происходит процесс сублимации твердого  $\text{CO}_2$  из внутренних слоев. В процессе сублимации,  $\text{CO}_2$  в газообразном состоянии выходит из внутренних слоев продукта, образуя пористую структуру, и подается вакуумным насосом на дальнейшую переработку. Полученные таблетированные инстантированные продукты за счет развитой пористой поверхности имеют скорость распадаемости в разы выше, чем у таблетированных продуктов, полученных без применения  $\text{CO}_2$  или с применением вспомогательных расщепляющих веществ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для поддержания экологического равновесия в круговороте углекислого газа в контексте процессов, связанных с изменением климата, необходимо, чтобы потребление углекислого газа соответствовало его образованию. Однако в хозяйственной деятельности человечества на современном этапе производство углекислого газа значительно пре-

восходит его потребление на реализацию различных технологических процессов. Поэтому наиболее значимым вкладом в комплексе мер, обеспечивающим климатическую стабильность планеты, является не столько борьба с технологическими процессами, сопровождающимися производством  $\text{CO}_2$ , сколько разработкой технологий потребления углекислого газа, полезного его использования и утилизации.

Современные технологические ресурсы позволяют использовать углекислый газ в качестве рабочего тела для производства энергии, тепло- и хладоносителя при ее передаче и трансформации, холодильным агентом в технологиях генерации промышленного, торгового и бытового холода. Также углекислый газ является перспективной рабочей средой в технологиях длительного хранения пищевых продуктов и биологических ресурсов.

Использование углекислого газа в качестве рабочего тела или рабочей среды в различного вида технологических процессах позволит повысить термодинамическую, биохимическую и прочие эффективности за счет использования уникальных технологических характеристик этого вещества и, соответственно, повысить коэффициент полезного действия промышленных технологий, в которые он будет включен. При этом полезное использование части выбросов углекислого газа позволит снизить энергетические и ресурсные затраты, на производство рабочих тел, которые в настоящее время используются в большом ассортименте в промышленном производстве, так как просто заместит эти рабочие вещества.

Для декарбонизации промышленного производства с высокой составляющей углеродного следа необходимо:

- обеспечить переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, основанной на глубокой переработке углеродсодержащих отходов;
- рассмотреть возможности минимизации антропогенного воздействия на окружающую среду в технологических процессах, связанных с хозяйственной деятельностью человечества путем минимизации выбросов побочных продуктов с возможностью их дальнейшей переработки, получения высокодоходных переделов и полезного использования;
- расширить применение диоксида углерода, вырабатываемого в энергетическом секторе экономики, в различных отраслях промышленности для снижения экологической нагрузки, путем разработки технологий



эффективной утилизации и полезного использования уникальных технологических свойств CO<sub>2</sub>;

- трансформировать побочные продукты, получаемые в результате высокотехнологичного производства в продукты с более высокой добавленной стоимостью.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паспорт национального проекта «Экология» [утв. Президиумом Совета при Президенте Российской Федерации по стратегическому развитию и национальным проектам 24.12.2018 г.] [Электронный ресурс] // Официальный сайт Правительства России. – URL : <http://static.government.ru/media/files/pgU5Ccz2iVew3Aoel5vDGsbjDn4t7Fl.pdf> (дата обращения: 13.10.2022).

2. Мешалкин, В.П. Новые технологические показатели выбросов золы твердого топлива и диоксида серы для тепловых электростанций и наилучшие доступные технологии очистки газов / В.П. Мешалкин, П.В. Росляков, Т.В. Гусева, В.Д. Дови // Экология и промышленность России. – 2021. – Т. 25. – № 8. – С. 40–46. – DOI 10.18412/1816-0395-2021-8-40-46.

3. Киндра, В.О. Кислородотопливные технологии производства электроэнергии с нулевыми выбросами вредных веществ в атмосферу / В.О. Киндра, А.Н. Роголев, Н.Д. Роголев. – М. : Национальный исследовательский университет «МЭИ», 2017. – С. 110–113.

4. Ширинкина, Е.С. Улавливание CO<sub>2</sub> от стационарных источников с последующей закачкой в подземные горизонты: обзор современных технологических решений / Е.С. Ширинкина, Н.Н. Слюсарь, В.Н. Коротаев // Экология и промышленность России. – 2021. – Т. 25. – № 10. – С. 64–71. – DOI 10.18412/1816-0395-2021-10-64-71.

5. Neverov, E.N. To the Question of Disposal and Recycling Carbon Dioxide / E.N. Neverov, I.A. Korotkiy, P.S. Korotkih [et al.] // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, City of Vladivostok, 25–26 января 2021 года. – City of Vladivostok, 2021. – P. 012042. – DOI 10.1088/1755-1315/720/1/012042.

6. Неверов, Е.Н. Исследование параметров процесса теплообмена при сублимации диоксида углерода / Е.Н. Неверов, И.А. Короткий, И.Б. Плотников [и др.] // Вестник КрасГАУ. – 2020. – № 6 (159). – С. 215–222. – DOI 10.36718/1819-4036-2020-6-215-222.

7. Allam, R. Demonstration of the Allam Cycle: an update on the development status of a high efficiency supercritical carbon dioxide power process employing full carbon capture / R. Allam [et al.] // Energy Procedia. – 2017. – № 114. – P. 5948–5966.

8. Weizhong, F. The research on design and technology of new high efficiency supercritical unit – a kind of cross-compound steam turbine generator unit in a manner of elevated and conventional layout / F. Weizhong // In Proceedings of the 2-nd IEA CCC Workshop on Advanced Ultra-Supercritical Coal-Fired Power Plants. Rome, Italy, 2014.

9. Alenezi, A. Thermodynamic analysis of CO<sub>2</sub> Allam cycle for concentrated solar power complemented with oxy-combustion / A. Alenezi, J.S. Kapat, // In Proceedings of AIAA Propulsion and Energy Forum, Indianapolis, Indiana, USA, 2019.

10. Suzuki, S. High pressure combustion test of gas turbine combustor for 50 MWth supercritical CO<sub>2</sub> demonstration power plant on Allam cycle. / S. Suzuki, Y. Iwai, M. Itoh,

Y. Orisawa, P. Jain, Y. Kobayashi // In Proceedings of the International Gas Turbine Congress. Tokyo, Japan, 2019.

11. Allam, R.J. The Oxy-Fuel, Supercritical CO<sub>2</sub> Allam Cycle: New Cycle Developments to Produce Even Lower-Cost Electricity from Fossil Fuels Without Atmospheric Emissions, in Proceedings of ASME / R.J. Allam, J.E. Fetvedt, B.A. Forrest and D.A. Freed // Turb Expo 2014: Turbine Technical Conference and Exposition, Dusseldorf, Germany, June 16-20, 2014.

12. Komarov, I. Natural Gas Oxygen Combustion in a Super-Critical Carbon Dioxide Gas Turbine Combustor / I. Komarov, D. Kharlamova, B. Makhmutov, S. Shabalova, I. Kaplanovich // E3S Web of Conferences, 2020, vol. 178, p. 01027.

13. Wang, H. High-temperature combustion reaction model of H<sub>2</sub>/CO/C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> compounds / H. Wang, X. You, A.V. Joshi, S.G. Davis, A. Laskin, F. Egolfopoulos // C.K. USC Mech Version II, 2007.

14. Amato, A.B. Methane oxy-combustion for low CO<sub>2</sub> cycles: Blowoff measurements and analysis / A.B. Amato, P.D. Hudak, D. Carlo, D. Noble, J. Scarborough, T. Seitzman, T. Lieuwen // Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2011, 133 (6).

15. Делицын, Л.М. Влияние флотационных реагентов на извлечение углерода из золы угольных ТЭС / Л.М. Делицын, Ю.В. Рябов, Р.В. Кулумбегов [и др.] // Экология и промышленность России. – 2022. – Т. 26. – № 2. – С. 14–19. – DOI 10.18412/1816-0395-2022-2-14-19.

16. Polezhaev, I.L. Normal flame propagation speed and analysis of the influence of system parameters on it / I.L. Polezhaev // Thermophysics of high temperatures, 2005, vol. 43, pp. 933-942.

17. Казакова, Н.А. Мониторинг основных параметров экологической безопасности промышленного производства / Н.А. Казакова, В.Г. Когденко // Экология и промышленность России. – 2021. – Т. 25. – № 3. – С. 60–65. – DOI 10.18412/1816-0395-2021-3-60-65.

18. Николаева, Л.А. Научные подходы в технологии очистки газовых выбросов от оксида серы на промышленных предприятиях / Л.А. Николаева, Э.М. Хуснутдинова // Экология и промышленность России. – 2021. – Т. 25. – № 4. – С. 4–9. – DOI 10.18412/1816-0395-2021-4-4-9.

19. Колодежная, Е.В. Потенциал использования шлаков мусоросжигательных установок для связывания углекислого газа / Е.В. Колодежная, И.В. Шадрюнова, М.С. Гаркави // Экология и промышленность России. – 2022. – Т. 26. – № 3. – С. 40–45. – DOI 10.18412/1816-0395-2022-3-40-45.

## Информация об авторах

*Е. Н. Неверов – доктор технических наук., заведующий кафедрой техносферной безопасности, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет».*

*И. А. Короткий – доктор технических наук., заведующий кафедрой теплохладотехники, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет».*

*П. С. Коротких – старший преподаватель кафедры теплохладотехники, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет».*

*Н. С. Голубева – кандидат технических наук, доцент кафедры техносферной без-*

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕКАРБОНИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА С ВЫСОКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ УГЛЕРОДНОГО СЛЕДА В ВЫПУСКАЕМОЙ ПРОДУКЦИИ

опасности ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет».

### REFERENCES

1. Pasport nacional'nogo proekta «Ekologiya» [utv. Prezidiumom Soveta pri Prezidente Rossijskoj Federacii po strategicheskomu razvitiyu i nacional'nym proektam 24.12.2018 g.] (2018). Oficial'nyj sajt Pravitel'stva Rossii. Retrieved from <http://static.government.ru/media/files/pgU5Ccz2iVew3Aoe15vDGSBjbDn4t7FI.pdf>. (In Russ.).
2. Meshalkin, V.P., Roslyakov, P.V., Guseva, T.V. & Dovi, V.D. (2021). Novye tekhnologicheskie pokazateli vybrosov zoly tverdogo topliva i dioksida sery dlya teplovyh elektrostancij i nailuchshie dostupnye tekhnologii oчитki gazov. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 25(8), 40-46. DOI 10.18412/1816-0395-2021-8-40-46. (In Russ.).
3. Kindra, V.O., Rogalev, A.N. & Rogalev, N.D. (2017). Kislorodotoplivnye tekhnologii proizvodstva elektroenergii s nulevymi vybrosami vrednyh veshchestv v atmosferu. *Nacional'nyj issledovatel'skij universitet «MEI»*, 110-113. (In Russ.).
4. Shirinkina, E.S., Slyusar', N.N. & Korotaev, V.N. (2021). Ulavlivanie CO<sub>2</sub> ot stacionarnykh istochnikov s posleduyushchej zakachkoj v podzemnye gorizonty: obzor sovremennykh tekhnologicheskikh reshenij. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 25(10), 64-71. DOI 10.18412/1816-0395-2021-10-64-71. (In Russ.).
5. Neverov, E.N. [et al.]. (2021). To the Question of Disposal and Recycling Carbon Dioxide. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, City of Vladivostok, 25-26 yanvarya 2021. City of Vladivostok, 012042. DOI 10.1088/1755-1315/720/1/012042. (In Russ.).
6. Neverov, E.N. [et al.]. (2020). Issledovanie parametrov processa teploobmena pri sublimacii dioksida ugleroda. *Vestnik KrasGAU*. 6 (159), 215-222. DOI 10.36718/1819-4036-2020-6-215-222. (In Russ.).
7. Allam, R. [et al.]. (2017). Demonstration of the Allam Cycle: an update on the development status of a high efficiency supercritical carbon dioxide power process employing full carbon capture. *Energy Procedia*. (114), 5948-5966.
8. Weizhong, F. (2014). The research on design and technology of new high efficiency supercritical unit - a kind of cross-compound steam turbine generator unit in a manner of elevated and conventional layout. In *Proceedings of the 2-nd IEA CCC Workshop on Advanced Ultras-Supercritical Coal-Fired Power Plants*. Rome, Italy.
9. Alenezi, A. & Kapat, J.S. (2019). Thermodynamic analysis of CO<sub>2</sub> Allam cycle for concentrated solar power complemented with oxycombustion. In *Proceedings of AIAA Propulsion and Energy Forum*, Indianapolis, Indiana, USA.
10. Suzuki, S., Iwai, Y., Itoh, M., Orisawa, Y., Jain, P. & Kobayashi, Y. (2019). High pressure combustion test of gas turbine combustor for 50MWth supercritical CO<sub>2</sub> demonstration power plant on Allam cycle. In *Proceedings of the International Gas Turbine Congress*. Tokyo, Japan.
11. Allam, R.J., Fetvedt, J.E., Forrest, B.A. & Freed, D.A. (2014). The Oxy-Fuel, Supercritical CO<sub>2</sub> Allam Cycle: New Cycle Developments to Produce Even Lower-Cost Electricity from Fossil Fuels Without Atmospheric Emissions, in *Proceedings of ASME Turb Expo 2014: Turbine Technical Conference and Exposition*, Dusseldorf, Germany, June 16-20.
12. Komarov, I. [et al.]. (2020). Natural Gas Oxygen Combustion in a Super-Critical Carbon Dioxide Gas Turbine Combustor. *E3S Web of Conferences*, (178), 01027.
13. Wang, H., You, X., Joshi, A.V., Davis, S.G., Laskin, A. & Egolfopoulos, F. (2007). High-temperature combustion reaction model of H<sub>2</sub>/CO/C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> compounds. *USC Mech Version II*.
14. Amato, A.B. [et al.]. (2011). Methane oxy-combustion for low CO<sub>2</sub> cycles: Blowoff measurements and analysis. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 133 (6).
15. Delicyn, L.M. [et al.]. (2022). Vliyanie flotacionnykh reagentov na izvlechenie ugleroda iz zoly ugol'nykh TES. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 26(2), 14-19. DOI 10.18412/1816-0395-2022-2-14-19.
16. Polezhaev, I.L. (2005). Normal flame propagation speed and analysis of the influence of system parameters on it. *Thermophysics of high temperatures*, (43), 933-942.
17. Kazakova, N.A. & Kogdenko, V.G. (2021). Monitoring osnovnykh parametrov ekologicheskoy bezopasnosti promyshlennogo proizvodstva. *Ekologiyai promyshlennost' Rossii*. 25(3), 60-65. DOI 10.18412/1816-0395-2021-3-60-65. (In Russ.).
18. Nikolaeva, L.A. & Husnutdinova, E.M. (2021). Nauchnye podhody v tekhnologii oчитki gazovykh vybrosov ot oksida sery na promyshlennykh predpriyatiyah. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 25(4), 4-9. DOI 10.18412/1816-0395-2021-4-4-9. (In Russ.).
19. Kolodezhnaya, E.V., Shadrinova, I.V. & Garkavi, M.S. (2022). Potencial ispol'zovaniya shlakov musoro-szhigatel'nykh ustanovok dlya svyazyvaniya uglekislogo gaza. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 26(3) 40-45. DOI 10.18412/1816-0395-2022-3-40-45.

### Information about the authors

*E. N. Neverov - Doctor of Technical Sciences, Head of the Technosphere Security Department, Kemerovo State University.*

*I. A. Korotkiy - Doctor of Technical Sciences, Head of the Department of Heat and Cooling Engineering Kemerovo State University.*

*P. S. Korotkih - senior lecturer of the Department of heat and Cooling Engineering, Kemerovo State University.*

*N. S. Golubeva - candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Technosphere Safety Department, Kemerovo State University.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.*

*The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.*



Научная статья

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)  
УДК 534.29.66.084:534-18

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.009



## УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ С РАДИАЛЬНО РАСПОЛОЖЕННЫМИ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИМИ ПАКЕТАМИ

Владимир Николаевич Хмелев<sup>1</sup>, Андрей Викторович Шалунов<sup>2</sup>,  
Виктор Александрович Нестеров<sup>3</sup>, Александр Сергеевич Боченков<sup>4</sup>,

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», Бийск, Россия

<sup>1</sup> vnh@u-sonic.ru

<sup>2</sup> Shalunov@u-sonic.ru

<sup>3</sup> nva@u-sonic.ru

<sup>4</sup> sanya.bochankov@mail.ru

**Аннотация.** В настоящей статье описывается конструкция ультразвукового пьезоэлектрического преобразователя увеличенной акустической мощности. Повышение мощности достигается за счет суммирования акустической мощности нескольких преобразователей Ланжевена, установленных на единой излучающей накладке.

Проведенные исследования позволили установить, что основной недостаток этого пьезопреобразователя заключается в разрушении пьезокерамических колец вследствие высокой неравномерности распределения амплитуд колебаний в местах их установки.

Теоретические и экспериментальные исследования позволили провести оптимизацию и устранить выявленный недостаток пьезоэлектрического преобразователя. При этом в качестве критерия оптимизации был выбран максимум равномерности распределения амплитуд колебаний в области присоединения пьезокерамических колец. В результате проведенных исследований разработана оптимизированная конструкция высокочастотных преобразователей. Определено, что установка 9-11 радиально расположенных пьезокерамических пакетов обеспечивает минимальную неравномерность колебаний в области присоединения пьезоколец, при этом преобразователь, рассчитанный на 30 кГц, обеспечивает акустическую мощность не менее 1450 Вт с КПД 78 %.

**Ключевые слова:** преобразователь Ланжевена, ультразвуковой излучатель, высокочастотные колебания.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда №19-19-00121.

---

**Для цитирования:** Ультразвуковой преобразователь с радиально расположенными пьезокерамическими пакетами / В. Н. Хмелев [и др.] // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т. 2. С. 66–76. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.009. EDN: <https://elibrary.ru/SJHFSV>.

---

Original article

## ULTRASONIC TRANSDUCER WITH RADIALLY POSITIONED PIEZOCERAMIC PACKAGES

Vladimir N. Khmelev<sup>1</sup>, Andrey V. Shalunov<sup>2</sup>, Victor A. Nesterov<sup>3</sup>,  
Alexander S. Bochenkov<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Biysk Technological Institute (branch) of the Polzunov Altai State Technical University, Biysk, Russia

<sup>1</sup> vnh@u-sonic.ru

<sup>2</sup> Shalunov@u-sonic.ru

<sup>3</sup> nva@u-sonic.ru

<sup>4</sup> sanya.bochankov@mail.ru

**Abstract.** *This article describes the design of an ultrasonic piezoelectric transducer with increased power. The increase in power is achieved by summing the power of several Langevin converters installed on a single radiating patch.*

*The conducted studies have shown that the main disadvantage of this piezoelectric transducer is the destruction of piezoceramic rings due to the high uneven distribution of oscillation amplitudes in the region of their attachment.*

*Theoretical and experimental studies have made it possible to optimize and eliminate the main drawback of the piezoelectric transducer. In this case, the maximum uniformity of the distribution of vibration amplitudes in the area of attachment of piezoceramic rings was chosen as an optimization criterion. As a result of the research, an optimized design of high-frequency converters has been developed. It has been determined that the installation of 9-11 radially arranged piezoceramic packages provides the minimum non-uniformity of oscillations in the area of piezoring attachment, while the transducer designed for 30 kHz provides acoustic power of at least 1450 W with an efficiency of 78 %.*

**Keywords:** *langevin transducer, ultrasonic transducer, high-frequency oscillations.*

**Acknowledgements:** *The study was carried out by a grant from the Russian Science Foundation №19-19-00121.*

---

**For citation:** Khmelev, V. N., Shalunov, A. V., Nesterov, V. A. & Bochenkov, A. S. (2022). Ultrasonic transducer with radially positioned piezoceramic packages. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 66-76. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.009. EDN: <https://elibrary.ru/SJHFSV>.

---

### ВВЕДЕНИЕ

Создание новых ультразвуковых технологий ограничивается отсутствием высокочастотных ультразвуковых излучателей увеличенной мощности. Такие излучатели востребованы при решении задач интенсификации процессов экстракции в жидких средах [1], очистки воздуха от взвешенных частиц размером менее 2,5 мкм за счет их агломерации [2, 3].

Кроме того, известно, что ультразвуковые (УЗ) колебания с частотой более 25 кГц и интенсивностью выше 10 Вт/см<sup>2</sup> дают возможность разрушать эмульсии, отделяя нефть от воды [3], очищать буровые растворы от инородных частиц [4], создавать тонкодисперсные туманы для напыления однородных покрытий при производстве электронных (микросхемы и процессоры) и медицинских (коронарные стенты) изделий [5, 6].

На сегодняшний день устройства для создания ультразвуковых колебаний строятся по конструктивной схеме Ланжевена, в которой обеспечивается преобразование электрической энергии в энергию ультразвуковых колебаний с максимальной эффективностью. Эта схема включает в себя последовательно установленные, механически и акустически связанные между собой излучающую накладку, два или четыре пьезоэлектрических кольцевых элемента и отражающую накладку. Длина всей конструкции соответствует половине длины волны ультразвуковых колебаний в материалах преобразователя и определяет резонансную частоту формируемых ультразвуковых колебаний [7]. Схема Ланжевена хорошо зарекомендовала себя при построении современных излучателей на рабочие частоты от 15 до 22 кГц [7–12].

Однако при создании по схеме Ланжеве-

на преобразователей с рабочей частотой более 25 кГц возникает ряд технических трудностей, вызванных тем, что при уменьшении продольного резонансного размера элементов (что необходимо для обеспечения увеличенной резонансной частоты преобразователя) требуется увеличивать диаметр таких элементов (в том числе и пьезоэлементов) для сохранения или увеличения излучаемой мощности. Это обусловлено тем, что мощность создаваемых колебаний определяется объемом используемого пьезоматериала и для современных материалов не превышает 20 Вт на 1 см<sup>3</sup> пьезоматериала.

В свою очередь, увеличение диаметра пьезоэлементов приводит к нарушению равномерности колебаний преобразователя, росту паразитных диаметральных колебаний и снижению эффективности формирования продольных колебаний. Теоретически и экспериментально установлено, что внешний диаметр пьезокерамических элементов в такой конструктивной схеме не может быть больше половины резонансной (равной половине длины волны) длины преобразователя [13–15].

Для решения этой проблемы авторами ранее было предложено увеличить интенсивность излучаемых ультразвуковых колебаний суммированием колебаний отдельных преобразователей, размещаемых на общей излучающей накладке [16–18].

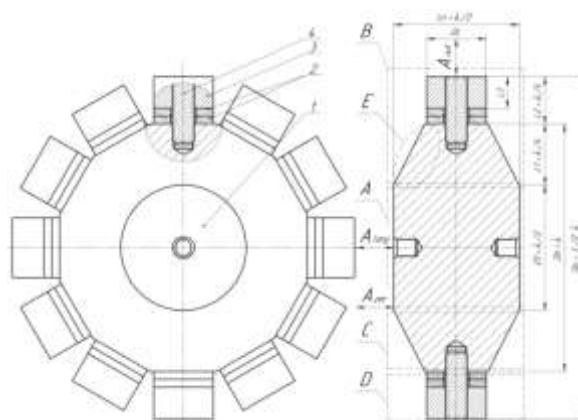
Однако суммирование колебаний преобразователей Ланжевена на продольно колеблющейся общей суммирующей накладке для создания высокочастотных преобразователей неприемлемо из-за возникновения диаметральных колебаний самой суммирующей накладки, что увеличивает механические напряжения в материале преобразователя до критических значений, приводящих к его поломке. Это происходит в случае, когда диаметр суммирующей накладки превышает четверть длины волны формируемых колебаний в материале накладки.

Для устранения указанных недостатков существующих конструкций и увеличения удельной плотности излучаемой энергии предложено использовать диаметральные колебания (считающиеся паразитными в преобразователях Ланжевена) общей суммирующей накладки. Для этого высокочастотные колебания, создаваемые радиально установленными преобразователями Ланжевена, суммируются на накладке. Накладка выполнена в виде цилиндра, диаметр и высота которого кратны половине длины волны ультразвуковых колебаний в материале накладки. В такой конструктивной схеме излучаю-

щая накладка выполняет одновременно функции сумматора формируемых колебаний и преобразователя диаметральных колебаний в продольные колебания [17].

### КОНСТРУКЦИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ИЗЛУЧАТЕЛЯ ДЛЯ СУММИРОВАНИЯ МОЩНОСТЕЙ, РАДИАЛЬНО РАСПОЛОЖЕННЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЛАНЖЕВЕНА

Конструкция ультразвукового высокочастотного излучателя, обеспечивающего суммирование колебаний, радиально размещенных преобразователей Ланжевена представлена на рисунке 1 [17].



- 1 – суммирующая излучающая накладка;
- 2 – пьезокерамические элементы;
- 3 – отражающие накладки;
- 4 – соединительные шпильки

Рисунок 1 – Конструкция высокочастотного ультразвукового излучателя увеличенной мощности

Figure 1 - The design a high-frequency ultrasonic radiator with increased power

Излучатель состоит из суммирующей излучающей накладки (поз. 1), радиально и радиально расположенных пьезокерамических элементов (поз. 2), отражающих накладок (поз. 3) и соединительных шпилек (поз. 4).

Область А суммирующей накладки (поз. 1) диаметром  $D_1$  и длиной  $L_p$  представляет собой преобразователь диаметральных колебаний в продольные колебания. Два пьезоэлемента (поз. 2), отражающая накладка (поз. 3) и соединительная шпилька (поз. 4) представляют собой пьезоэлектрический пакет (область D). Пьезоэлектрический пакет (область D) совместно с частью суммирующей накладки (область C) толщиной  $L_1$  выполняет роль преобразователя Ланжевена (область B).

## УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ С РАДИАЛЬНО РАСПОЛОЖЕННЫМИ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИМИ ПАКЕТАМИ

Область А накладки (поз. 1) суммирует колебания радиально-расположенных пьезопреобразователей Ланжевена (область В) за счет формирования диаметральных растяжений и сжатий. Создаваемые диаметральные колебания приводят к формированию продольных колебаний. При этом амплитуда на торцевых поверхностях (ALONG) зависит как от амплитуды колебаний радиально расположенных пьезопреобразователей Ланжевена (область В), так и от коэффициента трансформации суммирующей накладки (область А). Этот коэффициент зависит от соотношения между размерами D1 и Ln, а также от количества пьезоэлектрических пакетов (область D). Создаваемое на торцевой поверхности излучающей накладке усилие, будет пропорционально сумме усилий (мощности), создаваемых всеми преобразователями, радиально расположенными по образующей суммирующей накладке. Для увеличения прочности и упрощения конструкции преобразователя форма профиля суммирующей накладки выполнена конической (область Е).

Описывают материалы, приборы, оборудование и другие условия проведения экспериментов / наблюдений.

Не нужно забывать про ссылки на использованные источники [1].

Путем модального анализа методом конечных элементов было установлено оптимальное соотношение диаметр / длина ( $M = Dn/Ln$ ) суммирующей накладки для обеспечения максимальной амплитуды колебаний излучающей поверхности. Полученная зависимость коэффициента трансформации от соотношения диаметр / длина ( $M = Dn/Ln$ ) представлена на рисунке 2 [17].

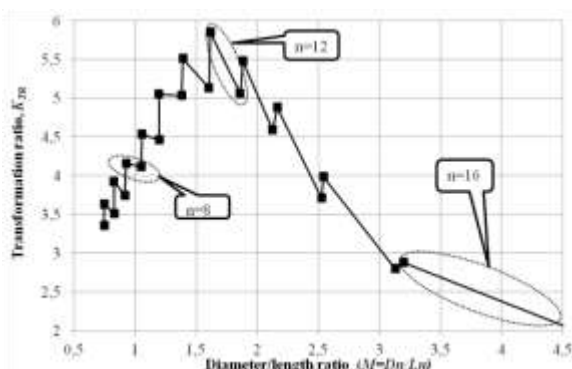


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента трансформации преобразователя ( $K_{tr} = A_{long}/A_{nut}$ ) от соотношения ( $M = Dn/Ln$ )

Figure 2 – The dependence of the transformation ratio of the piezoelectric transducer ( $K_{tr} = A_{long}/A_{nut}$ ) on the ratio ( $M = Dn/Ln$ )

Оптимальное соотношение значения M, обеспечивающее максимальную амплитуду, составило 1,6, при этом на преобразователе установлено радиально относительно акустической оси 12 пьезоэлектрических пакетов (область D, рисунок 1). Скачкообразные изменения коэффициента трансформации на графике (рисунок 2) обусловлены появлением промежутков между преобразователями Ланжевена при увеличении диаметра излучающей накладке, но неизменном количестве присоединяемых преобразователей Ланжевена до появления достаточного промежутка для установки следующего преобразователя (т.е. диаметр излучающей накладке изменяется непрерывно, а количество преобразователей Ланжевена дискретно).

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИЗЛУЧАТЕЛЯ И ОПТИМИЗАЦИЯ ЕГО КОНСТРУКЦИИ

В процессе определения функциональных возможностей разработанного излучателя с коническим переходом и радиальным расположением преобразователей Ланжевена был рассчитан и изготовлен экспериментальный образец излучателя с резонансной частотой 30 кГц и были проведены его ресурсные испытания.

Фотография изготовленного преобразователя в сборе с цилиндрическим излучателем (для излучения в воду) приведена на рисунке 3.



Рисунок 3 – Преобразователь в сборе с цилиндрическим излучателем

Figure 3 - Transducer assembly with a cylindrical radiator

В таблице 1 приведены результаты измерений мощностных характеристик преобразователя с радиальным расположением пьезоэлектрических элементов.

В процессе исследований установлено, что через 7...10 часов эксплуатации на полной мощности (1800 Вт) резонансная частота излучателя понизилась на 150 Гц, при этом также увеличился импеданс на резонансе с 10 Ом до 15 Ом. После разбора преобразователя и визуальной оценки состояния отдельных элементов излучателя было установлено, что в большинстве пьезокерамических (21 из 24) колец образовались диаметрально противоположные трещины.

Наиболее вероятной причиной возникновения трещин является неравномерность распределения амплитуд колебаний суммирующей накладки в области пьезоэлектрических пакетов. Неравномерность колебаний вызвана тем, что жесткая конструкция суммирующей накладки с коническим переходом в процессе колебаний формирует диаметральный изгиб на границе керамика–суммирующая накладка. При этом амплитуда колебаний центральной части соединительных плоскостей (плоскости между областью С и областью D на рисунке 1) суммирующей накладки оказывается существенно больше, чем периферийной. По этой причине возникают изгибные колебания пьезокерамических колец, приводящие к их разрушению.

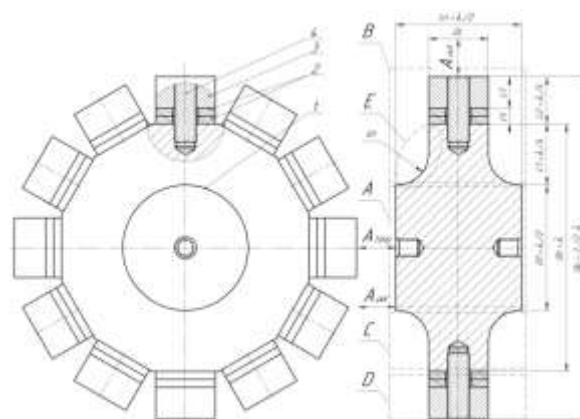
Для устранения выявленной причины разрушения пьезоэлементов авторами была проведена оптимизация конструкции излучателя с целью обеспечения равномерности распределения амплитуд колебаний пьезокерамики смежной с суммирующей накладкой.

В качестве критерия оптимальности было использовано значение нормированного среднеквадратичного отклонения (НСКО) амплитуды колебаний на плоскости пьезокерамики, которое определялось выражением:

$$\sigma = \frac{1}{A_{nut}} \sqrt{\frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k (x_i - \bar{x})^2}, \quad (1)$$

где  $\bar{x}$  – среднее арифметическое по выборке, мкм;  $x_i$  – значения амплитуд колебаний в пределах плоскости пьезокольца, мкм;  $A_{nut}$  – амплитуда колебаний в центре отражающей накладки, мкм;  $k$  – количество точек в выборке. Нормирование было проведено по амплитуде колебаний отражающей накладки  $A_{nut}$ .

Для снижения неравномерности распределения колебаний в области пьезокерамики было предложено изменять форму перехода суммирующей накладки (область Е, рисунок 1) коническую на радиальную форму. На рисунке 4 приведена модифицированная конструкция УЗ излучателя.



1 – суммирующая излучающая накладка;  
2 – пьезокерамические элементы;  
3 – отражающие накладки;  
4 – соединительные шпильки

Рисунок 4 – Модифицированная конструкция высокочастотного УЗ излучателя увеличенной мощности

Figure4 - Modified design of a high-frequency ultrasonic radiator with increased power

Таблица 1 – Результаты измерений мощностных характеристик преобразователей

Table 1 - Results of measurements of power characteristics of transducers

Тип преобразователя	Частота, кГц	Амплитуда колебаний, мкм	Мощность электрическая, Вт	Мощность акустическая, Вт	КПД, %	Интенсивность, не менее, Вт/см <sup>2</sup>
Суммирующий	31,67	22	1800	66	66	35

Далее было проведено моделирование модифицированного излучателя. При проведении расчетов обеспечивалось значение частоты собственных колебаний, равное 30 000±50 Гц. Размер D1 оставался неизменным. При этом диаметр суммирующей излучающей накладки Dn (поз. 1, рисунок 1) изменялся многократно и проводился пересчет. После каждого расчета результаты анализировались и осуществлялась корректировка длины (Ln) для поддержания частоты собственных колебаний в пределах 30 000±50 Гц.

ющей накладки Dn (поз. 1, рисунок 1) изменялся многократно и проводился пересчет. После каждого расчета результаты анализировались и осуществлялась корректировка длины (Ln) для поддержания частоты собственных колебаний в пределах 30 000±50 Гц.

## УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ С РАДИАЛЬНО РАСПОЛОЖЕННЫМИ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИМИ ПАКЕТАМИ

При проведении расчетов были использованы данные о материалах (плотность, модуль Юнга, коэффициент Пуассона), представленные в таблице 2.

Для расчета и анализа работы ультразвукового излучателя, испытывающего объемное напряженное состояние, использовался тетраэдральный тип конечного элемента. Тетраэдральная конечно-элементная сетка хорошо аппроксимирует тела сложной формы

и обеспечивает удовлетворительные результаты моделирования физических задач для объектов произвольной формы, характерные геометрические размеры которых по трём измерениям (длина, ширина, высота) сопоставимы между собой. Линейный размер элемента тетраэдральной сетки составлял 6 мм. Анализ проводился в диапазоне частот от 28 до 32 кГц.

Таблица 2 – Характеристики используемых материалов [19]

Table 2 - Characteristics of the materials used [19]

Элемент	Материал	Модуль Юнга, Е, Па	Плотность, $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Коэффициент Пуассона, $\mu$
Суммирующая накладка	AA7075	$7,1 \cdot 10^{10}$	2800	0,31
Отражающая накладки	Steel 1045	$2 \cdot 10^{11}$	7810	2,8
Пьезо-керамическое кольцо	APC-841	$7,6 \cdot 10^{10}$	7600	0,33

На начальном этапе была получена зависимость (рисунок 5) неравномерности распределения амплитуд колебаний на пьезокерамике (НСКО) от радиуса (от соотношения радиус / диаметр  $W = R1/Dn$ ). При этом в соответствии с зависимостью, представленной на рисунке 2, моделирование проводилось для наиболее оптимального случая, при котором обеспечивается максимальная амплитуда колебаний при количестве радиально размещенных пьезоэлектрических пакетов, равном  $n = 12$ , при соотношении  $M = Dn/Ln = 1,6$ .

Анализ полученных данных показал, что минимальная неравномерность колебаний достигается при соотношении  $W = R1/Dn = 0,27$ .

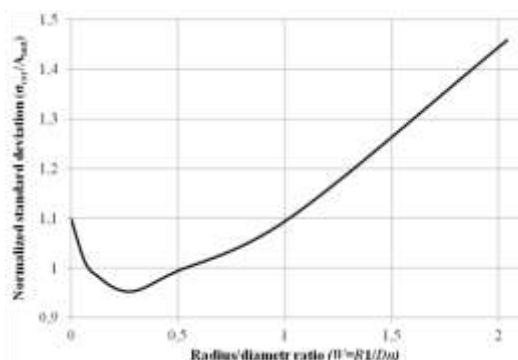


Рисунок 5 – Зависимость неравномерности распределения амплитуд колебаний от соотношения ( $W = R1/Dn$ )

Figure 5 - The dependence of the uneven distribution of oscillation amplitudes on the ratio ( $W = R1/Dn$ )

Так как модифицированная конструкция преобразователя (использование радиального перехода) приводит к изменению амплитуд колебаний, то на следующем этапе исследований было предложено повторно исследовать конструкцию излучателя для нахождения максимума коэффициента трансформации  $K_{TR}$  и минимума неравномерности колебаний в зависимости от соотношения  $M = Dn/Ln$ . Таким образом, получены зависимости коэффициента трансформации (рисунок 6) и неравномерности колебаний (НСКО) от диаметра при  $W = 0,27$  (рисунок 7).

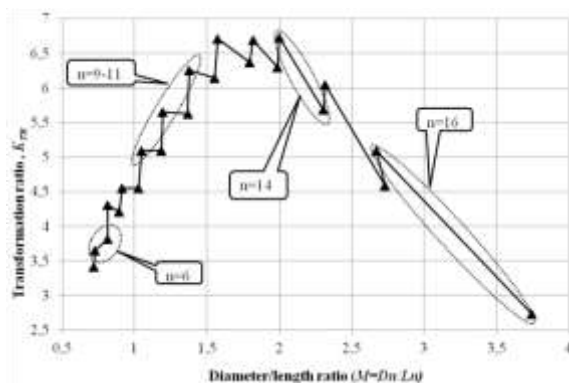


Рисунок 6 – Зависимость коэффициента трансформации УЗ излучателя со ступенчатым переходом ( $K_{tr} = A_{long}/A_{nut}$ ) от соотношения ( $M = Dn/Ln$ )

Figure 6 - Dependence of the transformation ratio of an ultrasonic transducer with a stepped transition ( $K_{tr} = A_{long}/A_{nut}$ ) on the ratio ( $M = Dn/Ln$ )



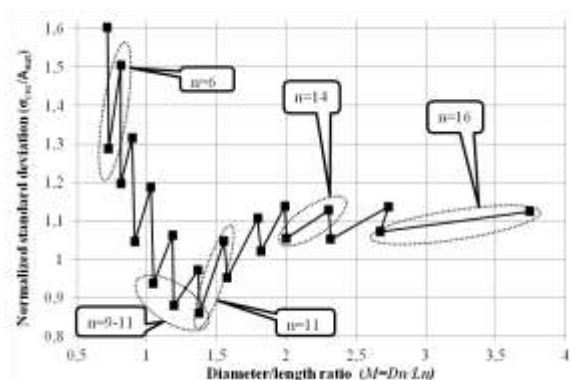


Рисунок 7 – Зависимость коэффициента трансформации УЗ излучателя со ступенчатым переходом ( $K_{tr} = A_{long}/A_{nut}$ ) от соотношения ( $M = Dn/Ln$ )

Figure 7 - Dependence of the transformation ratio of an ultrasonic transducer with a stepped transition ( $K_{tr} = A_{long}/A_{nut}$ ) on the ratio ( $M = Dn/Ln$ )

Примеры равномерного распределения амплитуд, полученных в результате модального анализа конструкций, показаны на рисунке 8.

Анализ полученных данных позволил установить, что максимальная амплитуда колебаний у модифицированной конструкции излучателя достигается при  $n = 12...14$  при  $M = 1,6...2$ . Однако минимальная неравномерность распределения колебаний пьезокерамики достигается при плотной установке пьезоэлектрических пакетов при количестве, равном 9–11 при  $W = 0,27$ , что является более важным фактором, влияющим на надежность излучателя.

Установлено, что чем меньше количество пьезоэлектрических пакетов, тем больше разница между соседними значениями НСКО. Вызвано это тем, что при маленьком диаметре суммирующей накладке существенно (например, при количестве пьезоэлектрических пакетов  $n = 6$ , неравномерность изменяется от 1,2 до 1,47) меняется расстояние (промежуток между соседними пьезоэлектрическими пакетами). В сравнении с большим диаметром (при количестве пьезоэлектрических пакетов  $n = 16$ , неравномерность изменяется от 1,08 до 1,12), при котором изменение количества пьезоэлектрических пакетов на 1 не существенно влияет на промежуток между пакетами. При этом наличие больших промежутков между пьезоэлектрическими пакетами на суммирующей накладке вызывает изгибные колебания соединительных поверхностей, что, в свою

очередь, приводит к дополнительному изгибу пьезокерамических элементов.

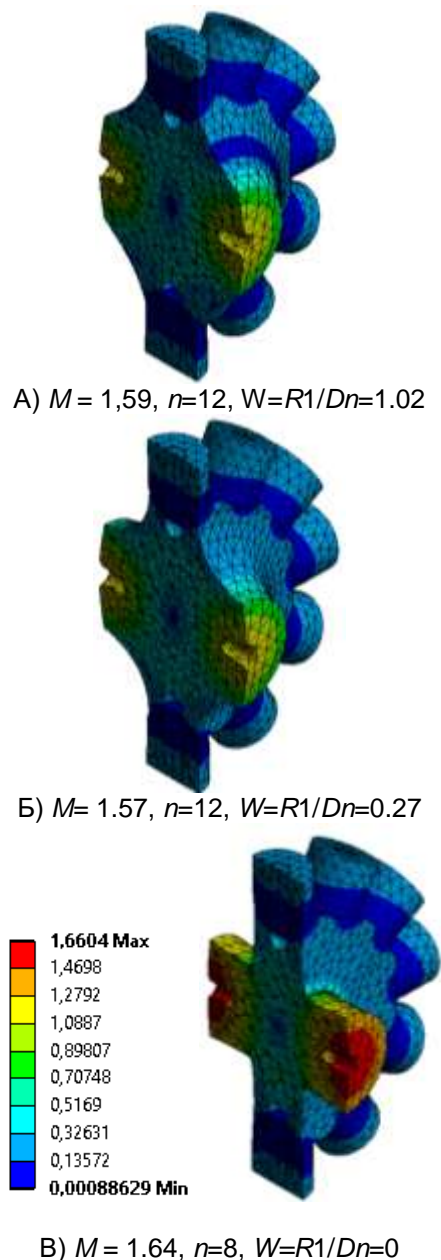


Рисунок 8 – Распределение амплитуд колебаний ультразвукового излучателя при различных соотношениях ( $W = R1/Dn$ )

Figure 8 - Distribution of oscillation amplitudes of an ultrasonic emitter at various ratios ( $W=R1/Dn$ )

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для подтверждения результатов моделирования и проверки работоспособности разработанной конструкции с радиальным рас-

## УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ С РАДИАЛЬНО РАСПОЛОЖЕННЫМИ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИМИ ПАКЕТАМИ

положением пьезоэлектрических пакетов был изготовлен ультразвуковой излучатель рабочей частотой 30 кГц, количеством пьезоэлектрических пакетов  $n = 11$ , радиальным переходом  $W = 0,27$ , при котором  $R = 40$  мм. При этом были использованы стандартные пьезокерамические элементы размером 35x16x6 мм.

Дальнейшие исследования были направлены на измерение предельных мощностных характеристик ультразвукового излучателя и ресурсные испытания при его эксплуатации в составе колебательных систем, предназначенных для реализации технологических процессов в жидких средах.

Для этого электрическое питание преобразователей Ланжевена осуществлялось при помощи электронного генератора с независимым возбуждением и фазовой автоподстройкой частоты. Генератор был ранее разработан авторами статьи [20–21]. На выходе генератора установлен транзисторный полумост и согласующий LC контур.

Была измерена электрическая мощность, потребляемая УЗ излучателем. Измерения проводились с помощью измерителя GWINSTEK модель GPM-8212. Потребляемая мощность измерялась в режиме холостого хода, а также с нагрузкой (излучение в воду), при максимальной амплитуде колебаний.

Мощность, потребляемая разработанным излучателем, определялась с помощью следующего выражения:

$$P_E = P_S - P_G, \quad (1)$$

где  $P_S$  – суммарная потребляемая мощность, Вт;  $P_G$  – потребляемая мощность электронным генератором без подключенного излучателя, Вт.

Для определения максимальной мощности разработанного излучателя в качестве акустической нагрузки использовалась отстоявшаяся водопроводная вода. В качестве рабочего инструмента, погруженного в воду, использовался цилиндр полуволновой длины (собственная частота колебаний 29,95 кГц, диаметр 66 мм), рассчитанный на соответствующие частоты. Измерения потребляемой мощности производились с полностью погруженным цилиндрическим инструментом. Для измерения мощности акустических колебаний, выводимых в воду, использовался колориметрический метод [20]. Для измерения максимальных значений амплитуды колебаний использовался стробоскопический способ [21–22].

В таблице 3 приведены результаты измерений мощностных характеристик оптимизированного излучателя с радиальным расположением пьезоэлектрических элементов.

Результаты измерений показали, что оптимизация конструкции, обеспечивающая равномерность колебаний пьезоэлектрических пакетов, обеспечивает повышение основных мощностных характеристик на 17 %, при этом КПД увеличивается на 15 % до 78 %.

При этом ресурсные испытания и ревизия элементов излучателя показали, что все пьезокерамические элементы не подверглись разрушению даже после 1000 часов наработки.

Таким образом, что при суммировании колебаний от 9 до 11 радиально размещенных преобразователей Ланжевена на резонансной частоте 30,05 кГц при амплитуде колебаний 26 мкм достигнута акустическая мощность (непрерывный режим) 1450 Вт при КПД 78 %.

Таблица 3 – Результаты измерений мощностных характеристик излучателей

Table 3 - Results of measurements of power characteristics of radiators

Тип преобразователя	Частота, кГц	Амплитуда колебаний, мкм	Мощность электрическая, Вт	Мощность акустическая, Вт	КПД, %	Интенсивность, не менее, Вт/см <sup>2</sup>
Суммирующий до оптимизации	31,67	22	1800	66	66	35
Суммирующий оптимизированный	30,05	26	1850	1450	78	42

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что создание мощных высокочастотных излучателей может быть обеспечено за счет суммирования колебаний отдельных преобразователей Ланжевена, радиально размещенных на цилиндрической

излучающей накладке, обеспечивающей трансформацию суммируемых диаметральных колебаний в продольные колебания.

Результаты проведенных теоретических и экспериментальных исследований позволили предложить способ оптимизации высокочастотных излучателей для снижения вероятно-

сти их разрушения и обеспечения требуемой равномерности распределения амплитуд колебаний пьезокерамических элементов.

Установлено, что при суммировании колебаний от 9 до 11 радиально размещенных преобразователей Ланжевена и радиальном переходе к суммирующей накладке на резонансной частоте 30,05 кГц и амплитуде колебаний 26 мкм достигнута акустическая мощность (непрерывный режим) 1450 Вт при КПД 78 %.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Riera, E., Golás, Y., Blanco, A., Gallego-Juárez, J.A., Blasco, M. & Mulet, A. (2004). Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, (11), 241-244. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2004.01.019.

2. Khmelev, V.N., Shalunov, A.V., Dorovskikh, R.S., Nesterov, V.A., Golykh, R.N. & Kozhevnikov, I.S. Ultrasonic coagulation to improve the efficiency of the gas cleaning systems. *18th International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM)*. NSTU: Novosibirsk, Russia. DOI: 10.1109/EDM.2017.7981759.

3. Khmelev, V.N., Kuzovnikov, Y.M., Tsyganok, S.N., Levin, S.V. & Khmelev, S.S. Evaluation of the area of intensive coagulation of dispersed-phase particles in emulsion and suspension due to high-intensive ultrasonic treatment. *International Conference and Seminar of Young Specialists on Micro / Nanotechnologies and Electron Devices, Erlagol, Altai, 2012*. NSTU: Novosibirsk, Russia. DOI: 10.1109/EDM.2012.6310205.

4. Kuzovnikov, Y.M., Khmelev, S.S., Tsyganok, S.N. & Khmelev, V.N. Studying of coagulation and sedimentation of small hard particles in liquid medium during ultrasonic treatment. *11th International Conference and Seminar on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM)*. NSTU: Novosibirsk, Russia. DOI: 10.1109/EDM.2010.5568805.

5. Avvaru, B., Patil, M.N., Gogate, P.R. & Pandit, A.B. (2006). Ultrasonic atomization: Effect of liquid phase properties. *Ultrasonics*. (44), 146-158. DOI: 10.1016/j.ultras.2005.09.003.

6. Khmelev, V.N., Galakhov, A.N., Shalunov A.V., Nesterov, A.V., Golykh, R.N. & Shalunova, A.V. Study of the process of liquid atomization from the ultrasonic disk radiator. *14th International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM)*. NSTU: Novosibirsk, Russia. DOI: 10.1109/EDM.2013.6641956.

7. Transducer, B.L., Takahashi, T. & Adachi, K. (1998). Influence of static prestress on the characteristics of bolt-clamped Langevin-type transducers. *Jpn. J. Appl. Phys.* (37), 2982-2987. DOI: 10.1143/JJAP.37.2982.

8. Adachi, K., Konno, Y. & Masaki, S. (1994). Development of bolt-clamped Langevin-type transducer factor for excitation of large torsional vibration with high mechanical quality. *Jpn. J. Appl. Phys.* (33), 1182-1188. DOI: 10.1143/JJAP.33.1182.

9. Abdullah, A., Shahini, M. & Pak, A. (2009). An approach to design a high power piezoelectric ultrasonic transducer. *J. Electroceram.* (22), 369-382.

10. Shahini, M., Abdullah, A. & Rezaei, M. (2004). Design and Manufacture of an Ultrasonic Transducer with 1 kW Power and 22 kHz Frequency Using Piezoceramics. Extended abstract of master of science thesis. Amir Kabir University of Technology.

11. Lin, S. (2006). Study on the Langevin piezoelectric ceramic ultrasonic transducer of longitudinal-flexural composite vibrational mode. *Ultrasonics*. (44), 109-114. DOI: 10.1016/j.ultras.2005.09.002.

12. Lin, S. & Zhang, F. (2000). Measurement of ultrasonic power and electro-acoustic efficiency of high power transducers. *Ultrasonics*. (37), 549-554. DOI: 10.1016/S0041-624X(99)00076-1.

13. Lin, S., Xu, L. & Wenxu, H. (2011). A new type of high power composite ultrasonic transducer. *J. Sound Vib.* (330), 1419-1431. DOI: 10.1016/j.jsv.2010.10.009.

14. Lais, H., Lowe, P.S., Gan, T.H. & Wrobel, L.C. (2018). Numerical modelling of acoustic pressure fields to optimize the ultrasonic cleaning technique for cylinders. *Ultrason. Sonochem.* (45), 7-16. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.02.045.

15. Wei, X., Yang, Y., Yao, W. & Zhang, L. (2017). PSpice Modeling of a Sandwich Piezoelectric Ceramic Ultrasonic Transducer in Longitudinal Vibration. *Sensors*. (17), 2253 (1-18). DOI: 10.3390/s17102253.

16. Bar-Cohen, Y., Sherrit, S. & Herz, J.L. (2007). ULTRASONIC/ SONIC/JACKHAMMER. Patent 20070193757A1. US, published on 23.08.2007.

17. Хмелев, В.Н. Высокочастотный электроакустический излучатель с увеличенной мощностью воздействия // Южно-сибирский научный вестник. – 2019. – № 4(28). – С. 270–278. DOI: 0.25699/SSSB.2019.28.46386.

18. Berlincourt, D.A., Curran, D.R. & Jaffe, H. (1964). Piezoelectric and Piezomagnetic Materials and Their Function in Transducers. *Physical Acoustics*. 169-270. DOI: 10.1016/B978-1-4832-2857-0.50009-5.

19. Khmelev, V.N., Barsukov, R.V., Tsyganok, S.N., Steer, V.N., Shalunov, A.V. & Lebedev, A.N. (2003). Adjusting and calibration electronic ultrasonic generators. *Siberian Russian Workshop on Electron Devices and Materials*. 202-204. DOI: 10.1109/SREDM.2003.1224227.

20. Khmelev, V.N., Barsukov, R.V., Shalunov, A.V., Abramenko, D.S., Genne, D.V. & Abramov, A.D. Design features of electronic generators for radiators intended for influence on gas media. *11th International Conference and Seminar on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM)*. NSTU: Novosibirsk, Russia. DOI: 10.1109/EDM.2010.5568802.

21. Khmelev, V.N., Tsyganok, S.N., Barsukov, R.V. & Lebedev, A.N. A system of a automatic measurement of acoustic power of the ultrasonic equipment. *International Siberian Workshop on Electron Devices and Materials 2004*. Erlagol, Altai, Russia. DOI: 10.1109/PESC.2004.241344.

## УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ С РАДИАЛЬНО РАСПОЛОЖЕННЫМИ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИМИ ПАКЕТАМИ

22. Kazancev, I.V., Lebedev, A.N. & Abramenko, D.S. The Method of Oscillations Amplitude Measuring. *Siberian Russian Workshop and Tutorial on Electron Devices and Materials 2007*. Erlagol, Altai, Russia. DOI: 10.1109/SIBEDM.2007.4292987.

### Информация об авторах

**В. Н. Хмелев** – доктор технических наук, заместитель директора по научной работе, профессор кафедры МСИА Бийского технологического института (филиал) ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова».

**А. В. Шалунов** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедры МСИА Бийского технологического института (филиал) ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова».

**В. А. Нестеров** – кандидат технических наук, доцент кафедры МСИА Бийского технологического института (филиал) ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова».

**А. С. Боченков** – аспирант кафедры МСИА Бийского технологического института (филиал) ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова».

### REFERENCES

1. Riera, E., Golás, Y., Blanco, A., Gallego-Juárez, J.A., Blasco, M. & Mulet, A. (2004). Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, (11), 241-244. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2004.01.019.

2. Khmelev, V.N., Shalunov, A.V., Dorovskikh, R.S., Nesterov, V.A., Golykh, R.N. & Kozhevnikov, I.S. Ultrasonic coagulation to improve the efficiency of the gas cleaning systems. *18th International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM)*. NSTU: Novosibirsk, Russia. DOI: 10.1109/EDM.2017.7981759.

3. Khmelev, V.N., Kuzovnikov, Y.M., Tsyganok, S.N., Levin, S.V. & Khmelev, S.S. Evaluation of the area of intensive coagulation of dispersed-phase particles in emulsion and suspension due to high-intensive ultrasonic treatment. *International Conference and Seminar of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices, Erlagol, Altai, 2012*. NSTU: Novosibirsk, Russia. DOI: 10.1109/EDM.2012.6310205.

4. Kuzovnikov, Y.M., Khmelev, S.S., Tsyganok, S.N. & Khmelev, V.N. Studying of coagulation and sedimentation of small hard particles in liquid medium during ultrasonic treatment. *11th International Conference and Seminar on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM)*. NSTU: Novosibirsk, Russia. DOI: 10.1109/EDM.2010.5568805.

5. Avvaru, B., Patil, M.N., Gogate, P.R. & Pandit, A.B. (2006). Ultrasonic atomization: Effect of

liquid phase properties. *Ultrasonics*. (44), 146-158. DOI: 10.1016/j.ultras.2005.09.003.

6. Khmelev, V.N., Galakhov, A.N., Shalunov A.V., Nesterov, A.V., Golykh, R.N. & Shalunova, A.V. Study of the process of liquid atomization from the ultrasonic disk radiator. *14th International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM)*. NSTU: Novosibirsk, Russia. DOI: 10.1109/EDM.2013.6641956.

7. Transducer, B.L., Takahashi, T. & Adachi, K. (1998). Influence of static prestress on the characteristics of bolt-clamped Langevin-type transducers. *Jpn. J. Appl. Phys.* (37), 2982-2987. DOI: 10.1143/JJAP.37.2982.

8. Adachi, K., Konno, Y. & Masaki, S. (1994). Development of bolt-clamped Langevin-type transducer factor for excitation of large torsional vibration with high mechanical quality. *Jpn. J. Appl. Phys.* (33), 1182-1188. DOI: 10.1143/JJAP.33.1182.

9. Abdullah, A., Shahini, M. & Pak, A. (2009). An approach to design a high power piezoelectric ultrasonic transducer. *J. Electroceram.* (22), 369-382.

10. Shahini, M., Abdullah, A. & Rezaei, M. (2004). Design and Manufacture of an Ultrasonic Transducer with 1 kW Power and 22 kHz Frequency Using Piezoceramics. Extended abstract of master of science thesis. Amir Kabir University of Technology.

11. Lin, S. (2006). Study on the Langevin piezoelectric ceramic ultrasonic transducer of longitudinal-flexural composite vibrational mode. *Ultrasonics*. (44), 109-114. DOI: 10.1016/j.ultras.2005.09.002.

12. Lin, S. & Zhang, F. (2000). Measurement of ultrasonic power and electro-acoustic efficiency of high power transducers. *Ultrasonics*. (37), 549-554. DOI: 10.1016/S0041-624X(99)00076-1.

13. Lin, S., Xu, L. & Wenxu, H. (2011). A new type of high power composite ultrasonic transducer. *J. Sound Vib.* (330), 1419-1431. DOI: 10.1016/j.jsv.2010.10.009.

14. Lais, H., Lowe, P.S., Gan, T.H. & Wrobel, L.C. (2018). Numerical modelling of acoustic pressure fields to optimize the ultrasonic cleaning technique for cylinders. *Ultrason. Sonochem.* (45), 7-16. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.02.045.

15. Wei, X., Yang, Y., Yao, W. & Zhang, L. (2017). PSpice Modeling of a Sandwich Piezoelectric Ceramic Ultrasonic Transducer in Longitudinal Vibration. *Sensors*. (17), 2253 (1-18). DOI: 10.3390/s17102253.

16. Bar-Cohen, Y., Sherrit, S. & Herz, J.L. (2007). ULTRASONIC/SONIC JACKHAMMER. Patent 20070193757A1. US, published on 23.08.2007.

17. Khmelev, V.N., Shalunov, A.V. & Nesterov, V.A. (2019). High-frequency electro-acoustic emitter with increased exposure power. *South Siberian Scientific Bulletin*. (4), 270-278. DOI: 0.25699/SSSB.2019.28.46386.

18. Berlincourt, D.A., Curran, D.R. & Jaffe, H. (1964). Piezoelectric and Piezomagnetic Materials and Their Function in Transducers. *Physical Acoustics*. 169-270. DOI: 10.1016/B978-1-4832-2857-0.50009-5.

19. Khmelev, V.N., Barsukov, R.V., Tsyganok, S.N., Steer, V.N., Shalunov, A.V. & Lebedev, A.N. (2003). Adjusting and calibration electronic ultrasonic generators. *Siberian Russian Workshop on Electron Devices and Materials*. 202-204. DOI: 10.1109/SREDM.2003.1224227.

20. Khmelev, V.N., Barsukov, R.V., Shalunov, A.V., Abramenko, D.S., Genne, D.V. & Abramov, A.D. (2010). Design features of electronic generators for radiators intended for influence on gas media. *11th International Conference and Seminar on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM)*. NSTU: Novosibirsk, Russia. DOI: 10.1109/EDM.2010.5568802.

21. Khmelev, V.N., Tsyganok, S.N., Barsukov, R.V. & Lebedev, A.N. (2004). A system of a automatic measurement of acoustic power of the ultrasonic equipment. *International Siberian Workshop on Electron Devices and Materials 2004*. Erlagol, Altai, Russia. DOI: 10.1109/PESC.2004.241344.

22. Kazancev, I.V., Lebedev, A.N. & Abramenko, D.S. (2007). The Method of Oscillations Amplitude Measuring. *Siberian Russian Workshop and Tutorial on Electron Devices and Materials 2007*. Erlagol, Altai, Russia. DOI: 10.1109/SIBEDM.2007.4292987.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.*

*The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.*

#### **Information about the authors**

*V. N. Khmelev - Doctor of Technical Sciences professor, deputy director for scientific and research activity of the, Biysk Technological Institute (branch) of the Polzunov Altai State Technical University.*

*A. V. Shalunov - Doctor of Technical Sciences, Head of the Department of Methods and Measuring Instruments and Automation of the Biysk Technological Institute (branch) of the Polzunov Altai State Technical University.*

*A. V. Nesterov - Candidate of Technical Sciences Associate Professor of the Department of Methods and Measuring Instruments and Automation of the Biysk Technological Institute (branch) of the Polzunov Altai State Technical University.*

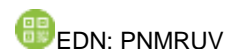
*A. S. Bochenkov - postgraduate student of the Department of Methods and Measuring Instruments and Automation of the Biysk Technological Institute (branch) of the Polzunov Altai State Technical University.*



Научная статья

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)  
УДК 661.715.3

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.010



## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Юлия Сергеевна Лазуткина <sup>1</sup>, Ольга Михайловна Горелова <sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

<sup>1</sup> lazutkina.u.s@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8782-6443>

<sup>2</sup> osgor777@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7397-7803>

**Аннотация.** Работа посвящена получению продуктов на основе вторичных материальных ресурсов, а именно отходов производства и потребления, содержащих толуол, ацетон, бутилацетат, этанол, взвешенные вещества, воду и др. Для переработки подобных смесей предлагается использовать процесс периодической ректификации, но при этом в технологическую схему включаются стадии подготовки отхода, такие как отстаивание, фильтрация и обезвоживание. Продуктами ректификационного разделения будут как чистые вещества, так и их смеси, пригодные для создания многокомпонентных растворителей.

**Ключевые слова:** растворитель, толуол, ацетон, этанол, бутилацетат, ректификация, опасные отходы, многокомпонентные растворители.

---

**Для цитирования:** Лазуткина Ю. С., Горелова О. М. Разработка технологии утилизации отходов органических растворителей // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т. 2. С. 77–83. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.010. EDN: <https://elibrary.ru/PNMRUV>.

---

Original article

## DEVELOPMENT OF ORGANIC SOLVENT WASTE DISPOSAL TECHNOLOGY

Yulia S. Lazutkina <sup>1</sup>, Olga M. Gorelova <sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

<sup>1</sup> lazutkina.u.s@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8782-6443>

<sup>2</sup> osgor777@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7397-7803>

**Abstract.** The work is devoted to obtaining products based on secondary material resources, namely, production and consumption waste containing toluene, acetone, butyl acetate, ethanol, suspended solids, water, etc. For processing of such mixtures, it is proposed to use batch rectification process, but in this case, the technological scheme includes stages of waste preparation, such as sedimentation, filtration and dewatering. Products of rectification separation will be both pure substances and their mixtures suitable for creation of multicomponent solvents.

**Keywords:** solvent, toluene, acetone, ethanol, butyl acetate, rectification, hazardous waste, multi-component solvents.

---

**For citation:** Lazutkina, Y. S. & Gorelova, O. M. Development of organic solvent waste recycling technology. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 77-83. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.010. EDN: <https://elibrary.ru/PNMRUV>.

---

© Лазуткина Ю. С., Горелова О. М., 2022

## ВВЕДЕНИЕ

Органический синтез растворителей тесно связан со многими стадиями производственных процессов в различных отраслях промышленности. Он играет огромную роль в получении лакокрасочных материалов (ЛКМ). Российский рынок растворителей имеет динамичное экономическое развитие и наращивает свои производственные темпы ежегодно. Органические растворители теряют свою популярность в странах Европы и Северной Америки, в том числе из-за несостоятельности или отсутствия способов переработки отходов. В России, наоборот, имеется тенденция создания технологии по уменьшению воздействия жидких органических отходов производства и потребления. Однако при этом мировая ёмкость рынка растворителей с каждым годом растёт быстрее темпов роста мировой экономики.

В Российской Федерации находятся крупнейшие мировые производители органических растворителей – группа компаний «РУСХИМ» в Нижегородской области, заводы «ДПХИ» и «Интерсинтез» в г. Дзержинске, завод «ЯСХИМ» в г. Балахна, ПАО «Казаньоргсинтез» в г. Казань.

В качестве растворителей очень часто используют углеводороды, спирты, кетоны, кислоты, простые и сложные эфиры, галоидорганические соединения.

Растворители органического происхождения являются реакционной средой во многих технологических процессах, экстрагентами, а также компонентами для изготовления лакокрасочных материалов. Их применяют для извлечения ароматических и непредельных органических соединений из нефтепродуктов в нефтехимической промышленности. Из легких масляных фракций извлекают твердый парафин – смесь высших парафиновых углеводородов нормального строения; из тяжелых мазутов – церезин и вазелин, являющиеся смесями твердых парафинов, главным образом разветвленных.

Действие некоторых растворителей основано на избирательном извлечении различных отдельных компонентов смеси, поэтому такие органические растворители называют селективными (избирательными).

Легколетучие растворители органического происхождения используются в производстве лакокрасочной продукции для растворения пленкообразующих веществ. Они быстро удаляются в процессе образования пленки, их можно улавливать и снова использовать (рекуперация легколетучих растворителей).

Общие требования, которые предъявляются к растворителям: хорошая растворяющая

способность, высокая селективность, различие температур кипения растворителя и обрабатываемого вещества, достаточная термическая устойчивость и стабильность к окислению, отсутствие коррозионного воздействия на аппараты и трубопроводы, минимальная токсичность. Кроме того, при выборе растворителя учитывают степень его горючести и взрывоопасности, доступность и стоимость [1].

Наиболее важными этапами технологии изготовления лакокрасочных материалов являются приготовление основы (растворы пленкообразователей) и диспергирование в основе наполнителей и цветных пигментов.

Обезжиривание и удаление старых лакокрасочных покрытий с помощью смывок применяются при подготовке поверхности под окраску, также являются неотъемлемой стадией нанесения ЛКМ.

Процесс обезжиривания с помощью растворителей заключается в растворении и удалении с поверхности изделий различных загрязнений органического происхождения (масляные, жировые и воскообразные вещества). Для обезжиривания применяют индивидуальные растворители и их смеси, эмульсии растворителей в воде, стабилизированные поверхностно-активными веществами, водные моющие растворы щелочного и кислотного типа.

Все вышеуказанные направления использования растворителей предполагают образование отходов производства и потребления, чаще всего 3 класса опасности, а также определяют их состав. Несмотря на реализованные методы рекуперации, ежегодные объемы образования таких отходов значительны.

Кроме жидких углеводородных смесей, в составе отходов будет вода, взвешенные вещества (остатки ЛКМ, песок и др.), жиры, воски, да и сам набор органических жидкостей весьма разнообразен. Все это существенно усложняет использование таких систем, как вторичных материальных ресурсов.

Традиционный путь обезвреживания таких отходов – термическая деструкция, но она приводит к потере материальных ресурсов, загрязнению атмосферы продуктами сгорания, в том числе климатически активными газами.

Актуальность переработки отходов органических растворителей возрастает с каждым годом, так как ужесточающиеся требования в области экологической безопасности требуют от современных промышленных предприятий внедрения новых ресурсосберегающих технологий, направленных на максимальное использование ценных компонентов в производстве.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью настоящих исследований являлось изучение составов наиболее распространённых отходов органических растворителей, и разработка технологии их рекуперации. Внимание уделялось отработанным смесям, преимущественно содержащим толуол, ввиду распространённости данного компонента как индивидуального растворителя, так и в составе растворяющих композиций.

Таблица 1 – Состав толуолсодержащих отходов

Table 1 - Composition of toluene-containing wastes

Наименование компонента	Содержание, % масс.
Толуол (Т)	42,50
Этанол (Э)	12,75
Бутилацетат (БА)	8,50
Этилцеллозольв (ЭЦ)	6,80
Ацетон (А)	5,95
Лакокрасочные материалы	10,00
Песок, земля	2,00
Вода	3,00

В работе были рассмотрены варианты методов, позволяющих провести подготовительные операции перед ректификацией. Взвешенные вещества эффективно отделяются при отстаивании и фильтровании, например, на патронном фильтре.

Отделение воды от органических веществ имеет первостепенное значение, поскольку существенно влияет на физико-химическое взаимодействие компонентов в смеси. Практически все углеводороды исследуемой смеси образуют с водой азеотропные смеси, что очень затрудняет ректификационное выделение чистых веществ или даже их фракций. Поэтому при разработке технологического процесса было решено исключить

По Федеральному классификационному каталогу отходов (ФККО) толуолсодержащие отходы имеют, как правило, третий класс опасности. Код одного из таких отходов, принятого нами за объект исследований – 41412221103, наименование – отходы растворителей на основе толуола [13]. Состав отхода представлен в таблице 1.

В таблице 2 представлены основные свойства чистых веществ, которые входят в состав изучаемой смеси.

воду на первых стадиях переработки отхода. Ввиду ее малого содержания (до 3,00 % масс.), вода не отделялась с помощью расщепления.

Для удаления воды проводились исследования с использованием цеолитов марки Са-А и Na-X. В результате такой осушки остаточное содержание воды не превышало 0,1 % масс.

В целях упрощения исследований из рассматриваемой системы исключили компоненты ЛКМ, поскольку это различные полимерные смолы, т.е. вещества с температурой кипения значительно выше, чем растворители, и они при ректификации останутся в кубе колонны.

Таблица 2 – Свойства чистых веществ, входящих в состав отходов толуола, потерявшего потребительского свойства

Table 2 - Properties of pure substances in waste toluene which has lost its consumer properties

Вещество	Молярная масса, г/моль	Температура кипения, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления, n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
Толуол (Т)	92,14	110,60	0,8669	1,497
Этанол (Э)	46,07	78,37	0,7893	1,361
Бутилацетат (БА)	116,16	126,50	0,8820	1,394
Этилцеллозольв (ЭЦ)	90,12	135,10	0,9297	1,407
Ацетон (А)	58,08	56,24	0,7908	1,359
Вода (В)	18,02	100,00	1,0000	1,334



Из модельной смеси также был исключен этилцеллозольв, т.к. при анализе составов образующихся отходов производства и потребления он зачастую отсутствовал.

В качестве основного метода анализа изучаемой смеси использовалась газожидкостная хроматография – наиболее быстрый и очень надежный метод идентификации веществ и установления состава многокомпонентных органических смесей, позволяющий определить чистоту веществ и провести количественный анализ смесей в натуральных экспериментах.

Методика разрабатывалась для газового хроматографа «Хромос ГХ-1000». Для анализа в качестве неподвижной фазы был выбран хроматон N-AW, который проявляет высокую селективность при разделении смеси спиртов и ароматических соединений и обладает высокой термической устойчивостью. В качестве жидкой фазы использовали 15 % апиэзон L.

При разработке методики анализа варьировали скорость газа-носителя, температуру колонок, детекторов (ПИД и ДТП) и испарителя. В результате были выбраны оптимальные условия проведения процесса хроматографии. В качестве газа-носителя применялись водород со скоростью 20 мл/мин, азот со скоростью 20 мл/мин, для ПИД подавались воздух со скоростью 200 мл/мин и водород со

скоростью 20 мл/мин. Для наиболее полного разделения смеси предложено использовать насадочную колонку длиной 2,8 м, диаметром 2 мм. Температура программировалась автоматически от 45 °С до 180 °С.

Разработанная методика позволила определять качественный состав фракций при проведении экспериментов по осушке и ректификации.

Для того чтобы разработать возможные варианты разделения исследуемой смеси растворителей, необходимо изучить распределение компонентов по фракциям. Для этого был проведен лабораторный эксперимент по ректификационному разделению модельной смеси растворителей – разгонка по истинным температурам кипения (ИТК).

Лабораторная установка представляет собой насадочную колонну периодического действия с числом теоретических тарелок 30 по смеси бензол-дихлорэтан. Ректификация проводилась при атмосферном давлении с флегмовым числом 30.

В куб колонны загружалась модельная смесь весом 300 г, состоящая из толуола (60,97 %), этанола (18,29 %), бутилацетата (12,19 %), ацетона (8,53 %). Разделение компонентов по ИТК исходной смеси представлено на рисунке 1.

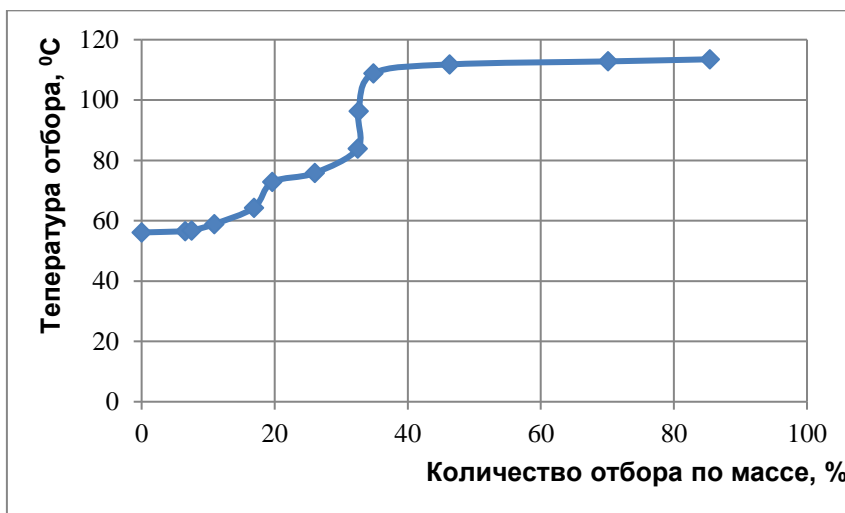


Рисунок 1 – Разделение компонентов смеси по истинным температурам кипения

Figure 1 -Separation of mixture components by true boiling point

По результатам разгонки получили, что первая фракция дистиллята, отбираемая при температурах от 56,1 °С до 64,3 °С, соответствует ацетону. Далее от 64,3 °С до 72,8 °С отгонялась вторая фракция, по составу соответствующая смеси ацетона и этанола. Со-

став третьей фракции с температурами отбора от 72,8 °С до 83,9 °С представляет собой этанол.

Четвертая фракция отгоняется при температурах от 83,9 °С до 108,8 °С и представляет собой смесь этанола с толуолом. Пятая

фракция состоит преимущественно из толуола и имеет температуру кипения от 108,8 °С до 113,5 °С.

В качестве кубового продукта остается бутилацетат с температурой кипения 126,5 °С.

На основе полученных данных был составлен материальный баланс разделения смеси по ИТК, представленный в таблице 3.

Исследования закономерностей периодической ректификации проводились в вычислительном эксперименте.

Таблица 3 – Материальный баланс разгонки модельной смеси толуолсодержащих отходов по ИТК  
Table 3 - Material balance of distillation of a model mixture of toluene-containing waste by true boiling point

Номер фракции	Интервал отбора фракций, °С	Количество отобранных фракций		Примечание
		г	масс. %	
1	56,1–64,3	19,65	6,55	преимущественно ацетон
2	64,3–72,8	30,93	10,21	ацетон+этанол
3	72,8–83,9	27,42	9,14	этанол
4	83,9–108,8	19,41	6,47	этанол+толуол
5	108,8–113,5	158,73	52,91	толуол
Кубовый остаток	126,5	41,60	13,87	преимущественно бутилацетат
Потери	–	2,56	0,85	–
Итого	–	300,00	100,00	–

Для расчета по описанным выше программам необходимы следующие исходные данные:

- состав исходной смеси (и количество для процесса периодической ректификации);
- физико-химические свойства компонентов, тепловые параметры (для процесса непрерывной ректификации);
- параметры аппарата: общая эффективность - количество теоретических тарелок;
- объемные задержки на тарелках и в дефлегматоре (для процесса периодической ректификации);
- фиксированные параметры режима: давление в верхней части колонны и перепад давления на тарелках.

Оптимизация режима работы колонны проводилась по критерию минимума энергозатрат при заданном качестве продуктов разделения.

При разделении смеси ацетон–этанол–толуол–бутилацетат целью являлось максимально возможное количество в дистилляте ацетона, этанола и толуола, а в кубовом продукте – бутилацетата. Расчет процесса ректификации проводился в вычислительном эксперименте. При этом варьировали флегмовое число от 1 до 30 при общей эффективности колонны 30 теоретических тарелок, паровом потоке 11 кмоль/г и диаметре колонны, равном 400 мм.

При периодической ректификации исходная смесь в количестве 5000 кг, состоящая из ацетона, этанола, толуола и бутилацетата, поступает в куб колонны.

Разделение смеси проводится при следующем режиме работы колонны: после включения колонна в течение двух часов работает без отбора дистиллата для выхода на рабочий режим.

Затем при заданном флегмовом числе в дистиллят отбираются фракции заданного состава:

- 1) ацетон;
- 2) смесь ацетон–этиловый спирт–толуол;
- 3) толуол.

Кубовый остаток, представляющий смесь бутилацетата, остатков толуола и осмолов, остается в кубе колонны.

При выделении первой фракции, в состав которой входит преимущественно ацетон, варьировали флегмовое число от 3 до 10. Параметры отбора задавались таким образом, чтобы фракция ацетона по качеству соответствовала ацетону второго сорта в соответствии с ГОСТ 2768-84. В случае соблюдения данного требования отобранную фракцию можно получать как товарный ацетон, не прибегая к дополнительной очистке [8].

Результаты исследований по выделению фракции ацетона приведены на рисунке 2.

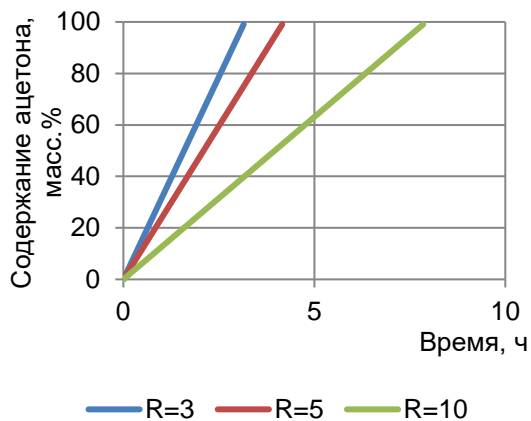


Рисунок 2 – Зависимость времени отбора фракции ацетона от заданного флегмового числа

Figure 2 - Dependence of acetone fraction extraction time on a given phlegm number

Как видно из результатов исследования, максимально возможный выход продукта заданного качества возможно получить при ректификационном разделении исследуемой

смеси при флегмовом числе, равном 3. Время отбора при этом составит 5,7 часа.

При определении оптимальных параметров выделения средней фракции в качестве критерия оптимизации использовали показатель качества кубового продукта – отсутствие в нем ацетона и этилового спирта.

Вычислительный эксперимент проводился при различных флегмовых числах (R от 1 до 10).

По результатам вычисления можно сделать вывод о том, что качество дистиллята удовлетворяет заданным параметрам при всех флегмовых числах, однако при R = 1 энергозатраты минимальные и время ректификационного разделения наименьшее.

При отборе третьей фракции критерием оптимизации работы колонны является выделение максимального количества толуола заданного качества. Результаты вычислительного эксперимента в виде зависимости качества отбираемого дистиллята от флегмового числа при постоянстве массы кубового остатка приведены на рисунке 3.



Рисунок 3 – Зависимость качества толуола от флегмового числа при постоянстве массы кубового остатка

Figure 3 - Toluene quality dependence on phlegm number when the mass of the residue is constant

Как видно из рисунка 3, толуол требуемого качества 99 % начинает выделяться в дистиллят при флегмовом числе, равном 5, и времени отбора, равном 16,35 часа. Данные параметры выделения толуола приняты в качестве оптимальных.

На основе анализа полученных данных по выделению отдельных фракций на ректификационной колонне периодического действия с эффективностью 30 теоретических тарелок можно составить сводную таблицу 4 оптимальных параметров разделения исходной смеси.

Таблица 4 – Оптимальные параметры для разделения исходной смеси растворителей

Table 4 - Optimal parameters for separating the initial solvent mixture

Фракция	Флегмовое число	Время работы колонны, ч
Ацетон	10	7,85
Смесь ацетон–этанол–толуол	1	5,70
Толуол	5	16,35

Таким образом, исходная смесь разделяется на заданные фракции за 24,9 часа.

Полученные продукты обладают потребительской ценностью и могут быть использованы как самостоятельные растворители, так и фракции для формирования многокомпонентных растворителей.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было уделено внимание таким экологическим аспектам, как утилизация вторичных отходов:

- кубовых остатков ректификации;
- фильтрующих элементов патронных фильтров для удаления песка и компонентов ЛКМ;
- отработанных цеолитов (для этих материалов также рассматривалась возможность регенерации).

Предложенные в работе технологические решения нацелены на рациональное ресурсосбережение, защиту окружающей среды от загрязнения экотоксикантами.

При изучении процесса ректификации решались вопросы энергосбережения, что актуально для современных производств.

Реализация данной разработки целесообразна на предприятиях, специализирующихся на сборе, утилизации, обезвреживании или переработки опасных отходов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследования по созданию ресурсосберегающей технологии в производстве кремнийорганических жидкостей / М.Н. Клейменова [и др.] // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 364–367. EDN MTBDUT.
2. Гомология и изомерия структур фазовых диаграмм и технологических схем ректификации / А.В. Фролова [и др.] // Теоретические основы химической техно-

логии. – 2020. – Т. 54. – № 5. – С. 544–553. DOI 10.31857/S0040357120050061. EDN TSFPEJ.

3. Анохина, Е.А. Энергосбережение в процессах экстрактивной ректификации // Вестник МИТХТ. – Т. 8. – № 5. – 2013. – С. 3–19.

4. Лазуткина, Ю.С., Горелова, О.М. Исследования по ректификационному разделению полупродуктов производства ацетона // Ползуновский вестник. – 2021. – № 2. – С. 194–199. DOI 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.027. EDN CYTOIJ.

5. Вайсбергер, А., Проскауэр, Э., Риддик, Дж. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. – М.: Изд-во иностр. лит., 1958. – 520 с.

### Информация об авторах

Ю. С. Лазуткина – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химическая техника и инженерная экология» Института биотехнологий, пищевой и химической инженерии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

О. М. Горелова – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химическая техника и инженерная экология» Института биотехнологий, пищевой и химической инженерии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

### REFERENCES

1. Kleimenova, M.N., Lazutkina, Y.S., Komarova, L.F. & Okuneva, E.N. (2009). Research on the creation of resource-saving technology in the production of organosilicon liquids. *Polzunovskiy Vestnik*. (3). 364-367. EDN: MTBDUT. (In Russ.).
2. Frolkova, A.V., Frolkova, A.K., Zhuchkov, V.I. & Makhnarylova, E.G. (2020). Homology and isomerism structures of phase diagrams and technological schemes of rectification. *Theoretical foundations of chemical technology*. 54(5). 544-553. DOI 10.31857/S0040357120050061. EDN TSFPEJ. (In Russ.).
3. Anokhina, E.A. (2013). Energy saving in the processes of extractive distillation. *Vestnik MITHT*, 8(5), 3-19. (In Russ.).
4. Lazutkina, Y.S. & Gorelova, O.M. (2021). Research on rectification separation of acetone production semiproducts. *Polzunovskiy vestnik*. (2). 194-199. DOI 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.027. (In Russ.).
5. Weissberger, A., Proskauer, E. & Riddick, J. (1958). Organic solvents. Physical Properties and Methods of Purification. Moscow: Foreign Literature Publishing House. (In Russ.).

### Information about the authors

Yu. S. Lazutkina - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department "Chemical Engineering and Engineering Ecology" of Institute of Biotechnology, Food and Chemical Engineering of Polzunov Altai State Technical University.

O. M. Gorelova - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Engineering and Environmental Engineering, Institute of Biotechnology, Food and Chemical Engineering, Polzunov Altai State Technical University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.

The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.



Научная статья  
2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)  
УДК 66.084.065

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.011



## РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО КОАГУЛЯТОРА, ОСНОВАННОГО НА ВИХРЕВЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ПОТОКАХ

Андрей Викторович Шалунов<sup>1</sup>, Виктор Александрович Нестеров<sup>2</sup>,  
Роман Николаевич Голых<sup>3</sup>, Александр Сергеевич Боченков<sup>4</sup>,  
Роман Сергеевич Доровских<sup>5</sup>, Владимир Николаевич Хмелев<sup>6</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6</sup> Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», Бийск, Россия

<sup>1</sup> Shalunov@u-sonic.ru

<sup>2</sup> nva@u-sonic.ru

<sup>3</sup> romangl90@gmail.com

<sup>4</sup> sanya.bochankov@mail.ru

<sup>5</sup> dorovskih\_Roman@mail.ru

<sup>6</sup> vnh@u-sonic.ru

**Аннотация.** В работе представлен новый способ и конструкция газоочистного оборудования, состоящего из ультразвукового коагулятора обеспечивающего повышенную эффективность отделения частиц размером менее 2,5 мкм от газовой среды и циклона для последующего улавливания укрупненных частиц на выходе коагулятора. Повышение эффективности улавливания частиц достигается за счет сочетания двух акустических механизмов: воздействие в стоячей волне и формирование вихревых акустических потоков. Для практической реализации ультразвукового коагулятора использован плоский изгибно-колеблющийся дисковый излучатель. Экспериментально выявлено, что при размере воздушного промежутка между излучателем и отражателем, кратным половине длине волны, в нем формируются вихревые акустические течения. При этом дисперсные частицы вовлекаются в колебательное движение, осуществляется многократное перенаправление частиц вдоль линий тока газа. Это обеспечивает локальное повышение концентрации дисперсных частиц в периферийной области вихря и их взаимное перемещение в пределах узловых областей и между ними. Результаты проведенных экспериментальных исследований показали, что совместное воздействие двумя акустическими механизмами обеспечивает увеличение вероятности столкновения частиц и их время пребывания в ультразвуковом поле. Проведенные эксперименты показали, что эффективность улавливания частиц 2.5 мкм разработанным газоочистным оборудованием повышается с 50 % до 96%.

**Ключевые слова:** ультразвук, ультразвуковой излучатель, коагуляция, стоячая волна, вторичные эффекты, коагулятор.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00121.

**Для цитирования:** Разработка и исследование ультразвукового коагулятора, основанного на вихревых акустических потоках / А. В. Шалунов [и др.]. // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т.2. С. 84–92. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.011. EDN: <https://elibrary.ru/OVLXGO>.

Original article

## DEVELOPMENT AND RESEARCH OF ULTRASONIC COAGULATOR BASED ON VORTEX ACOUSTIC FLOWS

Andrey V. Shalunov <sup>1</sup>, Viktor A. Nesterov <sup>2</sup>, Roman N. Golykh <sup>3</sup>,  
Alexander S. Bochenkov <sup>4</sup>, Roman S. Dorovskikh <sup>5</sup>, Vladimir N. Khmelev <sup>6</sup>

1, 2, 3, 4, 5, 6 Biysk Technological Institute (branch) of the Polzunov Altai State Technical University, Biysk, Russia

<sup>1</sup> Shalunov@u-sonic.ru

<sup>2</sup> nva@u-sonic.ru

<sup>3</sup> romangl90@gmail.com

<sup>4</sup> sanya.bochankov@mail.ru

<sup>5</sup> dorovskikh\_Roman@mail.ru

<sup>6</sup> vnh@u-sonic.ru

**Abstract.** The paper presents a new method and design of gas cleaning equipment, consisting of an ultrasonic coagulator providing increased efficiency in separating particles smaller than 2.5  $\mu\text{m}$  from the gaseous medium and a cyclone for subsequent capture of coarse particles at the coagulator outlet. An increase in the efficiency of particle trapping is achieved through a combination of two acoustic mechanisms: exposure in a standing wave and the formation of vortex acoustic flows. For the practical implementation of the ultrasonic coagulator, a flat flexural-oscillating disk radiator was used. It has been experimentally revealed that when the size of the air gap between the radiator and the reflector is a multiple of half the wavelength, vortex acoustic flows are formed in it. In this case, dispersed particles are involved in oscillatory motion, and the particles are repeatedly redirected along the gas flow lines. This provides a local increase in the concentration of dispersed particles in the peripheral region of the vortex and their mutual movement within the nodal regions and between them. The results of the experimental studies have shown that the combined action of two acoustic mechanisms provides an increase in the probability of collision of particles and their residence time in the ultrasonic field. The experiments performed have shown that the efficiency of capturing 2.5  $\mu\text{m}$  particles by the developed gas cleaning equipment increases from 50 % to 96 %.

**Keywords:** ultrasonic, ultrasonic transducer, coagulation, standing wave, secondary effects, coagulator.

**Acknowledgements:** The study was carried out by a grant from the Russian Science Foundation №19-19-00121.

**For citation:** Shalunov, A. V., Nesterov, V. A., Golykh, R. N., Bochenkov, A. S., Dorovskikh, R. S. & Khmelev, V. N. (2021). Development and research of ultrasonic coagulator based on vortex acoustic flows. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 84-92. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.011. EDN: <https://elibrary.ru/OVLXGO>.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время остро стоит проблема загрязнения окружающей среды промышленными выбросами аэрозолей. Такие выбросы негативно влияют на окружающую среду и в том числе на здоровье человека. Среди них наиболее опасными считаются частицы менее 2,5 мкм, обладающие высокой общей поверхностью (55 % и более от общей поверхности частиц) и счетной концентрацией (95 % и более от суммарной счетной концентрации) [1].

Разработанное и применяемое газоочистное оборудование недостаточно эффективно для очистки промышленных выбросов от частиц такого размера [2–4]. Наиболее перспективным способом повышения эффективности газоочистного оборудования является воздействие на газовые среды ультразвуковыми колебаниями с целью укрупнения частиц. Однако проведенные многими авторами исследования (V.N. Khmelev, J.A. Gallego-Juarez, R.R. Andres, C. Sheng) показали, что ультразвуковая коагуляция имеет недостаточную эффективность для частиц размером менее 2,5 мкм [5–8].

Поэтому задача повышения эффективности ультразвуковой (УЗ) коагуляции на сегодняшний день является актуальной и требующей решения.

Для решения поставленной задачи авторами были рассмотрены механизмы УЗ коагуляции. Анализ ортокинетического и гидродинамического механизмов акустической коагуляции [6–8] свидетельствует о том, что повышение эффективности коагуляции частиц размером менее 2,5 мкм за счет ультразвуковых колебаний не приносит желаемого результата, что обусловлено следующими факторами:

- использование низкой частоты ультразвукового воздействия (менее 22 kHz), при которой все частицы размером 2,5 мкм и меньше в равной степени вовлекаются в колебательное движение, что не способствует их соударениям;

- отсутствие условий для возникновения вторичных эффектов, повышающих эффективность ультразвуковой (УЗ) коагуляции вследствие воздействия на открытые объемы воздушного пространства с размерами, во много раз превышающих длину волны ультразвуковых колебаний;

- отсутствие взаимодействия между частицами при реализации режима стоячей волны вследствие удерживания уже укрупненных частиц ультразвуковым полем в узловых областях, вследствие чего не происходит более эффективная коагуляция. При этом не происходит взаимного перемещения частиц без наличия дополнительного потока газа;

- низкая вероятность столкновения частиц при малых концентрациях даже при высоком уровне звукового давления за счет больших расстояний между частицами.

### **СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОАГУЛЯЦИИ**

Анализ механизмов УЗ коагуляции позволил установить, что для повышения вероятности столкновения частиц необходимо создать дополнительное движение частиц, способствующее их столкновению и объединению.

В качестве интенсифицирующего фактора, увеличивающего эффективность взаимодействия частиц, авторами предложено использовать вторичные эффекты, возникающие при формировании высокоинтенсивного ультразвукового воздействия. При этом высокоинтенсивное УЗ воздействие на газодисперсные системы формирует две основные группы нелинейных эффектов:

- возникающие за счет явлений переноса импульса газовой фазы между частицами;

- возникающие за счет колебательных движений твердых частиц друг относительно друга.

Одним из таких интенсифицирующих эффектов, относящихся к первой группе, является так называемый ультразвуковой ветер [3–4, 8–9]. Однако воздействие ультразвуковыми (УЗ) колебаниями в открытом объеме или протяженном газоходе формирует лишь радиационное давление, позволяющее перемещать частицы в одном направлении без существенного увеличения эффективности взаимодействия частиц между собой [3–4].

Для увеличения эффективности взаимодействия частиц необходимо реализовать их многократное перенаправление, чтобы осуществлялось их взаимное перемещение. Помимо этого, существенно повысить эффективность объединения частиц, особенно при малой концентрации частиц, позволяет их локализация с целью повышения концентрации частиц в определенных областях.

Наиболее эффективным способом осуществлять перенаправление и локализацию частиц является формирование потоков вихревого характера.

Вихревые потоки позволяют увеличить эффективность коагуляции за счет следующих факторов:

- увеличения скорости взаимного перемещения частиц;

- увеличения времени взаимодействия частиц в УЗ поле за счет их удержания в вихревых областях;

- формирования зон с повышенной концентрацией частиц.

Поэтому для создания зон с вихревыми акустическими потоками авторами статьи предложено формировать неоднородное ультразвуковое поле. В таком поле формируются вихревые течения между областями, колеблющимися в противофазе. Формирование неоднородного ультразвукового поля и воздействие им на газодисперсный поток осуществляют изгибно-колеблющимся дисковым излучателем с плоской фронтальной излучающей поверхностью и установленным на определенном расстоянии отражателем. При этом на фронтальной поверхности излучателя формируются максимумы и минимумы колебаний, чередующиеся последовательно на расстоянии друг от друга, соответствующем половине длины волны изгибных колебаний в материале пластины [9–12].

Для увеличения интенсивности воздействия (повышения уровня звукового давле-

## РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО КОАГУЛЯТОРА, ОСНОВАННОГО НА ВИХРЕВЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ПОТОКАХ

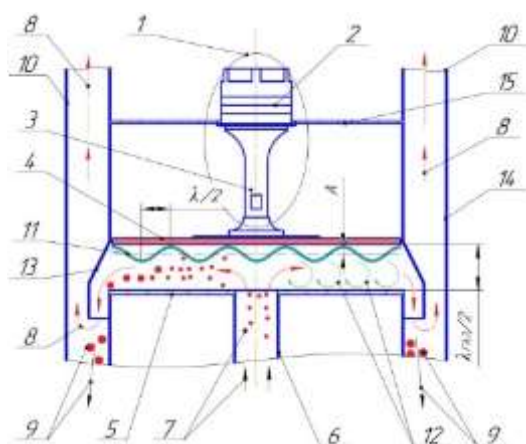
ния) отражатель должен быть установлен на резонансном расстоянии от излучателя для формирования стоячей волны.

Характерные размеры вихрей определяются длиной волны в газовой среде, а их количество – расстоянием между соседними участками УЗ поля, колеблющимися в противофазе, размерами излучателя и расстоянием между излучателем и отражателем [8–9, 13–15].

Для обеспечения минимального затухания при обеспечении достаточно большого одновременно обрабатываемого объема расстояние между излучателем и отражателем выбрано равным длине волны ( $\lambda$ ).

### ОПИСАНИЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ КОАГУЛЯЦИИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ

Для повышения эффективности коагуляции частиц с использованием вторичных эффектов (потоков вихревого характера) было разработано устройство (рисунок 1).



1 – ультразвуковая колебательная система (УЗКС); 2 – преобразователь электрических колебаний в механические; 3 – концентратор-усилитель механических колебаний; 4 – дисковый излучатель; 5 – отражатель; 6 – входной патрубок; 7 – загрязненный газ; 8 – очищенный газ; 9 – объединенные частицы; 10 – выходные патрубки; 11 – распределение амплитуд; 12 – вихревые течения; 13 – перегородка; 14 – корпус; 15 – фланец;

$\lambda$  – расстояние между излучателем и отражателем

Рисунок 1 – Устройство для реализации ультразвуковой коагуляции

Figure 1 - Device for the implementation of ultrasonic coagulation

Основу устройства коагуляции дисперсных частиц составляет корпус (поз. 14), и оно работает следующим образом.

Газовый поток поступает в патрубок (поз. 6), установленный в центре отражателя (поз. 5). Таким образом, газодисперсный поток равномерно распространяется от центральной области к периферии (к перегородке, поз. 13). В процессе распространения на поток осуществляется воздействие неоднородным УЗ-полем, которое формируется между поверхностями отражателя (поз. 5) и излучателя (поз. 4). Выведение потока (поз. 8) газа и укрупненных частиц осуществляется через патрубки (поз. 10). При этом определенная доля укрупненных частиц (поз. 9) при огибании перегородки (поз. 13) попадает в бункер.

Для осуществления УЗ воздействия на газодисперсную среду был использован дисковый излучатель диаметром  $D = 200$  мм. Характеристики используемой колебательной системы приведены в таблице 1.

Внешний вид ультразвукового дискового излучателя представлен на рисунке 2.



Рисунок 2 – Фото ультразвукового дискового излучателя

Figure 2 - Photo of ultrasonic disk radiator

Возможность регулирования мощности электронного генератора позволяет оценить степень повышения эффективности коагуляции и улавливания частиц в зависимости от уровня звукового давления.

Для определения возможности формирования равномерного распределения звукового поля со средним уровнем звукового давления не ниже  $L = 165$  dB, а также для определения резонансного расстояния между излучателем и отражателем, при котором обеспечивается максимальный уровень звукового давления, проведено моделирование звукового поля методом конечных элементов (МКЭ) в системе ANSYS. Картина распределения уровня звукового давления приведена на рисунке 3.



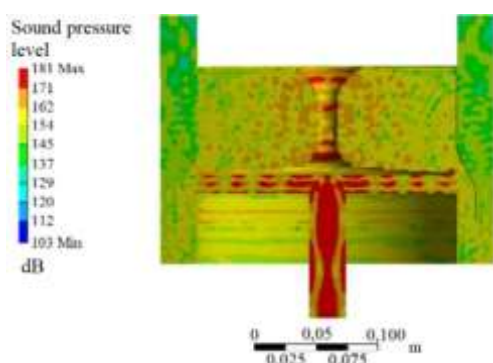


Рисунок 3 – Распределение уровня звукового давления внутри разработанной коагуляционной камеры

Figure 3 - Sound pressure level distribution inside the developed coagulation chamber

Таблица 1 – Технические характеристики ультразвукового аппарата

Table 1 - Technical characteristics of the ultrasonic apparatus

Наименование параметра	Значение
Диаметр дискового излучателя, мм	200
Частота колебаний излучателя, Гц	22400
Мощность, Вт	150
Амплитуда колебаний излучателя, мкм	45

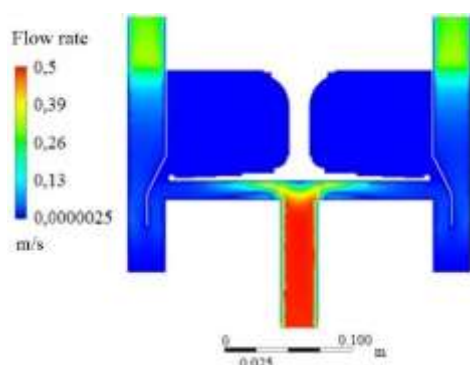


Рисунок 4 – Распределение скоростей потока газа внутри разработанного оборудования для коагуляции частиц

Figure 4 - Distribution of gas flow rates inside the developed equipment for particle coagulation

Для определения оптимального расхода газа, в соответствии с проведенными исследованиями [16] было установлено, что необходимое время воздействия должно быть не менее 0,7 секунд.

Далее для определения оптимального расхода было проведено моделирование распределения скоростей потока газа в системе конечно-элементного анализа Ansys (рисунок 4).

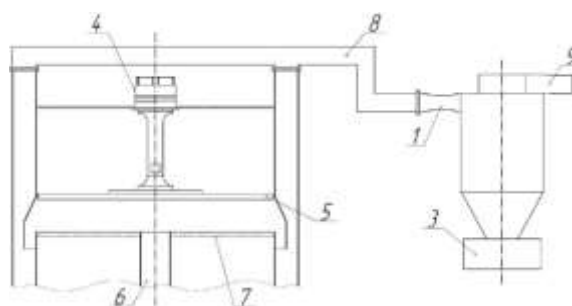
В качестве исходных данных при разработке были использованы: диаметр излучателя –  $D = 0,2$  м; время ультразвукового воздействия –  $T = 0.7$  секунд; расстояние между излучателем и отражателем  $\lambda = 0,015$  м (15 мм – резонансное расстояние). На основе этих данных была проведена оптимизация конструкции камеры коагуляции. Для расчета оптимального расхода газа использовано следующие выражение:

$$Q = \frac{\lambda S}{T} = 0,67 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с} = 2,4 \text{ м}^3/\text{час}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  – расстояние между излучателем и отражателем, м;  $S$  – площадь свободного сечения камеры коагуляции,  $\text{м}^2$ ;  $T$  – минимально необходимое время УЗ воздействия (время пребывания частиц в камере), с.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ УЛАВЛИВАНИЯ МЕЛКИХ ЧАСТИЦ

Для практического применения разработанного устройства для коагуляции высокодисперсных частиц она была дополнена циклоном, установленным на выходе коагуляционной камеры (рисунок 5).



1 – входной патрубок циклона; 2 – выходной патрубок циклона (к вентустановке); 3 – бункер циклона; 4 – УЗКС; 5 – дисковый излучатель; 6 – входной патрубок камеры коагуляции; 7 – отражатель; 8 – соединительный патрубок; 9 – отводной патрубок

Рисунок 5 – Схема газоочистного оборудования

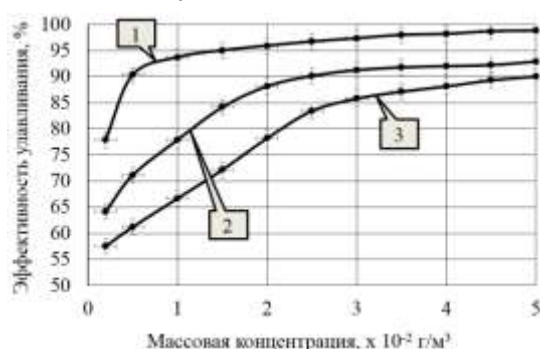
Figure 5 - Sketch of gas cleaning equipment

Для изучения возможностей эффективности улавливания частиц с помощью разработанного газоочистного оборудования были

## РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО КОАГУЛЯТОРА, ОСНОВАННОГО НА ВИХРЕВЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ПОТОКАХ

проведены экспериментальные исследования влияния на эффективность массовой концентрации, уровня звукового давления и начального размера частиц.

Для определения влияния массовой концентрации частиц на эффективность коагуляции были проведены исследования, по результатам которых получена зависимость эффективности коагуляции от массовой концентрации частиц различного диаметра (рисунок 6). Исследования проводились при следующих условиях: уровень звукового давления –  $L = 165$  дБ; время воздействия –  $T = 0,7$  с; расстояние от отражателя до излучателя –  $\lambda = 15$  мм; расход газа  $Q = 2,4$  м<sup>3</sup>/час.

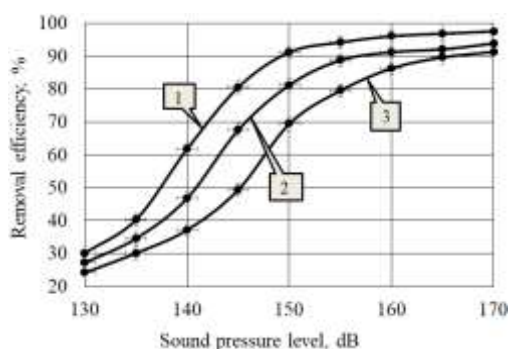


1 –  $d_{32(0)} = 2,5$  мкм; 2 –  $d_{32(0)} = 1,5$  мкм;  
3 –  $d_{32(0)} = 0,5$  мкм

Рисунок 6 – Зависимость эффективности улавливания от массовой концентрации частиц

Figure 6 - Dependence of particle removal efficiency on the mass concentration of particles

Как видно из графиков, при малых концентрациях до  $N_{inlet} = 2 \cdot 10^{-2}$  г/м<sup>3</sup> происходит заметное повышение эффективности процесса коагуляции. При концентрации  $N_{inlet} = 3 \cdot 10^{-2}$  г/м<sup>3</sup> и выше рост эффективности замедляется.



1 –  $d_{32(0)} = 2,5$  мкм; 2 –  $d_{32(0)} = 1,5$  мкм;  
3 –  $d_{32(0)} = 0,5$  мкм

Рисунок 7 – Зависимость эффективности улавливания от уровня звукового давления

Figure 7 - Dependence of particle removal efficiency on sound pressure level

Для определения влияния уровня звукового давления на эффективность коагуляции были проведены экспериментальные исследования при различных размерах частиц ( $d_{32(0)} = 2,5$  мкм;  $d_{32(0)} = 1,5$  мкм;  $d_{32(0)} = 0,5$  мкм). Исследования проводились при следующих условиях: время воздействия –  $T = 0,7$  с; расстояние от отражателя до излучателя –  $\lambda = 15$  мм; концентрация  $N_{inlet} = 2 \cdot 10^{-2}$  г/м<sup>3</sup>; расход газа  $Q = 2,4$  м<sup>3</sup>/час. Результаты исследования (рисунок 7).

Проанализировав графики, можно сделать вывод, о том, что чем выше уровень звукового давления, тем выше эффективность коагуляции. При уровне звукового давления  $L = 130$  дБ УЗ воздействие практически не влияет на эффективность процесса коагуляции. Максимально высокий уровень звукового давления внутри камеры коагуляции, разработанного оборудования составил  $L = 170$  дБ. Однако стоит отметить, что максимум значения эффективности достигается при уровне звукового давления  $L = 160$  дБ. При больших значениях уровня звукового давления рост эффективности сильно замедляется. Это позволяет установить, что при уровне звукового давления  $L = 160$  дБ вихревые акустические потоки дискового излучателя вносят наибольший вклад в эффективность коагуляции. Отсутствие роста эффективности после  $L = 165$  дБ свидетельствует о разрушении агломератов при слишком высоких уровнях звукового давления.

Далее была определена фракционная эффективность с использованием разработанного газоочистного оборудования.

Для генерации частиц различного начального диаметра использовали Aerosol Toras ATM 226 для генерации частиц от 0,2 до 1 мкм (жидкость DEHS) и ультразвуковой ингалятор MUSSON для генерации частиц размером от 1 до 10 мкм (водопроводная вода). Средний уровень звукового давления в объеме коагуляционной камеры составлял  $L = 165$  дБ.

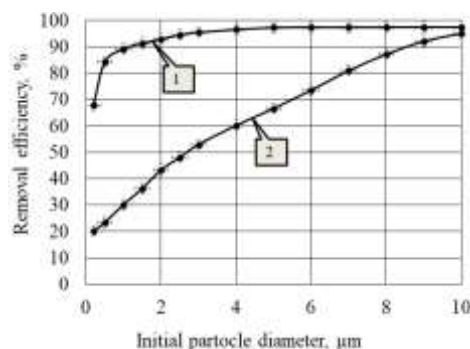


Рисунок 8 – Фракционная эффективность разработанного газоочистного оборудования

Figure 8 - Fractional efficiency of the developed gas cleaning equipment

В результате проведенных экспериментальных исследований получены данные о фракционной эффективности разработанного газоочистного оборудования (рисунок 8). Исследования проводились при следующих условиях: уровень звукового давления –  $L = 165$  дБ; время воздействия –  $T = 0,7$  с; расстояние от отражателя до излучателя –  $\lambda = 15$  мм; начальная концентрация  $N_{inlet} = 2 \cdot 10^{-2}$  г/м<sup>3</sup>; расход газа  $Q = 2,4$  м<sup>3</sup>/час.

Анализ графиков показал, что эффективность улавливания частиц без ультразвукового воздействия (кривая 2, рис. 8) для частиц размером менее 5 мкм на 30 % ниже, чем при использовании ультразвукового воздействия (кривая 1, рис. 8) в качестве предварительной подготовки газодисперсного потока, а для частиц размером менее 2,5 мкм эффективность улавливания частиц без УЗ ниже, более чем на 40 %.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы были рассмотрены основные механизмы акустической коагуляции, анализ которых выявил факторы, влияющие на эффективность коагуляции мелких частиц размером менее 2,5 мкм. Основными из них являются создание условий для формирования вторичных эффектов (вихревых акустических потоков). Разработана конструкция устройства для эффективной коагуляции тонкодисперсных частиц, обеспечивающая создание вихревых акустических потоков с характерными размерами, равными половине длине волны ультразвуковых колебаний (вихревые течения формируются между областями, колеблющимися в противофазе). Проведенные экспериментальные исследования данного газоочистного оборудования выявили, что эффективность удаления частиц размером менее 2,5 мкм достигает 96–98 %.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Halonen, J., Lanki, T., Yli-Tuomi, T., Tittanen, P., Kumala, V. & Pekkanen, J. (2009). Particulate air pollution acute cardio respiratory hospital admissions and mortality among the elderly. *American Journal of Epidemiology*, 20(1), 143-153.
2. Khmelev, V.N., Shalunov, A.V., Bochenkov, A.S., Nesterov, V.A., Terentiev, S.A. & Zorin, S.S. Experimental Stand for the Research of the Process of Ultrasonic Coagulation of Aerosols. *20th International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices. EDM'2019: Conference Proceedings*. NSTU: Novosibirsk, Russia.
3. Khmelev, V.N., Shalunov, A.V., Nesterov, V.A.,

Dorovskikh, R.S. & Golykh, R.N. Ultrasonic radiators for the action on gaseous media at high temperatures. *EDM'2015: Conference Proceedings*. NSTU: Novosibirsk, Russia.

4. Khmelev, V.N., Nesterov, V.A., Bochenkov, A.S. & Shalunov, A.V. (2021). The Limits of fine particles ultrasonic coagulation. *Symmetry*, 13(9), 1-19, DOI: 10.3390/sym13091607.

5. Gallego-Juarez, J.A., Rodriguez, G., Acosta, V. & Riera, E. (2010). Power ultrasonic transducer with extensive radiator for industrial processing. *Ultrasonic Sonochemistry*, 17, 954-964.

6. Andres, R.R., Acosta, V.M., Lucas, M. & Riera, E. (2018). Modal analysis and nonlinear characterization of an airborne power ultrasonic transducer with rectangular plate radiator. *Ultrasonic*, 82, 345-356.

7. Khmelev, V.N., Nesterov, V.A., Shalunov, A.V., Barsukov, R.V. & Tsyganok, S.N. (2020). Longitudinally oscillating ultrasonic emitter for influencing gas-dispersed systems. *J. Phys.*, 1679, 1-8, DOI:10.1088/1742-6596/1679/2/022008.

8. Sheng, C. & Shen, X. (2007). Simulation of acoustic agglomeration processes of poly-disperse solid particles. *Aerosol Science and Technology*, 41, 1-13.

9. Capperan, P., Somers, J., Richter, K. & Fourcaudot, S. (1995). Acoustic agglomeration of a glycol for aerosol: Influence of particle concentration and intensity of the sound field at two frequencies. *Aerosol Sci.* 26, 595-612.

10. Sarabia, E., Gallego-Juarez, J.A., Rodrigues-Corral, G., Elvira-Segura, L. & Gonzalez-Gomaz, I. (2000). Application of high-power ultrasound enhance fluid/solid particle separation processes. *Ultrasonics*, 38, 642-646.

11. Song, L., Koopmann, G.H. & Hoffmann, T.L. (1994). An improved theoretical model of acoustic agglomeration. *J Vib Acoust.* 116, 208-214.

12. Riera, E., Gonzalez, I., Rodrigues-Corral, G. & Gallego-Juarez, J.A. (2015). Ultrasonic agglomeration and preconditioning of aerosol particles for environmental and other applications. *Ultrasonics*. 1023-1058.

13. Khmelev, V.N., Shalunov, A.V., Dorovskikh, R.S., Golykh, R.N. & Nesterov, V.A. The measurements of acoustic power introduced into gas medium by the ultrasonic apparatuses with the disk-type radiators. *EDM'2016: Conference Proceedings*. NSTU: Novosibirsk, Russia.

14. Ta-Chih, H., Sheng-Hsiu, H., Chia-Wei, H., Chih-Chieh, C. & Po-Kai, C. (2015). Effects of the geometric configuration on cyclone performance. *Journal of Aerosol Science*, 86, 1-12.

15. Xie, B., Li, S., Jin, H., Hu, S., Wang, F. & Zhou, F. (2018). Analysis of the performance of a novel dust collector combining cyclone separator and cartridge filter. *Powder Technology*, 339, 695-701.

16. Хмелев, В.Н., Шалунов, А.В., Голых, Р.Н., Нестеров, В.А., Боченков, А.С. Моделирование вихревых акустических течений в воздушном промежутке как фактора бесконтактной ультразвуковой интенсификации химико-технологических процессов // Сборник научных трудов Международного научно-технического симпозиума, посвященного 110-летию А.Н. Плановского, в

## РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО КОАГУЛЯТОРА, ОСНОВАННОГО НА ВИХРЕВЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ПОТОКАХ

рамках Третьего Международного Косыгинского форума "Современные задачи инженерных наук". Москва: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2021. – С. 190–194.

### Информация об авторах

**А. В. Шалунов** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой МСИА Бийского технологического института (филиал) ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова».

**В. А. Нестеров** – кандидат технических наук, доцент кафедры МСИА Бийского технологического института (филиал) ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова».

**Р. Н. Голых** – доктор технических наук, профессор кафедры МСИА Бийского технологического института (филиал) ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова».

**А. С. Боченков** – аспирант кафедры МСИА Бийского технологического института (филиал) ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова».

**Р. С. Доровских** – научный сотрудник отдела научно-исследовательской работы сотрудников и преподавателей Бийского технологического института (филиал) ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова».

**В. Н. Хмелев** – доктор технических наук, заместитель директора по научной работе, профессор кафедры МСИА Бийского технологического института (филиал) ФГБОУ ВО «АлтГТУ им. И.И. Ползунова».

### REFERENCES

1. Halonen, J., Lanki, T., Yli-Tuomi, T., Tittanen, P., Kumala, V. & Pekkanen, J. (2009). Particulate air pollution acute cardio respiratory hospital admissions and mortality among the elderly. *American Journal of Epidemiology*, 20(1), 143-153.

2. Khmelev, V.N., Shalunov, A.V., Bochenkov, A.S., Nesterov, V.A., Terentiev, S.A. & Zorin, S.S. Experimental Stand for the Research of the Process of Ultrasonic Coagulation of Aerosols. *20th International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices. EDM'2019: Conference Proceedings*. NSTU: Novosibirsk, Russia.

3. Khmelev, V.N., Shalunov, A.V., Nesterov, V.A., Dorovskikh, R.S. & Golykh, R.N. Ultrasonic radiators for the action on gaseous media at high temperatures. *EDM'2015: Conference Proceedings*. NSTU: Novosibirsk, Russia.

4. Khmelev, V.N., Nesterov, V.A., Bochenkov, A.S. & Shalunov, A.V. (2021). The Limits of fine particles

ultrasonic coagulation. *Symmetry*, 13(9), 1-19, DOI: 10.3390/sym13091607.

5. Gallego-Juarez, J.A., Rodriguez, G., Acosta, V. & Riera, E. (2010). Power ultrasonic transducer with extensive radiator for industrial processing. *Ultrasonic Sonochemistry*, 17, 954-964.

6. Andres, R.R., Acosta, V.M., Lucas, M. & Riera, E. (2018). Modal analysis and nonlinear characterization of an airborne power ultrasonic transducer with rectangular plate radiator. *Ultrasonic*, 82, 345-356.

7. Khmelev, V.N., Nesterov, V.A., Shalunov, A.V., Barsukov, R.V. & Tsyganok, S.N. (2020). Longitudinally oscillating ultrasonic emitter for influencing gas-dispersed systems. *J. Phys.*, 1679, 1-8, DOI:10.1088/1742-6596/1679/2/022008.

8. Sheng, C. & Shen, X. (2007). Simulation of acoustic agglomeration processes of poly-disperse solid particles. *Aerosol Science and Technology*, 41, 1-13.

9. Capperan, P., Somers, J., Richter, K. & Fourcaudot, S. (1995). Acoustic agglomeration of a glycol for aerosol: Influence of particle concentration and intensity of the sound field at two frequencies. *Aerosol Sci.* 26, 595-612.

10. Sarabia, E., Gallego-Juarez, J.A., Rodrigues-Corral, G., Elvira-Segura, L. & Gonzalez-Gomaz, I. (2000). Application of high-power ultrasound enhance fluid/solid particle separation processes. *Ultrasonics*, 38, 642-646.

11. Song, L., Koopmann, G.H. & Hoffmann, T.L. (1994). An improved theoretical model of acoustic agglomeration. *J Vib Acoust.* 116, 208-214.

12. Riera, E., Gonzalez, I., Rodrigues-Corral, G. & Gallego-Juarez J.A. (2015). Ultrasonic agglomeration and preconditioning of aerosol particles for environmental and other applications. *Ultrasonics*. 1023-1058.

13. Khmelev, V.N., Shalunov, A.V., Dorovskikh, R.S., Golykh, R.N. & Nesterov, V.A. The measurements of acoustic power introduced into gas medium by the ultrasonic apparatuses with the disk-type radiators. *EDM'2016: Conference Proceedings*. NSTU: Novosibirsk, Russia

14. Ta-Chih, H., Sheng-Hsiu, H., Chia-Wei, H., Chih-Chieh, C. & Po-Kai, C. (2015). Effects of the geometric configuration on cyclone performance. *Journal of Aerosol Science*, 86, 1-12.

15. Xie, B., Li, S., Jin, H., Hu, S., Wang, F. & Zhou, F. (2018). Analysis of the performance of a novel dust collector combining cyclone separator and cartridge filter. *Powder Technology*, 339, 695-701.

16. Khmelev, V.N., Shalunov, A.V., Golykh, R.N., Nesterov, V.A. & Bochenkov, A.S. Simulation of vortex acoustic flows in air gaps as a factor of contactless ultrasonic intensification of chemical-technological processes. *Proceedings III International Kosygin Forum Modern problems of engineering sciences* (Moscow: Russian State University named after A.N. Kosygin).

А. В. ШАЛУНОВ, В. А. НЕСТЕРОВ, Р. Н. ГОЛЫХ, А. С. БОЧЕНКОВ,  
Р. Н. ДОРОВСКИХ, В. Н. ХМЕЛЕВ

**Information about the authors**

*A. V. Shalunov - Doctor of Technical Sciences, Head of the Department of Methods and Measuring Instruments and Automation of the Biysk Technological Institute (branch) of the Polzunov Altai State Technical University.*

*A. V. Nesterov - Candidate of Technical Sciences Associate Professor of the Department of Methods and Measuring Instruments and Automation of the Biysk Technological Institute (branch) of the Polzunov Altai State Technical University.*

*R. N. Golykh - Doctor of Engineering Sciences Associate Professor of the Department of Methods and Measuring Instruments and Automation of the Biysk Technological Institute*

*(branch) of the Polzunov Altai State Technical University.*

*A. S. Bochenkov - postgraduate student of the Department of Methods and Measuring Instruments and Automation of the Biysk Technological Institute (branch) of the Polzunov Altai State Technical University.*

*R. S. Dorovskikh - Research Fellow of the Department of Research Work of Staff and Faculty of the Biysk Technological Institute (branch) of the Polzunov Altai State Technical University.*

*V. N. Khmelev - Doctor of Technical Sciences professor, deputy director for scientific and research activity of the, Biysk Technological Institute (branch) of the Polzunov Altai State Technical University.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.*

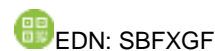
*Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.*

*The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.*



Научная статья  
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)  
УДК: 620.17, 620.18, 621.74

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.012



## РАЗРАБОТКА ТЯЖЕЛОГО МОДИФИКАТОРА ЧУГУНА НА ВЕРМИКУЛЯРНЫЙ ГРАФИТ

Эрнст Сергеевич Закиров <sup>1</sup>, Алексей Геннадьевич Панов <sup>2</sup>

<sup>1</sup> ПАО «КАМАЗ», г. Набережные Челны, Россия

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «ЯГТУ», Ярославль, Россия

<sup>1</sup> maybenixon@yandex.ru, ORCID0000-0002-8827-967X

<sup>2</sup> panov.ag@mail.ru, ORCID 0000-0002-3357-8824

**Аннотация.** В работе представлены результаты разработки, исследования структуры и опытных испытаний тяжёлого модификатора чугуна на вермикулярный графит.

Новый модификатор имеет железо–никель–кремниевую основу, в своём составе содержит классические модифицирующие элементы магний и редкоземельные металлы.

При изготовлении модификатора применяется модифицирование расплава поверхностно-активными металлами для увеличения жидкотекучести расплава, а также измельчения, повышения однородности и инверсии структуры модификатора. Модификатор разливается центробежным способом в чугунные изложницы толщиной стенки отливки от 5 мм до 20 мм, что обеспечивает чистоту, а также однородность структуры и свойств модификатора.

Плотность нового модификатора составляет 7,0 г/см<sup>3</sup>, что более чем на 10 % превышает плотность чугуна. Магний и РЗМ в модификаторе связаны в устойчивые соединения с никелем и кремнием. Такие плотность и стойкость соединений магния позволяют расширить технологическое окно операции модифицирования и обеспечить повышение воспроизводимости структуры и свойств ответственных литых чугунных деталей.

Обработка новым модификатором чугуна в 100 кг ковшах с кислой футеровкой без его покрытия при расходе модификатора 0,38–0,47 % и исходном содержании серы в чугунном расплаве в диапазоне 0,015–0,017 % позволили получить в структуре отливок не менее 80 % вермикулярного графита (остальное – шаровидный графит), при этом при содержании перлита 20 % чугун имел прочность в диапазоне 345–385 МПа при относительном удлинении 3,5 %.

**Ключевые слова:** чугун, структура, свойства, модифицирование на вермикулярный графит.

---

**Для цитирования:** Закиров Э. С., Панов А. Г. Разработка тяжёлого модификатора чугуна на вермикулярный графит // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т.2. С. 93–98. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.012. EDN: <https://elibrary.ru/SBFXGF>.

---

## DEVELOPMENT OF THE HEAVY MASTER-ALLOY FOR COMPACTED GRAPHITE IRON

Ernest S. Zakirov <sup>1</sup>, Alexey G. Panov <sup>2</sup>

<sup>1</sup> KAMAZ, Naberezhnye Chelny, Russia

<sup>2</sup> Kazan Federal University, Kazan, Russia,

<sup>2</sup> YAGTU, Yaroslavl, Russia

<sup>1</sup> maybenixon@yandex.ru, ORCID 0000-0002-8827-967X

<sup>2</sup> panov.ag@mail.ru, ORCID 0000-0002-3357-8824

**Abstract.** *This paper covers the results of development, study of structure and experimental trials with regard to heavy cast iron modifier to obtain compacted graphite shape.*

*The new modifier is based on iron-nickel-silicon alloy having in its content the conventional modifying elements such as magnesium and rare-earth metals (REM).*

*To produce modifier the melt is modified by means of surfactant metals. This is used to improve fluidity of the melt as well as to refine the grain structure and increase homogeneity of the modifier structure. The modifier is poured out into cast iron moulds with a section thickness of 5 to 20 mm by centrifugal way, thus providing purity and homogeneity of the modifier structure and properties.*

*The density of the new master-alloy is 7.0 g/cm<sup>3</sup> which is more than 10% higher than that of the iron melt. Magnesium and REM in the modifier are bonded to nickel and silicon in a stable manner. Such densities and strengths of magnesium compounds make it possible to enlarge the technological window of modifying operations and to ensure increased reproducibility of structure and properties of critical cast iron parts.*

*Processing with the new modifier of cast iron in 100 kg ladles with acid lining without its coating at the consumption of the modifier 0,38-0,47 % and the initial sulphur content in the iron melt in the range 0,015-0,017 % allowed to obtain in the castings structure not less than 80% compact graphite (the rest is spheroidal graphite), in this case with 20 % perlite content the strength of iron was in the range 345-385 MPa with relative elongation of 3,5 %.*

**Keywords:** *cast iron, structure, properties, modification to vermicular graphite.*

---

**For citation:** Zakirov, E. S. & Panov, A. G. (2022). Development of the heavy master-alloy for compacted graphite iron. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 93-98. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.012. EDN: <https://elibrary.ru/SBFXGF>.

---

### ВВЕДЕНИЕ

Чугун с вермикулярным графитом (ЧВГ) является перспективным конструкционным материалом для деталей машиностроения, а также других отраслей народного хозяйства.

ЧВГ сочетает в себе высокие прочностные характеристики, с высокими показателями теплопроводности, пределом текучести, демпфирующей способностью и низким коэффициентом теплового расширения, а также хорошей обрабатываемостью, и вместе с тем имеет хорошие литейные свойства: низкий коэффициент усадки и высокий показатель жидкотекучести.

Указанные преимущества обусловлены своеобразной морфологией графитовых включений, имеющих вермикулярную форму. При

этом наилучшие характеристики ЧВГ достигаются при содержании в его структуре вермикулярного графита не менее 80 % [1].

Традиционно для получения ЧВГ используются железо-кремний-магниевого модификаторы (ФСМг), дополнительно содержащие кальций (Ca) и РЗМ (чаще La + Ce). Однако ввиду невысокой плотности ФСМг (порядка 2,0–2,5 см<sup>3</sup>) существует проблема повышенного и нестабильного угара магния на этапе модифицирующей обработки расплава, которая наиболее критична при изготовлении ответственных литых заготовок ЧВГ с жёстким регламентом структуры, особенно получаемых с помощью метода ковшевого модифицирования в ковшах малой емкости до 40 кг, таких деталей, как гильзы блока цилиндра

двигателей внутреннего сгорания, рабочие органы погружных насосов и другие.

Указанное также является одним из главных сдерживающих факторов для развития применения ЧВГ, т.к. для стабильного получения доли вермикулярного графита в заданном количестве, требуется обеспечить воспроизводимый уровень остаточного магния, который ограничен достаточно узкими пределами: 0,08–0,014 %, достичь который при указанном выше недостатке сложно.

Вместе с тем существует целый ряд отливок специального назначения, требования конструкторской документации, для которых определено содержание дополнительных элементов, в том числе и никеля.

Описанная проблематика предопределила актуальность настоящих исследований, которая заключается в необходимости разработки надежного модификатора для получения отливок специального назначения из ЧВГ в ковшах малой емкости, что предлагается достичь за счет применения тяжелых лигатур, содержащих никель.

В рамках данной работы также решается проблема дробимости лигатур [2] системы железо–никель–магний за счет специальной обработки модификатора при выплавке и ускоренного охлаждения при заливке центробежным способом литья.

### МЕТОДЫ

Выплавку опытных образцов лигатур производили на предприятии ООО «НЭК» (г. Елабуга) в индукционных тигельных печах ИСТ-0,16 с графитовым тиглем.

На основании проведенных ранее исследований [3] был разработан состав лигатуры, в соответствии с которым была определена рецептура шихтовки, а также порядок закладки компонентов металлизавалки. Магний и никель использовались в чистом виде и закладывались в плавильную печь, в первую очередь, для создания химического соединения  $MgNi_2$  с целью минимизации выгорания чистого магния.

При расчете количества вводимого магния делали запас на потери по угару 20 %, по РЗМ/ЩЗМ – 10 %.

Дополнительно для уменьшения выгорания магния плавка проводилась с использованием покрывного флюса.

Для обеспечения полного растворения компонентов металлизавалки температура выпуска расплава была задана в пределах 1300–1350 °С.

Для получения мелкозернистой структуры приготовленный расплав разливали в кокиль центробежной машины. Дополнительно, со-

гласно ранее проведенным работам и установленным закономерностям по разработке структуры ФСМг модификаторов [4], при выпуске расплава модификатора в разливочный ковш применили модифицирование в струе металла поверхностно-активными элементами (0,005 % от массы жидкого металла) для измельчения зерна кристаллизующихся фаз.

Производственные испытания полученной лигатуры проводили на литейном заводе ПАО «КАМАЗ» в цехе точного стального литья при модифицировании чугуна на вермикулярный графит.

Выплавку чугуна осуществляли в индукционных тигельных печах ИСТ-0,25. С учетом явления структурной наследственности чугунов, связанного с исходной структурой шихтовых материалов, расплав перегревали до температуры 1600 °С [5], с выдержкой 30 мин и последующим охлаждением до рабочей температуры заливки 1400...1450 °С.

Модифицирование осуществляли вбросом навески лигатуры на дно ковша, при этом опробовали три варианта расхода лигатуры.

Таблица 1 – Расход лигатур

Table 1 - Master-alloy consumption

№ ковша	Вес металла в ковше, кг	Навеска лигатуры, %
1	89,4	0,27
2	83,5	0,38
3	84,4	0,47

Отбор проб для физико-механических исследований производили через 1 минуту после наполнения ковша металлом для обеспечения полного растворения элементов лигатуры в чугунном расплаве.

С каждого из трех ковшей для определения механических свойств заливали по три стандартные клиновидные пробы в соответствии с ГОСТ 7293-85 [6]. Таким образом, для каждого ковша проводили исследования 6 образцов (по два образца с одной клиновидной пробы), с этих же образцов проводили исследование микроструктуры металла.

Качественный и количественный анализ микроструктуры опытных лигатур и чугуна осуществляли методом световой микроскопии по ГОСТ 3443-87 [7] на микроскопе ф. Meiji Techno с использованием пакета прикладных программ Thixomet для получения цифрового изображения микроструктуры.

Определение твердости производилось на твердомере типа ТШ-2М в соответствии с ГОСТ 9012-59 [8].

Определение прочностных характеристик чугуна осуществлялось на универсальной ис-



пытательной машине типа ZD-10/90 ф. «Fritz Heckert» по ГОСТ 1497-84 «Металлы. Методы испытаний на растяжение».

Определение химического состава отбеленных проб чугуна толщиной 3 мм производилось на спектрометре оптическом эмиссионном Spectrolab M8 ф. Spectro по ГОСТ 27611-88 [9].

Локальный и интегральный химический состав образцов лигатур исследовали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 LMN с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа OxfordInstruments INCA Energy 250/X-max 20.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчетный и фактически полученный химический состав лигатуры по основным элементам представлен в таблице 2. Фото микроструктуры полученной лигатуры представлено на рисунке 1. Химический состав до (0) и после (1, 2, 3) модифицирования тремя разными навесками лигатуры представлен в таблице 3.

Таблица 2 – Химический состав лигатуры

Table 2 - Master-alloy chemical composition

	Mg	Si	Fe	Ni	La	Ce
<i>Расчет</i>	4,0-4,5	4,0-6,0	–	40-45		$\Sigma=$ 5,5-6,5
<i>Факт</i>	4,15	4,8	37,7	43,3	1,9	3,85

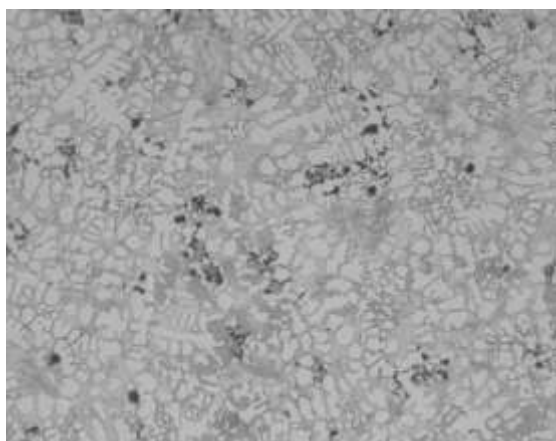


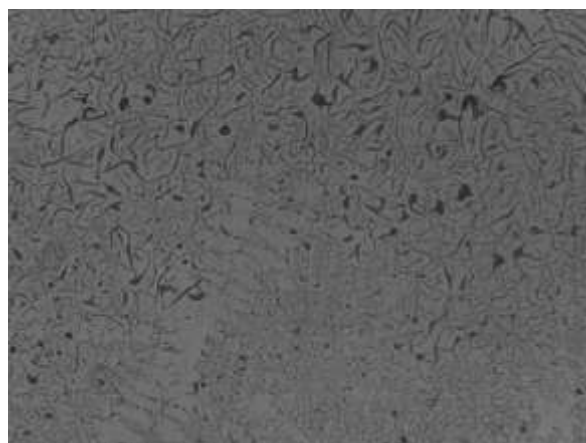
Рисунок 1 – Микроструктура лигатуры, x100, травлено 4%-ным раствором азотной кислоты

Figure 1 - Master-alloy microstructure, x100, etched with 4% nitric acid solution

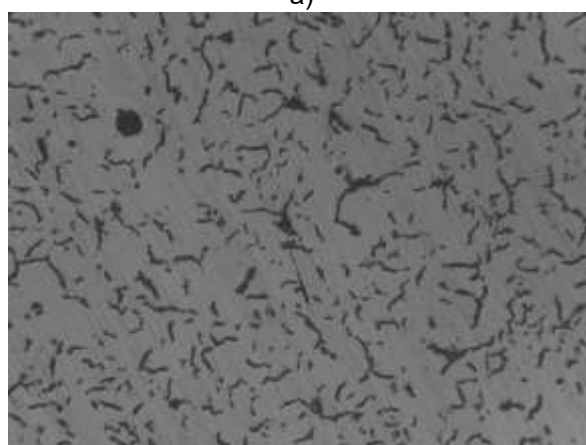
Таблица 3 – Химический состав чугуна

Table 3 - Cast iron chemical composition

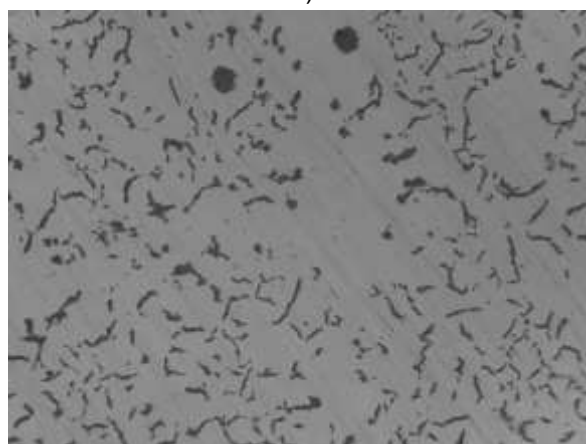
№	S	Si	Ni	Mg	Ce	La
0	0,013	2,17	0,02	–	–	–
1	0,012	2,13	0,14	0,008	0,009	0,004
2	0,012	2,16	0,19	0,011	0,014	0,006
3	0,011	2,16	0,24	0,013	0,017	0,008



а)



б)



в)

Рисунок 2 – Микроструктура чугуна, x100  
а) ковш № 1, 0,27 %, б) ковш № 2, 0,38 %, в) ковш № 3, 0,47 %

Figure 2 - Cast iron microstructure, x100  
а) ladle № 1, 0,27%, б) ladle № 2, 0,38%, в) ladle № 3, 0,47%

Усредненные результаты испытания механических свойств модифицированного чугуна для каждого из трех ковшей представлены в таблице 4, микроструктура модифицированного чугуна – на рисунке 2 и в таблице 5.

## РАЗРАБОТКА ТЯЖЕЛОГО МОДИФИКАТОРА ДЛЯ ЧУГУНА НА ВЕРМИКУЛЯРНЫЙ ГРАФИТ

Как видно из представленных фотографий, для ковша № 1 расхода лигатуры 0,27 %, который существенно ниже (примерно на 30 %) традиционного минимального расхода (0,40 %) аналогичных по содержанию магния и РЗМ основных модифицирующих элементов, но на железокремниевой основе лёгких модификаторов, оказалось недостаточно для формирования вермикулярного графита. Микроструктура представляет собой графит преимущественно пластинчатой формы с сильным разбросом по размеру и неравномерным распределением графитовых включений. Встречаются отдельные включения шаровидной и вермикулярной формы. Металлическая основа практически полностью состоит из феррита, механические характеристики не удовлетворяют марке ЧВГ35.

Таблица 4 – Механические свойства чугуна

Table 4 - Cast iron mechanical properties

№	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	НВ
1	135	–	< 140
2	354	3,6	164
3	372	3,4	183

Таблица 5 – Микроструктура чугуна

Table 5 - Cast iron microstructure

Графит	Матрица
ПГф1,2; ПГд15-350; ПГр 1,2,3,4,8	П6(Ф94)
ВГ80 +ШГф 4,5	П20(Ф80)
ВГ80 +ШГф 4,5	П20(Ф80)

Чугун ковша № 2 с расходом 0,38 % опытного модификатора, несколько меньшим (на 5 %), чем традиционный расход аналогичных лёгких модификаторов, имел в своей структуре вермикулярный графит узелковой и извилистой формы и шаровидный графит правильной формы с равномерным распределением, металлическая матрица перлитно-ферритная (П20/Ф80), доля вермикулярного графита составляет не менее 80 %, что свидетельствует о высокой эффективности модифицирующей лигатуры. По механическим характеристикам полученный металл соответствует марке ЧВГ35 согласно ГОСТ 28394-89.

При расходе 0,47 % (примерно на 18 % больше традиционного минимального расхода лёгкого аналогичного модификатора) на ковше № 3 также была получена структура с долей вермикулярного графита не менее 80 %, металлическая основа перлитно-ферритная (П20/Ф80). При этом по сравнению с чугуном ковша № 2 несколько возросли предел прочности на растяжение и твёрдость – до 370 МПа и 188 НВ соответственно, относи-

тельное удлинение осталось на том же уровне. Также следует отметить, что на некоторых исследованных образцах был обнаружен цементит до 10 %, что наряду с высокими механическими свойствами выглядит логично и объясняется большей навеской лигатуры.

Помимо исследованных микроструктуры и механических свойств полученного металла проведена оценка усвоения основных элементов лигатуры чугуном расплавом, соответствующая диаграмма приведена на рисунке 3.

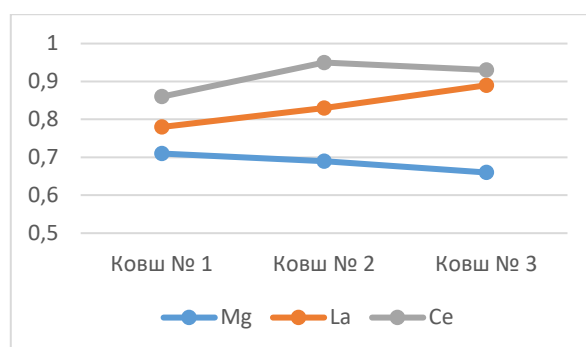


Рисунок 3 – Усвоение элементов лигатуры

Figure 3 - Master-alloy elements recovery

Как следует из диаграммы, усвоение магния чугуном расплавом составило порядка 70 %, элементов РЗМ – свыше 80 %, что обеспечивает более высокую воспроизводимость процесса модифицирования и стабильность структуры, физико-механических и потребительских свойств ЧВГ по сравнению с аналогичным лёгким модификатором.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью проведенных работ являлось повышение стабильности структуры и свойств машиностроительных отливок из чугуна с вермикулярным графитом ответственного назначения на этапе модифицирующей обработки путем применения специальных сфероидизирующих лигатур с заданной структурой и составом, в результате чего сделаны следующие выводы:

- разработанная технология выплавки и заливки модификатора с дополнительным модифицированием ПАЭ пригодна для получения требуемого состава и структуры модификатора;

- разработанные состав и структура модификатора позволяют получать требуемые механические свойства и структуру чугуна, с содержанием вермикулярного графита 80 %;

- достигнуто усвоение магния чугуном расплавом 70 %, элементов РЗМ – свыше 80 %;

- предложенная тяжелая лигатура может быть использована при изготовлении специальных отливок из чугуна с вермикулярным графитом, имеющих дополнительные требования по содержанию никеля в химическом составе, что обосновывает технико-экономическую целесообразность использования тяжелой лигатуры, содержащую никель, которая также реализуется в части снижения брака микроструктуры при модифицировании чугуна на вермикулярный графит в ковшах малой емкости.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шерман, А.Д. Чугун : справочник. – Москва : Metallurgy, 1991. – 316 с.
2. Панов, А.Г., Давыдов, С.В. Исследование изменения микроструктуры литых Fe–Mg–Ni лигатур в зависимости от технологии их модифицирования и скорости охлаждения. – М. : Metallurgy машиностроения. 2022. – № 1. – С. 2–8.
3. Закиров, Э.С., Панов, А.Г. Исследование зависимостей различных концентраций элементов на активность магния в лигатуре системы Fe–Mg–Ni–Si // Прогрессивные литейные технологии : Труды X МНПК НИТУ МИСиС 8–11 ноября 2022 г. / Под ред. проф. В.Д. Белова. – М. : Лаборатория рекламы и печати, 2022. – С. 237–240.
4. Панов, А.Г., Закиров, Э.С. Влияние микроструктуры сфероидизирующих модификаторов FSMg5 на их потребительские свойства // Труды IX Международной научно-практической конференции «Литейное производство сегодня и завтра». – Санкт-Петербург, 2012. – С. 201–206.
5. Исследование структурообразования расплавов чугунов. Влияние наследственности на свойства отливок из ЧВГ / А.Г. Панов [и др.] // Литейщик России. – 2010. – № 4. – С. 17–20.
6. ГОСТ 7293-85 «Чугун с шаровидным графитом для отливок». Дата введения 01.01.1987. Официальный сайт: Профессиональные справочные системы «Техэксперт/Кодекс». (дата обращения 10.09.2022).
7. ГОСТ 3443-87. «Отливки из чугуна с различной формой графита». Дата введения 01.07.88. Официальный сайт: Профессиональные справочные системы «Техэксперт/Кодекс». (Дата обращения 10.09.2022).
8. ГОСТ 9012-59 «Металлы. Метод определения твердости по Бринеллю». Дата введения 01.01.60. Официальный сайт: Профессиональные справочные системы «Техэксперт/Кодекс». (Дата обращения 10.09.2022).
9. ГОСТ 27611-88 «Чугун. Метод фотоэлектрического спектрального анализа». Дата введения 01.01.1989. Официальный сайт: Профессиональные справочные системы «Техэксперт/Кодекс». (Дата обращения 10.09.2022).

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.*

*The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.*

### Информация об авторах

*Э. С. Закиров – и.о. главного металлурга ПАО «КАМАЗ».*

*А. Г. Панов – доктор технических наук, профессор кафедры «Материалов, технологий и качества» Набережночелнинского института (филиала) ФGAOU BO KФУ, профессор кафедры технологий материалов, стандартизации и метрологии ФГБОУ ВО ЯГТУ.*

### REFERENCES

1. Sherman, A.D. (1991). Cast Iron: Handbook. Moscow: Metallurgy. (In Russ.).
2. Panov, A.G. & Davydov, S.V. (2022). Investigation of change in microstructure of cast Fe-Mg-Ni ligatures depending on technology of their modification and cooling rate. M. : Metallurgy of Mechanical Engineering. (1). 2-8. (In Russ.).
3. Zakirov, E.S. & Panov, A.G. (2022). The study of dependences of various concentrations of elements on the activity of magnesium in the ligature system Fe-Mg-Ni-Si. Advanced Casting Technologies: Proceedings of X ISPC NITU MISiS 8-11 November 2022. M. : Laboratory of Advertising and Press, 237-240. (In Russ.).
4. Panov, A.G. & Zakirov, E.S. (2012). Influence of microstructure of spheroidizing modifiers FSMg5 on their consumer properties. Proceedings of IX International Scientific and Practical Conference "Foundry Production today and tomorrow". St. Petersburg. 201-206. (In Russ.).
5. Panov, A.G. [etc.] (2010). Study of structure formation of cast iron melts. Influence of heredity on properties of castings from CGI. Foundryman of Russia. (4). 17-20. (In Russ.).
6. Cast Iron with spheroidal graphite for castings. (1987). HOST 7293-85 from 1 Jan 1987. Retrieved from <https://docs.cntd.ru/>. (In Russ.).
7. Castings from cast iron with different forms of graphite. (1988). HOST 3443-87 from 1 July 1987. Retrieved from [https://docs.cntd.ru](https://docs.cntd.ru/). (In Russ.).
8. Metals. Method for determination of Brinell hardness. HOST 9012-59 from 1 Jan 1960. Retrieved from [https://docs.cntd.ru](https://docs.cntd.ru/). (In Russ.).
9. Cast Iron. Method of photoelectric spectral analysis. HOST 27611-88 from 1 Jan 1989. Retrieved from [https://docs.cntd.ru](https://docs.cntd.ru/). (In Russ.).

### Information about the authors

*E. S. Zakirov - Acting Chief Metallurgist of KAMAZ.*

*A. G. Panov - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of "Materials, Technologies and Quality" of the Naberezhnye Chelny Institute (branch) of the FGAOU IN KFU, Professor of the Department of Materials Technologies, Standardization and Metrology of the FGBOU in YAGTU.*



Обзорная статья  
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)  
УДК: 620.187:669.2/7

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.013



## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ СИСТЕМ Al–Si, Mn–Fe–Co МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Юлия Андреевна Шлярова <sup>1</sup>, Виталий Владиславович Шляров <sup>2</sup>,  
Ирина Алексеевна Панченко <sup>3</sup>, Сергей Валерьевич Коновалов <sup>4</sup>,  
Роман Анатольевич Филипьев <sup>5</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, Россия

<sup>5</sup> Kuzbass Institute of the Federal Penitentiary Service of Russia

<sup>1</sup> rubannikova962mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5677-1427>

<sup>2</sup> shlyarov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8130-648X>

<sup>3</sup> i.r.i.ss@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1631-9644>

<sup>4</sup> konovalov@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

<sup>5</sup> Filipiev@live.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8165-0141>

**Аннотация.** Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) относится к числу широко распространенных современных микроскопических методик, предназначенных для получения визуальной информации о микростроении твердофазных объектов (сплавов, металлов и т.д.). В работе приведены области применения сканирующего электронного микроскопа (полупроводники; биология и медицина; химическая, нефтехимическая, горнодобывающая промышленности; научно-исследовательские лаборатории). Проведены примеры анализа различных структур материалов (высокоэнтропийный сплав, силумин, структура изломов алюминиевого сплава А5М), полученных с помощью метода сканирующего электронного микроскопа. Показано, что в микроструктуре высокоэнтропийного сплава системы Mn–Fe–Co–Cr–Ni присутствуют округлые поры (1,3±0,1 мкм). Причиной образования пор может быть специфика технологии проволоочно-дугового аддитивного производства. Структура силумина системы Al–10 % Si демонстрирует многофазный, морфологически разнообразный характер. Облучение электронным пучком силумина сопровождается плавлением алюминия вдоль поверхностей раздела с включениями второй фазы. Излом образца алюминия А5М, разрушенного в условиях усталости, имеет пепельно-серый цвет и сильно шероховатую матовую поверхность. В результате исследований деформационных характеристик технически чистого алюминия А5М было установлено, что образцы технически чистого алюминия в исходном состоянии достигают критической деформации и разрушаются в среднем при 18742±654 циклов. Применение магнитного поля 0,1 Тл постоянной геометрии приводит к увеличению количества циклов до разрушения на 36,8 %, в среднем образцы разрушаются при 25207±2349 циклов.

**Ключевые слова:** сканирующий электронный микроскоп, силумин, высокоэнтропийный сплав, структура, поверхность, анализ, излом.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания (шифр темы 0809-2021-0013).

---

**Для цитирования:** Исследование структуры сплавов систем Al–Si, Mn–Fe–Co методами сканирующей электронной микроскопии / Шлярова Ю. А. [и др.] // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т. 2. С. 99–108. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.013. EDN: <https://elibrary.ru/HSGFBY>.

---

Original article

## STUDY OF THE STRUCTURE OF Al-Si, Mn-Fe-Co ALLOYS BY SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

Yulia A. Shliarova <sup>1</sup>, Vitaly V. Shlyarov <sup>2</sup>, Irina A. Panchenko <sup>3</sup>,  
Sergey V. Konovalov <sup>4</sup>, Roman A. Filipiev <sup>5</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

<sup>1</sup> rubannikova962@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5677-1427>

<sup>2</sup> shlyarov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8130-648X>

<sup>3</sup> i.r.i.ss@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1631-9644>

<sup>4</sup> konovalov@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

**Abstract.** Scanning electron microscopy (SEM) is one of the widely used modern microscopic techniques designed to obtain visual information about the microstructure of solid-phase objects (alloys, metals, etc.). The paper presents the areas of application of a scanning electron microscope (semiconductors; biology and medicine; chemical, petrochemical, mining industries; research laboratories). Examples of analysis of various structures of materials (high-entropy alloy, silumin, fracture structure of A5M aluminum alloy) obtained using the scanning electron microscope method are given. It is shown that rounded pores ( $1.3 \pm 0.1 \mu\text{m}$ ) are present in the microstructure of the high-entropy alloy of the Mn-Fe-Co-Cr-Ni system. The reason for the formation of pores may be the specifics of the wire-arc additive manufacturing technology. The structure of the silumin of the AL-10 %SI system demonstrates a multiphase, morphologically diverse character. Irradiation with an electron beam of silumin is accompanied by melting of aluminum along the interfaces with inclusions of the second phase. The fracture of an A5M aluminum sample destroyed under fatigue conditions has an ash-gray color and a highly rough matte surface. As a result of studying the deformation characteristics of commercially pure A5M aluminum, it was found that samples of commercially pure aluminum in the initial state reach critical deformation and fail on average at  $18742 \pm 654$  cycles. The use of a magnetic field of 0.1 T of constant geometry leads to an increase in the number of cycles to failure by 36.8 %, on average, the samples are destroyed at  $25207 \pm 2349$  cycles.

**Keywords:** scanning electron microscope, silumin, high-entropy alloy, structure, surface, analysis, fracture.

**Acknowledgements:** The research was supported by the framework of the state assignment (subject code 0809-2021-0013).

**For citation:** Shliarova, Yu. A., Shlyarov, V. V., Panchenko, I. A., Konovalov, S. V., Filipiev, R. A. (2022). Study of the structure of Al-Si and Mn-Fe-Co alloys by scanning electron microscopy. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 99- 108. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.013.

### ВВЕДЕНИЕ

Благодаря быстрому развитию современных методов визуализации материаловеды могут наблюдать и правильно анализировать явления, происходящие в микрометровом масштабе [1]. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) является одной из широко используемых систем визуализации в материаловедении и технике [2, 3]. Данная технология была запатентована в 1931 г. Р. Руденбергом, который создал первый в мире электронный микроскоп. Сегодня – это один из наиболее эффективных и передовых методов исследования, который широко используется на предприятиях, в научных, учебных лабораториях. СЭМ характеризует морфологию, кристаллическую структуру и химический состав образца путем сканирования его поверх-

ности сфокусированным пучком электронов. При взаимодействии луча с атомами внутри образца испускаются различные сигналы, включая вторичные электроны, обратно рассеянные электроны, фотоны и рентгеновские лучи. Вторичные электроны чаще всего используются системой СЭМ для получения морфологических изображений материалов с высоким пространственным разрешением.

Стоит отметить, что СЭМ сыграла решающую роль не только в материаловедении, но и в развитии информационных технологий [4], в частности заслуги СЭМ относят к применению анализа данных. При анализе взаимосвязи между материальным процессом и структурой изображения СЭМ использовались для извлечения низкоразмерных проектных переменных для получения набо-

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ СИСТЕМ Al–Si, Mn–Fe–Co МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

ра параметров расчетного процесса с использованием генеративных нейронных сетей [5–7]. Данная технология также широко применяется при анализе взаимосвязи между структурой и свойствами материалов и для прогнозирования их свойств [8–11].

Существуют два основных направления электронной микроскопии: растровая (сканирующая) и трансмиссионная (просвечивающая). Данные направления базируются на использовании соответствующих типов электронных микроскопов.

В растровых электронных микроскопах (РЭМ) электронный луч, сжатый магнитными линзами в тонкий (1–10 нм) зонд, сканирует поверхность образца, формируя на ней растр из нескольких тысяч параллельных линий. Возникающие при электронной бомбардировке поверхности вторичные излучения (вторичная эмиссия электронов, оже-электронная эмиссия и др.) регистрируются различными детекторами и преобразуются в видеосигналы, модулирующие электронный луч в ЭЛТ. Развертки лучей в колонне РЭМ и в ЭЛТ синхронны, поэтому на экране ЭЛТ появляется изображение, представляющее собой картину распределения интенсивности одного из вторичных излучений по сканируемой площади объекта. Увеличение РЭМ определяется как  $M = L/l$ , где  $L$  и  $l$  – длины линий сканирования на экране ЭЛТ и на поверхности образца.

Трансмиссионная микроскопия реализуется с помощью трансмиссионных (просвечивающих) электронных микроскопов (ТЭМ), в которых тонкопленочный объект просвечивается пучком ускоренных электронов с энергией 50–200 кэВ. Электроны, отклоненные атомами объекта на малые углы и прошедшие сквозь него с небольшими энергетическими потерями, попадают в систему магнитных линз, которые формируют на люминесцентном экране (и на фотопленке) светлосильное изображение внутренней структуры. При этом удается достичь разрешения порядка 0,1 нм, что соответствует увеличениям до  $1,5 \times 10^6$  раз. Рассеянные электроны задерживаются диафрагмами, от диаметра которых в значительной степени зависит контраст изображения. При изучении сильно рассеивающих объектов более информативны темнопольные изображения.

Технология электронной микроскопии постоянно развивается:

- 1) совершенствуются способы подготовки образцов;
- 2) разрабатываются методики для получения более качественной и широкой информации;
- 3) улучшается электронная оптика;
- 4) повышается чувствительность методов анализа применением спектрометрических систем;

5) разрабатываются методики компьютерной обработки изображений с целью получения более широкой информации о структуре;

6) тестируются методы компьютеризации, автоматизации путем подключения к микроскопу дополнительной аппаратуры и пр.

### ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Метод электронной микроскопии используется для изучения поверхности объектов, ультратонких срезов тканей, микробов. С его помощью определяют строение жгутиков, вирусов и пр. Оборудование, основанное на этой технологии, широко используется в различных научных и производственных отраслях:

1. Полупроводники, хранение данных. Выполняется анализ дефектов, трехмерная метрология, определяются неисправности, редактируются рабочие схемы.

2. Биология и медицина. Электронные микроскопы применяют в криобиологии, электронной и клеточной томографии, вирусологии, стекловании. С их помощью определяют локализацию белков, анализируют частички, выполняют фармацевтический контроль качества, получают трехмерные изображения тканей.

3. Промышленности. Электронные микроскопы позволяют снимать плоские и трехмерные микрохарактеристики, параметры частиц, проводить динамические эксперименты с материалами, получения изображения высокого разрешения. Они применяются в химической, нефтехимической горнодобывающей отрасли, микро-технологии, судебной медицине и пр.

4. Научно-исследовательские лаборатории. Электронная микроскопия позволяет делать квалификацию материалов, создавать нанопрототипы, исследовать микроструктуры металлов, подбирать материалы и образцы. Микроскопы также применяются для тестирования и снятия характеристик.

Целью настоящей статьи является анализ результатов исследования структуры металлов и сплавов методами сканирующей электронной микроскопии.

### ЭЭМ-АНАЛИЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА Al–Co–Cr–Fe–Ni

В последние два десятилетия внимание исследователей в области физического материаловедения привлечено к исследованию структуры, свойств, методов получения и стабильности так называемых высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) [12, 13], содержащих не менее 5 основных элементов. Такой интерес обусловлен уникальными физико-механическими свойствами ВЭС (коррозионной и износостойкостью, жаро- и криопрочностью, особыми маг-

нитными и электрическими свойствами и т.д.), что делает их перспективными для различных областей использования [14–19].

В работе использовался высокоэнтروпийный сплав Mn–Fe–Co–Cr–Ni следующего химического состава: Co – 25,2 ат. %, Cr – 15,1 ат. %, Fe – 37,8 ат. %, Mn – 3,4 ат. %, Ni – 16,3 ат. %, Al – 0,8 ат. %, Si – 1,4 ат. %

Диаметр комбинированной проволоки Mn–Fe–Co–Cr–Ni составил  $\approx 1,2$  мм, с длиной укладки 10 мм. Образцы были получены послойным нанесением на подложку из стали с помощью плавления проволоки в атмосфере инертного газа ( $Ar = 99,99\%$ ).

Методами сканирующей электронной микроскопии получено изображение структуры образцов высокоэнтропийного сплава Mn–Fe–Co–Cr–Ni.

Анализ изображений, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии, демонстрирует наличие округлых пор ( $1,3 \pm 0,1$  мкм) в микроструктуре сплава (рисунок 1, а). Причиной образования пор может быть специфика технологии проволочно-дугового аддитивного производства. Поры, имеющие форму сфер, образуются из газов, которые попадают в ванну расплава из-за быстрой кристаллизации нанесенного слоя [20–23].

Несмотря на то, что полученный высокоэнтропийный сплав имеет неэквимолярное соотношение элементов, среди которых Fe и Co являются преобладающими и их относительное содержание в сумме составляет  $\approx 65$  ат. %, картирование показало однородное распределение химических элементов (рисунок 1, б–е).

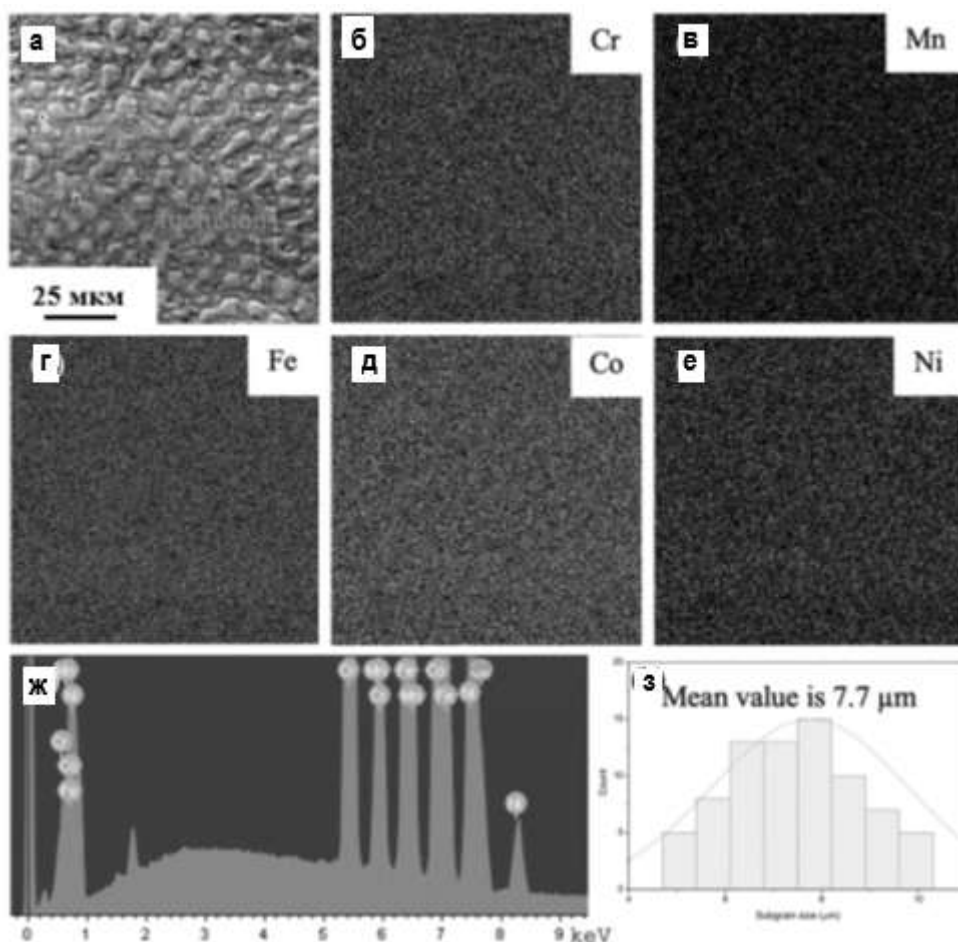


Рисунок 1 – Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения дендритной структуры высокоэнтропийного сплава системы Mn–Fe–Co–Cr–Ni, изготовленного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства; (б)–(е) – изображение структуры участка (а), полученное в характеристическом рентгеновском излучении атомов Cr (б), Mn (в), Fe (г), Co (д), Ni (е); (ж) – энергетические спектры участка (а); (з) – гистограмма поперечного сечения дендритных зерен

Figure 1 - A cross section of a dendritic structure of the Mn–Fe–Co–Cr–Ni - system high-entropy alloy (a) fabricated by wire-arc additive manufacturing; b-f - a structure of the portion (a) obtained in a characteristic X-ray radiation of Cr(b), Mn(c), Fe(d), Co(e), Ni(f) atoms; (g) - characteristic spectra of the portion; h - a histogram of the cross-section of dendritic grains

### СЭМ-АНАЛИЗ AL-SI СПЛАВОВ

Сплавы алюминия с кремнием (силумины) сравнимы по прочностным и коррозионным свойствам с нержавеющей сталью, однако они легче ее, что, несомненно, является плюсом. Прочностные свойства сплава обеспечиваются кремнием, входящим в его состав, а коррозионная стойкость гарантируется образованием защитной оксидной пленки, возникающей на поверхности в окислительных средах, одной из которых является кислород. Выигрывает сплав и по пластичности, он легко повторяет самые сложные формы, заполняя их равномерно. В итоге литье сплава упрощается, а значит, и удешевляется процесс производства [24–26].

Силумин системы Al-10 % Si, являющийся материалом исследования настоящей работы, содержит медь, магний, железо, никель и некоторые другие легирующие элементы. Наличие легирующих элементов способствует, с одной стороны, повышению прочности, а с другой стороны, приводит к снижению трещиностойкости, что обусловлено формированием интерметаллидов пластинчатой морфологии. Характерные изображения структуры травленого шлифа, полученные методами сканирующей электронной микроскопии и демонстрирующие многофазный, морфологически разнообразный характер материала, представлены на рисунке 3 [27].

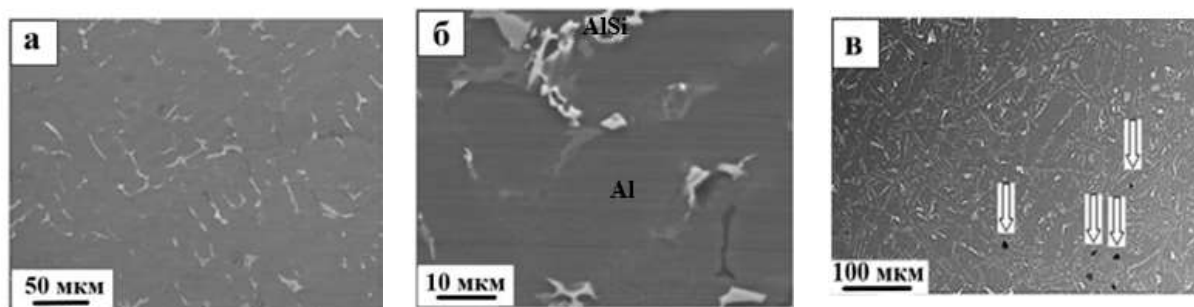


Рисунок 3 – Структура сплава в литом состоянии (на (в) стрелками указаны микропоры).  
Сканирующая электронная микроскопия

Figure 3 - The structure of the alloy in the as-cast state (arrows indicate micropores in (c)).  
Scanning electron microscopy

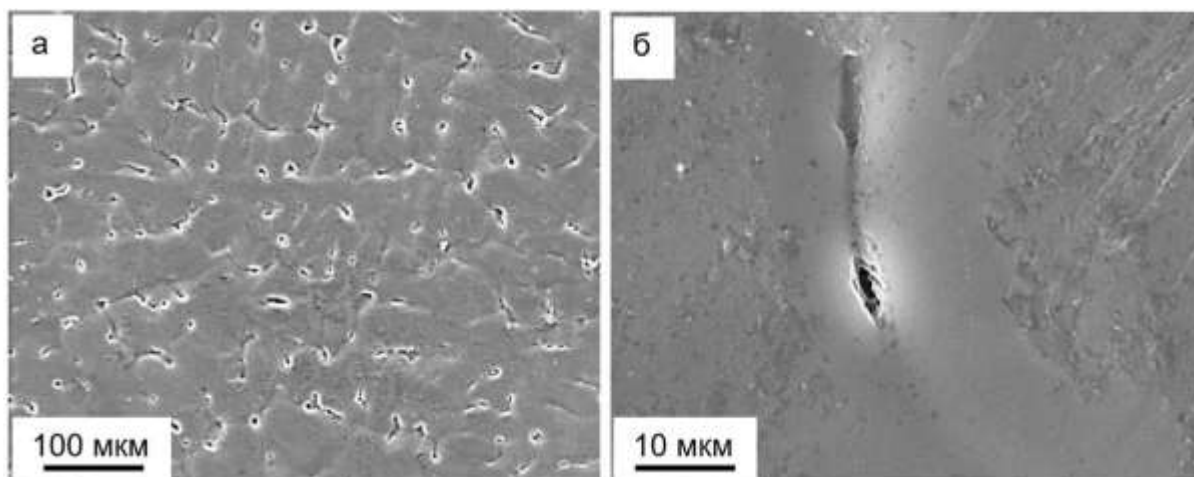


Рисунок 4 – Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхности образца, подвергнутого облучению электронным пучком при плотности энергии пучка электронов 10 Дж/см<sup>2</sup>

Figure 4 - Electron microscopic image of the surface structure of a sample subjected to electron beam irradiation at an electron beam energy density of 10 J/cm<sup>2</sup>



Гомогенизацию поверхностного слоя материала осуществляли, облучая поверхность образцов интенсивным импульсным электронным пучком. Облучение электронным пучком с плотностью энергии  $E_s = 10 \text{ Дж/см}^2$  сопровождается плавлением алюминия вдоль поверхностей раздела с включениями второй фазы (рисунок 4). Ширина расплавленного слоя (вдоль поверхности облучения) достигает (10–15) мкм (рисунок 4, б). Причиной избирательного плавления поверхности является низкий коэффициент теплопроводности включений, что приводит к перегреву прилегающего слоя алюминия при импульсном облучении образцов. В участках образца, свободных от включения, плавление материала не наблюдается, о чем свидетельствуют царапины, оставленные при механической полировке материала (рисунок 4, б) [28, 29].

#### ПРИМЕНЕНИЕ СЭМ-АНАЛИЗА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ИЗЛОМОВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА А5М

В современных условиях эксплуатации материалов проблемы повышения прочности, ресурса, живучести и долговечности материалов выдвигаются в число основных задач. Большинство деталей и механизмов подвергаются циклическим нагрузкам, приводящим к разрушению [30]. Изучение поверхности изломов позволит выявить причины и механизмы, приводящие к разрушению, и впоследствии составить рекомендации по улучшению качества готовой продукции. В современных материаловедческих лабораториях широко применяются методы сканирующей электронной микроскопии для выявления параметров изломов [31–33].

В качестве материала исследования использовали образцы технического чистого алюминия марки А5М, химический состав которого в соответствии с ГОСТ 21631-2019 «Листы из алюминия и алюминиевых сплавов». Усталостные испытания осуществлялись по схеме циклического несимметричного консольного изгиба в условиях многоциклового усталости с частотой нагружения  $3,3 \text{ с}^{-1}$  и одновременном воздействии магнитного поля 0,1 Тл. Образцы для усталостных испытаний имели форму параллелепипеда с параметрами  $4 \times 12 \times 130 \text{ мм}^3$ . Имитация трещины осуществлялась двумя надрезами в виде полукруглости радиусами 22 мм.

В результате исследований деформационных характеристик технического чистого алюминия А5М было установлено, что при

режиме нагружения, описанном выше, образцы технического чистого алюминия в исходном состоянии достигают критической деформации и разрушаются в среднем при  $18742 \pm 654$  циклов. Применение магнитного поля 0,1 Тл постоянной геометрии приводит к увеличению количества циклов до разрушения на 36,8 %, в среднем образцы разрушаются при  $25207 \pm 2349$  циклов. Данные были получены по измерениям количества циклов до разрушения по 5 образцам в каждом из двух режимов. Общий вид поверхности излома образца алюминия А5М, разрушенного в условиях усталости, приведен на рисунке 5.

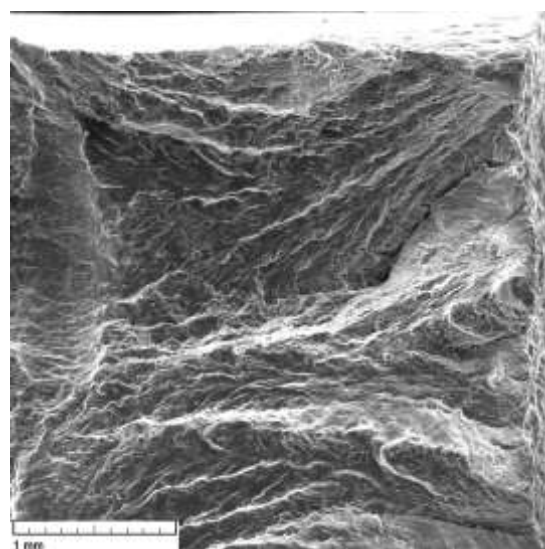


Рисунок 5 – Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхности образца сплава А5М, разрушенного в условиях усталости

Figure 5 - Electron microscopic image of the structure of the surface of the А5М alloy sample, destroyed under fatigue conditions

Стоит отметить, что излом имеет пепельно-серый цвет и сильно шероховатую матовую поверхность. В случае усталостного разрушения сплава А5М зона стабильного роста трещины характеризуется различными элементами структуры, присущими вязкому разрушению, среди которых можно отметить элементы вытяжки и ямки отрыва. Из рисунка 6 (примеры данных зон обведены эллипсами) видно, что форма данных элементов представляет собой конгломераты столбчатой морфологии, вытянутые в направлении разрушения. Размер данных зон может зависеть от количества мест зарождения микропор и относительной пластичности матрицы материала [34].

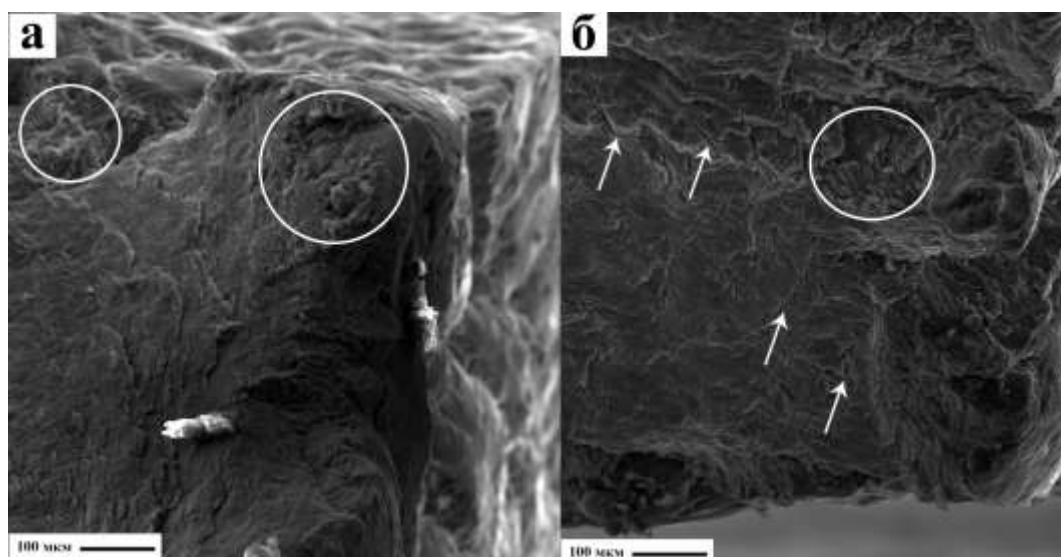


Рисунок 6 – СЭМ изображение структуры поверхности образца сплава А5М, разрушенного в условиях усталости в магнитном поле – «б» и без него – «а»

Figure 6 - SEM image of the surface structure of the A5M alloy sample, destroyed under fatigue conditions in a magnetic field - "b" and without it - "a"

Также стоит отметить, что в образцах, разрушенных при усталости в условиях постоянного действия магнитного поля 0,1 Тл, наблюдается большое количество трещин различного направления, что может говорить об отслоении материала по плоскостям (на рисунке б указаны стрелками).

В результате проведения фрактографического анализа не выявлено принципиальных различий морфологии поверхности разрушения в экспериментах с наложением магнитного поля и без него. Однако испытания сплава А5М при наложении магнитного поля приводит к некой пластификации материала, что выражается в увеличении количества циклов до разрушения. Также отмечаем, что формирование в волокнистой зоне ямок разрушения с элементами вытяжки наблюдается преимущественно в образцах, разрушенных в магнитном поле, причиной этого может служить отслоение материала по плоскости или вязкий скол.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сканирующая электронная микроскопия позволяет получать изображения поверхности исследуемого образца с высокой разрешающей способностью. Также позволяет получать трехмерные картинки, которые будут удобными в процессе изучения структуры различных материалов. В данной работе на примере некоторых сплавов (высокэнтропийный сплав Al-Co-Cr-Fe-Ni, силумин системы Al-10 % Si, поверхность изло-

ма технически чистого алюминия) были получены изображения структуры методом сканирующей электронной микроскопии. Полученные изображения позволили увидеть структуру материалов, структуру, присутствующие фазы, включения вторых фаз, изломы поверхности.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goldstein, J. Practical Scanning Electron Microscopy: Electron and Ion Microprobe Analysis. Springer Science & Business Media, 2012.
2. Reimer, L. Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis // Meas. Sci. Technol. – 2000. – V. 11(12). – P. 1826. – DOI: 10.1088/0957-0233/11/12/703.
3. Clarke, A., Eberhardt, C., Eberhardt, C.N. Microscopy Techniques for Materials Science. – Woodhead Publishing, 2002.
4. Rickman, J.M., Lookman, T., Kalinin, S.V. Materials informatics: from the atomic-level to the continuum // Acta Mater. – 2019. – V. 168. – P. 473–510. – <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.01.051>.
5. LeCun, Y., Bengio, Y., Hinton, G. Deep learning // Nature. – 2015. – V. 521. – P. 436–444. – <https://doi.org/10.1038/nature14539>.
6. An active learning high-throughput microstructure calibration framework for solving inverse structure-process problems in materials informatics / A. Tran [et al.] // Acta Mater. – 2020. – V. 194. – P. 80–92. – <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.04.054>.
7. Image-driven discriminative and generative machine learning algorithms for establishing microstructure-processing relationships / W. Ma [et al.] // J. Appl. Phys. – 2020. – V. 128 (13). – P. 134901. – <https://doi.org/10.1063/5.0013720>.

8. Mining structure–property relationships in polymer nanocomposites using data driven finite element analysis and multi-task convolutional neural networks / Y. Wang [et al.] // *Mol. Syst. Des. Eng.* – 2020. – V. 5. – P. 962–975. – <https://doi.org/10.1039/D0ME00020E>.
9. Beniwal, A., Dadhich, R., Alankar, A. Deep learning based predictive modeling for structure-property linkages // *Materialia*. – 2019. – V. 8. – P. 100435. – DOI:10.1016/j.mtla.2019.100435.
10. Quantifying mechanical properties of automotive steels with deep learning based computer vision algorithms / E. Javaheri [et al.] // *Metals*. – 2020. – V. 10 (2). – P. 163. – <https://doi.org/10.3390/met10020163>.
11. Establishing structure-property localization linkages for elastic deformation of three-dimensional high contrast composites using deep learning approaches / Z. Yang [et al.] // *Acta Mater.* – 2019. – V. 166. – P. 335–345. – <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.045>.
12. George, E.P., Curtin, W.A., Tasan, C.C. Highentropyalloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms // *Acta Materialia*. – 2020. – V. 188. – P. 435–474. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.015>.
13. Рогачев, А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // *Физика металлов и металловедение*. – 2020. – Т. 121. – № 8. – P. 807–841. – DOI: 10.31857/S0015323020080094.
14. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes / J.W. Yeh [et al.] // *Advanced Engineering Materials*. – 2004. – V. 6. – № 5. – P. 299–303. – <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>.
15. Miracle, D.B., Senkov, O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Mater.* – 2017. – V. 122. – P. 448–511. – <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
16. Zhang, W., Liaw, P.K., Zhang, Y. Science and technology in high-entropy alloys // *Sci China Mater.* – 2018. – V. 61. – № 1. – P. 2–22. – <https://doi.org/10.1007/s40843-017-9195-8>.
17. Tsai, M.-H., Yeh, J.-W. High-Entropy Alloys: A Critical Review // *Mater. Res. Lett.* – 2014. – V. 2:3. – № 3. – P. 107–123. – <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>.
18. Alaneme, K.K., Bodunrin, M.O., Oke, S.R. Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high entropy alloys: a review // *J. Mater. Res. Technol.* – 2016. – V. 5. – № 4. – P. 384–393. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2016.03.004>.
19. Extremely high fatigue resistance in an ultrafine grained high entropy alloy / K. Liu [et al.] // *Appl. Mater. Today*. – 2019. – V. 15. – P. 525–530. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.04.001>.
20. Microstructure and mechanical properties of non-equiatom Co<sub>25.4</sub>Cr<sub>15</sub>Fe<sub>37.9</sub>Mn<sub>3.5</sub>Ni<sub>16.8</sub>Si<sub>1.4</sub> high-entropy alloy produced by wire-arc additive manufacturing / K.A. Osintsev [et al.] // *Materials Letters*. – 2022. – V. 312. – P. 131675. – <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131675>.
21. Structure and properties of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy irradiated with a pulsed electron beam / V.E. Gromov [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2022. – V. 19. – P. 4258–4269. – <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.108>.
22. Investigation of Co-Cr-Fe-Mn-Ni Non-Equiatom High-Entropy Alloy Fabricated by Wire Arc Additive Manufacturing / K. Osintsev [et al.] // *Metals*. 2022. – V. 12. – P. 197. – <https://doi.org/10.3390/met12020197>.
23. Microstructure and Phase Composition of the Cr-Mn-Fe-Co-Ni High-Entropy Alloy Obtained by Wire-Arc Additive Manufacturing / K. Osintsev [et al.] // *Key Engineering Materials*. – 2022. – V. 910. – P. 748–753. – <https://doi.org/10.4028/p-p2as1f>.
24. Zolotarevskiy, V.S., Belov, N.A., Glazoff, M.V. Casting aluminum alloys, first ed. Elsevier Science, 2007. – 544 p.
25. Поршневые силумины / Н.А. Белов [и др.]. – М. : Руда и металлы, 2011. – 246 с.
26. Лунев, Ф.А. Силумин. – М. : Ленинград ОНТИ, 1937. – 50 с.
27. Структура и упрочнение силумина, модифицированного электронно-ионной плазмой: монография / В.Е. Громов [и др.]. – Новокузнецк : Издательский центр СибГИУ, 2020. – 285 с.
28. Effect of electron-plasma treatment on the microstructure of Al-11wt%Si alloy / D. Zaguliaev [et al.] // *Materials Research*. – 2020. – V. 23 (2). – P. e20200057. DOI:10.1590/1980-5373-mr-2020-0057.
29. Dispersion of al-si alloy structure by intensive pulsed electron beam / S. Konovalov [et al.] // *Archives of foundry engineering*. – 2019. – V. 19 (2). – P. 79–84.
30. Физические основы повышения усталостной долговечности нержавеющей сталей / Ю.Ф. Иванов [и др.]. – Новокузнецк : Интер-Кузбасс, 2011. – 302 с.
31. Hashemian, S., Keshtiban, P.M., Oskui, A.E. Fracture behavior of the forged aluminum 7075-T6 alloy under mixed-mode loading conditions // *Engineering Failure Analysis*. – 2022. – V. 140. – P. 106610. – <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2022.106610>.
32. Fracture dominant in friction stir spot welded joint between 6061 aluminum alloy and galvanized steel based on microscale tensile testing / T. Matsuda [et al.] // *Materials & Design*. – 2022. – V. 213. – P. 110344. – <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110344>.
33. Qin, D., Chen, C. Research on the mechanical property and failure mechanism of the dieless clinched joints of various aluminum alloys // *Engineering Failure Analysis*. – 2022. – V. 137. – P. 106384. – <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2022.106384>.
34. Шестопалова, Л.П., Лихачева, Т.Е. Методы исследования материалов и деталей машин при проведении автотехнической экспертизы : учеб. пособие. – Москва : МАДИ, 2017. – 180 с.

#### **Информация об авторах**

Ю. А. Шлярова – аспирант кафедры естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финкеля, научный сотрудник лабора-

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ СИСТЕМ Al–Si, Mn–Fe–Co МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

тории электронной микроскопии и обработки изображений (ЭМОИ) Сибирского государственного индустриального университета.

В. В. Шляров – аспирант кафедры естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финкеля, научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии и обработки изображений (ЭМОИ) Сибирского государственного индустриального университета.

И. А. Панченко – кандидат технических наук, доцент кафедры менеджмента качества и инноваций, заведующий лабораторией электронной микроскопии и обработки изображений Сибирского государственного индустриального университета.

С. В. Коновалов – доктор технических наук, профессор, проректор по научной и инновационной деятельности Сибирского государственного индустриального университета.

Р. А. Филиппев – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры организации охраны и конвоирования в УИС Кузбасского института ФСИН России.

### REFERENCES

1. Goldstein, J. (2012). Practical Scanning Electron Microscopy: Electron and Ion Microprobe Analysis. Springer Science & Business Media.
2. Reimer, L. (2020). Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis. *Meas. Sci. Technol.*, (11-12) 1826. DOI:10.1088/0957-0233/11/12/703.
3. Clarke, A., Eberhardt, C. & Eberhardt, C.N. (2002). *Microscopy Techniques for Materials Science*. Woodhead Publishing.
4. Rickman, J.M., Lookman, T. & Kalinin, S.V. (2019). Materials informatics: from the atomic-level to the continuum. *Acta Mater.*, (168) 473-510. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.01.051>.
5. LeCun, Y., Bengio, Y. & Hinton, G. (2015). Deep learning. *Nature*, (521) 436-444. <https://doi.org/10.1038/nature14539>.
6. Tran, A., Mitchell, J.A., Swiler, L.P. & Wildey, T. (2020). An active learning high-throughput microstructure calibration framework for solving inverse structure-process problems in materials informatics. *Acta Mater.*, (194) 80-92. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.04.054>.
7. Ma, W., Kautz, E.J., Baskaran, A., Chowdhury, A., Joshi, V., Yener, B. & Lewis, D.J. (2020). Image-driven discriminative and generative machine learning algorithms for establishing microstructure–processing relationships. *J. Appl. Phys.*, (128-13) 134901. <https://doi.org/10.1063/5.0013720>.
8. Wang, Y., Zhang, M., Lin, A., Iyer, A., Prasad, A.S., Li, X., Zhang, Y., Schadler, L.S., Chen,

W. & Brinson, L.C. (2020). Mining structure-property relationships in polymer nanocomposites using data driven finite element analysis and multi-task convolutional neural networks. *Mol. Syst. Des. Eng.*, (5) 962-975. <https://doi.org/10.1039/D0ME00020E>.

9. Beniwal, A., Dadhich, R., & Alankar, A. (2019). Deep learning based predictive modeling for structure-property linkages. *Materialia*, (8) 100435. DOI:10.1016/j.mta.2019.100435.

10. Ehsan, J., Kumala, V., Javaheri, A., Rawassizadeh, R., Lubritz, J., Graf, B. & Rethmeier, M. (2020). Quantifying mechanical properties of automotive steels with deep learning based computer vision algorithms. *Metals*, (10-2) 163. <https://doi.org/10.3390/met10020163>.

11. Yang, Z., Yabansu, Y.C., Jha, D., Liao, W.-keng, Choudhary A.N., Kalidindi, S.R. & Agrawal, A. (2019). Establishing structure-property localization linkages for elastic deformation of three-dimensional high contrast composites using deep learning approaches. *Acta Mater.*, (166) 335-345. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.045>.

12. George, E.P., Curtin, W.A. & Tasan, C.C. (2020). High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms. *Acta Materialia*, (188), 435-474. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.015>.

13. Rogachev, A.S. (2020). Structure, stability, and properties of high-entropy alloys. *The Physics of Metals and Metallography*, (121-8) 733-764. (In Russ.). DOI: 10.31857/S0015323020080094.

14. Yeh, J.W., Chen, S.-K., Lin, S.-J., Gan, J.-Y., Chin, T.-S., Shun, T.-T., Tsau, C.-H. & Chang, S.-Y. (2004). Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*, (6-5) 299-303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>.

15. Miracle, D.B. & Senkov, O.N. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.*, (122) 448-511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.

16. Zhang, W., Liaw, P.K. & Zhang, Y. (2018). Science and technology in high-entropy alloys. *Sci China Mater.*, (61-1) 2-22. <https://doi.org/10.1007/s40843-017-9195-8>.

17. Tsai, M.-H. & Yeh, J.-W. (2014). High-Entropy Alloys: A Critical Review. *Mater. Res. Lett.*, (2:3-3) 107–123. <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>.

18. Alaneme, K.K., Bodunrin, M.O. & Oke, S.R. (2016). Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high entropy alloys: a review. *J. Mater. Res. Technol.*, (5-4) 384-393. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2016.03.004>.

19. Liu, K., Nene, S.S., Frank, M., Sinha, S. & Mishra, R.S. (2019). Extremely high fatigue resistance in an ultrafine grained high entropy alloy. *Appl. Mater. Today*, (15) 525-530. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.04.001>.

20. Osintsev, K.A., Kononov, S.V., Gromov, V.E., Ivanov, Yu.F., Panchenko, I.A. (2022). Microstructure and mechanical properties of non-equiatomic

Co<sub>25</sub>Cr<sub>15</sub>Fe<sub>37</sub>Mn<sub>3</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>1.4</sub> high-entropy alloy produced by wire-arc additive manufacturing. *Materials Letters*, (312) 131675. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131675>.

21. Gromov, V.E., Konovalov, S.V., Ivanov, Yu.F., Shliarova, Yu.A., Vorobyov, S.V., Semin, A.P. (2022). Structure and properties of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy irradiated with a pulsed electron beam. *Journal of Materials Research and Technology*, (19) 4258-4269, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.108>.

22. Osintsev, K., Konovalov, S., Zaguliaev, D., Ivanov, Y., Gromov, V., Panchenko, I. (2022). Investigation of Co-Cr-Fe-Mn-Ni Non-Equiatomic High-Entropy Alloy Fabricated by Wire Arc Additive Manufacturing. *Metals*, (12) 197. <https://doi.org/10.3390/met12020197>.

23. Osintsev, K., Konovalov, S., Gromov, V., Zaguliaev, D. (2022). Microstructure and Phase Composition of the Cr-Mn-Fe-Co-Ni High-Entropy Alloy Obtained by Wire-Arc Additive Manufacturing. *Key Engineering Materials*, (910) 748-753. <https://doi.org/10.4028/p-p2as1f>.

24. Zolotarevskiy, V.S., Belov, N.A. & Glazoff, M.V. (2007). *Casting aluminum alloys*, first ed. Elsevier Science.

25. Belov, N.A., Belov, V.D., Savchenko, S.V., Samoshina, M.E., Chernov, V.A. & Alabin, A.N. (2011). *Piston silumins. M.: Ore and metals*. (In Russ.).

26. Lunev, F.A. (1937). *Silumin. M.: Leningrad ONTI*. (In Russ.).

27. Gromov, V.E., Zagulyaev, D.V., Ivanov, Yu.F., Konovalov, S.V., Nevsky, S.A., Sarychev, V.D., Budovskikh, E.A. & Rubannikov, Yu.A. (2020). Structure and hardening of silumin modified by electron-ion plasma: monograph. Novokuznetsk: Publishing Center SibGIU. (In Russ.).

28. Zaguliaev, D., Ivanov, Yu., Konovalov, S., Abaturova, A., Gromov, V., Rubannikova, Yu., & Semin, A. (2020). Effect of electron-plasma treatment on the microstructure of Al-11wt%Si alloy. *Materials Research*, (23-2) e20200057. DOI:10.1590/1980-5373-mr-2020-0057.

29. Konovalov, S., Gromov, V., Zagulyaev, D., Ivanov, Yu., Semin, A. & Rubannikova, J. (2019). Dispersion of al-si alloy structure by intensive pulsed electron beam. *Archives of foundry engineering*, (19-2) 79-84.

30. Ivanov, Yu.F., Vorobyov, S.V., Konovalov, S.V., Gromov, V.E. & Koval, N.N. (2011). Physical foundations for increasing the fatigue life of stainless steels. Novokuznetsk: Publishing House «Inter-Kuzbass». (In Russ.).

31. Hashemian, S., Keshtiban, P.M. & Oskui, A.E. (2022). Fracture behavior of the forged aluminum 7075-T6 alloy under mixed-mode loading conditions. *Engineering Failure Analysis*, (140) 106610. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2022.106610>.

32. Matsuda, T., Ogaki, T., Hayashi, K., Iwamoto, C., Nozawa, T., Ohata, M. & Hirose, A. (2022). Fracture dominant in friction stir spot welded joint between 6061 aluminum alloy and galvanized steel based on microscale tensile testing. *Materials & Design*, (213) 110344. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110344>.

33. Qin, D. & Chen, C. (2022). Research on the mechanical property and failure mechanism of the dieless clinched joints of various aluminum alloys. *Engineering Failure Analysis*, (137) 106384. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2022.106384>.

34. Shestopalova, L.P. & Likhacheva, T.E. (2017). *Methods for the study of materials and machine parts during autotechnical expertise: textbook*. allowance. Moscow: MADI.

#### **Information about the authors**

*Yu. A. Shliarova - post-graduate student of the Department of Natural Sciences named prof. V.M. Finkelya, Researcher of the Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing of the Siberian State Industrial University.*

*V. V. Shlyarov - post-graduate student of the Department of Natural Sciences named prof. V.M. Finkelya, Researcher of the Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing of the Siberian State Industrial University.*

*I. A. Panchenko - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Quality Management and Innovation, Head of the Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing of the Siberian State Industrial University.*

*S. V. Konovalov - Doctor of Technical Sciences, Professor, Vice-Rector for Science and Innovation of the Siberian State Industrial University.*

*R. A. Filipiev - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Organization of Security and Convoy at the Penitentiary Service of the Kuzbass Institute of the Federal Penitentiary Service of Russia.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.*

*The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.*



Научная статья  
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)  
УДК 678.742

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.014



## СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИИ МЕЖДУ БУТАДИЕНОВЫМ ЭЛАСТОМЕРОМ И БАЗАЛЬТОВОЙ ТКАНЬЮ

Михаил Михайлович Копырин<sup>1</sup>, Айтал Еремеевич Марков<sup>2</sup>,  
Афанасий Алексеевич Дьяконов<sup>3</sup>, Сахаяна Николаевна Данилова<sup>4</sup>,  
Михаил Петрович Лебедев<sup>5</sup>, Алексей Геннадьевич Туисов<sup>6</sup>,  
Айталиа Алексеевна Охлопкова<sup>7</sup>, Надежда Николаевна Лазарева<sup>8</sup>,  
Анатолий Константинович Кычкин<sup>9</sup>

<sup>1, 2, 3, 5, 6</sup> Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН», Якутск, Россия

<sup>1</sup> mcopyrin91@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6018-6391>

<sup>2</sup> aital.markov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6853-6758>

<sup>3</sup> afonya71185@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6959-368X>

<sup>5</sup> m.p.lebedev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0086-9921>

<sup>6</sup> tuisovag@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6819-1937>

<sup>3, 4, 7, 8</sup> Северо-Восточный федеральный университет им.М.К. Аммосова, Якутск, Россия

<sup>4</sup> dns.sakhayana@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5901-6387>

<sup>7</sup> okhlopko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0691-7066>

<sup>8</sup> lazareva-nadia92@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5090-0793>

<sup>9</sup> Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова, Якутск, Россия

<sup>9</sup> kychkinplasma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5276-5713>

**Аннотация.** Актуальной задачей при создании высококомодульных композитов на основе разных по своей химической природе материалов является надежность их соединения между собой. При введении армирующих наполнителей в эластомерную матрицу также встает вопрос о прочности соединения между материалами, которое отвечает за надежность изделия при эксплуатации. В работе рассматриваются два способа повышения адгезионного соединения между армирующей базальтовой тканью и эластомерной матрицей: нанесение растворенной резиновой смеси в фенилметане (толуол) и нанесение праймера с адгезивом Хемосил 211/411 на поверхность базальтовой ткани. Полученные образцы армированных эластомеров с предварительно обработанной поверхностью базальтовой ткани показали повышение высококомодульных свойств – значения пределов прочности на растяжение составила  $38,1 \pm 2,3$  МПа при первом методе и  $36,4 \pm 2,2$  МПа – при втором, тогда как у исходного армированного эластомера данное значение составило  $29,0 \pm 1,5$  МПа. Нанесение слоя растворенной резиновой смеси позволило повысить показатель адгезии на 16 % по сравнению с исходным армированным образцом. Обработка праймером и адгезивом Хемосил 211/411 улучшило сцепление армирующей ткани с эластомерной матрицей в 10 раз. При испытании прочности соединения образцов обработанных Хемосилом, разрушение происходило по резине и носило когезионный характер, что свидетельствует о прочном взаимодействии субстрата с адгезивом, превышающим прочность эластомера.

**Ключевые слова:** композитный эластомер, адгезия, прочность, обработка поверхности, высококомодульный материал, армированная резина, базальтовая ткань.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке МОН РФ по Государственным заданиям № FSRG - 2020-0017 и № FWRS-2022-0001.

**Для цитирования:** Сравнение способов повышения адгезии между бутадиеновым эластомером и базальтовой тканью / М. М. Копырин [и др.] // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т. 2. С. 109–117. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.014. EDN: <https://elibrary.ru/HENCAI>.

© Копырин М. М., Марков А. Е., Дьяконов А. А., Данилова С. Н., Лебедев М. П., Туисов А. Г., Охлопкова А. А., Лазарева Н. Н., Кычкин А. К., 2022

Original article

## COMPARISON OF METHODS TO INCREASE ADHESION BETWEEN BUTADIENE ELASTOMER AND BASALT FABRIC

Mikhail M. Kopyrin <sup>1</sup>, Aital E. Markov <sup>2</sup>, Afanasii A. Dyakonov <sup>3</sup>,  
Sakhayana N. Danilova <sup>4</sup>, Mikhail P. Lebedev <sup>5</sup>, Aleksei G. Tuisov <sup>6</sup>,  
Aitalina A. Okhlopkova <sup>7</sup>, Nadezhda N. Lazareva <sup>8</sup>, Anatoly K. Kychkin <sup>9</sup>

<sup>1, 2, 3, 5, 6</sup> The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the RAS, Yakutsk, Russia

<sup>1</sup> mkopyrin91@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6018-6391>

<sup>2</sup> aital.markov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6853-6758>

<sup>3</sup> afonya71185@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6959-368X>

<sup>5</sup> m.p.lebedev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0086-9921>

<sup>6</sup> tuisovag@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6819-1937>

<sup>3, 4, 7, 8</sup> M. K. Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia

<sup>4</sup> dns.sakhayana@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5901-6387>

<sup>7</sup> okhlopkova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0691-7066>

<sup>8</sup> lazareva-nadia92@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5090-0793>

<sup>9</sup> V.P. Larionov Institute of Physical-Technical Problems of the North, Yakutsk, Russia

<sup>9</sup> kychkinplasma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5276-5713>

**Abstract.** An actual issue of materials science in the creation of elastomeric high-modulus composites based on materials of different chemical nature is the reliability of their connection to each other. With the introduction of reinforcing fillers into the elastomeric matrix, the question arises of the adhesion between the adhesive and the substrate, which is responsible for the reliability of the products during operation. The article proposes two methods for treating the surface of basalt fabric to increase contact with the rubber matrix: applying a dissolved rubber mixture in phenylmethane (toluene) and treating with layers of Chemosil 211/411. The obtained samples of reinforced elastomers with processing showed an increase in high-modulus properties - the tensile strength values were  $38.1 \pm 2.3$  MPa in the first method and  $36.4 \pm 2.2$  MPa in the second, while for the original reinforced elastomer this value was  $29.0 \pm 1.5$  MPa. The application of a layer of dissolved rubber compound increased the adhesion index by ~16% compared to the original reinforced sample. Treatment with Chemosil 211/411 layers improved the adhesion of the reinforcing fabric with the rubber matrix by 10 times. The test for delamination between materials showed that the destruction occurred along the rubber and was of a cohesive nature. This indicates a strong interaction of the substrate with the adhesive, which exceeds the strength of the elastomer.

**Keywords:** composite elastomer, adhesion, strength, surface treatment, high-modulus material, reinforced rubber, basalt fabric.

**Acknowledgements:** The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under the State Assignments No. FSRG-2020-0017 and No. FWRS-2022-0001.

**For citation:** Kopyrin, M. M., Markov, A. E., Dyakonov, A. A., Danilova, S. N., Lebedev, M. P., Tuisov, A. G., Okhlopkova, A. A., Kychkin, A. K., Lazareva, N. N. & Kychkin, A. A. (2022). Comparison of methods to increase adhesion between butadiene elastomer and basalt fabric. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 109-117. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.014. EDN: <https://elibrary.ru/HEHCAI>.

### ВВЕДЕНИЕ

Эластомеры и композиты на их основе показывают возрастающий интерес в производстве и повседневной жизни, что связано с их уникальным свойством – высокой способностью к многократным обратимым деформациям. Одним из важных факторов надежности при эксплуатации гибридных компози-

тов на основе эластомера и армирующего наполнителя является прочность соединения между адгезивом и субстратом. Также важным фактором при эксплуатации высокомодульных гибридных эластомерных композитов в климатических условиях Арктики и Субарктики является показатель морозостойкости составляющих материалов. Для создания гибридного эластомерного композита, спо-

## СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИИ МЕЖДУ БУТАДИЕНОВЫМ ЭЛАСТОМЕРОМ И БАЗАЛЬТОВОЙ ТКАНЬЮ

собного эксплуатироваться при отрицательных и положительных температурах, возможно применение морозостойких бутадиеновых, изопреновых, силиконовых, бутадиен-нитрильных каучуков с низким содержанием акрилонитрильной кислоты и т. д. [1, 2]. При этом добавление волокон в эластомерную матрицу позволяет повысить срок службы за счет повышения трещиностойкости изделия и придать требуемые свойства изделию (высокие значения прочности, стойкости к циклическим деформациям, модуля упругости и т.д.) [3–5].

Наиболее распространенными по применению высокомодульными армирующими наполнителями являются арамидные, углерод-, стекло- и базальтовые волокна. Данные материалы обладают высокими значениями предела прочности (до 6–7 ГПа) и модуля упругости (до 300 ГПа) и сохраняют стабильность физико-механических свойств в широком диапазоне температур [6–8]. При этом применение базальтового волокна в качестве наполнителя эластомерной матрицы вызывает больший интерес, так как по прочностным свойствам не уступают остальным типам волокон при относительно доступной цене [9]. Особенностью данного материала является высокая химическая стойкость к сильным кислотам и щелочам, что объясняется образованием защитной пленки на поверхности из-за подверженности базальта быстрой адсорбции и частичному растворению, что также приводит к замедлению старения материала [10].

При введении армирующих наполнителей встает вопрос об их адгезионном взаимодействии с эластомерной матрицей. Например, в работе [11] рассматривали применение армирующих волокон для зубчатых ремней. Резорцин-формальдегидлатекс для сравнения армировали поверхностно-оксидированным углеродным волокном марки T700GC-31E и стекловолокном AGY-S2. Авторами была показана взаимосвязь повышения адгезии углеродного волокна с резиной за счет более высокого содержания кислорода на поверхности волокна и, следовательно, более высокой поверхностной энергии. В работе [12] рассматривали долговечность композитного эластомера на основе натурального каучука, наполненного порошком из ротанга, и влияние силанового связующего агента. Было установлено, что добавление связующего агента позволило улучшить показатели усталостной долговечности и свойств старения материала за счет повышения адгезии между матрицей и субстратом. Как показал литературный анализ, наиболее доступным

способом повышения адгезионных показателей при армировании полимерных материалов является предварительная поверхностная обработка наполнителей. В работе [13] показано повышение адгезии полипропилена со стекловолокном за счет поверхностной обработки волокна метилалюмоксаном и гидроксидом α-олефином (9-децен-1-ол). В работе [14] установлено, что плазменное окисление и полимеризация поверхности субстрата приводят к повышению адгезии между стекловолокном и полиэфирной смолой. В патенте [15] представлен способ повышения сцепления между стекловолокном и стирол-бутадиенвинилпиридиновым эластомером за счет поверхностной обработки наполнителя раствором γ-аминопропилтриэтоксисилана, глицерина и воды. Таким образом, разработка альтернативных методов и способов повышения адгезионного сцепления между слоями высокомодульных изделий без усложнения технологического процесса является актуальным вопросом в полимерном материаловедении.

Целью работы является повышение адгезии между базальтовой тканью и эластомерной матрицей на основе бутадиенового каучука марки СКД-В путем нанесения растворенной резиновой смеси в фенолметане (толуол) и праймера с адгезивом Хемосил 211/411 на поверхность базальтовых волокон.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе в качестве объектов исследования выступают высокомодульные гибридные эластомерные материалы, армированные усиливающей тканью методом послойной укладки.

В роли армирующего наполнителя использовалась ткань из базальтового волокна (БТ) марки БТ-11 (100) (Фабрика технических тканей, Россия) с поверхностной плотностью 351 г/м<sup>2</sup> и саржевым переплетением 5/3. Микрофотография ткани приведена на рисунке 1.

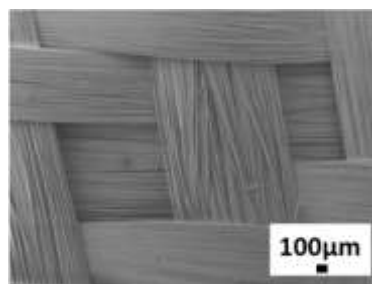


Рисунок 1 – Микрофотография ткани БТ

Figure 1 - Micrograph of tissue BF



На микрофотографии видно, что базальтовая ткань имеет плотное переплетение между пучками волокон, что обусловлено соотношением количества межучочных переплетений волокон базальтовой ткани – 5 : 3.

В качестве эластомерной матрицы использовалась резиновая смесь на основе морозостойкого бутадиенового каучука марки СКД-В с содержанием цис-1,4-звеньев не менее 90 %, являющейся продуктом полимеризации бутадиена в растворе [16] (Сибур, Россия). Смешение ингредиентов резиновой смеси производили на лабораторных вальцах открытого типа Plastograph EC Plus (Brabender, Германия) в течение 20 мин при начальной температуре валков 40 °С. Рецепт и время введения ингредиентов в резиновую смесь приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Рецепт резиновой смеси на основе СКД-В и время введения

Table 1 - The formulation of the rubber compound based on SKD-V and the time of injection

№	Ингредиенты	Масс. ч.	Время введения, мин
1	СКД-В	100,0	0
2	Стеариновая кислота	2,0	0
3	Технический углерод N550	50,0	2
4	Оксид цинка	3,0	5
5	Сульфенамид Ц	0,9	10
6	Сера	1,5	12

Для повышения сцепления волокна с полимерной матрицей использовали два способа. В первом способе на поверхности армирующих наполнителей наносили слой растворенной смеси (РС), которая состояла из резиновой смеси СКД-В и растворителя – толуол. Массовое соотношение резиновой смеси СКД-В и растворителя составляла 1 : 2. Данную РС наносили на ткань и высушивали в сушильном шкафу в течение 15 мин при температуре 45 °С. Во втором способе на поверхность БТ наносили послойно праймер и клей Хемосил 211/411 (Henkel, Германия). При этом после каждого нанесения ткань

просушивали в сушильном шкафу в течение 15 мин при температуре 45 °С.

Изготовление опытных образцов осуществлялось методом послойной укладки: резиновая смесь – армирующий слой ткани – резиновая смесь. Схематическое изображение укладки образцов приведено на рисунке 2.



Рисунок 2 – Изображение армированного материала: слой эластомера – слой базальтовой ткани – слой эластомера

Figure 2 - Image of reinforced material: elastomer layer - basalt fabric layer - elastomer layer

Вулканизацию резиновых смесей и эластомерных композитов осуществляли в гидравлическом прессе ПКМВ-100 (Импульс, Россия) при температуре 155 °С и давлении 10 МПа в течение 20 мин.

Определение упруго-прочностных свойств эластомерных образцов в проводили на испытательной машине Autograph AGS-JSTD (Shimadzu, Япония) согласно стандарту ISO 37-2020. Износостойкость образцов определяли на машине трения МИ-2 (Полимермаш групп, Россия) при использовании абразивной поверхности с зернистостью 150 согласно ISO 4649-85, при этом время проведения испытания составило 5 мин. Твердость композиционных материалов определяли по методу Шор А согласно стандарту ISO 7619-1-2009. Исследование микроструктуры низкотемпературных сколов и поверхности трения образцов проводили на растровом электронном микроскопе JSM-7800F (JEOL, Япония) при низком ускоряющем напряжении в режиме вторичных электронов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 3 приведена диаграмма сравнения относительного удлинения и предела прочности резины и армированных композиционных материалов.

## СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИИ МЕЖДУ БУТАДИЕНОВЫМ ЭЛАСТОМЕРОМ И БАЗАЛЬТОВОЙ ТКАНЬЮ

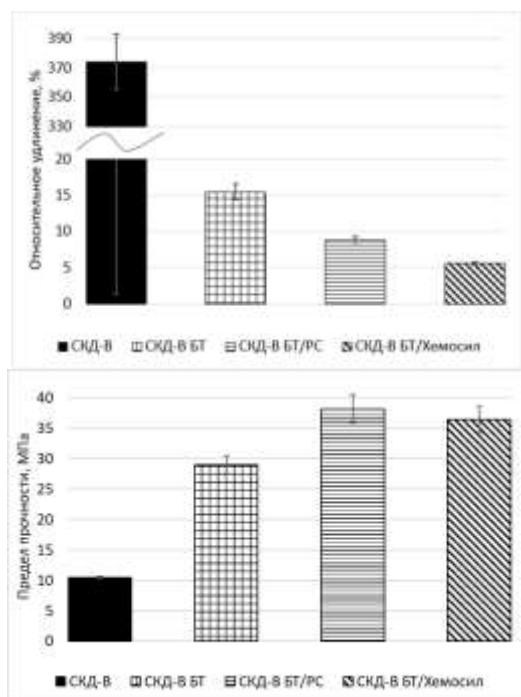


Рисунок 3 – Диаграммы упруго-прочностных свойств эластомеров на основе каучука СКД-В, СКД-В БТ, СКД-В БТ/РС, СКД-В БТ/Хемосил

Figure 3 - Diagrams of physical and mechanical properties of elastomers based on rubber SKD-V, SKD-V BF, SKD-V BF/DC, SKD-V BF/Chemosil

Из диаграммы относительного удлинения видно, что введение армирующего слоя БТ снизило данный показатель с  $374,1 \pm 18,7\%$  до  $15,5 \pm 0,9\%$ . У образца СКД-В БТ/РС данный показатель имеет значение в  $8,9 \pm 0,4\%$ , а у образца СКД-В БТ/Хемосил –  $5,6 \pm 0,2\%$ . В первом случае снижение относительного удлинения связано с сопротивлением базальтовых волокон. В то же время снижение относительного удлинения у образца с нанесением РС может быть связано с появлением резинового каркаса на поверхностном слое ткани и, соответственно, повышению сопротивления при деформации композита. У образца СКД-В БТ/Хемосил зафиксировано максимальное снижение показателя относительного удлинения, что объясняется образованием жесткого каркаса клея и более заметного снижения эластичных свойств композита.

Введение базальтовой ткани существенно повлияло на показатели прочности композитного эластомера. Исходный армированный композит СКД-В БТ показал повышение предела прочности в  $\sim 2,8$  раза по сравнению с резиной СКД-В и составил  $29,0 \pm 1,5$  МПа.

Образцы с нанесением слоев праймера и клея Хемосил 211/411 показали повышение предела прочности до  $36,4 \pm 2,2$  МПа. Максимальное повышение предела прочности наблюдается у образца СКД-В БТ/РС, которая составила  $38,1 \pm 2,3$  МПа. Таким образом, армирование эластомеров базальтовой тканью приводит к снижению относительного удлинения и повышению предела прочности, что придает композитам высокомолекулярные свойства.

На рисунке 4 представлены микрофотографии образцов, полученных методом “хрупкого” скола в жидком азоте.

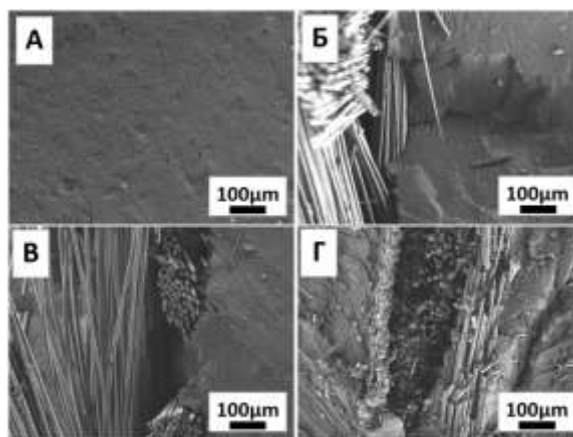


Рисунок 4 – Микрофотографии сколов образцов: а) СКД-В БТ; б) СКД-В БТ; в) СКД-В БТ/РС; г) СКД-В БТ/Хемосил

Figure 4 - Micrographs of chipped samples: а) SKD-V BF; б) SKD-V BF; в) SKD-V BF/DC; д) SKD-V BF/Chemosil

По представленным фотографиям на рисунке 4, б видно, что у образцов СКД-В БТ низкое сцепление ткани с резиной по сравнению с образцами с базальтовой тканью после обработки растворенной смесью (рис. 4, в) и Хемосилом (рис. 4, г). Исходя из рисунка 4, в можно сделать вывод, что растворенная резиновая смесь после нанесения проникает в свободное пространство между волокнами и свулканизировалась во время горячего прессования. На рисунке 4, г видно, что не наблюдается отслоения между компонентами армированного композита, так как Хемосил в процессе вулканизации химически взаимодействует с базальтовой тканью, с одной стороны, и эластомерной матрицей – с другой (перекрестные реакции) [17].

В таблице 2 приведены значения твердости по Шор А исходных армированных резин и композитных эластомеров с обработанными базальтовыми тканями.

Таблица 2 – Твердость по Шор А эластомеров на основе каучука СКД-В, СКД-В БТ, СКД-В БТ/РС, СКД-В БТ/Хемосил

Table 2 - Shore A hardness of elastomers based on rubber SKD-V, SKD-V BF, SKD-V BF/DC, SKD-V BF/Chemosil

Образец	Шор А, усл.ед.
СКД-В	65,6±2,6
СКД-В БТ	66,4±2,7
СКД-В БТ/РС	69,5±3,5
СКД-В БТ/Хемосил	73,5±4,4

По представленным в таблице результатам видно, что армирование базальтовой тканью СКД-В не вызывает изменение показателя твердости и находится на одном уровне с исходной резиной СКД-В. Модифицирование ткани РС повысило значение твердости на 4,7 %, а Хемосилом – 10,7 % по сравнению с СКД-В БТ. Как и было предположено выше, это связано с появлением жесткого каркаса на поверхности модифицированных армирующих наполнителей с проникновением РС в свободное пространство ткани и химически сшитой структуры между слоями с Хемосилом.

На рисунке 5 приведена диаграмма сравнения показателей износостойкости образцов резины СКД-В и гибридных эластомерных композитов.

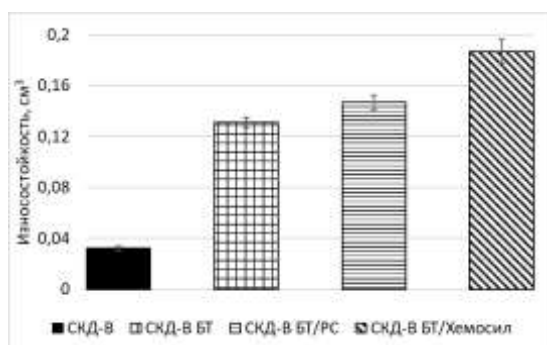


Рисунок 5 – Диаграмма износостойкости эластомеров на основе каучука СКД-В, СКД-В БТ, СКД-В БТ/РС, СКД-В БТ/Хемосил

Figure 5 - Diagram of wear resistance of elastomers based on rubber SKD-V, SKD-V BF, SKD-V BF/DC, SKD-V BF/Chemosil

Из диаграммы видно, что введение базальтовой ткани значительно повлияло на показатели износостойкости. Образец СКД-В БТ показал снижение показателя на износ в

4,1 раза по сравнению с исходной резиной, при этом добавление БТ, модифицированной РС, снизило в 4,6 раза, а обработка БТ Хемосилом – в 5,8 раза. Известно, что показатель износостойкости напрямую зависит от плотности и объема образца, и данная корреляция показателей может быть связана с повышением плотности исследуемых материалов за счет добавления армирующих слоев с обработкой и без.

На рисунке 6 представлены микрофотографии поверхности образцов после испытаний на абразивостойкость.

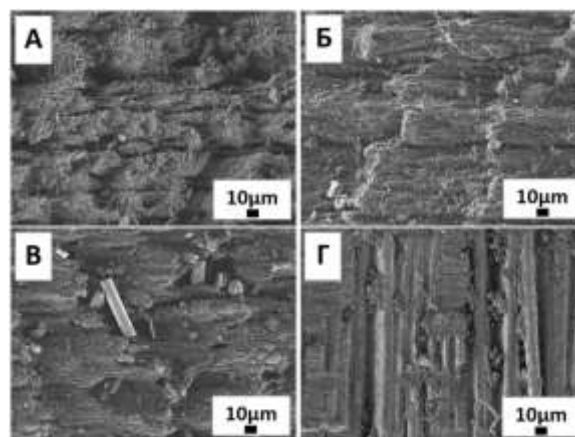


Рисунок 6 – Микрофотографии образцов: а) СКД-В; б) СКД-В БТ; в) СКД-В БТ/РС; г) СКД-В БТ/Хемосил

Figure 6 - Micrographs of samples: a) SKD-V; b) SKD-V BF; c) SKD-V BF/DC; d) SKD-V BF/Chemosil

Из приведенных микрофотографий видно, что армированный образец СКД-В БТ обладает более гладкой и волнообразной поверхностью (рис. 6, б) по сравнению с исходной резиной (рис. 6, а). Это может быть связано с тем, что ткань проявляет себя как регулятор напряжения. В случае армированного композита, обработанной РС, поверхность характеризуется как более гладкая, при этом видны заломы волокон (рис. 6, в). Это может быть обусловлено тем, что обработка с РС способствует к проникновению эластомерной матрицы в ткань между волокнами и, следовательно, часть волокон сильнее истирается. На рисунке 6, г видны волокна на поверхности материала, что указывает на повышенное сцепление между волокном и эластомером.

На рисунке 7 представлена диаграмма результатов испытаний когезионного расслоения резины СКД-В, адгезионного расслоения между эластомером и БТ в зависимости от обработки.

## СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИИ МЕЖДУ БУТАДИЕНОВЫМ ЭЛАСТОМЕРОМ И БАЗАЛЬТОВОЙ ТКАНЬЮ

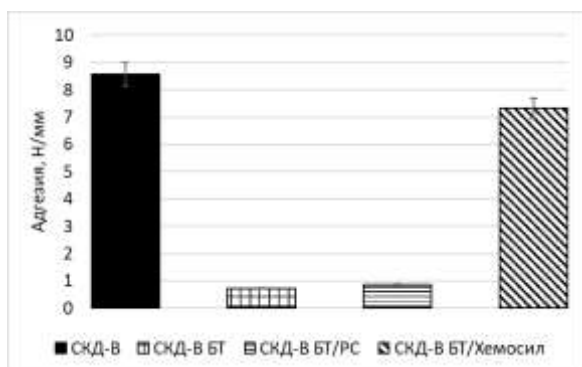


Рисунок 7 – Диаграмма расслоения эластомеров на основе каучука СКД-В, СКД-В БТ, СКД-В БТ/РС, СКД-В БТ/Хемосил

Figure 7 - Diagram of delamination of elastomers based on rubber SKD-V, SKD-V BF, SKD-V BF/DC, SKD-V BF/Chemosil

Из диаграммы видно, что адгезия эластомерной матрицы с БТ существенно ниже когезионной прочности исходной резины. Это связано с тем, что базальтовая ткань термодинамически не совместима с резиновой матрицей. При этом по схеме укладки армированная ткань находится между двумя слоями резины, и в процессе вулканизации не дает им прореагировать.

Образец с БТ, обработанный растворенной смесью, показал повышение адгезии на ~16 % – от 0,73 до 0,85 Н/мм. Значительное повышение адгезии наблюдается у образца СКД-В с БТ предварительно обработанного Хемосилом, адгезия увеличивается в 10 раз по сравнению с исходным армированным образцом и составляет 7,33 Н/мм. При испытании на расслоение, разрушение носит когезионный характер. Это свидетельствует о том, что адгезия между наполнителем и матрицей превышает когезионную прочность резины.

На рисунке 8 представлены микрофотографии образцов после испытания на прочность адгезии.

На рисунках 8, а и б зафиксировано наличие остаточных волокон на поверхности эластомера после расслоения. На рисунке 8, б наблюдаются волокна непосредственно на поверхности эластомера, когда как на рисунке 8, а они лежат хаотично. Предположительно, это связано с увеличением взаимодействия между материалами за счет поверхностной обработки РС. Наибольший интерес вызывает микрофотография образца СКД-В БТ/Хемосил (рис. 8, в). Показано, что пучки волокон хорошо сохранили свое расположение на поверхности резины и при этом наблюдается когезионный тип разрушения. Такие результаты анализа микроструктуры

свидетельствуют о повышении взаимодействия ткани с эластомерной матрицей и коррелируют с выводами испытаний на адгезию.

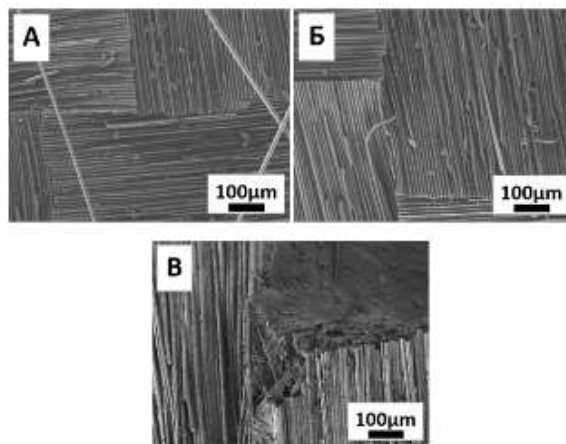


Рисунок 8 – Микрофотографии армированных образцов со стороны слоя эластомера после расслоения: а) СКД-В БТ; б) СКД-В БТ/РС; в) СКД-В БТ/Хемосил

Figure 8 - Micrographs of samples: a) SKD-V BF; b) SKD-V BF/DC; c) SKD-V BF/Chemosil. from the side of the elastomer layer after tests to determine the adhesive characteristics.

### ВЫВОДЫ

В данной работе поверхность наполнителя из базальтовой ткани обрабатывали двумя способами: растворенной в толуоле резиновой смесью и смесью праймера и адгезива Хемосил 211/411. В последующем исследуемые образцы были уложены путем послойной укладки и свулканизированы с резиной на основе каучука СКД-В. На основании проведенных исследований можно сформулировать следующие выводы:

- армирование эластомера БТ придает эластомерному композиту высокомолекулярные свойства за счет повышения деформационной прочности и устойчивости к сдвиговым разрушениям. Обработка РС наполнителя повысило максимальное значение предела прочности – 38,1 МПа. У образцов с нанесением слоев Хемосил 211/411 данный показатель составил 36,4 МПа. При этом показатели относительного удлинения снизились в 24–67 раз по сравнению с резиной СКД-В;
- нанесение на поверхность армирующей ткани РС и Хемосила повышает показатели твердости на 4,7 % и 10,7 % соответственно по сравнению с исходной армированной резиной, что связано в первом случае с проникновением резины в свободное про-

странство ткани и во втором – с образованием жесткого каркаса клея;

- армированный образец СКД-В БТ показал снижение показателя износостойкости в 4,1 раза по сравнению с исходной резиной. У образца с обработанной поверхностью ткани РС данное значение снизилось в 4,6 раза, а у образца с обработкой Хемосилом – в 5,8 раза.

- введение БТ в эластомерную матрицу показало низкое взаимодействие. По сравнению с исходным армированным материалом обработка ткани РС позволила повысить показатель адгезии на 16 %, а нанесение на наполнитель слоев Хемосила – в 10 раз. Разрушение образца в последнем случае носит когезионный характер.

По результатам физико-механических испытаний и исследования микроструктуры композиционных эластомерных материалов можно сделать вывод, что армирующие ткани лучше контактируют с поверхностью эластомера в случае нанесения праймера и клея Хемосил 211/411.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Использование неодимовых каучуков в резинах протекторов и боковин шин / А.Е. Корнев [и др.] // Каучук и резина. – 2004. – № 6. – С. 7–10.
2. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Резины и резинотехнические изделия / под общ. ред. С.В. Резниченко и Ю.Л. Морозова. – М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 735 с.
3. Conway, K.M. & Pataky, G.J. (2022). Aramid Fiber Surface Area Impact on Elastomer Crack Growth. *Exp Mech.* (In Eng). DOI:10.1007/s11340-022-00901-2.
4. Müller, K., Reußmann, T., Lützkendorf, R. & Schmitt, M. (2011). Aramid pulp for the reinforcement of thermoplastic elastomers. *Int Polym Sci Technol*, 38, 1-4. (In Eng). DOI:10.1177/0307174X110380050.
5. Andreopoulos, A.G., Konstantinidou, A.V. & Petsalas, H.J. (1989). Elastomeric polyurethanes reinforced with aramid fibers. *J. Appl. Polym. Sci*, 38, P. 2073-2078. (In Eng). DOI:10.1002/app.1989.070381109.
6. Тростянская, Е.Б. Армированные пластики: справ. пособие / под ред. Г.С. Головкина, В.И. Семенова. – М.: МАИ, 1997. – 268 с.
7. Newcomb, B.A. (2016). Processing, structure, and properties of carbon fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 91, 262-282. (In Eng). DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.10.018.
8. Huang, X. (2009). Fabrication and Properties of Carbon Fibers. *Materials*, Vol. 2(4), 2369-2403. (In Eng). DOI:10.3390/ma2042369.
9. Ибатуллина, А.Р. Обзор производителей и сравнение свойств сверхпрочных высокомодульных волокон // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 19. – С. 136–139.
10. Dalinkevich, A.A., Gumargalieva, K.Z., Marakhovskiy, S.S. & Soukhanov, A.V. (2009). Modern basalt fibrous materials and basalt fiber-based polymeric composites. *Journal of Natural Fibers*, 6(3), 248-271. (In Eng). DOI: 10.1080/15440470903123173.

11. Bai, S., Jones, M.P., Pech de Laclause, T., Jiang, Q., Mautner, A., Swolfs, Y. & Bismarck, A. (2022). Towards robust synchronous belts: influence of surface characteristics on interfacial adhesion. *Composite Interfaces*, 1-15. (In Eng). DOI: 10.1080/09276440.2022.2029311.

12. Ismail, H., Muniandy, K. & Othman, N. (2012). Fatigue life, morphological studies, and thermal aging of rattan powder-filled natural rubber composites as a function of filler loading and a silane coupling agent. *Bio Resources*, 7(1), 0841-0858. DOI:10.15376/biores.7.1.0841-0858.

13. Etcheverry, M. & Barbosa, S.E. (2012). Glass fiber reinforced polypropylene mechanical properties enhancement by adhesion improvement. *Materials*, 5(6), 1084-1113. (In Eng). DOI:10.3390/ma5061084.

14. Cech, V., Knob, A., Hosein, H.A., Babik, A., Lepcio, P., Ondreas, F. & Drzal, L.T. (2014). Enhanced interfacial adhesion of glass fibers by tetra vinylsilane plasma modification. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 58, 84-89. (In Eng). DOI:10.1016/j.compositesa.2013.12.003.

15. Способ повышения адгезии стекловолокна к резинам: пат. 326775 СССР № 1345942/23-5 : заявл. 07.07.1969 : опубл. 19.01.1972, Бюл. № 4.

16. Разработка стойких к авиационным синтетическим маслам резин на основе смесей нитрильных и диеновых каучуков / В.В. Мухин [и др.]. // Вестник СВФУ. 2016. – № 6 (56). – С. 41–50.

17. Crowther, B.G. (ed) Handbook of rubber bonding. UK: iSmithers Rapra Publishing, 2001. – 400 p. (in Eng).

## Информация об авторах

М. М. Копырин – м.н.с. «Лаборатории Композитных Материалов Арктики и Субарктики» Федерального исследовательского центра «Якутский научный центр СО РАН».

А. Е. Марков – инженер-исследователь «Лаборатории Композитных Материалов Арктики и Субарктики» Федерального исследовательского центра «Якутский научный центр СО РАН».

А. А. Дьяконов – к.т.н., с.н.с. «Лаборатории Композитных Материалов Арктики и Субарктики» Федерального исследовательского центра «Якутский научный центр СО РАН», с.н.с. УНТЛ «Технологии полимерных нанокомпозитов» Института естественных наук ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова».

С. Н. Данилова – м.н.с. лаборатории «Полимерные композиты для Севера» Института естественных наук ФГАОУ ВО «Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова».

М. П. Лебедев – член-корреспондент РАН, д.т.н., генеральный директор ФГБУН ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН»

А. Г. Туисов – к.т.н., зав. лабораторией Федерального исследовательского центра «Якутский научный центр СО РАН».

А. А. Охлопкова – д.т.н., профессор химического отделения Института естественных наук ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова».

Н. Н. Лазарева – к.т.н., зав. УНТЛ «Технологии полимерных нанокомпозитов» Института естественных наук ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова».

А. К. Кычкин – к.т.н., в.н.с. ФГБУН «Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН».

## СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИИ МЕЖДУ БУТАДИЕНОВЫМ ЭЛАСТОМЕРОМ И БАЗАЛЬТОВОЙ ТКАНЬЮ

### REFERENCES

1. Kornev, A.E., Bobrov, A.P., Kuzin, V.S. & Zvezdnikov, K.A. (2004). Use of neodymium rubbers in tread and sidewall rubbers. *Int Polym Sci Technol*, (6), 7-10. (In Russ.).
2. Reznichenko, S.V. & Morozova, Yu.L. (2012). The Complete Manual of the Rubberman. Part 1. Rubber and rubber products. Moscow: OOO «Izdatel'skij centr «Tekhinform MAI». (In Russ.).
3. Conway, K.M. & Pataky, G.J. (2022). Aramid Fiber Surface Area Impact on Elastomer Crack Growth. *Exp Mech*. (In Eng). DOI:10.1007/s11340-022-00901-2.
4. Müller, K., Reußmann, T., Lützkendorf, R. & Schmitt, M. (2011). Aramid pulp for the reinforcement of thermoplastic elastomers. *Int Polym Sci Technol*, 38, 1-4. (In Eng). DOI:10.1177/0307174X110380050.
5. Andreopoulos, A.G., Konstantinidou, A.V. & Petsalas, H.J. (1989). Elastomeric polyurethanes reinforced with aramid fibers. *J. Appl. Polym. Sci*, 38, P. 2073-2078. (In Eng). DOI:10.1002/app.1989.070381109.
6. Trostyanskaya, E.B. (1997) Reinforced Plastics: Reference Manual / ed. by. G.S. Golovkina, V.I. Semenova. Moscow : MAI. (In Russ.).
7. Newcomb, B.A. (2016). Processing, structure, and properties of carbon fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 91, 262-282. (In Eng). DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.10.018.
8. Huang, X. (2009). Fabrication and Properties of Carbon Fibers. *Materials*, Vol. 2(4), 2369-2403. (In Eng). DOI:10.3390/ma2042369.
9. Ibatullina, A.R. (2014). Review of manufacturers and comparison of properties of ultra high-strength high-modulus fibers. *Bulletin of Kazan Technological University*, 17(19), 136-139. (In Russ.).
10. Dalinkevich, A.A., Gumargalieva, K.Z., Marakhovskiy, S.S. & Soukhanov, A.V. (2009). Modern basalt fibrous materials and basalt fiber-based polymeric composites. *Journal of Natural Fibers*, 6(3), 248-271. (In Eng). DOI: 10.1080/15440470903123173.
11. Bai, S., Jones, M.P., Pech de Laclause, T., Jiang, Q., Mautner, A., Swolfs, Y. & Bismarck, A. (2022). Towards robust synchronous belts: influence of surface characteristics on interfacial adhesion. *Composite Interfaces*, 1-15. (In Eng). DOI: 10.1080/09276440.2022.2029311.
12. Ismail, H., Muniandy, K. & Othman, N. (2012). Fatigue life, morphological studies, and thermal aging of rattan powder-filled natural rubber composites as a function of filler loading and a silane coupling agent. *Bio Resources*, 7(1), 0841-0858. DOI:10.15376/biores.7.1.0841-0858.
13. Etcheverry, M. & Barbosa, S.E. (2012). Glass fiber reinforced polypropylene mechanical properties enhancement by adhesion improvement. *Materials*, 5(6), 1084-1113. (In Eng). DOI:10.3390/ma5061084.
14. Cech, V., Knob, A., Hosein, H.A., Babik, A., Lepcio, P., Ondreas, F. & Drzal, L.T. (2014). Enhanced interfacial adhesion of glass fibers by tetravinylsilane plasma modification. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 58, 84-89. (In Eng). DOI:10.1016/j.compositesa.2013.12.003.
15. Satoru, O., Tokudji, F., Kunio, M., Tomikadju, S., Hiroyaki, H. & Sabure, N. Method for increasing the adhesion of glass fibers to rubbers. Pat. 326775. USSR, published on 19.01.1972. Bull. No. 4. (In Russ.).
16. Mukhin, V.V., Petrova, N.N., Kapitonov, E.A. & Afanasiev, A.V. (2016). Development of rubbers based on mixtures of nitrile and diene rubbers that are resistant to aviation synthetic oils. *Vestnik of NEFU*, 6(56), 41-50. (In Russ.).
17. Crowther, B.G. (ed) Handbook of rubber bonding. UK: iSmithers Rapra Publishing, 2001. 400 p. (In Eng).

### Information about the authors

M. M. Kopyrin - Junior Researcher "Laboratory of Composite Materials of Arctic and Subarctic" of the Federal Research Center "The Yakut Scientific Center of the Siberian Branch of the RAS".

A. E. Markov - Research Engineer "Laboratory of Composite Materials of Arctic and Subarctic" of the Federal Research Center "The Yakut Scientific Center of the Siberian Branch of the RAS".

A. A. Dyakonov - Candidate of Technical Sciences, senior researcher "Laboratory of Composite Materials of Arctic and Subarctic" of the Federal Research Center "The Yakut Scientific Center of the Siberian Branch of the RAS", senior researcher of the educational, scientific and technological laboratory "Technologies of polymer nanocomposites", Institute of Natural Sciences, NEFU.

S. N. Danilova - Junior Researcher of the Laboratory "Polymer Composites for the North", Institute of Natural Sciences, NEFU.

M. P. Lebedev - corresponding member of RAS, Doctor of Technical Sciences, chief researcher, V.P. Larionov Institute of Physical-Technical Problems of the North, Siberian Branch of the RAS.

A. G. Tuisov - Candidate of Technical Sciences, senior researcher of the Federal Research Centre "The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the RAS".

A. A. Okhlopko - Doctor of Technical Sciences, professor of the Chemical Department, Institute of Natural Sciences, NEFU.

N. N. Lazareva - Candidate of Technical Sciences, Head of the educational, scientific and technological laboratory "Technologies of polymer nanocomposites", Institute of Natural Sciences, NEFU.

A. K. Kychkin - Candidate of Technical Sciences, leading researcher of the "V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North of the Siberian Branch of the RAS".

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.

The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.



## К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТОЛСТОПЛЁНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ И ПЬЕЗОКЕРАМИКЕ СИСТЕМЫ ЦТС

Глеб Александрович Кошкин <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт физических измерений, Пенза, Россия

<sup>1</sup> Пензенский государственный университет, Пенза, Россия

<sup>1</sup> gl.koshkin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8353-7812>

**Аннотация.** В работе экспериментально подтверждена возможность получения пьезоэлектрического композиционного покрытия на основе фосфатного связующего и дисперсного пьезокерамического наполнителя на основе цирконата-титаната свинца. Дисперсный наполнитель получен предварительным спеканием пьезокерамики до плотности  $7,5 \text{ г/см}^3$  и высокоэнергетическим помолом в планетарной шаровой мельнице. В качестве фосфатного связующего использована чистая ортофосфорная кислота и ортофосфорная кислота, пассивированная алюминием. Чистая и пассивированная ортофосфорная кислота введена в количестве 1, 5, 10, 15, 20 % сверх массы наполнителя. Компоненты смешаны и разбавлены водой до получения пастообразной консистенции. Паста нанесена на нержавеющую сталь методом трафаретной печати, высушена при комнатной температуре, покрыта графитовым электродом и поляризована в поле напряжённостью  $1 \text{ кВ/мм}$  при охлаждении от температуры  $100$  и  $290 \text{ }^\circ\text{C}$  (температуры Кюри наполнителя). После каждого цикла поляризации измерены значения пьезомодуля  $d_{33}$ , электрической ёмкости  $C_0$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$ . Пьезоэлектрические характеристики обнаружены только для покрытия, содержащего 10 % активной жидкой фазы: при меньшем содержании покрытие имело низкую прочность, при более высоком – не проявляло пьезоэлектрических характеристик после поляризации. Поляризация при охлаждении от температуры Кюри привела к значительному повышению  $d_{33}$ , причём покрытие на основе пассивированной кислоты характеризуется вдвое более высоким значением  $d_{33}$ . На основании полученных результатов предложены механизмы формирования структуры и характеристик пьезопокрытия рассматриваемой системы. Указаны основные способы управления характеристиками получаемого покрытия: пассивация ортофосфорной кислоты, регулирование содержания активной жидкой фазы и термическая обработка нанесённого покрытия. Предложены дальнейшие направления работ с целью получения пьезоэлектрических покрытий на основе фосфатных связующих и пьезокерамического наполнителя.

**Ключевые слова:** пьезоэлектрическое покрытие; фосфатное связующее; фосфатная краска; пьезоэлектрический композит; цирконат-титанат свинца; ортофосфорная кислота; пассивация; пьезомодуль; электрическая ёмкость; диэлектрические потери; поляризация.

---

**Для цитирования:** Кошкин Г. А. К вопросу о получении композиционных пьезоэлектрических толстоплёночных покрытий на фосфатных связующих и пьезокерамике системы ЦТС // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т. 2. С. 118–124. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.015. EDN: <https://elibrary.ru/QINORE>.

---

Original article

## ON THE MATTER OF OBTAINING THE COMPOSITE PIEZOELECTRIC THICK FILM COATINGS BASED OF PHOSPHATE BINDERS AND PZT PIEZO CERAMICS

Gleb A. Koshkin <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Science and Research Institute for Physical Measurements, Penza, Russia

<sup>1</sup> Penza State University, Penza, Russia

<sup>1</sup> gl.koshkin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8353-7812>

**Abstract.** *The possibility of producing piezoelectric composite coating based on the phosphate binder and dispersed lead zirconate-titanate based piezoelectric ceramic filler in experimentally proven in this work. Disperse filler is manufactured by sintering piezoelectric ceramics up to the density of 7.5 g/cm<sup>3</sup> and high energy milling of sintered ceramics in planetary ball mill. Pure orthophosphoric acid and orthophosphoric acid passivated by introduction of aluminum powder were used as a phosphate binder. Pure and passivated orthophosphoric acid is added to the filler in the amount of 1, 5, 10, 15, 20 % in excess of a filler weight. Components are mixed and thinned with water to a paste consistency. Paste was applied on a stainless steel surface via screen printing, dried at room temperature, coated with graphite electrode and poled in 1 kV/mm static electric field during cooling from 100 and 290 °C (the latter being Curie temperature of a filler ceramics). After each poling cycle the values of piezoelectric modulus  $d_{33}$ , electric capacitance  $C_0$ , and dielectric loss factor  $\tan\delta$  were measured. Piezoelectric properties are found for coating containing 10 % of active electric phase, as coatings with lower content had insufficient mechanical strength and coatings with higher content showed no piezoelectric properties after poling. Poling under cooling from Curie temperature of a filler lead to the significant increase in  $d_{33}$ , and coating based on passivated orthophosphoric acid had double the value of  $d_{33}$  compared to one based on pure acid. Based on obtained results mechanisms of structure and properties emergence of a piezoelectric coating in described system were proposed. Main ways to control the properties of a produced coating are noted: passivation of orthophosphoric acid, controlling the active liquid phase content and thermal treatment of produced coating. Directions of the further work to obtain piezoelectric coatings based on phosphate binders and piezoelectric ceramic fillers are proposed.*

**Keywords:** *piezoelectric coating; phosphate binder; phosphate paint; piezoelectric composite; lead zirconate-titanate; orthophosphoric acid; passivation; piezoelectric modulus; electric capacitance; dielectric loss; polarization.*

---

**For citation:** Koshkin, G. A. (2022). On the matter of obtaining the composite piezoelectric thick film coatings based of phosphate binders and PZT piezo ceramics. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 118-124. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.015. EDN: <https://elibrary.ru/QINORE>.

---

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач, стоящих сейчас перед наукой и техникой, является техническое обслуживание, т.е. поддержание в функционирующем и безаварийном состоянии сложных технических объектов: зданий, сооружений, сложного промышленного оборудования, объектов инфраструктуры. Техническое обслуживание невозможно проводить в отсутствие полной и своевременно получаемой информации о состоянии, работоспособности и оставшемся эксплуатационном ресурсе конструкции. Для сбора и обработки информации предложена концепция структурного мониторинга работоспособности (СМР), в рамках которой в конструкцию инте-

грируют массив преобразователей (датчиков), на основании сигнала которых аналитическая система определяет как текущее состояние конструкции, так и оставшийся эксплуатационный ресурс [1].

Функционирование систем СМР невозможно без разработки простого, надёжного и экономически эффективного решения для создания массивов датчиков. Одним из таких решений является использование инкорпорированных в конструкцию простых чувствительных элементов вместо полноценных датчиков, в частности, закреплённых на поверхности или погруженных в объём изделия пьезоэлементов в качестве простых параметрических датчиков [2, 3]. Основными недостат-



ками подобного решения являются, во-первых, хрупкость и ограничения на размер пьезокерамического элемента, накладываемые керамической технологией, и во-вторых, наличие между закреплённым на поверхности пьезоэлементом и конструкцией слоя связующего, учёт влияния которого сопряжён с рядом трудностей [3].

Ограничения, имманентные дискретным керамическим пьезоэлементам, могут быть сняты с использованием пьезоэлектрических композиционных плёнок и покрытий с параэлектрическими матрицами – пьезокрасок. Получению, изучению характеристик и применению пьезокрасок посвящено большое количество работ [4–13]. Во всех приведённых работах пьезоэлектрические краски состоят из порошков пьезокерамики цирконата титаната свинца (ЦТС) и органического связующего материала, в качестве которого используются преимущественно эпоксидные и акриловые полимеры.

Использование органических связующих обуславливает существенные ограничения в применении пьезокрасок. Максимальная температура применения и модуль упругости пьезоэлектрической керамики в общем случае значительно выше таковых у органических связующих материалов, что сужает температурный интервал применения пьезокрасок и уменьшает деформацию, передаваемую от конструкции частицам пьезокерамики.

Неорганические связующие лишены указанных недостатков и, как показано в работе [14], могут быть использованы для получения объёмных пьезоэлектрических композиционных материалов с повышенной объёмной чувствительностью. В связи с этим важно установить возможность использования фосфатных связующих в качестве основы для композиционных пьезочувствительных покрытий – пьезокрасок.

Согласно современным представлениям о природе фосфатных связующих и материалов на их основе, свинец и оксид свинца характеризуются как слишком активные для образования фосфатных вяжущих систем, в то время как металлические и окисленные титан и цирконий для проявления вяжущих свойств при взаимодействии с ортофосфорной кислотой (ОФК) требуют дополнительной активации (термической, механической и т.д.) [15]. Как показывает предыдущая работа, описывавшая получение объёмного композита системы ЦТС-ОФК, при использовании

крупнодисперсного наполнителя данная система обеспечивает получение прочных заготовок, имеющих выраженные пьезоэлектрические свойства [14]. Тем не менее, необходимость использования тонкомолотого наполнителя для изготовления красок может повлечь за собой изменения в характере взаимодействия компонентов смеси. Поэтому вопрос возможности получения краски в системе ЦТС-ОФК является открытым и требует экспериментальной проверки.

В связи с тем, что пригодный для получения красок мелкодисперсный наполнитель характеризуется развитой поверхностью и, следовательно, повышенной химической активностью, представляет интерес рассмотреть влияние предварительной пассивации ОФК. Самый простой способ пассивации – предварительное введение в ОФК активного компонента, частично нейтрализующего кислоту и снижающего, таким образом, скорость взаимодействия связующего с функциональным наполнителем. Предполагаемым эффектом от пассивации ОФК является повышение живучести смеси и, как следствие, замедление процессов структурообразования, гомогенизация продуктов реакции и повышение пьезоэлектрических и диэлектрических характеристик покрытия.

Таким образом, целью настоящей работы является определение возможности использования фосфатных связующих для получения пьезочувствительных покрытий и качественное выявление общих закономерностей формирования характеристик

## МЕТОДЫ

В качестве исходных материалов использованы пьезоэлектрическая керамика марки ЦТС-19 ОСТ 11 0444-87, ОФК ГОСТ 6552-80 квалификации «ч» (концентрации 85 %) и пудра алюминиевая марки ПАП-1 ГОСТ 5494-95.

Пьезоматериал ЦТС-19 был предварительно отпрессован и обожжён до плотности  $7,5 \text{ г/см}^3$ , после чего спеки были раздроблены и подвергнуты помолу в планетарной шаровой мельнице с мелющими телами из диоксида циркония в течение 3 ч в среде изопропилового спирта. Диаграмма гранулометрического состава порошка после помола приведена на рисунке 1.

Измерения проведены на установке Fritsch Analysette 22 Micro Tec Plus.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЬЕЗОЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ ГИРОСКОПИИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ АСПЕКТОВ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

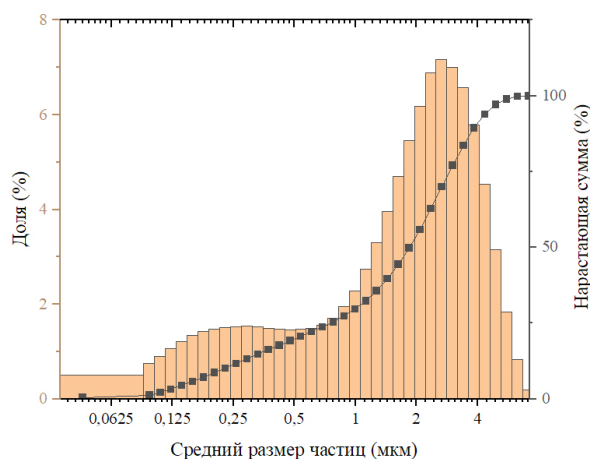


Рисунок 1 – Диаграмма размеров частиц наполнителя

Figure 1 - Diagram of a filler particles size

ОФК использована в чистом виде и пассивирована 5 мас. % алюминиевой пудры.

В качестве проводящей подложки для покрытия использованы диски диаметром 20 мм и толщиной 1 мм, изготовленные из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Стальные диски были протравлены в ОФК в течение 5 мин, промыты в дистиллированной воде и дополнительно очищены в изопропиловом спирте.

При изготовлении покрытия в высушенный после помола порошок ЦТС-19 введено и размолото в агатовой ступке 1, 5, 10, 15, 20 % чистой или частично затворённой ОФК. Полученная масса разведена дистиллированной водой до получения пастообразной консистенции. В связи с испарением воды измерение вязкости или количества вносимой воды не производилось.

Паста нанесена на поверхность стальных дисков методом трафаретной печати (шелкографии) через сито с толщиной полотна 40 мкм.

Полученные образцы высушены при комнатной температуре в течение суток, на покрытые поверхности нанесены вручную графитовые электроды площадью от 0,3 до 0,5 см<sup>2</sup>.

Образцы с электродами поляризованы на установке ПВС-5 (производства НКТБ «Пьезоприбор» г. Ростов-на-Дону) при охлаждении от температуры 100 °С под напряжением 1 кВ. У поляризованных образцов измерены значения пьезомодуля  $d_{33}$  на измерительной установке Piezo Meter Systems Piezotest, электрической ёмкости  $C_0$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  на частоте

1 кГц на установке «Пьезо-П» (производства НКТБ «Пьезоприбор» г. Ростов-на-Дону).

После замера характеристик проведена повторная поляризация при охлаждении от 290 °С – температуры Кюри пьезокерамического материала ЦТС-19. После повторной поляризации образцы подвергнуты естественному старению при комнатной температуре в течение суток, после чего проведено повторное измерение характеристик.

Для образцов, поляризованных от 290 °С, также проведено измерение электрического сопротивления при электрическом напряжении постоянного тока 100 В на тераомметре Е6-13А.

Ввиду невозможности точного задания и контроля толщины нанесённого покрытия, обусловленного ручным нанесением покрытия на установке трафаретной печати, пересчёт электрической ёмкости в диэлектрическую проницаемость не проводился. Также в связи с различиями в площади электродов значения электрической ёмкости не могут быть использованы для сравнения проницаемостей материалов, представленных в виде относительных величин. Тем не менее, значение электрической ёмкости после поляризации при охлаждении от различных температур позволяют выдвинуть предположения о влиянии термообработки на характеристики покрытия.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

В процессе изготовления опытных образцов установлено, что термическая обработка при 290 °С приводит к потемнению и упрочнению покрытия – росту твёрдости и адгезии к поверхности стали. Причём эффект тем значительнее, чем больше содержится жидкого компонента в системе. Для материалов, содержащих 1 и 5 % активной жидкой фазы, эффект практически не наблюдается: как до, так и после термической обработки покрытие легко удаляется графитом, т.е. является непригодным для использования.

Материал с 15 и 20 % активной жидкой фазы характеризуется значительным увеличением прочности, и при этом как до, так и после термической обработки покрытие может быть удалено только с использованием инструмента из закалённой стали, что косвенно свидетельствует о высокой износостойкости полученного покрытия. При этом для покрытий, содержащих 15 и 20 % активной жидкой фазы, пьезоэлектрические свойства не обнаружены.

Покрытие, полученное введением в ЦТС 10 % ОФК, превосходит по твёрдости покрытие, содержащее 1 и 5 % ОФК, и не разрушается при нанесении графитового электрода, но уступает в прочности покрытиям, содержащим 15 и 20 % ОФК, и легко царапается низкоуглеродистой конструкционной сталью, не имеющей термической обработки. При этом только для покрытий, содержащих 10 % активной и пассивированной ОФК, после поляризации наблюдались пьезоэлектрические свойства.

В процессе поляризации установлено, что при подаче напряжения более 1 кВ по-

крытие теряет пьезоэлектрические свойства и становится электропроводным, что свидетельствует о пробое диэлектрического покрытия.

Измеренные значения  $d_{33}$ ,  $C_0$ ,  $\text{tg}\delta$  приведены в таблице 2. Результаты указаны только для успешно поляризованных пьезоэлектрических покрытий.

В результате измерений установлено, что электрическое сопротивление покрытий, поляризованных от температуры 290 °С, составляет не менее  $10^6$  Ом.

Таблица 1 – Усреднённые значения характеристик образцов после циклов поляризации

Table 1 - Mean values of specimen characteristic safter poling cycles

Активная фаза	$d_{33}$ , пКл/Н		$C_0$ , пФ		$\text{tg}\delta$	
	100 °С	290 °С	100 °С	290 °С	100 °С	290 °С
10 % мас. чистой ОФК	15±5	20±3	6200±320	7000±400	0,95±0,1	1,2±0,4
10 % мас. пассивированной ОФК	25±3	52±5	680±50	580±40	0,91±0,3	0,85±0,13

## ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных таблицы 2 следует, что полученное покрытие обладает выраженными пьезоэлектрическими характеристиками. Для материала на основе частично замещённой алюминия ОФК значение пьезомодуля  $d_{33}$  доходит до 50 пКл/Н, что в целом согласуется с данными, полученными для пьезоэлектрических красок на основе эпоксидных смол [8]. Тем не менее, значение пьезомодуля несколько ниже такового для материалов на полимерной основе, содержащих 70 мас. % частиц ЦТС (81,4 пКл/Н), хотя в процитированной работе не указано, какая именно марка пьезокерамического порошка была использована в качестве наполнителя.

Как показал эксперимент, даже при использовании мелкодисперсного наполнителя взаимодействие ЦТС и ОФК является достаточно управляемым для получения стабильной массы, позволяющей формировать на поверхности материала пьезоэлектрические покрытия.

При этом для материала, полученного с использованием предварительной пассивированной ОФК, значение пьезомодуля  $d_{33}$  более чем в два раза превосходит таковое для материала на чистой кислоте, что подтверждает выдвинутые предположения о благотворной роли предварительной пассивации ОФК. Данный аспект, а именно качественный и количественный состав пассивирующих агентов, обеспечивающий максимальные пьезоэлектрические характеристики, требует дальнейшего уточнения ввиду широ-

кой номенклатуры как металлических, так и оксидных порошков, которые можно использовать в этой роли.

Рост механической прочности покрытия при увеличении содержания активной жидкой фазы обусловлен формированием большего количества продуктов реакции, образующих механический каркас покрытия. При этом избыток параэлектрических продуктов реакции препятствует контакту пьезокерамического наполнителя с электродом и невозможности снятия электрического заряда, генерируемого поляризованным покрытием, следствием чего является резкое снижение пьезоэлектрических характеристик получаемого покрытия.

В силу обозначенных выше причин измеренные значения  $C_0$  пьезопокрытий не могут быть использованы для расчёта диэлектрической проницаемости материала. Тем не менее, важно, что изменение  $C_0$  при неизменной площади электрода после поляризации при разных температурах прямо противоположно для покрытий на основе чистой и частично пассивированной ОФК: в первом случае наблюдается рост, во втором – снижение значения характеристики. Хотя на данный момент гипотеза, объясняющая наблюдаемое явление, отсутствует, с наибольшей вероятностью оно обусловлено вызванным пассивацией структурным фактором в связи с тем, что доменная структура и пьезоэлектрические характеристики пьезокерамического наполнителя не отличаются в двух образцах.

Полученные в результате измерений значения  $\text{tg}\delta$  до трёх раз превосходят тако-

вые, полученные для объёмного материала того же состава на крупнодисперсном наполнителе [14]. Согласно существующим представлениям о микроскопических механизмах формирования диэлектрических потерь, за рост  $\tan\delta$  ответственны два фактора: проводимость и поляризация. Очевидно, что имеющее значительно меньшую толщину в сравнении с объёмным материалом пьезоэлектрическое покрытие будет характеризоваться значительно меньшим электрическим сопротивлением, что вносит существенный вклад в диэлектрические потери диэлектрика [16]. С другой стороны, измеренное значение сопротивления покрытий ( $10^6$  Ом) свидетельствует о низкой проводимости покрытия, следовательно, основной вклад в диэлектрические потери вносит поляризация в переменном электрическом поле.

Пониженный  $\tan\delta$  покрытия на основе пассивированной ОФК с наибольшей вероятностью связан более плотной структурой покрытия, обусловленной менее активным химическим взаимодействием исходных компонентов. Причина противоположно направленных изменений  $\tan\delta$  при поляризации от различных температур для покрытий на активной и пассивированной ОФК на данный момент не совсем ясна и требует дополнительного исследования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главная цель настоящей работы – проверка возможности получения пьезочувствительного покрытия на основе пьезокерамики системы ЦТС и фосфатного связующего – успешно достигнута.

Установлено, что предварительная пассивация ортофосфорной кислоты позволяет повысить пьезочувствительность по заряду  $d_{33}$  покрытия до величины, соответствующей пьезоэлектрическим покрытиям на основе органических матриц ( $52 \pm 5$  пКл/Н), чем подтверждается предположение о необходимости пассивации ОФК при использовании меоклдисперсного наполнителя в системе ЦТС–ОФК.

Определено, что использование менее 10 % активной жидкой фазы от массы наполнителя не позволяет получить прочного покрытия, а более 10 % – сформировать у материала пьезоэлектрические свойства. Первый эффект обусловлен недостаточным количеством продуктов реакции для формирования прочной матрицы композиционного материала, второй – избытком продуктов реакции, электрически изолирующим наполнитель. Из этого следует, что в основе формирования ад-

гезии покрытия и его окончательного структурообразования лежит взаимодействие ЦТС и ортофосфорной кислоты, и конечными характеристиками покрытия возможно управлять, воздействуя на этот процесс.

Экспериментально показано, что одним из методов управления процессами химического взаимодействия между связующим и наполнителем и, следовательно, структурообразования, является термическая обработка. Обжиг позволяет ускорить протекание химических реакций и, таким образом, повысить прочность и пьезочувствительность покрытия.

Таким образом, пассивация ОФК, регулирование содержания активной жидкой фазы и термическая обработка нанесённого покрытия – основные инструменты управления процессами структурообразования и формирования конечных пьезоэлектрических и диэлектрических характеристик покрытий на основе ЦТС и фосфатных связующих. Цель дальнейших работ – оптимизация указанных средств для получения пьезоэлектрических покрытий с заданными характеристиками

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Giurgiutiu, V. Structural Health Monitoring with Piezoelectric Wafer Active Sensors. Academic Press, 2014. – 1025 с.
2. Giurgiutiu, V., Lin, B. In situ fabricated smart material active sensors for structural health monitoring // Smart Materials III. SPIE. – 2004. – Т. 5648. – С. 68–78. doi: 10.1117/12.582146.
3. Bhalla, S. Piezoelectric Materials: Applications in SHM, Energy Harvesting and Biomechanics. Piezoelectric Materials. John Wiley & Sons, 2016. – 293с.
4. Newnham, R.E., Safari, A., Sa-Gong, G., Giniewicz, J. Flexible Composite Piezoelectric Sensors // 1984 IEEE Ultrasonics Symposium, IUS 1984. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 1984. – Т. 11. – С. 501–506. doi: 10.1109/ULTSYM.1984.198348.
5. White, N.M., Turner, J.D. Thick-film sensors: past, present and future // Meas. Sci. Technol. – 1997. – Т. 8. – № 1. – С. 1–20. doi: 10.1088/0957-0233/8/1/002.
6. Egusa, S.N., Iwasawa, N. Piezoelectric paints as one approach to smart structural materials with health-monitoring capabilities // Smart Mater. Struct. – 1998. – Т. 7. – № 4. – С. 438–445. doi: 10.1088/0964-1726/7/4/002.
7. Effect of exposure of piezoelectric paint to water and salt solution / P.N. Raptis, R. Stephenson, J.M. Hale, J.R. White // J. Mater. Sci. – 2004. – Т. 39. – № 19. – С. 6079–6081. doi: 10.1023/B:JMSC.0000041705.16488.85.
8. Li, X., Zhang, Y. Analytical study of piezoelectric paint sensor for acoustic emission-based fracture monitoring // Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. – 2008. – Т. 31. – № 8. – С. 684–694. doi: 10.1111/j.1460-2695.2008.01249.x.
9. Payo, I., Hale, J.M. Dynamic characterization of piezoelectric paint sensors under biaxial strain // Sens. Actuators Phys. – 2010. – Т. 163. – № 1. – С. 150–158. doi: 10.1016/j.sna.2010.08.005.

10. Yang, C., Fritzen, C.-P. Piezoelectric paint: characterization for further applications // *Smart Mater. Struct.* – 2012. – Т. 21. – № 4. – С. 1–8. doi: 10.1088/0964-1726/21/4/045017.
11. Study on Impact Monitoring Using a Piezoelectric Paint Sensor / K. Choi, D. Kang, S.-B. Park, L.-H. Kang // *J. Korean Soc. Nondestruct. Test.* – 2015. – Т. 35. – № 5. – С. 349–357. doi: 10.7779/JKSNT.2015.35.5.349.
12. Han, D.-H., Kang, L.-H. Piezoelectric properties of paint sensor according to piezoelectric materials // *Funct. Compos. Struct.* – 2020. – Т. 2. – № 2. – С. 1–11. doi: 10.1088/2631-6331/ab90e1.
13. Energy harvesting from piezoelectric paint films under biaxial strain / I. Payo, D. Rodriguez, J. Oliva, D. Valverde // *Smart Mater. Struct.* – 2020. – Т. 29. – № 5. – С. 1–13. doi: 10.1088/1361-665X/ab79b4.
14. Получение и исследование пьезоэлектрического композита в системе «цирконат-титанатсвинцаортофосфорная кислота» / Г.А. Кошкин, Ч.Г. Пак, А.Е. Розен, В.В. Кикот // *Ползуновский Вестник.* – 2022. – № 1. – С. 139–146. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.01.019.
15. Судакас, Л.Г. Фосфатные вяжущие системы. – СПб.: Квинтет, 2008. – 254 с.
16. Рез, И.С., Поплавко, Ю.М. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электротехнике. – Москва: Радио и связь, 1989. – 288 с.
6. Egusa, S. & Iwasawa, N. (1998). Piezoelectric paints as one approach to smart structural materials with health-monitoring capabilities. *Smart Materials and Structures*, 7(4), 438-445. doi: 10.1088/0964-1726/7/4/002.
7. Raptis, P.N., Stephenson, R., Hale, J.M. & White, J. R. (2004). Effect of exposure of piezoelectric paint to water and salt solution. *Journal of materials science*, 39(19), 6079-6081. doi: 10.1023/B:JMISC.0000041705.16488.85.
8. Li, X. & Zhang, Y. (2008). Analytical study of piezoelectric paint sensor for acoustic emission-based fracture monitoring. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 31(8), 684-694. doi: 10.1111/j.1460-2695.2008.01249.x.
9. Payo, I. & Hale, J.M. (2010). Dynamic characterization of piezoelectric paint sensors under biaxial strain. *Sensors and Actuators A: Physical*, 163 (1), 150-158. doi: 10.1016/j.sna.2010.08.005.
10. Yang, C. & Fritzen, C.-P. (2012). Piezoelectric paint: Characterization for further applications. *Smart Materials and Structures*, 21(4), 1-8. doi: 10.1117/12.923429.
11. Choi, K., Kang, D., Park, S.-B. & Kang, L.-H. (2015). A Study on Impact Monitoring Using a Piezoelectric Paint Sensor. *Journal of the Korean Society for Non-destructive Testing*, 35(5), 349-357. doi: 10.7779/JKSNT.2015.35.5.349.
12. Han, D.-H. & Kang, L.-H. (2020). Piezoelectric properties of paint sensor according to piezoelectric materials. *Functional Composites and Structures*, 2(2), 1–11. doi: 10.1088/2631-6331/ab90e1.
13. Payo, I., Rodriguez, D., Oliva, J. & Valverde, D. (2020). Energy harvesting from piezoelectric paint films under biaxial strain. *Smart Materials and Structures*, 29(5), 1-13. doi: 10.1088/1361-665X/ab79b4.
14. Koshkin, G.A., Pak, Ch.G., Rozen, A.E., Kikot, V.V. (2022). Obtaining and investigation of piezoelectric composite consisting of lead zirconate-titanate and orthophosphoric acid. *Polzunovsky vestnik*, (1), 139-146. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.01.019.
15. Sudakas, L.G. (2008). *Phosphate binder systems*. Saint-Petersburg: Kvintet. (In Russ.).
16. Rez, I.S. & Poplavko, Yu.M. (1989). *Dielectrics. Main properties and application in electronics*. Moscow: Radio iSv'yaz. (In Russ.).

### Информация об авторах

Г. А. Кошкин – инженер-технолог 1 категории центра пьезопроизводства АО «НИИФИ», аспирант каф. «Сварочное, литейное производство материаловедение» ПГУ.

### REFERENCES

1. Giurgiutiu, V. (2014). *Structural Health Monitoring with Piezoelectric Wafer Active Sensors*. Academic Press.
2. Giurgiutiu, V. & Lin, B. (2004). In situ fabricated smart material active sensors for structural health monitoring. *Smart Materials III*, 5648, 68–78. doi: 10.1117/12.582146.
3. Bhalla, S., Moharana, S., Talakokula, V. & Kaur, N. (2016). *Piezoelectric Materials: Applications in SHM, Energy Harvesting and Biomechanics*. John Wiley & Sons.
4. Newnham, R.E., Safari, A., Sa-Gong, G. & Giniewicz, J. (1984). Flexible Composite Piezoelectric Sensors. *Proceedings - IEEE Ultrasonics Symposium*, 11, 501–506. doi: 10.1109/ULTSYM.1984.198348.
5. White, N.M. & Turner, J.D. (1997). Thick-film sensors: Past, present and future. *Measurement Science and Technology*, 8(1), 1–20. doi: 10.1088/0957-0233/8/1/002.
1. Giurgiutiu, V. (2014). *Structural Health Monitoring with Piezoelectric Wafer Active Sensors*. Academic Press.
2. Giurgiutiu, V. & Lin, B. (2004). In situ fabricated smart material active sensors for structural health monitoring. *Smart Materials III*, 5648, 68–78. doi: 10.1117/12.582146.
3. Bhalla, S., Moharana, S., Talakokula, V. & Kaur, N. (2016). *Piezoelectric Materials: Applications in SHM, Energy Harvesting and Biomechanics*. John Wiley & Sons.
4. Newnham, R.E., Safari, A., Sa-Gong, G. & Giniewicz, J. (1984). Flexible Composite Piezoelectric Sensors. *Proceedings - IEEE Ultrasonics Symposium*, 11, 501–506. doi: 10.1109/ULTSYM.1984.198348.
5. White, N.M. & Turner, J.D. (1997). Thick-film sensors: Past, present and future. *Measurement Science and Technology*, 8(1), 1–20. doi: 10.1088/0957-0233/8/1/002.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.

The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.

### Information about the authors

G. A. Koshkin - engineering technologist of piezo manufacturing center, NIIFI. post-graduate student of Welding and Foundry Engineering, Materials Science Department of Penza State University.



Научная статья  
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)  
УДК 669.1

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.016



## ИССЛЕДОВАНИЕ ИСКАЖЕНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ В ТВЁРДОМ РАСТВОРЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16 (AA2024) ПОСЛЕ ОТЖИГА И СТАРЕНИЯ

Екатерина Александровна Носова <sup>1</sup>, Александр Петрович Амосов <sup>2</sup>,

<sup>1</sup> Самарский университет, Самара, Россия

<sup>2</sup> Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

<sup>1</sup> eanosova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5490-3235>

<sup>2</sup> mvm@samgtu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1994-5672>

**Аннотация.** Проведены отжиг, закалка, естественное и искусственное старение алюминиевого сплава Д16 (AA2024) системы Al-Cu-Mg при температурах 100 и 200 °С в течение 15 и 30 минут. С помощью растровой электронной микроскопии с применением микрорентгенспектрального анализа установлен химический состав твёрдого раствора. На основании результатов химического состава твёрдого раствора проведён расчёт изменения среднего межатомного расстояния, которое отражает величину искажения кристаллической решётки. Рентгеноструктурным методом изучены искажения кристаллической решётки, связанные с остаточными напряжениями. Установлено, что отожжённое состояние и искусственно состаренное при температуре 200 °С в течение 30 минут характеризуются схожим содержанием легирующих элементов в твёрдом растворе, причём массовая доля меди в 15...16 раз, а магния в 4...5 раз выше, чем должно быть в твёрдом растворе в равновесном состоянии согласно равновесным диаграммам состояния. Выдержка в течение 15 минут при искусственном старении при температуре 100 и 200 °С не приводит к существенным различиям в уровне остаточных напряжений, значения которых получены расчётным путём и экспериментально. Высокий уровень остаточных напряжений в твёрдом растворе в закалённом состоянии и при искусственном старении при температурах 100 и 200 °С и коротких выдержках до 30 минут позволяет получать высокие показатели прочностных характеристик, но может отрицательно сказываться на стойкости сплава Д16 к расслаивающей коррозии в водно-солевых средах.

**Ключевые слова:** алюминиевый сплав Д16 (AA2024), отжиг, закалка, старение, среднее межатомное расстояние, остаточные напряжения.

**Для цитирования:** Носова Е. А., Амосов А. П. Исследование искажений кристаллической решётки в твёрдом растворе алюминиевого сплава Д16 (AA2024) после отжига и старения // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т. 2. С. 125–132. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.016. EDN: <https://elibrary.ru/OMDZDG>.

## RESEARCH OF CRYSTAL LATTICE DISTORTION IN SOLID SOLUTION OF ALUMINUM ALLOY D16 (AA2024) AFTER ANNEALING AND AGING

Ekaterina O. Nosova <sup>1</sup>, Alexander P. Amosov <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Samara University, Samara, Russia

<sup>2</sup> Samara State Technical University, Samara, Russia

<sup>1</sup> eanosova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5490-3235>

<sup>2</sup> Samara, mvm@samgtu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1994-5672>

**Abstract.** Annealing, quenching, natural and artificial aging at 100 and 200 °C during 15 and 30 minutes of Al-Cu-Mg alloy D16 (AA2024) are provided. Chemical composition of solid solution is found using scanning electron microscopy and micro-X-ray-spectral analysis. Based on results of chemical analysis the calculation of average interatomic distance changing in the solid solution is found, which shows the value of crystal lattice distortion. Also crystal lattice distortion and residual stresses in the solid solution are studied using X-ray analysis. It was found, annealed state and artificial aging at 200 °C during 30 minutes lead to similar content of alloying elements in the solid solution, mass percentage of Cu 15...16 times and Mg 4...5 times higher than should be in the solid solution at equilibrium state in accordance with state diagram. Exposition of 15 minutes for artificial aging at temperature of 100 and 200 °C does not lead to significant difference in the level of residual stresses calculated and measured. High level of residual stress in the solid solution of alloy D16 at quenched state and after short exposition before 30 minutes allows receiving the high strength, but may give less exfoliation corrosion resistance in water-salt environment.

**Keywords:** aluminum alloy D16 (AA2024), annealing, quenching, aging, average interatomic distance, residual stress.

**For citation:** Nosova, E. A., Amosova, A. P. (2022). Research of crystal lattice distortion in solid solution of aluminum alloy D16 (AA2024) after annealing and aging Article title. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 125-132. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.016. EDN: <https://elibrary.ru/OMDZDG>.

### ВВЕДЕНИЕ

Сплав D16 на сегодняшний день является одним из самых распространённых в строительстве, авиастроении, железнодорожном транспорте и прочих [1, 2]. Необходимые свойства в этом деформируемом термически упрочняемом алюминиевом сплаве системы Al-Cu-Mg формируются в результате гомогенизации, закалки, старения, деформации [3–7].

Режимы обработки связаны с получением наилучших показателей прочности [4, 7], коррозионной стойкости [6–8]. Интерес исследователей в основном направлен на изучение трансформаций структуры, связанных с зерном, растворением или выделением упрочняющих фаз [3–11], кристаллографической текстуры. Несомненно, эти особенности структуры оказывают влияние на служебные, механические, технологические свойства сплава. Вместе с тем, старение алюминиевых сплавов приводит к измене-

нию распределения легирующих элементов, что, в свою очередь, вызывает изменение остаточных напряжений в кристаллической решётке [9].

Значительные остаточные напряжения и их распределение оказывают влияние на состояние поверхности, изменение геометрии изделий в процессе их хранения или обработки [11–14].

Для оценки остаточных напряжений применяются различные методики: сверление [11], ультразвуковое исследование, компьютерное моделирование, а также рентгеноструктурный анализ [13, 14]. Структурные превращения в металлах приводят к изменению положения интерференционных пиков по горизонтали, – вдоль координаты  $\theta$  ( $2\theta$ ), к уширению пиков, к изменению их относительной высоты. Согласно [13, 14], эти изменения могут быть переведены в значения напряжений, измеряемых в МПа через соотношение  $E/\mu$ , где  $E$  – модуль упругости Юнга,  $\mu$  – коэффициент Пуассона. Согласно одной из классификаций остаточных напряжений, их

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИСКАЖЕНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ В ТВЁРДОМ РАСТВОРЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16 (AA2024) ПОСЛЕ ОТЖИГА И СТАРЕНИЯ

разделяют на макронапряжения (или напряжения 1 рода), которые уравниваются в объёме всего металла, микронапряжения или напряжения 2 рода, которые уравниваются в объёме нескольких зёрен, и статические искажения или напряжения 3 рода, которые уравниваются в объёме нескольких элементарных ячеек. Чаще всего на практике измеряют или изучают напряжения 1 рода или макронапряжения, а двумя остальными видами напряжений пренебрегают. Хотя различные способы воздействия, такие как пластическая деформация или термическая обработка, могут приводить к изменению структуры на различных структурных уровнях, что может отразиться на видоизменении дифрактограмм [7].

Целью работы было изучить изменение среднего межатомного расстояния сплава Д16 в результате его термической обработки.

### МЕТОДЫ

Исследование проводили на листовых образцах из сплава Д16 (AA2024) толщиной 2 мм, прошедших термическую обработку:

1. Отжиг при температуре 500 °С в течение 1 часа.

2. Закалка при температуре 500 °С, выдержка 30 мин, охлаждение в воду комнатной температуры, естественное старение в течение 7 суток.

3. Закалка при температуре 500 °С, выдержка 30 мин, охлаждение в воду комнатной температуры, искусственное старение при температуре 100 °С в течение 15 мин.

4. Закалка при температуре 500 °С, выдержка 30 мин, охлаждение в воду комнатной температуры, искусственное старение при температуре 100 °С в течение 30 мин.

5. Закалка при температуре 500 °С, выдержка 30 мин, охлаждение в воду комнатной температуры, искусственное старение при температуре 200 °С в течение 15 мин.

6. Закалка при температуре 500 °С, выдержка 30 мин, охлаждение в воду комнатной температуры, искусственное старение при температуре 200 °С в течение 30 мин.

Режимы термической обработки (от 1 до 6) выбраны из соображений типовых рекомендаций (1–4), встречающихся в литературных источниках [1–16], а также проведения ускоренной термической обработки, приводящей к получению наибольшей прочности, так называемое пиковое старение [10], и дальнейшему перестариванию (5–6) [6].

В публикации [17] представлен состав спектров твёрдого раствора на основе алюминия в зависимости от режимов термической обработки сплава Д16.

На основании этих значений концентраций легирующих элементов рассчитано среднее межатомное расстояние по формуле [18]:

$$a = \sqrt[3]{\frac{M}{\rho \cdot N_A}}$$

где  $M$  – молярная масса, г/моль;  $\rho$  – плотность, г/см<sup>3</sup>;  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  – число Авогадро.

Искажения кристаллической решётки были измерены с помощью рентгеноструктурного анализа по изменению угла отражения  $\theta$  от плоскостей (111), (200), (220), (311), (222), уширения линий интерференции отражённых лучей от этих же плоскостей, высоты интерференционных пиков для плоскостей (111) и (200).

### РЕЗУЛЬТАТЫ

На рисунке 1 представлена диаграмма изменения химического состава твёрдого раствора в сплаве Д16 в зависимости от вида и режима термической обработки. Верхние линии показывают содержание меди и магния в составе сплава согласно нормативным документам, т.е. при полном растворении в алюминии, горизонтальные линии – содержание меди и магния в твёрдом растворе согласно равновесным диаграммам состояния [19]

Из рисунка 1 видно, что после отжига в твёрдом растворе сплава Д16 концентрация меди и магния имеет низкие значения по сравнению с полным растворением легирующих элементов, которое может быть получено при закалке, но она выше, чем диктуется равновесными диаграммами состояния Al-Mg, Al-Cu и Al-Mg-Cu [19]. Это может свидетельствовать либо о неравномерности распределения легирующих элементов в твёрдом растворе, либо о неравновесном охлаждении образцов при отжиге, в результате чего концентрация легирующих элементов может оставаться довольно высокой.

После старения при 200 °С в течение 30 мин. (перестаренное состояние) [6], когда ожидается, что диффузия элементов из твёрдого раствора прошла полностью, концентрация меди и магния в твёрдом растворе ниже, чем получилось для отожжённого состояния, что может быть связано с присутствием зон Гинье–Престона, не обнаруживаемых с помощью растровой электронной микроскопии, но влияющих на концентрацию меди и магния в областях, лежащих поблизости от наблюдаемых частиц упрочняющих фаз, как показано в [9].



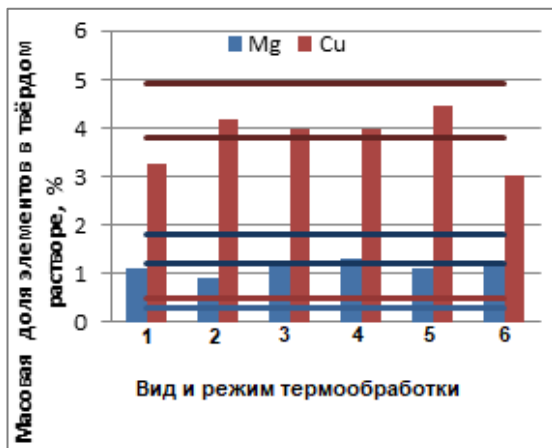


Рисунок 1 – Изменение массовой доли магния и меди в твёрдом растворе в зависимости от вида и режима термообработки

Figure 1 - Mg and Cu mass% in the solid solution of aluminum depending on heat treatment mode

На картах распределения магния и меди, представленных в статьях [2, 3, 7], контрастными точками обозначено присутствие этих элементов, которое не равномерно по площади. При наличии чётких границ частиц упрочняющих фаз на изображениях микроструктуры, на картах распределения меди и магния чёткие границы отсутствуют. Более правильным было бы сказать, что на картах распределения элементов присутствуют области с повышенной концентрацией меди и магния, напоминающие очертаниями форму частиц упрочняющих фаз, имеющие размытые границы. Т.е. вокруг частиц упрочняющих фаз присутствуют зоны повышенной концентрации легирующих элементов, которые входят в состав упрочняющих частиц  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{CuMgAl}_2$ . Отметим также, что изменение концентрации элементов происходит независимо один от другого: например, после естественного старения и искусственного старения при 200 °C в течение 15 минут наблюдается увеличение концентрации меди и понижение содержания магния в твёрдом растворе по сравнению с отожжённым состоянием, после искусственного старения при 100 °C в течение 15 и 30 минут концентрация меди и магния в твёрдом растворе повышается, а после старения при 200 °C в течение 30 минут концентрация меди в твёрдом растворе снижается, а концентрация магния повышается.

Эти изменения химического состава твёрдого раствора влияют на среднее межатомное расстояние (рис. 2, верхняя линия показывает значения среднего межатомного расстояния при минимальном содержании легирующих элементов, нижняя – при максимальном).

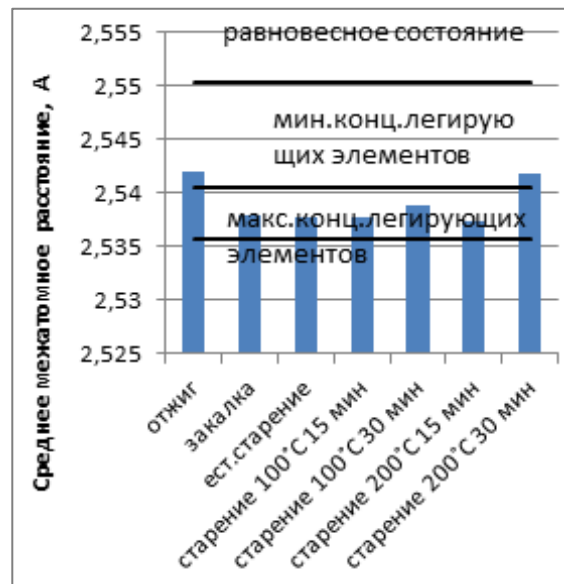


Рисунок 2 – Изменение среднего межатомного расстояния в твёрдом растворе в зависимости от вида и режима термообработки

Figure 2 - Average interatomic distance in the solid solution depending on heat treatment mode

Из рисунка 2 видно, что наибольшее среднее межатомное расстояние наблюдается для отожжённого и перестаренного состояний, но при этом полученные значения на 0,32...0,33 % ниже, чем характерные для концентрации легирующих элементов в твёрдом растворе согласно диаграммам состояния.

Для состаренного состояния по всем проведённым режимам среднее межатомное расстояние находится в пределах максимальной и минимальной концентрации легирующих элементов в сплаве. Расчёты показывают, что среднее межатомное расстояние в твёрдом растворе сплава Д16 уменьшается по сравнению с чистым алюминием при добавлении меди, магния и других легирующих элементов: в техническом алюминии среднее межатомное расстояние  $a = 2,5509 \cdot 10^{-10}$  м, а в твёрдом растворе сплава Д16 среднее межатомное расстояние  $a = 2,5503 \cdot 10^{-10}$  м при концентрации 0,5 масс.% Cu и 0,2 масс.% Mg.

Это объясняется характеристиками атомно-кристаллического строения алюминия, меди и магния: период решётки алюминия  $d = 4,04 \cdot 10^{-10}$  м, меди  $d = 3,615 \cdot 10^{-10}$  м, магния  $a = 3,2 \cdot 10^{-10}$  м,  $c = 5,2 \cdot 10^{-10}$  м. Радиус атома алюминия  $r = 143 \cdot 10^{-12}$  м, меди  $r = 128 \cdot 10^{-12}$  м, магния  $r = 160 \cdot 10^{-12}$  м [20]. Соответственно добавление этих элементов в алюминий приводит к уменьшению среднего межатомного расстояния. Период решётки и среднее межатомное расстояние связаны между собой. Как показывают данные атом-

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИСКАЖЕНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ В ТВЁРДОМ РАСТВОРЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16 (AA2024) ПОСЛЕ ОТЖИГА И СТАРЕНИЯ

но-кристаллического строения металлов с гранецентрированной кубической решёткой [20], интерпретированные в виде рисунка 3, период решётки  $d$  связан со средним межатомным расстоянием  $a$  линейной зависимостью  $d = 1,595a + 0,0188$ . Следовательно, относительное изменение периода решётки или межплоскостных расстояний приводит к одинаковому изменению среднего межатомного расстояния.

На рисунке 4 представлено влияние содержания магния и меди в твёрдом растворе на изменение среднего межатомного расстояния и остаточные напряжения, которые могли бы привести к таким искажениям кристаллической решётки. Как следует из рисунка 4, минимальные значения остаточных напряжений, приводящие к искажению кристаллической решётки, наблюдаются в отожжённом состоянии и после искусственного старения при 200 °C в течение 30 минут.

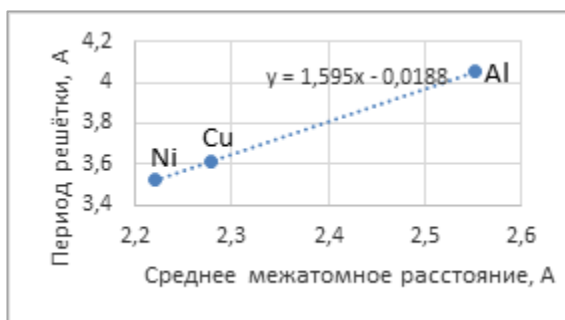


Рисунок 3 – Взаимосвязь среднего межатомного расстояния и периода решётки

Figure 3 - Correlation between the average interatomic distance and the lattice period

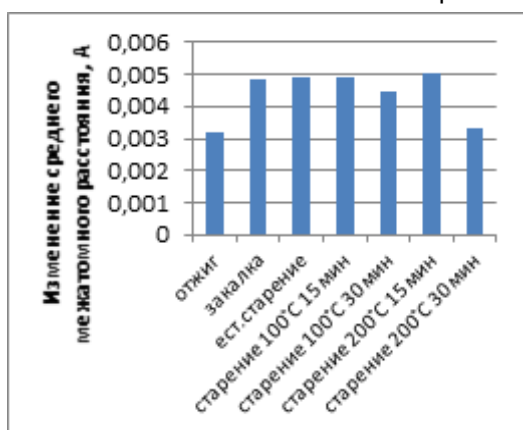


Рисунок 4 – Изменение среднего межатомного расстояния в твёрдом растворе сплава Д16 в зависимости от способа обработки

Figure 4 - Average interatomic distance in aluminum solid solution of alloy D16 versus heat treatment mode

Искажения кристаллической решётки после закалки, естественного старения и искусственного старения при температурах 100 и 200 °C в течение 15 минут не обладают значительными различиями. Увеличение продолжительности старения при температурах 100 и 200 °C до 30 минут приводит к снижению остаточных напряжений и искажений кристаллической решётки твёрдого раствора.

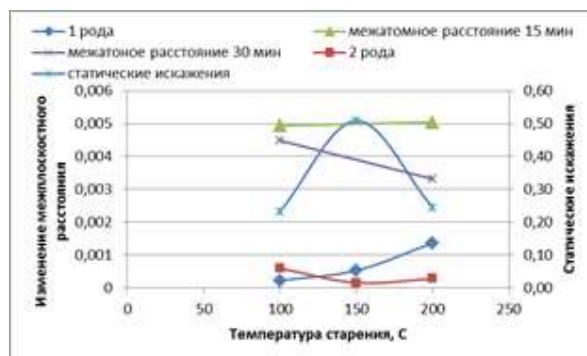


Рисунок 5 – Изменение межатомных расстояний в сплаве Д16, измеренных с помощью рентгеноструктурного анализа

Figure 5 - Average interatomic distance in alloy D16 measured by X-ray analysis

Из рисунка 5 видно, что искажения кристаллической решётки, измеренные рентгеноструктурным методом по изменению угла отражения (1 рода) и по уширению интерференционных пиков (2 рода) значительно ниже, чем искажения кристаллической решётки, рассчитанные на основании химического состава твёрдого раствора. Для короткой выдержки 15 минут при температуре старения 100 и 200 °C значительных изменений в уровне искажения кристаллической решётки не наблюдается, но при выдержке 30 минут влияние температуры старения становится более заметным.

### ОБСУЖДЕНИЕ

В источнике [11] показано, что увеличение температуры старения сплава 2024 от 146 до 300 °C приводит к сокращению периода, в течение которого достигается максимум твёрдости, от 120 часов до 12 минут, однако при этом значения твёрдости уменьшаются от 160 до 85 HV. Остаточные напряжения, измеренные с помощью сверления отверстий и измерения их размеров, уменьшаются от 43 до 20 МПа по мере увеличения продолжительности старения при температурах 200 и 250 °C от 15 минут до 100 часов. При малых выдержках до 1 часа значительных различий в уровне остаточных напряжений после ста-

рения при температурах 200 и 250 °С не выявлено, что согласуется с результатами, представленными на рисунках 4 и 5.

В работе [21] зависимость предела прочности, предела текучести и относительного удлинения от продолжительности старения в течение 20...360 минут при температуре 190 °С совпадает с изменением искаженности кристаллической решётки, оценка которой производилась с помощью микронапряжений, т.е. по величине относительного уширения интерференционных пиков. Уровень микронапряжений находится в пределах 0,1...0,3 %, что совпадает с результатами, представленными на рисунке 5. Влияние остаточных напряжений, полученных сплавом AA2024 в результате холодной прокатки с обжатиями 25, 50 и 75 %, на механические свойства, в том числе усталостные характеристики, сохраняется даже после проведения закалки и естественного старения, как показано в исследовании [7].

В исследовании [1] увеличение температуры закалки сплава 2024 до 500 °С приводит к достижению максимальных значений предела прочности, предела текучести, твёрдости и электропроводности, но после закалки с температуры 510 °С значения этих характеристик в сплаве снижаются, что авторы исследования связывают с пережогом. В процессе искусственного старения при температуре 180 °С выделяются зоны Гинье–Престона и частицы S-фазы, чем авторы объясняют упрочнение. На этапе, предшествующем максимальному упрочнению, резко возрастает количество зон Гинье–Престона и частиц S-фазы, что обеспечивает упрочнение. После достижения максимального, “пикового”, упрочнения количество зон Гинье–Престона начинает снижаться, а частицы S-фазы становятся хрупкими. Косвенно это подтверждает снижение остаточных напряжений в твёрдом растворе.

В [22] исследована коррозионная стойкость к расслаивающей коррозии в водном растворе NaCl и KNO<sub>3</sub> и HNO<sub>3</sub> сплава 2024 после старения при температуре 210 °С в течение 2...8 часов. Длительные выдержки при старении сплава до 8 часов приводят к более высокой коррозионной стойкости по сравнению с закалённым состоянием. Аналогичные результаты получены в [2, 7, 8]: глубина коррозии остаётся неизменной в “перестаренном” состоянии, т.е. после старения при температуре 180 °С в течение 49 часов, в то время как для закалённого сплава с температуры 495 °С при нагреве в течение 1 часа и после искусственного старения на макси-

мальную прочность при температуре 180 °С в течение 3 часов наблюдается рост глубины коррозии в водном растворе KNO<sub>3</sub> при температуре 40 °С с ростом времени экспозиции, что можно объяснить меньшим уровнем остаточных напряжений в твёрдом растворе в перестаренном состоянии по сравнению с закалённым состоянием или искусственно состаренным на максимальную прочность. Высокие значения остаточных напряжений, как видно, приводят к высоким показателям прочности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование искажений кристаллической решётки в твёрдом растворе сплава Д16 (2024) после отжига и искусственного старения при температурах 100 и 200 °С в течение 13 и 30 минут показало:

1. Отожжённое и перестаренное состояние характеризуются схожим содержанием легирующих элементов в твёрдом растворе, причём массовая доля меди в 15...16 раз, а магния в 4...5 раз выше, чем должно быть в твёрдом растворе в равновесном состоянии в соответствии с диаграммами состояния.

2. Выдержки в течение 15 минут при искусственном старении при температуре 100 и 200 °С не приводят к существенным различиям в уровне остаточных напряжений.

3. Высокий уровень остаточных напряжений в твёрдом растворе в закалённом состоянии и при коротких выдержках до 30 минут позволяет получать высокие показатели прочностных характеристик, но может отрицательно сказываться на стойкости сплава Д16 к расслаивающей коррозии в водно-солевых средах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Effects of solution and aging treatments on the microstructure and mechanical properties of cold rolled 2024 Al alloy sheet / Lu Sun [и др.] // Journal of materials research and technology. – 2021. – Т. 12. – С. 1126–1142. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.051>.
2. Effects of aging treatment and peripheral coarse grain on the exfoliation corrosion behaviour of 2024 aluminium alloy using SR-CT / Shuangqing Sun [и др.] // Journal of materials research and technology. – 2020. – Т. 9. – С. 3219–3229. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.069>.
3. Homogenization of ECAPed Al 2024 alloy through age-hardening / G. Kotan [и др.] // Materials Science & Engineering A. – 2013. – Т. 559. – С. 601–606. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.08.148>.
4. Effect of actual and accelerated ageing on microstructure evolution and mechanical properties of a 2024-T351 aluminium alloy / M. Prudhomme [и др.] // International Journal of Fatigue. – 2018. – Т. 107. – С. 60–71. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2017.10.015>.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИСКАЖЕНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ В ТВЁРДОМ РАСТВОРЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16 (AA2024) ПОСЛЕ ОТЖИГА И СТАРЕНИЯ

5. The effect of artificial ageing heat treatments on the corrosion-induced hydrogen embrittlement of 2024 (Al-Cu) aluminium alloy / N.D. Alexopoulos [и др.] // *Corrosion Science*. – 2016. – Т. 102. – С. 413–424. doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.10.034>.
6. The intergranular corrosion susceptibility of 2024 Al alloy during re-ageing after solution treating and cold-rolling / Zhixiu Wang [и др.] // *Corrosion Science*. – 2017. – Т. 114. – С. 156–168. doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.013>.
7. Multiscale study of cold-rolling deformation on mechanical and corrosion behaviors of AA2024-T4 aluminum alloy / S. Benamirouche [и др.] // *Journal of the Indian Chemical Society*. – 2022. – № 99. – Т. 1. – С. 100307. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100307>.
8. Effects of solution and aging treatments on the microstructure and mechanical properties of cold rolled 2024 Al alloy sheet / Lu Sun [и др.] // *Journal of materials research and technology*. – 2021. – Т. 12. – С. 1126–1142. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.051>.
9. Effects of solution treatment on the microstructure and mechanical properties of naturally aged EN AW 2024 Al alloy sheet / Mengchao Liang [и др.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – С. 153943. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153943>.
10. Influence of ageing on the corrosion behaviour of 2024 aluminium alloy coated with a trivalent chromium conversion layer // R. Saillard [и др.] // *Corrosion Science*. – 2021. – Т. 182. – С. 109192. doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109192>.
11. Double-peak age strengthening of cold-worked 2024 aluminum alloy / Y.L. Zhao [и др.] // *Acta Materialia*. – 2013. – Т. 61. – С. 1624–1638. doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.039>.
12. Residual stress and yield strength evolution with annealing treatments in an age-hardenable aluminum alloy matrix composite / R. Fernandez [и др.] // *Materials Science & Engineering A*. – 2018. – Т. 731. – С. 344–350. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.06.031>.
13. Ludian, T., Wagner, L. Effect of age-hardening conditions on high-cycle fatigue performance of mechanically surface treated Al 2024 // *Materials Science and Engineering A*. – 2007. – Т. 468–470. – С. 210–213. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.169>.
14. Influence of restraint conditions on residual stress and distortion of 2219-T8 aluminum alloy TIG welded joints based on contour method / Qiang Wang [и др.] // *Journal of Manufacturing Processes*. – 2021. – Т. 68. – С. 796–806. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.05.065>.
15. Vinay Kumar Yadav, Vidit Gaur, Singh I.V. Combined effect of residual and mean stresses on fatigue behavior of welded aluminum 2024 alloy // *International Journal of Fatigue*. – 2022. – Т. 155. – С. 106565. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2021.106565>.
16. Effect of ageing on precipitation kinetics, tensile and work hardening behavior of Al-Cu-Mg (2024) alloy / N.D. Alexopoulos [и др.] // *Materials Science & Engineering A*. – 2017. – Т. 700. – С. 457–467. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.05.090>.
17. Гречников, Ф.В., Носова, Е.А. Влияние состава и распределения дисперсных фаз при старении на штампуемость листов из сплава Д16 // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. – 2017. – № 5. – С. 60–68. doi: <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-60-68>.
18. Колбасников, Н.Г., Кондратьев, С.Ю. Структура. Энтропия. Фазовые превращения и свойства металлов. – СПб.: СПбГПУ, 2006. – 363 с.
19. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов; пер. с англ. – Москва: Металлургия, 1979. – 640 с.
20. Физические величины: справочник / А.П. Бабичев [и др.]. – Москва: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
21. Ning Ai-lin, Liu Zhi-yi, Zeng Su-min. Effect of large cold deformation on characteristics of age-strengthening of 2024 aluminum alloys // *Trans. Nonferrous Met. SOC. – China*. – 2006. – Т. 16. – С. 1121–1128. doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(06\)60388-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(06)60388-9).
22. Alexopoulos, N.D. On the corrosion-induced mechanical degradation for different artificial aging conditions of 2024 aluminum alloy // *Materials Science and Engineering A* 2009. – Т. 520. – С. 40–48. doi: [10.1016/j.msea.2009.05.023](https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.05.023).

### Информация об авторах

А. П. Амосов – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» Самарского государственного технического университета, заслуженный деятель науки РФ.

Е. А. Носова – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Технология металлов и авиационное материаловедение» Самарского национального исследовательского университета.

### REFERENCES

1. Sun, L., Guo, Y., Chen, L. & Zhao, G. (2021). Effects of solution and aging treatments on the microstructure and mechanical properties of cold rolled 2024 Al alloy sheet. *Journal of materials research and technology*, (12), 1126-1142. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.051>.
2. Sun, S., Fanga, Y., Zhang, L., Lia, C. & Hu, S. (2020). Effects of aging treatment and peripheral coarse grain on the exfoliation corrosion behaviour of 2024 aluminium alloy using SR-CT. *Journal of materials research and technology*. (9), 3219-3229. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.069>.
3. Kotan, G., Tan, E., Kalay, Y.E. & Gur, C.H. (2013). Homogenization of ECAPed Al 2024 alloy through age-hardening. *Materials Science & Engineering A*, (559), 601-606. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.08.148>.
4. Prudhomme, M., Billy, F., Alexis, J., Benoit, G., Hamon, F., Larignon, C., Odemer, G., Blanc, C., Hénaff, G. (2018). Effect of actual and accelerated ageing on microstructure evolution and mechanical properties of a 2024-T351 aluminium alloy. *International Journal of Fatigue*, (107), 60-71. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2017.10.015>.

5. Alexopoulos, N.D., Velonaki, Z., Stergiou, C.I. & Kourkoulis, S.K. (2016). The effect of artificial ageing heat treatments on the corrosion-induced hydrogen embrittlement of 2024 (Al-Cu) aluminium alloy. *Corrosion Science*, (102), 413-424. doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.10.034>.
6. Wang, Z., Chen, P., Li, H., Fang, B., Song, R. & Zheng, Z. (2017). The intergranular corrosion susceptibility of 2024 Al alloy during reageing after solution treating and cold rolling. *Corrosion Science*, (114), 156-168. doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.013>.
7. Benamirouche, S., Abdi, A., Hemmouche, L., Mejias, A., El Amine Belouchrani, M., Chicot, D., Amrouche, A. & Trari, M. (2022). Multiscale study of cold-rolling deformation on mechanical and corrosion behaviors of AA2024-T4 aluminum alloy. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99 (1), 100307. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100307>.
8. Sun, L., Guo, Y., Chen, L. & Zhao, G. (2021). Effects of solution and aging treatments on the microstructure and mechanical properties of cold rolled 2024 Al alloy sheet. *Journal of materials research and technology*, (12), 1126-1142. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.051>.
9. Liang, M., Chen, L., Zhao, G. & Guo, Y. (2020). Effects of solution treatment on the microstructure and mechanical properties of naturally aged EN AW 2024 Al alloy sheet. *Journal of Alloys and Compounds*, 153943. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153943>.
10. Saillard, R., Zanna, S., Seyeux, A., Fori, B., Swiatowska, J., Blanc, C. & Marcus, P. (2021). Influence of ageing on the corrosion behaviour of 2024 aluminium alloy coated with a trivalent chromium conversion layer. *Corrosion Science*, (182), 109192. doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109192>.
11. Zhao, Y.L., Yang, Z.Q., Zhang, Z., Su, G.Y. & Ma, X.L. (2013). Double-peak age strengthening of cold-worked 2024 aluminum alloy. *Acta Materialia*, (61), 1624-1638. doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.039>.
12. Fernandez, R., Cabeza, S., Mishurova, T., Fernandez-Castrillo, P., Gonzalez-Doncel, G. & Bruno, G. (2018). Residual stress and yield strength evolution with annealing treatments in an age-hardenable aluminum alloy matrix composite. *Materials Science & Engineering A*, (731), 344-350. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.06.031>.
13. Ludian, T. & Wagner, L. (2007). Effect of age-hardening conditions on high-cycle fatigue performance of mechanically surface treated Al 2024. *Materials Science and Engineering A*, (468-470), 210-213. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.169>.
14. Wang, Q., Zhao, Y., Zhao, T., Yan, D., Wang, G. & Wu, A. (2021). Influence of restraint conditions on residual stress and distortion of 2219-T8 aluminum alloy TIG welded joints based on contour method. *Journal of Manufacturing Processes*. 2021, (68), 796-806. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.05.065>.
15. Yadav, V.K., Gaur, V. & Singh, I.V. (2022). Combined effect of residual and mean stresses on fatigue behavior of welded aluminum 2024 alloy. *International Journal of Fatigue*, (155), 106565. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2021.106565>.
16. Alexopoulos, N.D., Velonaki, Z., Stergiou, C.I. & Kourkoulis, S.K. (2017). Effect of ageing on precipitation kinetics, tensile and work hardening behavior of Al-Cu-Mg (2024) alloy. *Materials Science & Engineering A*, (700), 457-467. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.05.090>.
17. Grechnikov, F.V. & Nosova, E.A. (2017). Effect of composition and dispersion of the reinforcement phases after aging on the stampability of the sheet blanks of D16 alloy. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Non-ferrous metals*, № 5, P. 60-68. (In Russ.). doi: <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-60-68>.
18. Kolbasnikov, N.G. & Kondratiev, S.U. (2006). Structure. Entropy. Phase transformations and properties of metals. SPb.: SPbGPU. (In Russ.).
19. Mondolfo, L.F. (1976). *Aluminum Alloys. Structure and Properties*. Butterworth-Heinemann.
20. Babichev, A.P., Babushkina, N.A., Bratkovsky, A.M. [et al.] (1991). *Physical quantities: Handbook*. Moscow: Energoatomizdat. (In Russ.).
21. Ning, A., Liu, Z. & Zeng, S. (2006). Effect of large cold deformation on characteristics of age-strengthening of 2024 aluminum alloys. *Trans. Nonferrous Met. SOC. China*, (16), 1121-1128. doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(06\)60388-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(06)60388-9).
22. Alexopoulos, N.D. (2009). On the corrosion-induced mechanical degradation for different artificial aging conditions of 2024 aluminum alloy. *Materials Science and Engineering A*, (520), 40-48. doi: [10.1016/j.msea.2009.05.023](https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.05.023).

### Information about the authors

A. P. Amosov - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Metal Science, Powder Metallurgy and Nanomaterials, Samara State Technical University, Honored Scientist of Russian Federation.

E. A. Nosova - Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor of the Department of Metal Technology and Aviation Material Science, Samara National Research University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.

The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.



Научная статья  
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)  
УДК 620.178, 620.18

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.017



## О ПРОБЛЕМЕ ИДЕНТИФИКАЦИИ СТРУКТУР АУСФЕРИТНОГО ВЫСОКОПРОЧНОГО ЧУГУНА ПРОИЗВОДСТВЕННЫМИ МЕТОДАМИ КОНТРОЛЯ

Алексей Геннадьевич Панов <sup>1</sup>, Ирина Фаридовна Шаехова <sup>2</sup>,  
Чулпан Альбертовна Гимазетдинова <sup>3</sup>, Татьяна Владимировна Соченко <sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Набережночелнинский институт (филиал) ФГАОУ ВО КФУ, Набережные Челны, Россия

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «ЯГТУ», Ярославль, Россия

<sup>1</sup> panov.ag@mail.ru ORCID 0000-0002-3357-8824

<sup>2</sup> irra1603@yandex.ru ORCID 0000-0002-3275-3037

<sup>3</sup> gimazetdinova.chulpan@mail.ru

<sup>4</sup> stv09@mail.ru

**Аннотация.** В статье представлены результаты анализа литературных данных и собственных исследований в области изотермической закалки высокопрочных чугунов с шаровидным и вермикулярным графитом. Отмечена сложность контроля и идентификации закалочных структур игольчатых (бейнита и мартенсита) и неигольчатых (троостита). Рассмотрены основные методы контроля закалочных структур. Исследованы 12 образцов ЧВГ, изотермически закалённых по разным режимам, с целью поиска надёжных критериев идентификации закалочных структур методами, доступными производственным металлографическим лабораториям. Проанализированы результаты проведенных микроструктурного анализа (с применением светового микроскопа) нескольких сотен полей зрения и нескольких сотен измерений микротвёрдости методом Виккерса. Выявлено, что использование методов световой микроскопии и определения микротвёрдости матрицы изотермически закалённого ЧВГ по отдельности не даёт надёжной идентификации закалочных структур. Установлено, что совмещение данных методов является оптимальным решением проблемы качественного контроля закалочных структур чугунов в производственных условиях. На основе проведенных исследований предложен метод контроля и идентификации закалочных структур изотермически закалённых высокопрочных чугунов, заключающийся в сопоставлении результатов измерения микротвёрдости с участками микроструктуры, который можно применять с использованием имеющегося в производственной лаборатории оборудования.

**Ключевые слова:** высокопрочный чугун, изотермическая закалка, шаровидный графит, вермикулярный графит, структура, микротвёрдость, бейнит.

**Для цитирования:** О проблеме идентификации структур аусферитного высокопрочного чугуна производственными методами контроля / А. Г. Панов [и др.] // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т. 2. С. 133–140. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.017. EDN: <https://elibrary.ru/PWWAXE>.

Original article

## ON THE PROBLEM OF THE IDENTIFYING THE STRUCTURES OF AUSTEMPERED HIGH-STRENGTH CAST IRON USING PRODUCTION CONTROL METHODS

Alexey G. Panov<sup>1</sup>, Irina F. Shaekhova<sup>2</sup>, Chulpan A. Gimazetdinova<sup>3</sup>,  
Tatiana V. Sochenko<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Naberezhnye Chelny Institute (branch) K(P)FU, Naberezhnye Chelny, Russia

<sup>2</sup> FGBOU VO "YAGTU", Yaroslavl, Russia

<sup>1</sup> panov.ag@mail.ru, ORCID 0000-0002-3357-8824

<sup>2</sup> irra1603@yandex.ru ORCID 0000-0002-3275-3037

<sup>3</sup> gimazetdinova.chulpan@mail.ru

<sup>4</sup> stv09@mail.ru

**Abstract.** *The paper presents results of analysis of literature data and own researches in the field of the austempered high-strength cast irons with spherical and vermicular graphite. Difficulty of control and identification of needle (bainite and martensite) and non-needle (troostite) quenching structures is noted. The basic methods of control of quenching structures are considered. 12 austempered compacted graphite iron samples have been investigated to find reliable criteria for identification of quenched structures by methods available to production metallographic laboratories. The results of microstructural analysis (using light microscope) of several hundred fields of view and several hundred measurements of microhardness by Vickers method have been analyzed. It is found that the use of light microscopy and microhardness determination of the austempered compacted graphite iron matrix separately does not give reliable identification of hardened structures. It is established that combination of these methods is the best solution of the problem of qualitative control of the hardening structures of cast irons under production conditions. On the basis of the conducted research a method of checking and identifying the hardening structures of the austempered high-strength cast irons is proposed, which consists in comparing the results of microhardness measurement with microstructure areas that can be used using the equipment available in the production laboratory.*

**Keywords:** *ductile iron, austempering, spheroidal graphite, compacted graphite, structure, microhardness, bainite.*

**For citation:** Panov, A. G., Shaekhova, I. F., Gimazetdinova, Ch. A. & Sochenko, T. V. (2022). *On the problem of the identifying the structures of austempered high-strength cast iron using production control methods. Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 133-140. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.017. EDN: <https://elibrary.ru/PWWAXE>.

### ВВЕДЕНИЕ

Высокопрочные чугуны (ВЧ) уже долгие годы находят широкое применение в современном машиностроении. Это обуславливается сочетанием уникальных физических, механических и эксплуатационных характеристик.

Термическая обработка чугунов как способ получения новых структур и улучшения механических и эксплуатационных характеристик готового изделия в отечественном машиностроении применяется крайне редко, но является перспективной, особенно изотермическая закалка [1]. К настоящему времени наиболее широкое применение в мире получил уже достаточно хорошо изученный

изотермически закаленный ВЧ с шаровидным графитом (ЧШГ), отличающийся повышенной прочностью, усталостной прочностью и износостойкостью в сочетании с высокой ударной вязкостью [2, 3].

В последнее время среди промышленных предприятий наблюдается повышенный интерес к изотермически закаленному высокопрочному чугуну с вермикулярным графитом (ЧВГ), применение которого в машиностроении активно развивается в последние 20 лет [4]. Однако изотермическая закалка ЧВГ остаётся малоизученной как в отечественной [5], так и зарубежной [6] литературе.

В связи со схожестью свойств ЧШГ и ЧВГ и в связи с малой изученностью ЧВГ

## О ПРОБЛЕМЕ ИДЕНТИФИКАЦИИ СТРУКТУР АУСФЕРИТНОГО ВЫСОКОПРОЧНОГО ЧУГУНА ПРОИЗВОДСТВЕННЫМИ МЕТОДАМИ КОНТРОЛЯ

традиционно считалось, что в производственной практике можно применять одинаковые режимы при изотермической закалке. Однако проведенные исследования [7, 8] показали термовременные отличия в структурообразовании ЧШГ и ЧВГ.

Кроме того, существует проблема описания закалочных структур в изотермически закалённых чугунах. В то время как для описания подобных структур в сталях разработаны четыре государственных стандарта [9–12], описание закалочных структур в чугунах встречается лишь в одном регламенте ГОСТ 3443-87 [13]. Причём в данном стандарте представлены лишь по одному эталону «однофазной» структуры металлической основы – только троостита, только бейнита и только мартенсита, в то время как в изотермически закалённых чугунах часто встречается металлическая основа в виде смеси бейнита и мартенсита, причём разных типов. Стоит также отметить, что нижний бейнит схож по внешнему виду с мартенситом, что осложняет процесс идентификации игольчатых закалочных структур в чугунах.

Для анализа закалочных структур при проведении научных исследований, как правило, применяются методы электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и рентгенофазового анализа, которые позволяют достаточно чётко различать игольчатые структуры металлической основы. На рисунке 1 приведены примеры простых и четких на вид «пластинчатого» бейнита и мартенсита [14]. Однако данные методы микроструктурного анализа недоступны производственным лабораториям машиностроения, осуществляющим контроль микроструктуры в производственных условиях.

В зарубежной литературе встречается информация о возможности разделения структур мартенсита и бейнита методом цветного травления [15], но она носит качественный характер без детализации методических особенностей. Поэтому актуальной задачей является разработка простого и доступного метода объективной идентификации игольчатых структур изотермически закалённых чугунов.

Цель работы – разработать метод разделения игольчатых структур с применением

Таблица 1 – Химический состав опытных образцов

Table 1 - Chemical composition of experimental samples

Материал	Химические элементы, %											
	C	S	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Ti	P	Sn	Mo	Mg
ЧВГ SinterCast	3,56	0,010	2,10	0,2	0,04	0,04	0,84	–	–	0,07	0,01	0,011

доступных производственным лабораториям средств измерения.

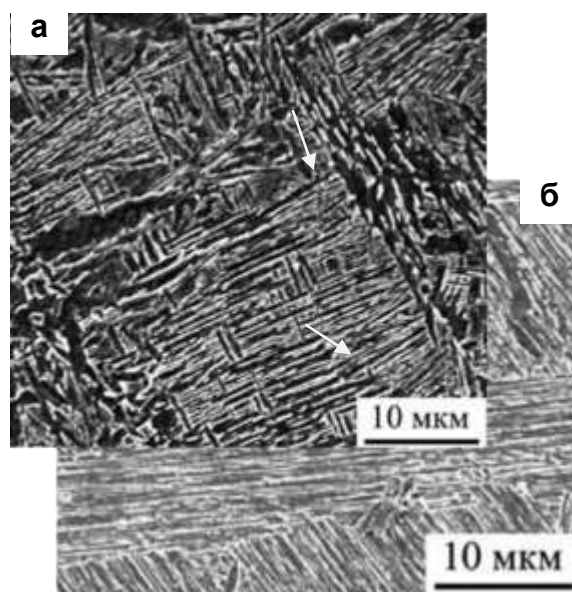


Рисунок 1 – Примеры реечного а) бейнита и б) мартенсита в сталях

Figure 1 - Examples of "rack": a) bainite, b) martensite in steels

### МЕТОДЫ

Отливки из ЧВГ были предоставлены компанией Sinter Cast (Швеция) в виде плит размером 250×250×50 мм. Для проведения исследований из предоставленных заготовок вырезались лабораторные образцы размером 20×20×40 мм. Химический состав материалов представлен в таблице 1.

Термическая обработка проводилась в муфельной печи с электрическим нагревом SNOL\_8,2/1100. Аустенитизация проводилась при температуре 900 °С в течение 30 минут, без учета времени на нагрев. Последующая изотермическая закалка проводилась при температурах 290 °С и 390 °С с различным временем выдержки: 10, 20, 30, 120, 180 и 240 минут.

Для достижения цели исследования изучали возможность разделения игольчатых структур изотермически закалённого чугуна с помощью световой микроскопии и измерения микротвёрдости, доступных обычным производственным лабораториям.



Микроструктурный анализ проводили с применением металлографического комплекса, состоящего из светового микроскопа NE-ORHOT-32 (Германия) и программного обеспечения SIAMS 800 (г. Екатеринбург). Для проявления структур металлической матрицы чугуна применяли традиционное травление поверхности образцов 4 %-ным раствором азотной кислоты ( $HNO_3$ ), а также цветное тепловое травление по способу, описанному в работе [15], – 4 %-ным раствором пикриновой кислоты с последующими нагревом, выдержкой в течение 5,5 часов при температуре 260 °С и охлаждением до комнатной температуры на воздухе.

Измерение микротвердости проводили методом Виккерса на микротвердомере «Dugimet» (Германия) при нагрузке 50 г с дальнейшим пересчетом в единицы Роквелла (HRC). Измерения проводили на травленной 4 % раствором азотной кислоты поверхности образцов по 20 замеров на каждом. Отпечатки получали по всему сечению, продвигаясь вдоль предоставленной заранее от края образца до другой метки, на одинаковом расстоянии друг от друга. Затем образец переносили на световой микроскоп и получали цифровые изображения отпечатков, ориентируясь по метке.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

На рисунке 2 представлены исходные микроструктуры экспериментальных образцов до термической обработки. Образцы ЧВГ содержали графит шаровидной и вермикулярной формы, доля шаровидного графита не более 5 %, металлическая матрица была перлитная, с содержанием феррита порядка 6 %.

В рамках работы было обследовано несколько сотен полей зрения микроструктур и произведено несколько сотен измерений микротвёрдости изотермически закалённых ЧВГ.

На рисунках 3, 4 представлены примеры травленных микроструктур изотермически закалённых ЧВГ. На рисунке 3 – травленных 4 %-ным раствором азотной кислоты образцов, закалённых на верхний и нижний бейнит при температурах соответственно 390 и 290 °С. На рисунке 4 – травленных методом цветного теплового травления образцов, закалённых на верхний бейнит при температуре 390 °С.

На рисунке 5 представлены примеры травленных 4 %-ным раствором азотной кислоты микроструктур изотермически закалённых на верхний бейнит при 390 °С ЧВГ вместе с отпечатками, оставляемыми индентором виккерса при измерении микротвёрдости и значениями микротвёрдости.



а)



б)

Рисунок 2 – Исходные микроструктуры образцов ЧВГ: а) не травлено; б) травлено 4 %-ным раствором азотной кислоты

Figure 2 - Initial microstructures of CGI samples: a) not etched, б) etched with 4% nitric acid solution

О ПРОБЛЕМЕ ИДЕНТИФИКАЦИИ СТРУКТУР АУСФЕРИТНОГО ВЫСОКОПРОЧНОГО ЧУГУНА  
ПРОИЗВОДСТВЕННЫМИ МЕТОДАМИ КОНТРОЛЯ

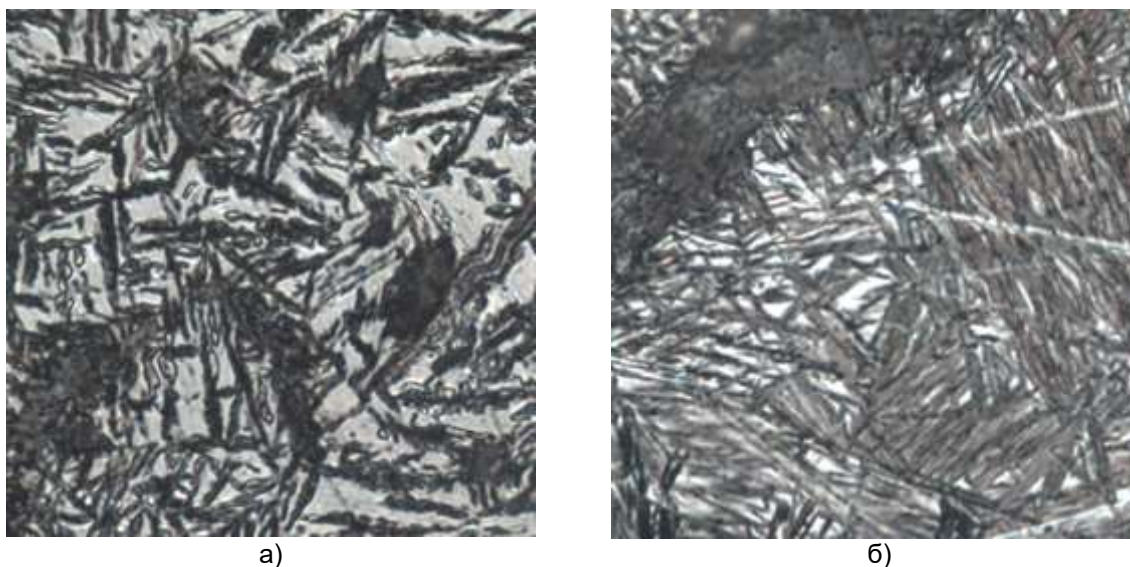


Рисунок 3 – Примеры микроструктур изотермически закалённых ЧВГ, x1000, травлено 4 %-ным раствором азотной кислоты: а) верхний бейнит; б) нижний бейнит

Figure 3 - Examples of microstructures of austempered CGI, x1000, etched with 4 % nitric acid solution: a) upper bainite, б) lower bainite

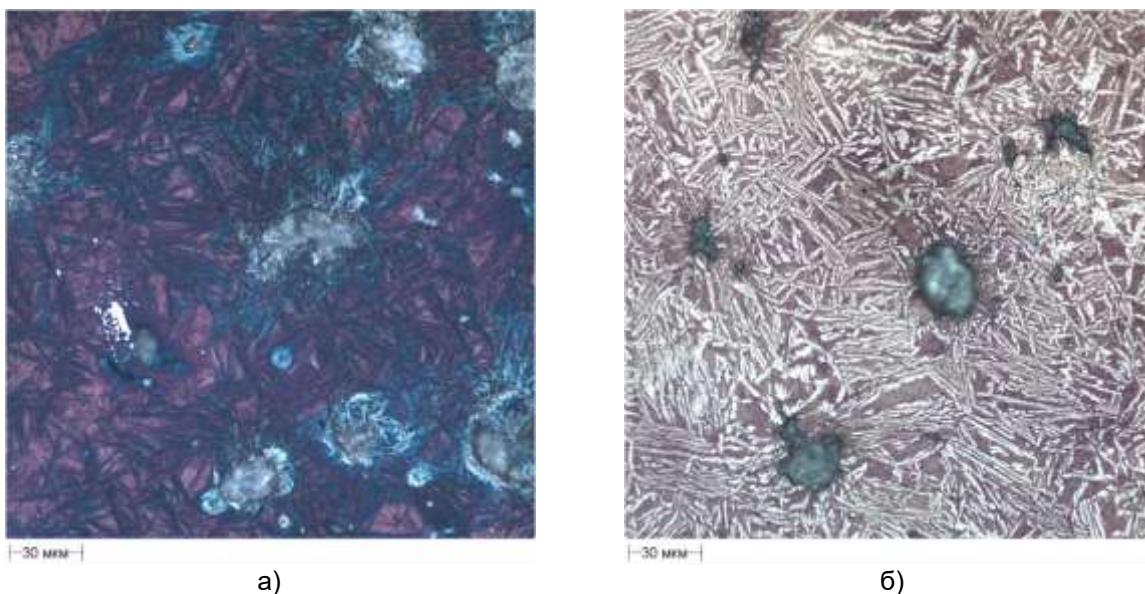


Рисунок 4 – Примеры микроструктур ЧВГ после применения цветного травления, изотермически закалённых и выдержанных при 390 °С в течение: а) 20 мин; б) 120 мин

Figure 4 - Microstructures of austempered at 390 °C samples after applying the color etching method: a) holding time 20 min, b) holding time 120 min

Матрицы всех изотермически закалённых ЧВГ в качестве закалочных структур содержали игольчатые структуры за исключением образца, полученного с нарушением процесса изотермической закалки, а именно локального перегрева соли и связанного с этим замедления скорости закалки (рисунок 5, д), матрица которого была не игольчатой (троостит).

Разброс значений микротвёрдости закалочных структур был в весьма широких пределах – от 29 HRC до 67HRC.

#### ОБСУЖДЕНИЕ

Применение традиционного способа травления матрицы чугунов 4 %-ным раствором азотной кислоты подтвердил сложность визуального различения игольчатых закалочных структур только по их внешнему виду (рисунки 3, 5). Если верхний бейнит в ЧВГ (рисунок 3, а) ещё как-то можно было оценить с использованием эталона ГОСТ3443-87, то отличить структуры нижнего бейнита от мартенсита с применением ГОСТ3443-87 оказалось

практически невозможно (рисунок 3, б), и поэтому дальнейшие исследования проводили на образцах, закаленных на нижний бейнит.

Применение цветного теплового травления по рекомендациям [14] несколько улучшило ситуацию, в некоторых случаях результаты совпадали с данными авторов рекомендаций, мартенситные иглы окрашивались в

голубой цвет, а бейнитные – в «землянично-рыжий». Однако многократное повторение теплового травления с целью определения метрологических характеристик разрабатываемой методики в одинаковых технических условиях одних и тех же образцов давали разные цветовые результаты, особенно при работе разных исполнителей.

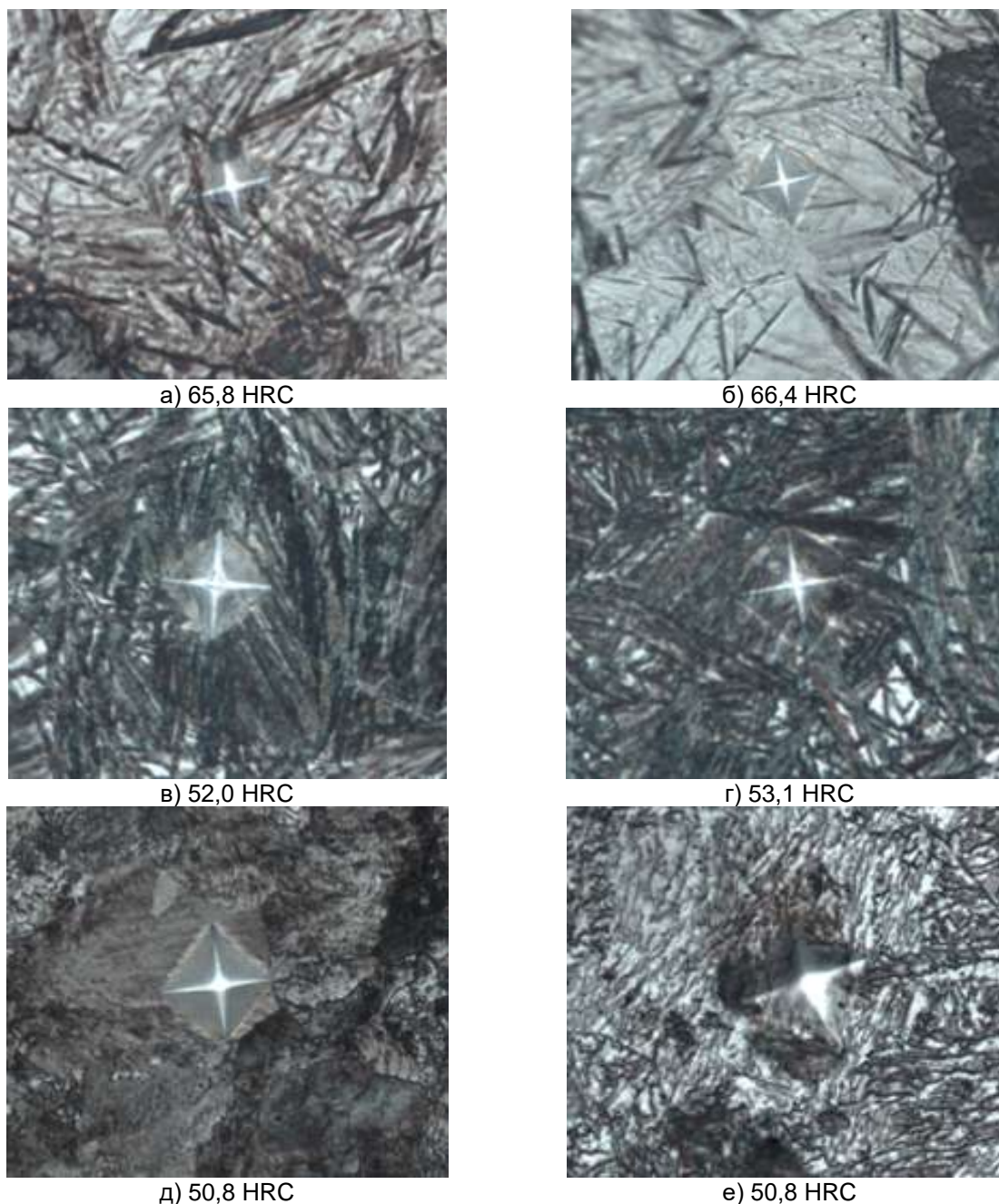


Рисунок 5 – Цифровые изображения отпечатков индентора Виккерса, время изотермической выдержки соответственно: а) 10 мин; б) 30 мин; в) 180 мин; г) 240 мин

Figure 5 - Digital images of Vickers indenterprints, isothermal exposure time, respectively: а) 10 min, б) 30 min, в) 180 min, г) 240 min

## О ПРОБЛЕМЕ ИДЕНТИФИКАЦИИ СТРУКТУР АУСФЕРИТНОГО ВЫСОКОПРОЧНОГО ЧУГУНА ПРОИЗВОДСТВЕННЫМИ МЕТОДАМИ КОНТРОЛЯ

Ситуация ещё больше усложнялась при травлении образцов, закалённых при разных режимах (рисунок 4). По этой причине работы в направлении разработки методики цветного теплового травления для идентификации игольчатых структур были приостановлены.

Последующее изучение возможности использования данных по микротвёрдости игольчатых структур для их идентификации дали более оптимистичные результаты для разделения мартенсита и бейнита. В том числе облегчилось выявление плохо различаемого при традиционном травлении раствором азотной кислоты слегка рыжеватых мартенситных игл внутри зёрен остаточного аустенита на фоне чётких чёрных мартенситных игл, хорошо протравливаемых (рисунок 5, б). Преимущественно микротвёрдость мартенсита в среднем составляла более 60 HRC, более низкая микротвёрдость соответствовала бейниту. Более высокий разброс значений микротвёрдости бейнита был связан преимущественно с различиями морфологии бейнита. Кроме того, на значение микротвёрдости оказывали влияние случайно попадающие в область отпечатка индентора инородные фазы (графит, карбиды, аустенит остаточный). Вместе с тем, несмотря на указанные недостатки, был сделан вывод об однозначной возможности и эффективности использования данных по микротвёрдости для идентификации по крайней мере мартенсита в изотермически закалённых ЧВГ.

В то же время практика показала, что применение только данных по микротвёрдости не может однозначно идентифицировать бейнит даже в области микротвёрдости, значительно меньшей, чем пограничная зона между микротвёрдостью мартенсита и бейнита, без визуальной оценки микроstructures матрицы ЧВГ. Смежные исследования авторов настоящей статьи прокаливаемости высокопрочных чугунов с шаровидным и вермикулярным графитом показали, что ЧВГ имеет значительно меньшую прокаливаемость при прочих равных условиях. Поэтому для ЧВГ имеется больший риск попадания в область эвтектоидного превращения при каких-либо отклонениях от технологического процесса изотермической закалки, вероятных в условиях реальных производств. В такой ситуации в структуре ЧВГ может образовываться тростит, резко ухудшающий потребительские его свойства, который однако имеет микротвёрдость, аналогичную микротвёрдости бейнита (рисунок 5, д). Поэтому для надёжной идентификации закалочных структур их оценку необходимо проводить совместно, изучая как визуальные изображения микроstructures, так и микротвёрдость характерных фаз матрицы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований микроstructures методом световой микроскопии и микротвёрдости методом Виккерса образцов изотермически закалённых чугунов с вермикулярным графитом, полученных по 12 режимам закалки, с целью поиска надёжных критериев идентификации игольчатых структур матрицы чугуна методами, доступными производственной лаборатории, сделаны следующие основные выводы:

1) Исследование только микроstructures методом световой микроскопии не даёт возможности надёжной идентификации игольчатых структур в связи с визуальной схожестью между собой игл бейнита и мартенсита. Перспективным для достижения указанной цели остаётся направление теплового цветного травления, которое, однако, требует отработки техники исполнения и уточнения методик применительно к субъективным областям распространения (тип и химический состав чугуна, режимы изотермической закалки).

2) Исследование только микротвёрдости закалочных структур методом Виккерса позволяет надёжно оценить мартенсит в структуре изотермически закалённого чугуна. Для оценки бейнита необходимо дополнительное визуальное изучение микроstructures для исключения ошибки принятия за бейнит неигольчатой структуры типа троостит, которая имеет аналогичные значения микротвёрдости.

3) Совместное использование методов световой микроскопии и Виккерса (определение микротвёрдости) позволяют однозначно идентифицировать закалочные структуры изотермически закалённых ЧВГ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корниенко, Э.Н., Панов, А.Г., Хальфин, Д.Ф. Перспективы производства отливок из ЧШГ аустенитно-бейнитного класса // Литейщик России. – 2004. – № 6. – С. 11–16.
2. High-strength bainitic cast iron with spheroidal graphite / E. Dorazil [and ect.] // Metal Science and Heat Treatment 20. – P. 532–535 (1978).
3. Nofal, A. Advances in the Metallurgy and Applications of ADI // 70<sup>th</sup> World Foundry Congress, 2012. – P. 181–195.
4. Технология стабильного получения вермикулярного графита в отливках массового производства / С. Доусон [и др.] // Литейное производство. – 2018. – № 5. – С. 9–13.
5. Панов, А.Г., Шаехова, И.Ф., Гуртовой, Д.А. Об уникальности теплофизических свойств и перспективах чугуна с вермикулярным графитом для двигателей внутреннего сгорания // Черные металлы. – 2021. – № 4. – С. 51–56.
6. Microstructure and Mechanical Properties of Austenitic Compacted Cast Iron with Additive Manganese / K.M. Ahmad [and ect.] // Archives of Metallurgy and Materials. – 2019. – Vol. 64. – Iss. 4. – P. 1269–1275.
7. Gregoritti, R.W., Grau, J.E. Mechanical properties of compacted graphite cast iron with different microstructures // International Journal of Cast Metals Research. – 2014. – 27. – P. 275–281.

8. Comparison of austempering transformation in spheroidal graphite and compacted graphite cast irons / M. Ramadan [and ect.] // International Journal of Cast Metals Research. – 2006. – Vol. 19. – № 2.

9. ГОСТ 8233-56. Сталь. Эталоны микроструктуры. – М.: Изд-во стандартов, 2004.

10. ГОСТ 54570-2011. Сталь. Методы оценки степени полостчатости или ориентации микроструктур. – М.: Изд-во стандартов, 2012.

11. ГОСТ 5640-2020. Сталь. Металлографический метод оценки микроструктур проката стального плоского. – М.: Изд-во стандартов, 2021.

12. ГОСТ 23870-79. Свариваемость сталей. Метод оценки влияния сварки плавлением на основной металл. – М.: Изд-во стандартов, 1982.

13. ГОСТ 3443-87. Отливки из чугуна с различной формой графита. Методы определения структур. – М.: Изд-во стандартов, 1987.

14. Bramfitt, B.L., Speer, J.G. A Perspective on the Morphology of Bainite // Met. Trans. – 1990. – Vol. 21A. – № 4. – P. 817–829.

15. Hamid Bayati, A.L. Rimmer & R. Elliott. The austempering kinetics and processing window in an austempered, low-manganese compacted-graphite cast iron // Cast Metals. – 1994. 7:1. – P. 11–24.

### Информация об авторах

*А. Г. Панов – доктор технических наук, профессор кафедры «Материалов, технологий и качества» Набережночелнинского института (филиала) ФГАОУ ВО КФУ, профессор кафедры технологий материалов, стандартизации и метрологии ФГБОУ ВО ЯГТУ.*

*И. Ф. Шаехова – старший преподаватель кафедры «Материалов, технологий и качества» Набережночелнинского института (филиала) ФГАОУ ВО КФУ.*

*Ч. А. Гимазетдинова – студентка 4 курса кафедры «Материалов, технологий и качества» Набережночелнинского института (филиала) ФГАОУ ВО КФУ.*

*Т. В. Соченко – аспирант 3 года обучения кафедры «Машиностроение» Набережночелнинского института (филиала) ФГАОУ ВО КФУ.*

### REFERENCES

1. Kornienko, E.N., Panov, A.G. & Khalfin, D.F. (2004). Prospects for the production of castings from the austenitic-bainite class. Foundry of Russia, (6), 11-16. (In Russ.).

2. Dorazil, E., Barta, B., Crhak, J. & Munsterova, E. (1978). High-strength bainitic cast iron with spheroidal graphite. Metal Science and Heat Treatment (20), 532-535.

3. Nofal, A. Advances in the Metallurgy and Applications of ADI. 70th World Foundry Congress.

4. Dawson, S., Panov, A.G., Gurtovoy, D.A. & Anikin, S.A. (2018). Technology of stable production of vermicular graphite in castings of mass production. Foundry production, (5), 9-13. (In Russ.).

5. Panov, A.G., Shaekhova, I.F. & Gurtovoy, D.A. (2021). On the uniqueness of thermal properties and pro-

spects of cast iron with vermicular graphite for internal combustion engines. Ferrous Metals, (4), 51-56. (In Russ.).

6. Ahmad, K.M., Maafor, M.R., Ishak, M. & Huzairi, M.S. (2019). Microstructure and Mechanical Properties of Austenitic Compact Cast Iron with Additive Manganese. Archives of Metallurgy and Materials, (64), 1269-1275.

7. Gregoritti, R.W. & Grau, J.E. (2014). Mechanical properties of compacted graphite cast iron with different microstructures. International Journal of Cast Metals Research (27), 275-281.

8. Ramadan, M., Nofal, A., Elmahalawi, I. & Abdel Karim, R. (2006). Comparison of austempering transformation in spheroidal graphite and compact graphite cast irons. International Journal of Cast Metals Research, (2).

9. Steel. Standards of microstructure. (2004). HOST 8233-56 from 26 Nov. 1956. Moscow: Standards Publishing House. (In Russ.).

10. Steel. Methods for assessing the degree of cavities or orientation of microstructures (2011). HOST 54570-2011 from 27 Dec. 2002. Moscow: Standards Publishing House. (In Russ.).

11. Steel. Metallographic method of evaluation of microstructures of rolled flat steel. (2020) HOST 5640-2020 from 1 Oct. 2021. Moscow: Standards Publishing House. (In Russ.).

12. Weldability of steels. Test method for evolution of 23870-79 fusion welding effect on parent metal. (1982). HOST 23870-79 from 30 Oct. 1979. Moscow: Standards Publishing House. (In Russ.).

13. Cast iron castings with graphite of different form. Methods of structure determination. (1987). HOST 3443-87 from 1 Jul. 1987. Moscow: Standards Publishing House. (In Russ.).

14. Bramfitt, B.L., Speer, J.G. A Perspective on the Morphology of Bainite // Met. Trans, 1990, Vol. 21A, No. 4, P. 817-829.

15. Hamid Bayati, A.L. Rimmer & R. Elliott (1994) The austempering kinetics and processing window in an austempered, low-manganese compacted-graphite cast iron. Cast Metals, 7:1, 11-24.

### Information about the authors

*A. G. Panov - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of "Materials, Technologies and Quality" of the Naberezhnye Chelny Institute (branch) of the FGAOU IN KFU, Professor of the Department of Materials Technologies, Standardization and Metrology of the FGBOU in YAGTU.*

*I. F. Shaekhova - Senior Lecturer of the Department of "Materials, Technologies and Quality" of the Naberezhnye Chelny Institute Ch. A. Gimazetdinova is a student of the 4th year of the Department of "Materials, Technologies and Quality" of the Naberezhnye Chelny Institute (branch) of the FGAOU IN KFU.*

*Ch. A. Gimazetdinova - is a student of the 4th year of the Department of "Materials, Technologies and Quality" of the Naberezhnye Chelny Institute (branch) of the FGAOU IN KFU.*

*T. V. Sochenko - is a 3-year postgraduate student of the Department of "Mechanical Engineering" of the Naberezhnye Chelny Institute (branch) of the FGAOU IN KFU.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.*

*The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.*



## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА В СРЕДЕ «ТИОНИЛХЛОРИД – ТОЛУОЛ – СЕРНАЯ КИСЛОТА»

Данил Дементьевич Ефрюшин <sup>1</sup>, Александр Анатольевич Беушев <sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»,  
г. Барнаул, Россия

<sup>2</sup> baa7@list.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0233-3805>

**Аннотация.** Лигнин является вторым по распространенности биополимером в природе, однако его сложная сетчатая структура, нерегулярное строение и сложный состав существенно ограничивают области применения данного материала. Одним из вариантов использования данного сырья является ацилирование, т.е. введение в макромолекулы лигнина ацильного остатка карбоновых кислот (в частности, уксусной), что потенциально позволяет получать продукты с заданным комплексом свойств: термопластичность, адсорбционная активность, биологическая активность и многих других. В данной работе рассмотрены следующие аспекты проведения реакции ацилирования / ацетилирования: квантово-химическое обоснование возможности проведения процесса; проверка возможности проведения процесса на модельных соединениях; получение ацетилированных продуктов сульфатного лигнина. Также определены оптимальные условия проведения процесса и подтверждено строение полученных продуктов.

**Ключевые слова:** структурные единицы лигнина, модифицирование лигнина, ацилирование, ацетилирование, квантово-химический расчет, ацилирующая система, димерные структуры.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки России на создание и развитие инжинирингового центра в рамках реализации федерального проекта «Развитие инфраструктуры для научных исследований и подготовки кадров» национального проекта «Наука и университеты».

---

**Для цитирования:** Ефрюшин Д. Д., Беушев А. А. Изучение процесса ацетилирования сульфатного лигнина в среде «тионилхлорид – толуол – серная кислота» // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т. 2. С. 141–150. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.018. EDN: <https://elibrary.ru/YYMVPI>.

---

## STUDYING THE ACETYLATION PROCESS OF SULFATE LIGNIN IN THE “THIONYL CHLORIDE - TOLUENE - SULFURIC ACID” ENVIRONMENT

Danil D. Efrushin <sup>1</sup>, Aleksandr A. Beushev <sup>2</sup>

<sup>1, 2</sup> Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

<sup>2</sup> baa7@list.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0233-3805>

**Abstract.** Lignin is the second most common existing biopolymer. However, its complex network, irregular structure, and complicated composition significantly limit the application scope of this material. One of the options is acylation - the introduction of an acyl group of carboxylic acids (in particular, acetic acid) into lignin macromolecules. We believe this option allows obtaining products with a given set of properties: thermoplasticity, adsorption activity, biological activity, etc. The paper considered the following aspects of the acylation/acetylation reaction: (1) proposed a quantum-chemical substantiation of whether the process is possible; (2) checked the possibility of conducting the process on model compounds; (3) examined the obtaining of acetylated products of sulfate lignin. We also determined the optimal conditions for the process and confirmed the structure of the obtained products.

**Keywords:** lignin structural units, lignin modification, acylation, acetylation, quantum-chemical calculation, acylating mixture, dimeric structures.

**Acknowledgements:** The work was supported by a grant from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for the creation and development of an engineering center within the framework of the federal project "Development of infrastructure for Research and Training" of the national project "Science and Universities".

**For citation:** Efrushin, D. D. & Beushev, A. A. (2022). Studying the acetylation process of sulfate lignin in the “thionyl chloride - toluene - sulfuric acid” environment *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 141-150. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.018. EDN: <https://elibrary.ru/YYMVPI>.

### ВВЕДЕНИЕ

Лигнин – второй по распространенности биополимер в природе. По своему составу он представляет собой полифенольную структуру, состоящую из фенилпропановых единиц, содержащих заместители: карбонильные, карбоксильные, эфирные, гидроксильные и другие органические группы [1, 2]. Из-за своего сложного нерегулярного строения и сшитой разветвленной надмолекулярной структуры его весьма трудно перерабатывать. Основные направления его химической переработки связаны либо с получением низкомолекулярных веществ, либо с химической модификацией функциональных групп.

Проведенные ранее исследования показали, что лигнин в составе древесного комплекса достаточно активно вступает в реакции ацилирования, т.е. присоединения остатка карбоновой кислоты. При этом в реакцию вступают преимущественно алифатические гидроксильные группы. Введение в лигнин ацильного остатка придает ему потенциальную термopластичность, биоразлагаемость, а также повышает адсорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых и поливалентных металлов [3, 4].

В настоящее время универсальных систем и условий проведения процесса для получения ацилированных производных лигнина не установлено, что делает их поиск весьма актуальной проблемой для химии древесины.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования данной работы является химическая модификация технического (сульфатного) лигнина смесью «уксусная кислота – тионилхлорид – толуол – серная кислота». Данный процесс можно отнести к процессу ацетилирования, что является частным случаем процесса ацилирования.

Предметом исследования являются ацетилированные продукты сульфатного лигнина.

Лигнин обладает сложной нерегулярной структурой лигнина, что затрудняет процесс изучения точного механизма взаимодействия реагентов со структурными единицами, а также нет единого мнения об очередности протекания процессов.

Для поиска пути протекания реакции ацетилирования был произведен квантово-химический расчет методами компьютерной химии с использованием теории функционала

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА В СРЕДЕ  
«ТИОНИЛХЛОРИД – ТОЛУОЛ – СЕРНАЯ КИСЛОТА»

плотности (DFT). В данной теории химические вещества рассматриваются как единая система, состоящая из множества равноценно взаимодействующих между собой электронов, удерживаемых ядерной решёткой. В основе теории лежит понятие электронной плотности в основном состоянии, описываемое одночастичным уравнением Шрёдингера [5, 6].

Вычисления проводились при помощи специализированного программного обеспечения с использованием метода DFT/B3LYP в рамках базиса 6-31G для димерных структур гваяцилпропановых (G- или ГПЕ) единиц, т.к. на практике мы производим ацетилирование лигнина хвойных пород древесины, где преобладают G-единицы [7].

ГПЕ могут соединяться в димерные структуры различными способами [8]: посредством простой эфирной связи  $\beta$ -O-4 (рис. 1), ковалентной одинарной связью  $\beta$ -5 (рис. 2), либо образуя дифенильную структуру 3-5 (рис. 3). Данные структуры также могут хаотично сочетаться, образуя сложную сетчатую систему.

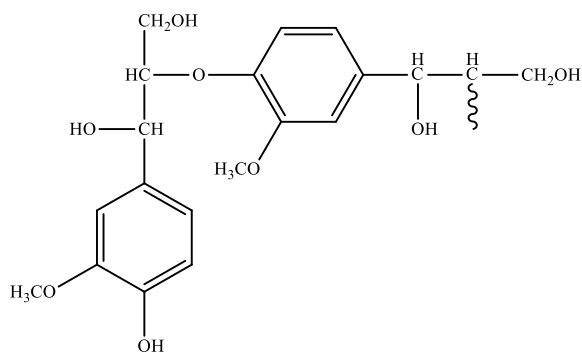
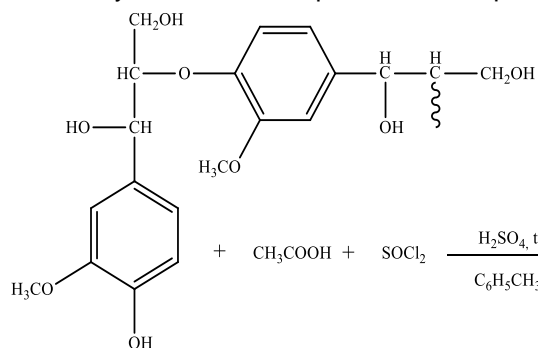


Рисунок 1 – Димерная структура на основе ГПЕ, образованная посредством простой эфирной связи  $\beta$ -O-4

Figure 1 - Dimeric structure on the basis of HPE formed by means of a simple ether bond  $\beta$ -O-4



$$\Delta G_{\text{реакции}} = -23,96 \text{ кДж/моль}$$

Рисунок 4 – Ацетилирование димерной структуры на основе ГПЕ, образованной посредством простой эфирной связи  $\beta$ -O-4

Figure 4 - Acetylation of a dimeric structure based on HPE formed by a simple  $\beta$ -O-4 ether bond

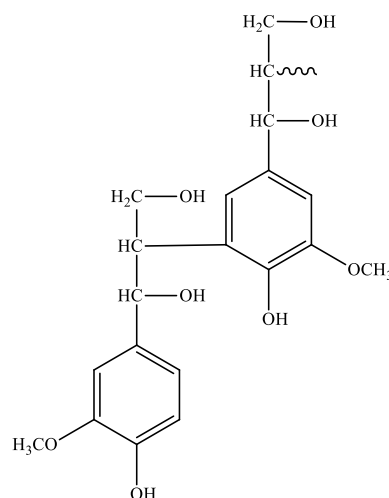


Рисунок 2 – Димерная структура на основе ГПЕ, образованная посредством ковалентной одинарной связи  $\beta$ -5

Figure 2 - Dimeric structure based on HPE formed by covalent single bond  $\beta$ -5

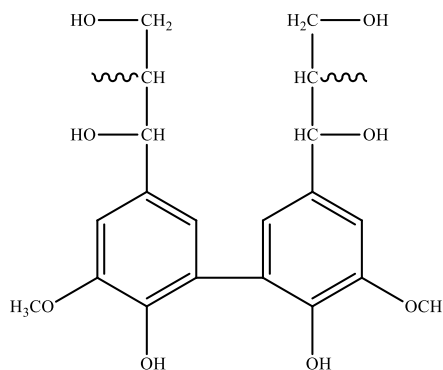


Рисунок 3 – Димерная дифенильная структура на основе ГПЕ

Figure 3 - Dimeric diphenyl structure based on HPE



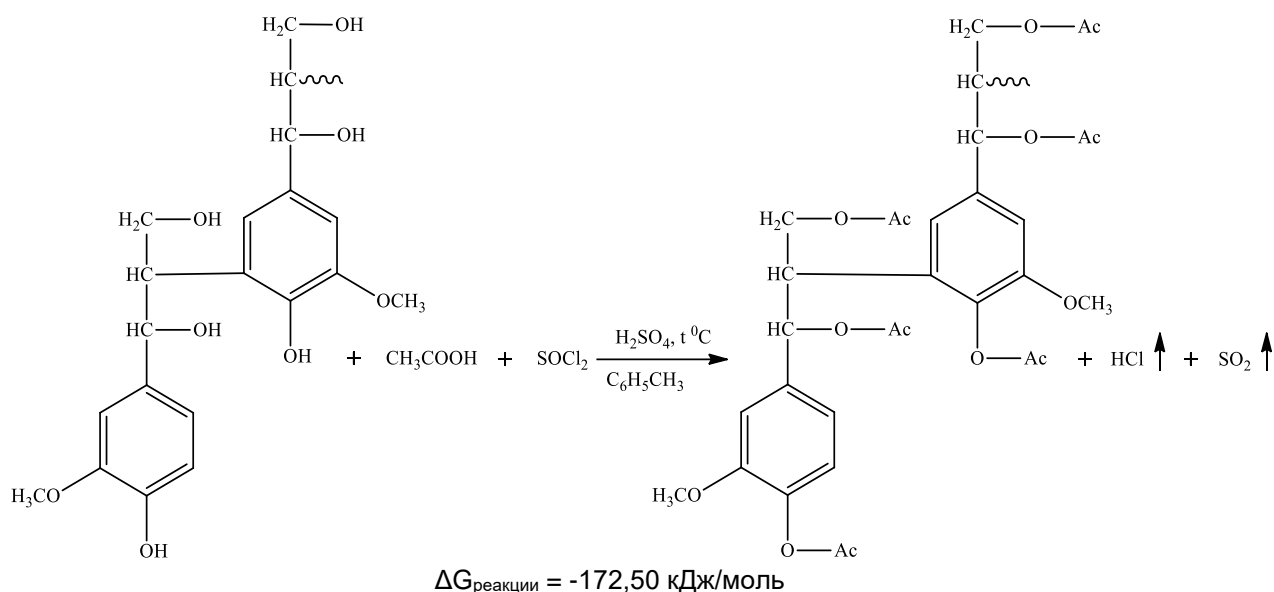


Рисунок 5 – Ацетилирование димерной структуры на основе ГПЕ, образованной посредством ковалентной одинарной связи  $\beta$ -5

Figure 5 - Acetylation of a dimeric structure based on HPE formed by a co-valence single bond  $\beta$ -5

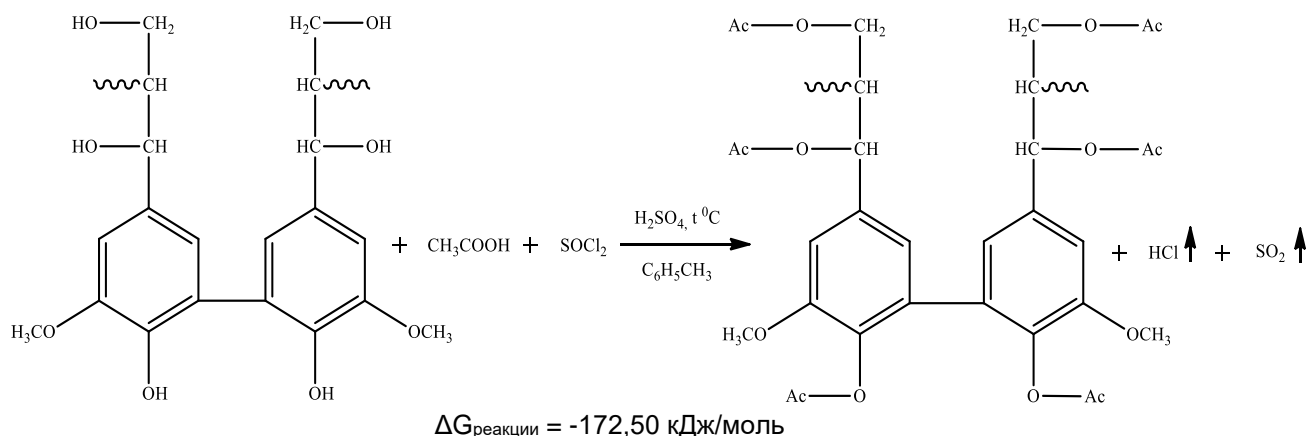


Рисунок 6 – Ацетилирование димерной дифенильной структуры на основе ГПЕ

Figure 6 - Acetylation of dimeric diphenyl structure based on HPE

Исходя из указанных димерных структур, предполагается, что реакция ацетилирования может протекать по следующим направлениям, указанным на рисунках 4–6 (где Ac – ацильный остаток уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{CO}-$ ).

С помощью квантово-химического расчёта можно определить энергии Гиббса реакций, что указывает на возможность их протекания. В случае если она отрицательная,

процесс может протекать самопроизвольно при стандартных условиях.

Согласно литературным данным [1], преобладающим типом связей в сульфатном лигнине выступают  $\beta$ -O-4, которые являются неустойчивыми. На основании этого нами выдвинуто предположение, что данные структуры подвергаются деструкции в процессе ацилирования в кислой среде по схеме на рисунке 7.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА В СРЕДЕ  
«ТИОНИЛХЛОРИД – ТОЛУОЛ – СЕРНАЯ КИСЛОТА»

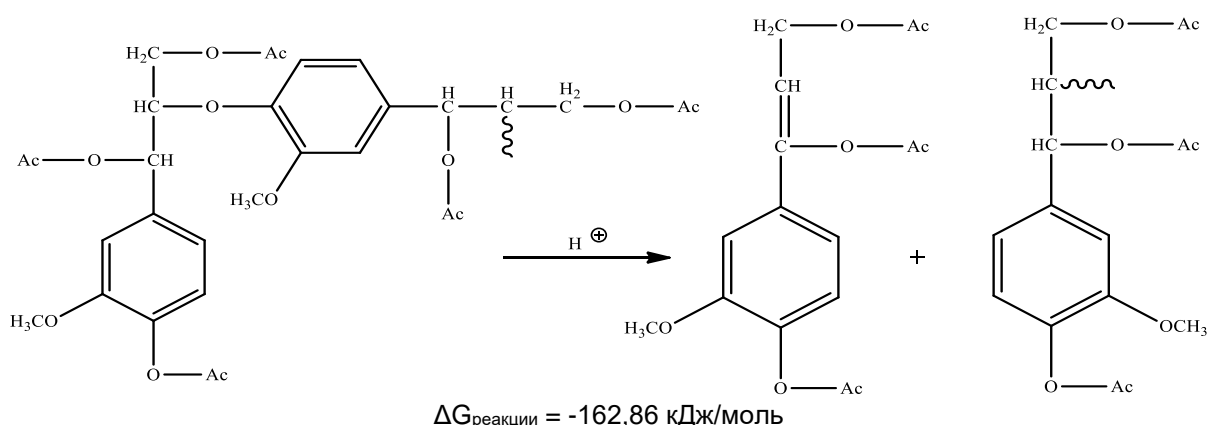


Рисунок 7 – Схематический процесс деструкции ацелированной димерной структуры на основе ГПЕ, образованной посредством простой эфирной связи β-O-4

Figure 7 - Schematic process of destruction of an acetylated dimeric structure based on HPE formed by means of a simple β-O-4 ether bond

На основании расчета установлено, что химическая реакция взаимодействия с образующимся в ходе процесса ацетилхлоридом и димерных структур протекает самопроизвольно при стандартных условиях. Первыми в реакцию ацелирования вступают димерные дифенильные структуры и структуры, образованные посредством ковалентной одинарной связи β-5. Преобладающие в лигнине структуры, образованные связью β-O-4, вероятнее всего подвергаются деструкции в кислой среде по схеме на рисунке 7.

Чтобы подтвердить возможность протекания реакции с рассматриваемой ацилирующей системой на практике было произведено ацелирование фенола, ванилинового и бензилового спиртов (рис. 8), дигидрокониферилового спирта (1-(3-метокси-4 оксифенил)-пропанол-3) (рис. 9), гваяцилпропанола-2 (1-(3-метокси-4 оксифенил)-пропанол-2) (рис. 10). Указанные вещества являются модельными соединениями лигнина.

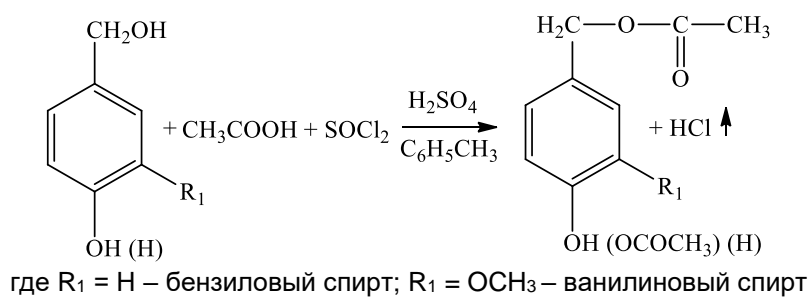


Рисунок 8 – Ацилирование бензилового / ванилинового спирта

Figure 8 - Acylation of benzyl / vanillin alcohol

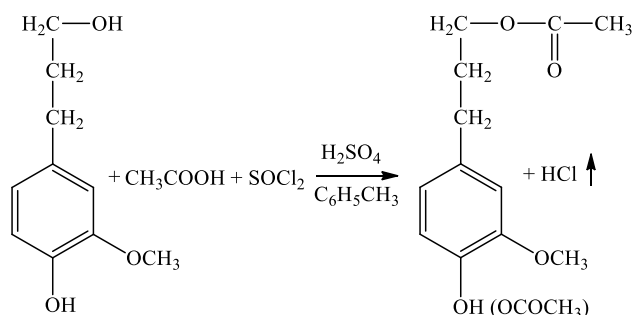


Рисунок 9 – Ацилирование дигидрокониферилового спирта

Figure 9 - Acylation of dihydroconiferyl alcohol

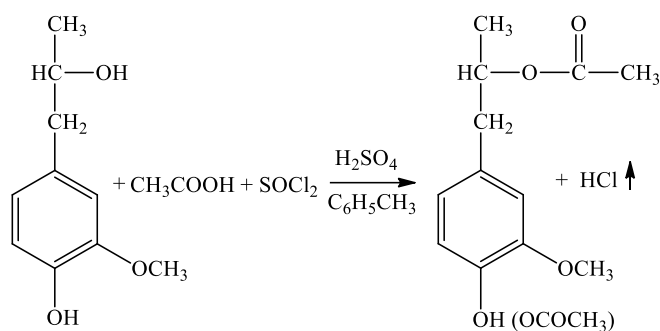


Рисунок 10 – Ацилирование гваяцилпропанола-2

Figure 10 - Acylation of guaiacylpropanol-2

Полученные продукты ацетилирования модельных соединений были изучены методом химического анализа, на основании которого было установлено, что в синтез не вступают все ОН-группы, причем степень превращения фенола, имеющего только ОН-группу, связанную с бензольным кольцом, гораздо ниже, чем в у бензилового спирта, содержащего в своем составе первичный алифатический гидроксил.

Аналогичная ситуация наблюдается и у других модельных соединений, что позволяет предположить, что в реакцию ацетилирования наиболее активно вступают алифатические первичные и вторичные ОН-группы. Поведение фенольных гидроксилы при этом можно охарактеризовать как дробное, поэтому на схемах 8–10 в скобках указано их возможное участие в реакции.

Таблица 1 – Результаты анализа модельных соединений лигнина, ацилированных системой «уксусная кислота – толуол – тионилхлорид – серная кислота» (температура 40 °С, продолжительность 4 ч)

Table 1 - Results of the analysis of model lignin compounds acylated by the system "acetic acid - toluene - thionyl chloride - sulfuric acid" (temperature 40 °С, duration 4 h)

Соединение	Количество связанной кислоты в продуктах ацилирования, %	Количество прореагировавших ОН-групп, %	Степень превращения, α
Фенол	20,9	6,9	0,39
Бензиловый спирт	22,5	7,6	0,48
Ванилиновый спирт	41,3	16,5	0,75
Гваяцилпропанол-2 (1-(3-метокси-4 оксифенил)-пропанол-2)	45,8	16,1	0,87
Дигидрокониферильный спирт (1-(3-метокси-4 оксифенил)-пропанол-3)	45,2	15,8	0,85

Анализ ИК-спектров [10] (рис. 11) ацетилированного ванилинового спирта (указан в качестве примера ацетилированного модельного соединения) показал значительное уменьшение интенсивности полос пропускания в области валентных колебаний ОН-групп (3600–3000 см<sup>-1</sup>), а также наблюдается характерная полоса пропускания валентных коле-

баний группы С = О, что свидетельствует о наличии сложноэфирной связи.

При анализе твердофазного ЯМР <sup>13</sup>С-спектра (рис. 12) ацетилированного ванилинового спирта можно установить пик в области ~180 м.д., что также свидетельствует о наличии сложноэфирной связи (карбонильный атом углерода в сложноэфирной группе) [10].

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА В СРЕДЕ  
«ТИОНИЛХЛОРИД – ТОЛУОЛ – СЕРНАЯ КИСЛОТА»

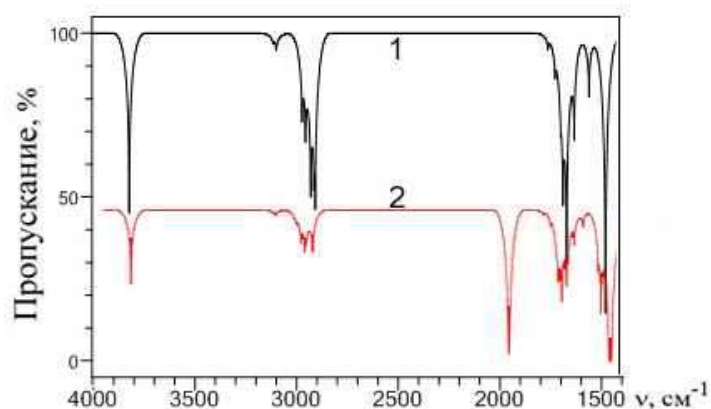


Рисунок 11 – ИК–спектр исходного (1) и ацелированного ванилинового спирта (2)

Figure 11 - IR spectrum of the initial (1) and acetylated vanillin alcohol (2)

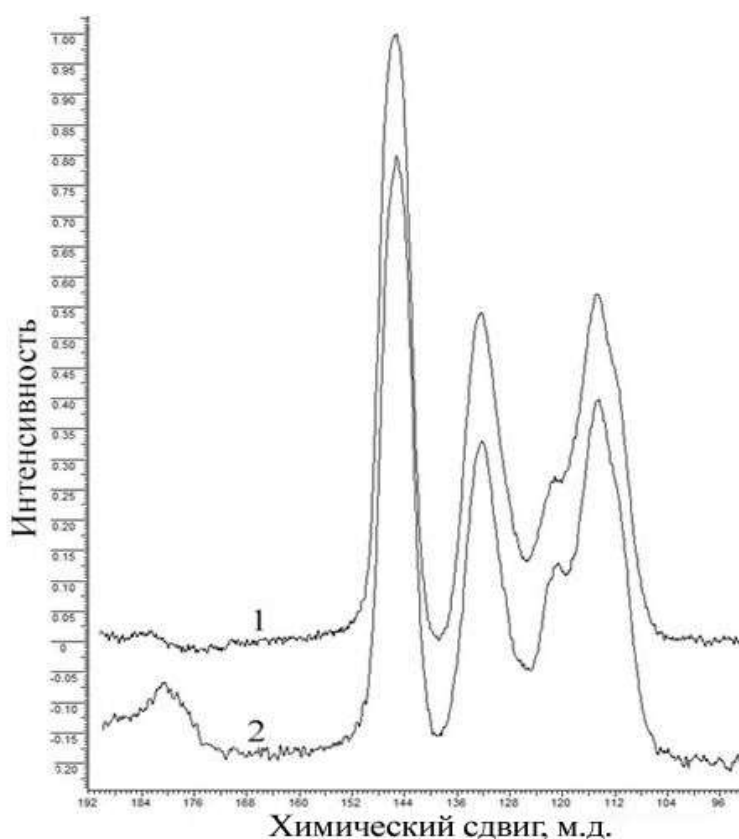


Рисунок 12 – Фрагмент твердофазного ЯМР <sup>13</sup>C–спектра исходного (1) и ацелированного ванилинового спирта (2)

Figure 12 - Fragment of the solid-phase NMR <sup>13</sup>C spectrum of the initial (1) and acetylated vanillin alcohol (2)

После успешного проведения реакции ацелирования на модельных соединениях был проведен ряд синтезов с использованием технического сульфатного лигнина, который предварительно очищался от талловых масел методом экстракции спиртобензольной смесью и высушивался до воздушно-сухого состояния.

Сам процесс ацилирования проводился при температурах 30–60 °С для определения оптимальных условий реакции. Полученные продукты сульфатного лигнина высаживались в воду для удаления непрореагировавших реагентов – остатков уксусной кислоты и тионилхлорида,

промывались до нейтральной реакции водой и высушивались.

Продукты ацелированного сульфатного лигнина были исследованы методом хими-

ческого анализа, который позволяет определить полноту протекания реакции по количеству связанной кислоты / прореагировавших ОН-групп (таблица 2).

Таблица 2 – Результаты химического анализа ацелированных продуктов сульфатного лигнина при различных температурах

Table 2 - Results of chemical analysis of acetylated products of sulfate lignin at various temperatures

Время синтеза, ч	Количество связанной кислоты, %	Количество прореагировавших ОН-групп, %
30 °С		
1	22,56	7,58
2	29,42	10,49
3	31,05	11,23
4	28,58	10,11
5	32,30	11,81
6	32,83	12,06
40 °С		
1	21,50	7,17
2	28,90	10,26
3	34,00	9,49
4	27,15	10,07
5	28,50	11,74
6	32,10	12,65
50 °С		
1	22,75	7,66
2	31,31	11,35
3	31,39	11,39
4	30,62	11,03
5	36,40	12,66
6	34,07	13,83
60 °С		
1	37,23	10,87
2	30,28	14,25
3	38,32	14,82
4	38,94	15,16
5	43,00	17,42
6	41,00	16,28

На основании данных анализа можно установить, что повышение температуры и продолжительности синтеза увеличивает количество прореагировавших ОН-групп лигнина вплоть до 60 °С / 5 часов. Дальнейшее увеличение продолжительности нецелесообразно, т.к. вероятен процесс вторичного сшивания дефрагментированных единиц. Это отражено в таблице: при 60 °С / 6 часов снижает-

ся количество реагирующих ОН-групп, т.к. свободные гидроксилы могут участвовать в образовании эфирных связей между структурными единицами.

Анализ методами ЯМР <sup>13</sup>С и ИК-спектроскопии (рис. 12) показали аналогичные модельным соединениям области спектров, что подтверждает строение полученных соединений.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА В СРЕДЕ «ТИОНИЛХЛОРИД – ТОЛУОЛ – СЕРНАЯ КИСЛОТА»

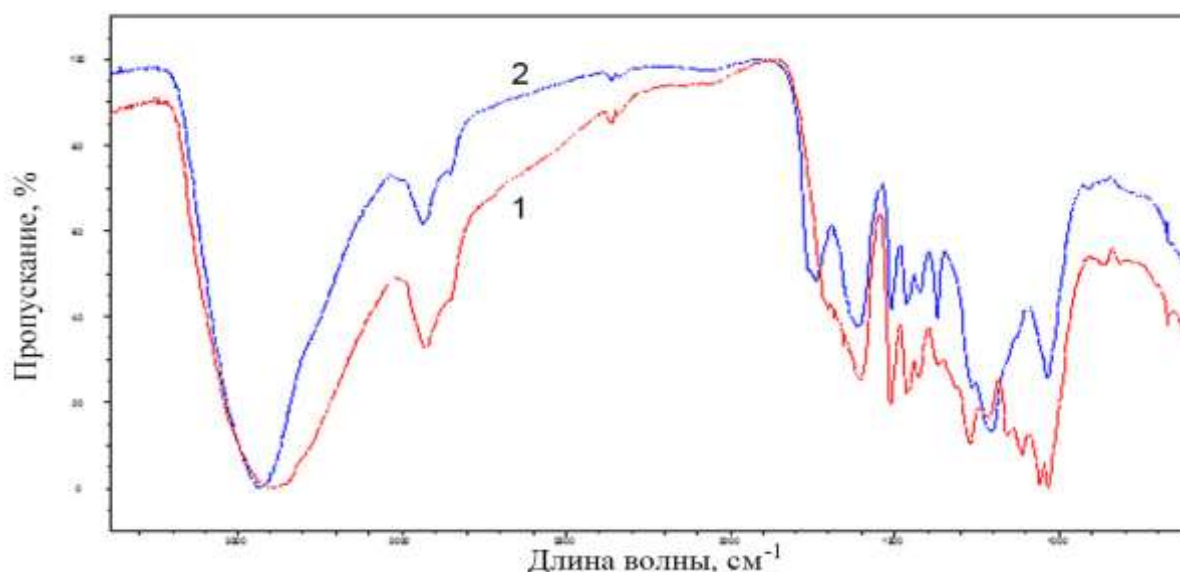


Рисунок 13 – ИК-спектр исходного (1) и ацетилированного сульфатного лигнина (2) ( $\tau = 6$  ч,  $T = 40$  °С)

Figure 13 - IR spectrum of the initial (1) and acetylated sulfate lignin (2) ( $\tau = 6$  h,  $T = 40$  °С)

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенной работы было установлено следующее:

- при помощи расчета методами компьютерной химии подтверждена возможность ацетилирования димерных структур при стандартных условиях. Предполагается, что первыми в реакцию вступают димерные дифенильные структуры и структуры, образованные посредством ковалентной одинарной связи  $\beta$ -5. Преобладающие в лигнине структуры, образованные связью  $\beta$ -О-4, подвергаются деструкции;

- получены ацетилированные производные модельных соединений лигнина. Их анализ показал, что в реакцию наиболее активно вступают алифатические первичные и вторичные ОН-группы. Поведение фенольных гидроксильных групп можно охарактеризовать как дробное;

- получены ацетилированные производные технического сульфатного лигнина. Определены наиболее благоприятные условия проведения процесса:  $60$  °С / 5 часов. Дальнейшее увеличение продолжительности нецелесообразно, т.к. вероятен процесс вторичного сшивания деструктурированных единиц;

- строение всех полученных продуктов подтверждено методами ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ИК-спектроскопии.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сарканен, К.В. Лигнины (структура, свойства и реакции) / под ред. К.В. Сарканена, К.Х. Людвиг. – М. : Лесная промышленность, 1975. – 629 с.

2. Lourenço, A. Compositional variability of lignin in biomass / A. Lourenço, H. Pereira // Lignin – trends and applications. Intech Open. – 2018. – P. 65–98.

3. Efyushin, D.D. Modification of technical lignins by carboxylic acids / D.D. Efyushin, V.V. Konshin, A.V. Protopopov, A.A. Beushev // Chemistry of Natural Compounds. – 2015. – Vol. 51. – № 5. – P. 1007–1008.

4. Problem of Modification of Technical Lignins Using Acylation Method / Andrey V. Protopopov, Danil D. Efyushin, Vadim V. Konshin // Chemistry and Technology of Plant Substances. Chemical and Biochemical Aspects // Apple Academic Press. – 2017. – P. 157–179.

5. Schmidt, M.W. PC GAMESS / M.W. Schmidt [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – № 14. – P. 1347–1363.

6. Бутырская, Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и Gauss View / Е.В. Бутырская. – М. : СОЛОН-ПРЕСС, 2011. – 224 с.

7. Никитин, В.М. Химия древесины и целлюлозы [Текст] / В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. – М. : Лесная промышленность, 1978. – 370 с.

8. Depolymerization and Activation of Lignin: Current State of Knowledge and Perspectives [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://www.intechopen.com/books/lignin-trends-and-applications/depolymerization-and-activation-of-lignin-current-state-of-knowledge-and-perspectives> (20.09.2022).

9. Закис, Г.Ф. Синтез модельных соединений лигнина / Г.Ф. Закис. – Рига : Зинатне, 1980. – 288 с.

10. Казицина, Л.А. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектропии в органической химии / Л.А. Казицина, Н.Б. Куплетская. – М. : Изд-во Московского университета, 1979. – 240 с.

### Информация об авторах

Д. Д. Ефрюшин – к.х.н., старший преподаватель кафедры ХТ АлтГТУ;

А. А. Беушев – к.х.н., доцент кафедры ХТ АлтГТУ.

## REFERENCES

1. Sarkanen, K.V. & Ludwig, K.H. (1975). Lignins (structure, properties and reactions). M. : Lesn. prom-st. (In Russ).
2. Lourenço, A. & Pereira, H. (2018). Compositional variability of lignin in biomass. Lignin - trends and applications. Intech Open. 65-98.
3. Efyushin, D.D., Konshin, V.V., Protopopov, A.V. & Beushev, A.A. (2015). Modification of technical lignins by carboxylic acids. Chemistry of Natural Compounds. 51(5). 1007-1008. (In Russ).
4. Protopopov, A.V., Efyushin, D.D. & Konshin, V.V. (2017). Problem of Modification of Technical Lignins Using Acylation Method. Chemistry and Technology of Plant Substances. Chemical and Biochemical Aspects. Apple Academic Press. 157-179.
5. Schmidt, M.W. [et al.] (1993). PC GAMESS. J. Comput. Chem. (14), 1347-1363.
6. Butyrskaya, E.V. (2011). Computer chemistry: fundamentals of theory and work with Gaussian and Gauss View programs. M.: SOLON-PRESS (In Russ).
7. Nikitin, V.M., Obolenskaya, A.V., Shgolev V.P. (1978). Chemistry of wood and cellulose. M. : Lesn. prom-st. (In Russ).
8. Depolymerization and Activation of Lignin: Current State of Knowledge and Perspectives (2022). Retrieved from <https://www.intechopen.com/books/lignin-trends-and-applications/depolymerization-and-activation-of-lignin-current-state-of-knowledge-and-perspectives>. (In Russ).
9. Zakis, G.F. (1980). Synthesis of model lignin compounds. Riga: Zinatne. (In Russ).
10. Kazitsina, L.A. & Kupletskaya, N.B. (1979). Application of UV, IR, NMR and mass spectroscopy in organic chemistry. M. : Publishing House of Moscow University. (In Russ).

### **Information about the authors**

*D. D. Efyushin - PhD, senior lecturer of the Department of HT AltSTU;*

*A. A. Beushev - PhD, Associate Professor of the Department of HT AltSTU.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.*

*The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.*



Научная статья  
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)  
УДК 681.78

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.019



## ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ГОРЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИМПУЛЬСНОГО И НЕПРЕРЫВНОГО ЛАЗЕРОВ ПОДСВЕТКИ

Федор Александрович Губарев

Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия  
FAGubarev@sevsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7499-6109>

**Аннотация.** Работа посвящена развитию метода скоростной визуализации процессов высокотемпературного горения с использованием лазерной подсветки. Объектом визуализации выбран образец нанопорошка алюминия, горение которого протекает при температуре, достигающей 2500 К, и сопровождается ярким свечением, которое изменяется в широком диапазоне в процессе горения. Показано, что лазерная подсветка расширяет возможности скоростной системы визуализации и позволяет более детально исследовать поверхность образцов по сравнению с пассивной визуализацией путем установки нейтрального или полосового светофильтра перед объективом скоростной камеры. Рассмотрены различные варианты визуализации в собственном свечении с установкой светофильтров с различным пропусканием. Для мониторинга поверхности горящего материала скоростной видеокамерой в широком диапазоне температур объекта предложено использовать подсветку малой мощности от непрерывного твердотельного лазера или импульсного лазера, а также расширитель пучка для равномерного освещения поверхности. Проведено сравнение результатов визуализации с использованием подсветки от твердотельного лазера с длиной волны 532 нм и лазера на парах бромида меди с длиной волны 510,6 нм. Показано, что мощности излучения твердотельного лазера 200 мВт при диаметре области подсветки 20 мм достаточно для визуализации «сквозь пламя» поверхности горящего нанопорошка алюминия на низкотемпературной стадии горения до температур ~1950К, при этом равномерность освещения поверхности может обеспечиваться как за счет применения диффузора, расположенного непосредственно вблизи образца, так и с применением телескопического расширителя пучка. Теоретические оценки и результаты эксперимента показали, что мощности излучения 200 мВт вне зависимости от типа лазера недостаточно для визуализации поверхности горящего нанопорошка алюминия на высокотемпературной стадии горения. Возможность полного подавления засветки при горении с температурой выше 2500 К появляется при использовании лазера подсветки со средней мощностью > 3,35 Вт. Предложенная техника подсветки на основе твердотельного лазера имеет преимущества по надежности и простоте по сравнению с известными системами на основе лазера на парах меди или бромида меди.

**Ключевые слова:** скоростная визуализация, лазерная подсветка, высокотемпературное горение, нанопорошок алюминия, фоновая засветка.

**Благодарности:** автор выражает признательность сотрудникам Томского политехнического университета (г. Томск) за предоставленную техническую возможность проведения экспериментального исследования.

---

**Для цитирования:** Губарев Ф. А. Визуализация горения нанопорошков металлов с применением импульсного и непрерывного лазеров подсветки // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т. 2. С. 151–158. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.019. EDN: <https://elibrary.ru/QKMHCE>.

---



## METAL NANOPOWDERS COMBUSTION IMAGING USING ILLUMINATION FROM PULSED AND CONTINUOUS WAVE LASERS

Fedor A. Gubarev

Sevastopol State University, Sevastopol, Russia  
FAGubarev@sevsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7499-6109>

**Abstract.** *The work is devoted to the development of the method for high-speed imaging of high-temperature combustion processes using laser illumination. The object of visualization was a sample of aluminum nanopowder, which combustion temperature reaches 2500 K and is accompanied by a bright glow that varies in a wide range during combustion. It is demonstrated that laser illumination expands the capabilities of a high-speed imaging system and allows a more detailed study of the surface of samples compared to passive imaging by installing a neutral or band-pass filter in front of the high-speed camera lens. Various options for imaging with the installation of light filters with different transmission are considered. To monitor the surface of a burning material with a high-speed video camera in a wide temperature range of an object, it is proposed to use a low-power illumination from a continuous wave solid-state laser or a pulsed laser, as well as a beam expander for uniform illumination of the surface. The results of imaging using illumination from a solid-state laser with a wavelength of 532 nm and a copper bromide vapor laser with a wavelength of 510.6 nm are compared. It is shown that the output power of a solid-state laser of 200 mW with an illumination area diameter of 20 mm is sufficient to visualize "through the flame" the surface of a burning aluminum nanopowder at a low-temperature stage of combustion up to temperatures of ~1950 K. The uniform illumination of the surface can be ensured both by using a diffuser located directly near the sample, and with the use of a telescopic beam expander. Theoretical estimates and experimental results demonstrate that the illumination average power of 200 mW, regardless of the type of laser, is not enough to visualize the surface of a burning aluminum nanopowder at the high-temperature stage. The possibility of complete suppression of illumination during combustion with a temperature above 2500 K will appear when using an illumination laser with an average power of > 3,35 W. The proposed illumination technique based on a solid-state laser has advantages in terms of reliability and simplicity compared to known systems based on copper or copper bromide vapor lasers.*

**Keywords:** *high-speed imaging, laser illumination, high-temperature combustion, aluminum nanopowder, background illumination.*

**Acknowledgements:** *the author expresses his gratitude to the staff of the Tomsk Polytechnic University (Tomsk) for providing the technical opportunity to conduct an experimental study.*

**For citation:** Gubarev, F. A. (2022). Metal nanopowders combustion imaging using illumination from pulsed and continuous wave lasers. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 151-158. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.019. EDN: <https://elibrary.ru/QKMHCЕ>.

### ВВЕДЕНИЕ

Горение высокоэнергетических материалов протекает при высокой температуре и сопровождается ярким широкополосным излучением [1, 2]. Исследование горения высокоэнергетических материалов, в частности нанопорошков металлов, возможно, как путем регистрации и анализа собственного излучения, так и путем анализа зондирующего излучения (например, лазерного излучения), отраженного от поверхности объекта. Собственное свечение характеризует, в целом, температуру и интенсивность свечения. Бо-

лее высокой спектральной яркости соответствует более высокая температура объекта. Оценка интегральной яркости дает информацию об интенсивности процесса, включая повышение температуры и увеличение области объекта, охваченной горением [1–3]. При этом поверхность материала экранирована светящимся слоем плазмы и не доступна для наблюдения.

Информацию о поверхности под светящимся слоем плазмы возможно получить с использованием лазерной подсветки [4–7]. В этом случае отраженный от поверхности объекта свет дает информацию об отражаю-

щей способности поверхности, которая изменяется в ходе горения [8]. В результате изменения оптических свойств материала, шероховатости поверхности, фазового (образование жидкой или газовой фазы) или химического состава веществ на поверхности происходит изменение интенсивности отраженного света. Лазерная подсветка [4–7], как и лазерный мониторинг [6–9], дают уникальную возможность исследования морфологии поверхности горящих высокоэнергетических материалов «сквозь пламя».

В литературе известен метод исследования горения высокоэнергетических порошковых материалов с применением лазерной подсветки от импульсного лазера на парах меди [4,5] или бромида меди [6]. В работе нашего коллектива [9] показано, что лазерная подсветка может использоваться совместно с лазерным мониторингом на основе усиления яркости. В этом случае в качестве источника лазерной подсветки выступает усиленное спонтанное излучение усилителя яркости. Следует отметить, что лазерные системы с усилением яркости требуют не только наличия системы синхронизации работы лазера и скоростной камеры, но и отличаются малым сроком службы активных элементов и повышенной опасностью обслуживания (высокая температура, высокие напряжения, газовая среда) [10, 11]. В случаях, когда для задач эксперимента не требуется микроскопическое увеличение и узкополосная фильтрация излучения на уровне пикометров, предпочтение при выборе техники эксперимента может быть отдано более простой и надежной реализации с высоким сроком службы. В частности, в работе [12] для визуализации потоков частиц в совокупности со скоростной камерой использовалась подсветка от непрерывного 532 нм твердотельного лазера мощностью до 6 W.

В работе [7] нами применялась лазерная подсветка от твердотельного лазера с длиной волны 532 нм. Для равномерного освещения поверхности устанавливался диффузор. Недостатками методики являлись высокий спекл-контраст изображений и непосредственная близость диффузора к горящему объекту.

Целью настоящей работы является развитие метода скоростной визуализации процессов горения на основе лазерной подсветки с применением относительно недорогого коммерчески доступного твердотельного лазера малой мощности (200 мВт, 532 нм) и телескопического расширителя пучка.

## МЕТОДЫ

В качестве объекта наблюдения использовался нанопорошок алюминия, полученный методом электрического взрыва проводника [13, 14], с распределением частиц по размерам, близким к логнормальному с максимумом 120 нм. Содержание металлических примесей в порошке не превышало 0,2 мас. %. Образцы формировались путем компактирования. Размер образцов составлял  $20 \times 5 \times 3$  мм<sup>3</sup> при массе 0,5 г. Образец размещался на алюминиевой подложке. Инициирование горения осуществлялось открытым огнем (спичкой) или лазерным излучением.

Для визуализации процесса горения использовались методы на основе скоростной видеорегистрации с применением фильтрации излучения нейтральными и полосовыми светофильтрами и с применением лазерной подсветки. Использовались нейтральные фильтры типа НС на основе цветных стекол [15]. Полосовые фильтры (ПФ) на длинах волн 510 и 532 нм имели ширину полосы пропускания 10 нм [16]. В ходе выполнения исследований, представленных в данной работе, использовалась скоростная цифровая камера Phantom MiRo S110. Скорость съемки составляла 500 кадров/с. Изображение формировалось макрообъективом Canon Macro Lens EF 180 mm. Во всех экспериментах расстояние от объекта до объектива составляло 50 см.

Схемы визуализации приведены на рисунке 1. В данной работе использовались компактный непрерывный твердотельный лазер LS-1-LN-532-200 производства ООО «Лас» мощностью излучения 200 мВт на длине волны 532 нм [17] и импульсный лазер на парах бромида меди собственного производства с диаметром газоразрядной трубки 1,5 см и длиной 40 см [18]. Пучок излучения твердотельного лазера диаметром ~2 мм расширялся в диапазоне 2х-12х с использованием расширителя пучка Standa 10BE03-2-12. Таким образом, диаметр пятна на объекте мог варьироваться до 24 мм, и было возможно осветить всю поверхность образца без установки диффузора (рисунок 1, б). Тем не менее, с целью сравнения качества изображений также проводились эксперименты с диффузором и расширителем пучка (рисунок 1, а). По сравнению со схемой, использованной в работе [7] нашего коллектива, в схеме на рисунке 1, а излучение твердотельного лазера расширялось до диаметра ~10 мм, после чего рассеивалось диффузором. Расширитель пучка использовался для снижения спекл-контраста. Недостатком схемы является расположение диффузора вблизи образца, что приводит к его быстрому загрязнению продуктами сгорания.

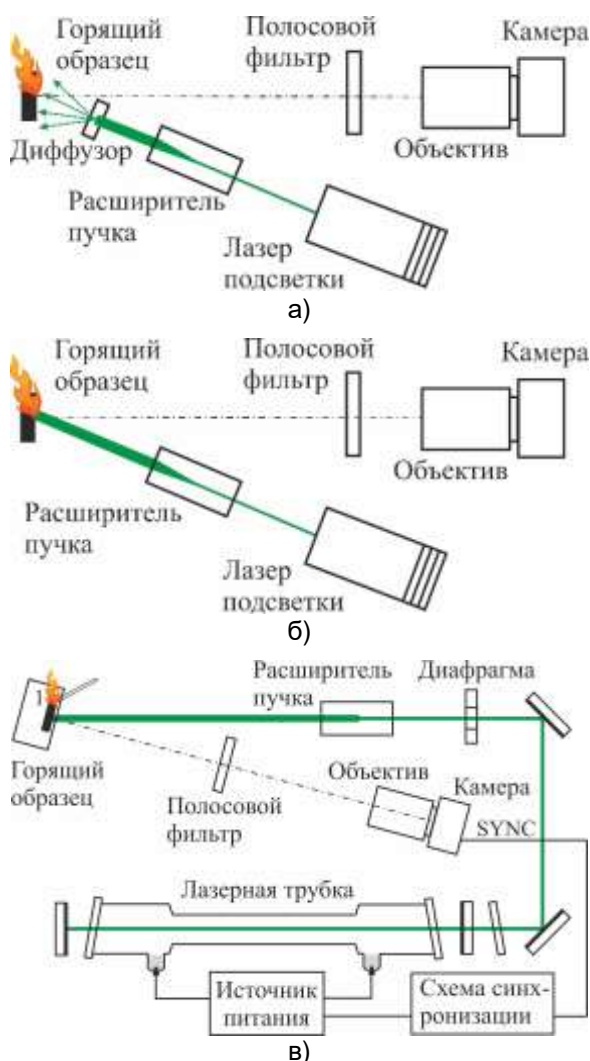


Рисунок 1 – Схемы визуализации: а – схема освещения с твердотельным лазером, расширителем пучка и диффузором; б – схема освещения с твердотельным лазером и расширителем пучка; в – схема освещения с CuBr-лазером и расширителем пучка

Figure 1 - Visualization schemes: a - lighting scheme with solid-state laser, beam expander and diffuser; b - lighting scheme with solid-state laser and beam expander; c - lighting scheme with CuBr laser and beam expander

При использовании лазера на парах брома меди на пути излучения устанавливалась диафрагма диаметром 6 мм, которая отсекала боковые части диаграммы радиального распределения. Средняя мощность излучения после диафрагмы составляла 200 мВт или 380 мВт на длине волны 510,6 нм. Мощность уменьшалась путем установки нейтрального светофильтра на пути излучения. Режим работы CuBr-лазера подобран таким образом, чтобы излучение на

длине волны 578,2 нм отсутствовало [18]. Расширитель пучка обеспечивал освещение всей поверхности объекта наблюдения (рисунок 1, в). Применение CuBr-лазера требует синхронизации работы лазера и скоростной камеры, чтобы обеспечить лазерную подсветку во время открытия затвора камеры. При использовании непрерывного лазера синхронизация не требуется. Таким образом, схема визуализации с использованием твердотельного лазера существенно проще схемы с использованием лазера на парах брома меди (или высокотемпературного лазера на парах меди).

Метод скоростной визуализации с лазерной подсветкой основан на высокой спектральной яркости излучения лазера. При мощности излучения 200 мВт и диаметре пучка 20 мм, плотность мощности, освещающей объект наблюдения составляет 0,64 мВт/мм<sup>2</sup>. Для использованного нанопорошка алюминия коэффициент диффузного отражения, измеренный спектрофотометром СФ-256, составляет 12,47 % на длине волны 530 нм. Таким образом, отраженная мощность излучения твердотельного лазера подсветки с длиной волны 532 нм составляет ~80 мкВт/мм<sup>2</sup>.

Допустим, что излучение горящего нанопорошка алюминия подчиняется закону излучения абсолютно черного тела, нагретого до температуры  $T$ . Тогда спектральная плотность мощности, излучаемая объектом в спектральном диапазоне  $\Delta\lambda$  твердотельного лазера (0,1 нм), рассчитанная по формуле Планка

$$R_{\lambda}(T) = \frac{2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda \cdot kT}} - 1} \cdot \Delta\lambda, \quad (1)$$

равна 17,3 мкВт/мм<sup>2</sup> для  $T = 2500$  К. Для  $T = 800$  К, соответствующей низкотемпературной стадии горения [1]  $R_{\lambda} = 1,7 \cdot 10^{-9}$  мкВт/мм<sup>2</sup>. Для излучения CuBr-лазера, имеющего длину волны 510,6 нм и ширину линии излучения ~2 пм [10, 11], спектральная плотность мощности засветки составляет 0,268 мкВт/мм<sup>2</sup> и  $9,9 \cdot 10^{-12}$  мкВт/мм<sup>2</sup> для  $T = 2500$  К и  $T = 800$  К соответственно.

При использовании полосовых фильтров с  $\Delta\lambda = 10$  нм, величина засветки составит 1,34 мВт/мм<sup>2</sup> и  $4,9 \cdot 10^{-8}$  мкВт/мм<sup>2</sup> для  $T = 2500$  К и  $T = 800$  К соответственно, для полосы пропускания  $510 \pm 5$  нм. Для полосы 532 ± 5 нм значения составят 1,73 мВт/мм<sup>2</sup> и  $1,7 \cdot 10^{-7}$  мкВт/мм<sup>2</sup> для  $T = 2500$  К и  $T = 800$  К соответственно. При средней мощности подсветки 200 мВт плотность мощности излучения засветки будет меньше плотности мощности отраженного от

## ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ГОРЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИМПУЛЬСНОГО И НЕПРЕРЫВНОГО ЛАЗЕРОВ ПОДСВЕТКИ

поверхности лазерного излучения до температур поверхности 1950–2000 К. Таким образом, влияние засветки на изображение, формируемое отраженным излучением лазерной подсветки, возможно практически полностью исключить на низкотемпературной стадии горения. На высокотемпературной стадии горения, несмотря на более высокую спектральную яркость лазера подсветки, засветка в условиях эксперимента будет присутствовать.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее простым способом скоростной визуализации процесса горения является прямое наблюдение, при котором засветка камеры снижается путем установки нейтральных или полосовых светофильтров перед объективом. На рисунке 2 приведены примеры визуализации горения нанопорошка алюминия с различными светофильтрами, установленными перед объективом камеры. Инициирование горения осуществлялось лазерным излучением с длиной волны 660 нм, мощностью 2 Вт в непрерывном режиме, длительностью импульса 0,3 с. Как следует из представленных изображений, пассивная прямая видеорегистрация при соответствующем подборе светофильтров дает возможность исследовать распространение стадий горения по поверхности образца, при этом невозможно наблюдать низкотемпературную стадию горения при условиях, когда видна поверхность во время высокотемпературной стадии горения (в, д). Соответственно, при условиях, когда видна низкотемпературная стадия горения (б, г), поверхность в области высокотемпературного горения значительно засвечена.

На рисунке 3, а приведены изображения горящего образца нанопорошка алюминия, полученные с лазерной подсветкой от твердотельного лазера (рисунок 1, б) с установленным полосовым фильтром 532 нм и нейтральным НС-1. Экспозиция камеры составляла 500 мкс. Время указано от начала записи, примерно соответствует моменту инициирования. Такая конфигурация схемы наблюдения позволяет полностью подавить фоновую засветку на низкотемпературной стадии горения, однако на высокотемпературной стадии горения засветка присутствует. Кроме того, светофильтр не полностью подавляет излучение в желто-оранжевой области. В отличие от пассивной фильтрации, лазерная подсветка дает более высокую детализацию поверхности. На рисунке 3, б приведены результаты визуализации с установлен-

*POLZUNOVSKIY VESTNIK № 4, V.2 2022*

ным диффузором (НС-1 не устанавливался). Визуально качество изображений отличается незначительно. Установка диффузора приводит к незначительному повышению шума.

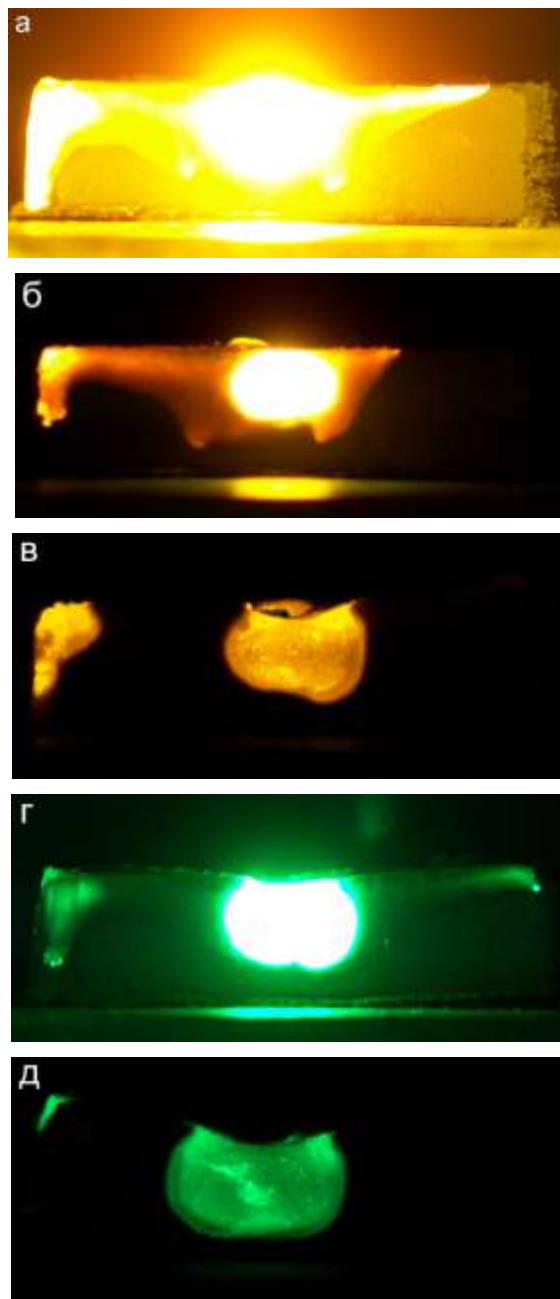


Рисунок 2 – Визуализация горения образцов нанопорошка алюминия путем прямой съемки: а – без светофильтров; б – НС-3; в – НС-3 и НС-13; г – ПФ 510±5 нм; д – ПФ 510±5 нм и НС-10

Figure 2 - Visualization of gorenje samples of aluminum nanopowder by direct removal: a - without light filters; b - NS-3; b - NS-3 and NS-13; g - PF 510 ± 5 nm; d - PF 510 ± 5 nm and NS-10

Системы визуализации с импульсной лазерной подсветкой от лазера на парах меди

(бромиды меди), несмотря на возможность визуализации поверхности «сквозь пламя», используются лишь несколькими научными группами [4–7]. По нашему мнению, это обусловлено высокой стоимостью и сложностью эксплуатации данных лазерных систем. Результаты визуализации горения нанопорошка алюминия с использованием схемы на рисунке 1, в приведены на рисунке 4. Рассмотрены два варианта: мощность подсветки 200 мВт, экспозиции камеры 500 мкс; мощность подсветки 380 мВт, экспозиция 250 мкс. Перед объективом камеры устанавливался полосовой фильтр 510 нм и нейтральный НС-1.

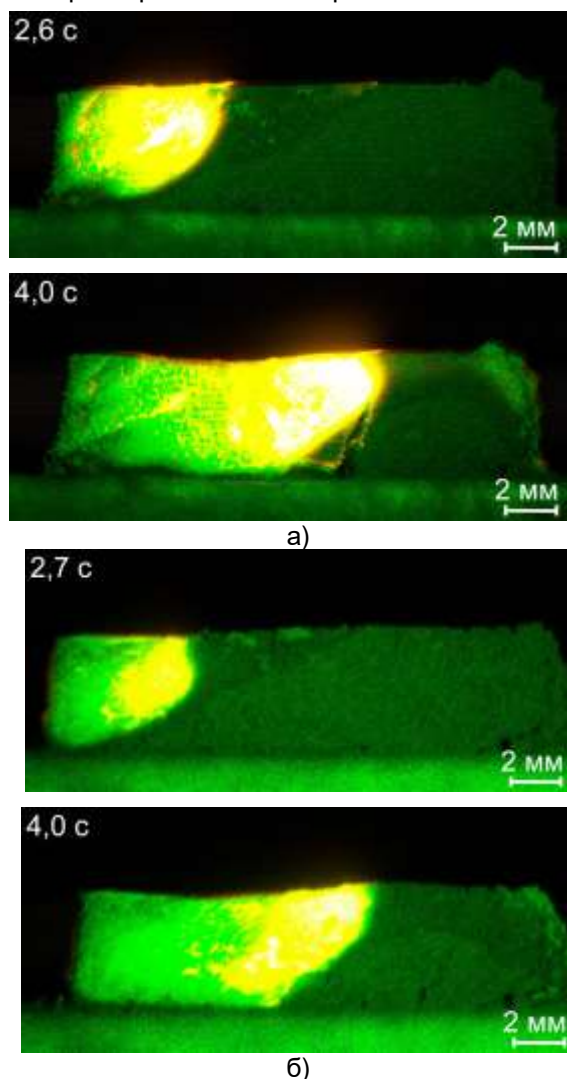


Рисунок 3 – Визуализация горения нанопорошка алюминия с использованием подсветки от твердотельного лазера: а – без диффузора; б – установлен диффузор

Figure 3 - Visualization of gorenjenano-powder aluminum using a solid-state laser illumination: a - without a diffuser, b - a diffuser is installed

Как показывают результаты визуализации, применение импульсной лазерной под-

светки малой мощности при экспозиции 500 мкс не позволяет полностью подавить засветку, создаваемую высокотемпературной волной горения. Таким образом, как при непрерывной, так и импульсной подсветке средней мощности подсветки 200 мВт недостаточно для полного подавления засветки, создаваемой горящим образцом.

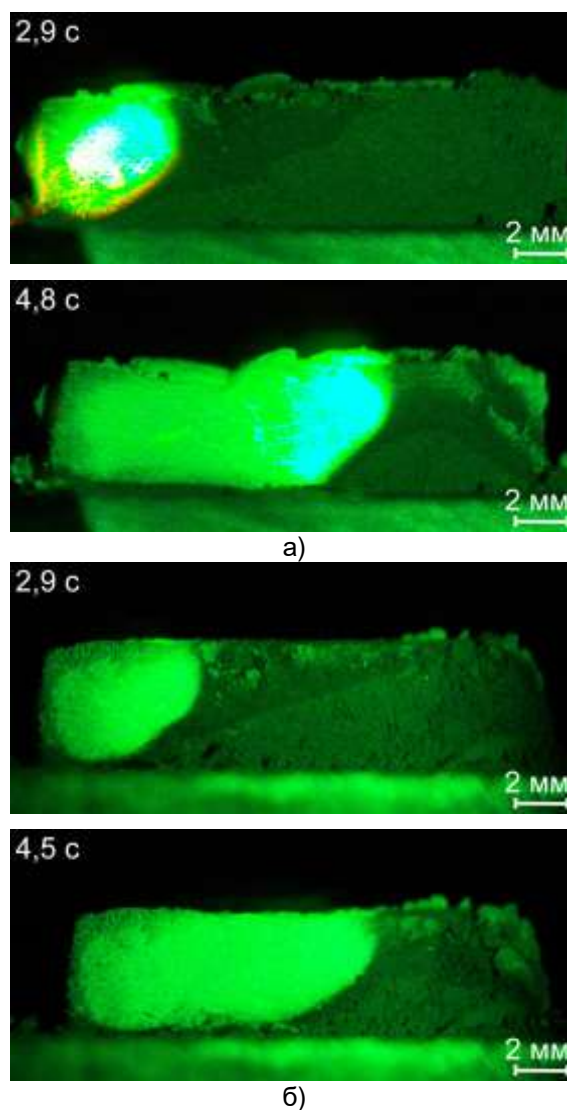


Рисунок 4 – Визуализация горения нанопорошка алюминия с использованием подсветки от CuBr-лазера: а – мощность подсветки 200 мВт, экспозиция камеры 500 мкс; б – мощность подсветки 380 мВт, экспозиция камеры 250 мкс

Figure 4 - Visualization of gorenjenano-powder aluminum using illumination from CuBr laser: a - illumination power 200 MW, camera exposure 500 microseconds; b - illumination power 380 MW, camera exposure 250 microseconds

Уменьшение экспозиции с одновременным повышением мощности подсветки поз-

## ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ГОРЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИМПУЛЬСНОГО И НЕПРЕРЫВНОГО ЛАЗЕРОВ ПОДСВЕТКИ

волило практически полностью подавить влияние широкополосной засветки, создаваемой горящим образцом (рисунок 4, б). Тем не менее, остается излучение засветки в области пропускания полосового фильтра, которое приводит к нечеткости изображения на высокотемпературной стадии горения. Дальнейшее уменьшение экспозиции, также как и установка НС-фильтров с меньшим пропусканием, потребует увеличения мощности подсветки для обеспечения достаточной освещенности поверхности объекта. Оценки по формуле (1) для ширины полосового фильтра 10 нм дают величину мощности лазерной подсветки 3,35 Вт, обеспечивающую превышение уровня плотности мощности подсветки над уровнем засветки, создаваемой образцом.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрено практическое использование различных вариантов скоростной визуализации горения нанопорошков металлов с применением непрерывного твердотельного лазера (532 нм) и импульсного CuBr-лазера (510 нм). Преимуществом использования для лазерной подсветки бюджетного непрерывного твердотельного лазера невысокой мощностью излучения (200 мВт) является простота эксплуатации и отсутствие синхронизации со скоростной камерой. При одинаковом уровне средней мощности применение непрерывной подсветки от твердотельного лазера дает результат, аналогичный применению импульсной подсветки от газового CuBr-лазера.

Использование лазерной подсветки обеспечивает более детализированное изображение поверхности по сравнению с узкополосной пассивной фильтрацией. Применение телескопического расширителя пучка, расположенного на значительном расстоянии от горящего образца дает возможность освещать значительную площадь поверхности без применения диффузора, размещаемого вблизи образца.

Лазерная подсветка с плотностью мощности  $\sim 80$  мВт/мм<sup>2</sup> позволяет подавить засветку, создаваемую горящим нанопорошком алюминия на низкотемпературной стадии горения даже при значительной ширине полосы пропускания полосового фильтра (10 нм). Сопоставление результатов визуализации с теоретическими оценками уровня засветки показало, что для полного подавления засветки, создаваемой объектом с температурой 2500 К, необходимо использовать лазер с мощностью  $> 3,35$  Вт или полосовой фильтр с

меньшей шириной полосы пропускания.

Перспективным развитием техники визуализации, рассмотренной в данной работе, является применение импульсного твердотельного лазера с внешней синхронизацией от скоростной камеры. В этом случае воздействие на объект визуализации будет меньше по сравнению с непрерывным лазером подсветки.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горение нанопорошков металлов / А.А. Громов [и др.]. – Томск : Дельтаплан, 2008. – 382 с.
2. Zarko, V.E., Gromov, A.A. *Energetic Nanomaterials: Synthesis, Characterization and Application*. Amsterdam : Elsevier, 2016. – 374 p.
3. Проблемы диагностики нанопорошков и наноматериалов / А.П. Ильин [и др.]. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 250 с.
4. Plantier, K.B., Pantoya, M.L., Gash A.E., *Combustion wave speeds of nanocomposite Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: the effects of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle synthesis technique // Combustion and Flame*. – 2005. – Vol. 140. – P. 299–309. DOI: 10.1016/j.combustflame.2004.10.009.
5. Peering through the flames: imaging techniques for reacting aluminum powders / E.T. Zepher [и др.] // *Applied Optics*. – 2017. – Vol. 56. – № 9. – P. 2535–2541. DOI: 10.1364/AO.56.002535.
6. Визуализация процесса СВС с использованием активных сред CuBr-лазеров / М.В. Тригуб [и др.] // *Ползуновский вестник*. – 2012. – № 2/1. – С. 181–184.
7. High-speed visualization of nanopowder combustion in air / F.A. Gubarev [и др.] // *Optica Pura y Aplicada*. – 2018. – Vol. 51. – № 4. – P. 1–7. DOI: 10.7149/OPA.51.4.51003.
8. Study of self-propagating high-temperature synthesis of aluminium nitride using a laser monitor / L. Li [и др.] // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – № 16. – P. 19800–10808. DOI: 1980810.1016/j.ceramint.2018.07.237.
9. Two-brightness-Amplifier imaging system for energetic-materials-combustion study / F.A. Gubarev [и др.] // *Review of Scientific Instruments*. – 2021. – Vol. 92. – № 5. – Art. – №. 053702. DOI: 10.1063/5.004016.
10. Солдатов, А.Н., Соломонов, В.И. Газо-разрядные лазеры на самоограниченных переходах в парах металлов. – Новосибирск : Наука, 1985. – 152 с. – 57.
11. Скоростные усилители яркости на индуцированных переходах в парах металлов / Г.С. Евтушенко [и др.]. – Томск : STT, 2016. – 246 с.
12. Gueldenbecher, D.R., Cooper, M.A., Sojka, P.E. High-speed (20 kHz) digital in-line holography for transient particle tracking and sizing in multiphase flows // *Applied Optics*. – 2016. – Vol. 55. – № 11. – P. 2892–2903. DOI: 10.1364/AO.55.002892.
13. Ильин, А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // *Известия Томского политехнического университета*. – 2003. – Т. 306. – № 1. – С. 133–139.
14. Ilyin, A.P., Nazarenko, O.B., Tikhonov, D.V. *Synthesis and characterization of metal carbides*

nanoparticles produced by electrical explosion of wires // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2012. – Vol. 12. – № 10. – P. 8137–8142. DOI: 10.1166/jnn.2012.4515.

15. Цветное оптическое стекло и особые стекла / под ред. Г.Т. Петровского. – Москва : Дом оптики, 1990. – 228 с.

16. ООО «Фотооптик». – URL: <https://photooptic-filters.com> (дата обращения: 07.10.2022).

17. ООО "Лас". – URL: <https://lascompany.ru>. (дата обращения: 07.10.2022).

18. Li, L., Shiyanov, D.V., Gubarev, F.A. Spatial-temporal radiation distribution in a CuBr vapor brightness amplifier in a real laser monitor scheme // *Applied Physics B: Lasers and Optics*. – 2020. – Vol. 126. – № 10. Art. No 155. DOI: 10.1007/s00340-020-07511-7.

### Информация об авторах

Ф. А. Губарев – доктор технических наук, профессор кафедры «Паротурбинные установки» Севастопольского государственного университета.

### REFERENCES

1. Gromov, A.A., Khabas, T.A., Ilyin, A.P., Popenko, E.M., Korotkiy, A.G., Arkhipov, V.A., Ditz, A.A., Strokova, Y.I. & Tolbanova, L.O. (2008). Metal nanopowders combustion. Tomsk: Deltaplan (In Russ.).

2. Zarko, V.E. & Gromov, A.A. (2016). Energetic Nanomaterials: Synthesis, Characterization and Application. Amsterdam: Elsevier.

3. Ilyin, A.P., Korshunov, A.V., Perevezentzeva, D.O. & Tolbanova, L.O. (2010). Problems of diagnostics of nanopowders and nanomaterials. Tomsk: Tomsk Polytechnic University Publishing House. (In Russ.).

4. Plantier, K.B., Pantoya, M.L. & Gash, A.E. (2005). Combustion wave speeds of nanocomposite Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: the effects of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle synthesis technique. *Combustion and Flame*, (4), 299-309. DOI: 10.1016/j.combustflame.2004.10.009.

5. Zepper, E.T., Pantoya, M.L., Bhattacharya, S., Marston, J.O., Neuber, A.A. & Heaps, R.J. (2017). Peering through the flames: imaging techniques for reacting aluminum powders. *Applied Optics*, (9), 2535-2541. DOI: 10.1364/AO.56.002535.

6. Trigub, M.V., Evtushenko, G.S., Kiryashkin, A.I., Kitler, V.D., Yusupov, P.A., Gubarev, F.A., Torgaev, S.N. & Shiyanov, D.V. (2012). Visualization of the SHS process using active media of CuBr lasers. *Polzunovskiy vestnik*, (2/1), 181-184. (In Russ.).

7. Gubarev, F.A., Klenovskii, M.S., Li, L.,

Mostovshchikov, A.V. & Ilyin, A.P. (2018). High-speed visualization of nanopowder combustion in air. *Optica Pura y Aplicada*, (4), 1-7. DOI: 10.7149/OPA.51.4.51003.

8. Li, L., Ilyin, A.P., Gubarev, F.A., Mostovshchikov, A.V. & Klenovskii, M.S. (2018). Study of self-propagating high-temperature synthesis of aluminium nitride using a laser monitor. *Ceramics International*, 2018, (16), 19800-10808. DOI: 1980810.1016/j.ceramint.2018.07.237.

9. Gubarev, F.A., Moldabekov, A.S., Mostovshchikov, A.V. & Li, L. (2021). Two-brightness-Amplifier imaging system for energetic-materials-combustion study. *Review of Scientific Instruments*, (5), 053702. DOI: 10.1063/5.004016.

10. Soldatov, A.N. & Solomonov, V.I. (1985). Gas-discharge lasers based on self-terminating transitions in metal vapors. Novosibirsk: Nauka (In Russ.).

11. Evtushenko, G.S., Kazaryan, M.A., Torgaev, S.N., Trigub, M.V. & Shiyanov, D.V. (2016). High-speed brightness amplifiers based on induced transitions in metal vapors. Tomsk: STT. (In Russ.).

12. Guildenbecher, D.R., Cooper, M.A. & Sojka, P.E. (2016). High-speed (20 kHz) digital in-line holography for transient particle tracking and sizing in multiphase flows. *Applied Optics*, (11), 2892-2903. DOI: 10.1364/AO.55.002892.

13. Ilyin, A.P. Development of electroexplosive technology for obtaining nanopowders at the High Voltage Research Institute at Tomsk Polytechnic University (2003). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, (1), 133-139. (In Russ.).

14. Ilyin, A.P., Nazaren, O.B. & Tikhonov, D.V. (2012). Synthesis and characterization of metal carbides nanoparticles produced by electrical explosion of wires. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, (10) 8137-8142. DOI: 10.1166/jnn.2012.4515.

15. Petrovskiy, G.T. (Ed.) (1990). Colored optical glass and special glasses. Moscow: Dom Optiki. (In Russ.).

16. Sait the company LLC "Las". Retrieved from <https://lascompany.ru>. (In Russ.).

17. Sait the company LLC "Photoptic". Retrieved from <https://photoptic-filters.com> (In Russ.).

18. Li, L., Shiyanov, D.V. & Gubarev, F.A. (2020). Spatial-temporal radiation distribution in a CuBr vapor brightness amplifier in a real laser monitor scheme. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, (10), 155. DOI: 10.1007/s00340-020-07511-7.

### Information about the authors

F. A. Gubarev - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Steam Turbines of Sevastopol State University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.

The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.



Научная статья  
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)  
УДК 669.715:541.127

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.020



## КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК7 И КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ $Al-Al_2O_3$ («ОКСИДАЛЬ») В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Муъминджон Махмудзода <sup>1</sup>, Бахтиер Бадалович Эшов <sup>2</sup>,  
Иззатулло Наврузович Ганиев <sup>3</sup>, Джамшед Хусейнович Джайлоев <sup>4</sup>,  
Фируз Акбарович Рахимов <sup>5</sup>

<sup>1, 2, 5</sup> Центр по исследованию инновационных технологий НАН Таджикистана, Душанбе, Таджикистан

<sup>3, 4</sup> Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана, Душанбе, Таджикистан

<sup>1</sup> m.mahmudzoda@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8785-7418>

<sup>4</sup> husenzod85@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9411-396X>

<sup>5</sup> r.f.a-040891@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0012-6052>

**Аннотация.** Коррозия и окисление сплавов являются одними из основных причин потери изделиями их свойств и функций. Использование материалов, обладающих высоким сопротивлением к окислению, может стать решением многих задач в использовании и эксплуатации современных технологий и техники в различных условиях. Поэтому исследование взаимодействия кислорода с металлами и сплавами, также выявление закономерности их взаимодействия приобрело большое значение в последнее время в связи с потребностью в новых материалах с особыми физико-химическими свойствами и широким применением таких материалов в различных областях науки и техники. Композиционные материалы на основе алюминия и различные добавки к сплавам алюминия могут стать основой для получения особых свойств.

Приведены результаты исследования процесса окисления алюминиевого сплава АК7 и композиционного материала системы  $Al-Al_2O_3$  (Оксидаль). Необходимость исследования процесса окисления сплава АК7 и композиционного материала «Оксидаль» определяет возможность их использования в кислородсодержащих или насыщенных кислородом средах.

Исследования сплавов в изотермических условиях проводили термогравиметрическим методом в воздушной среде, регистрируя массу проб в течение часа при температуре 623; 773 и 823 К. При этом определялось увеличение удельного веса образцов. Окисление во времени определяли в зависимости от размера поверхности образцов.

На основании этих данных были построены кинетические кривые окисления, а также определены величины удельного увеличения массы образцов, то есть алюминиевого сплава АК7 и композиционного материала «Оксидаль», в зависимости от времени и температуры.

В результате исследований было выяснено, что композиционный материал «Оксидаль» имеет меньшую скорость окисления по сравнению со сплавом АК7, т.к. величина энергии активации процесса окисления у «Оксидаля» выше, чем у алюминиевого сплава АК7.

**Ключевые слова:** алюминиевый сплав АК7, композиционный материал, «Оксидаль», термогравиметрический метод, кинетика окисления, истинная скорость окисления, энергия активации окисления, коррозия.

**Для цитирования:** Кинетика окисления алюминиевого сплава АК7 и композиционного материала на основе алюминия  $Al-Al_2O_3$  («Оксидаль») в твердом состоянии / М. Махмудзода [и др.]. // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т. 2. С. 159–165. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.020. EDN: <https://elibrary.ru/PSTWCF>.



Original article

## OXIDATION KINETICS OF AK7 ALUMINUM ALLOY AND COMPOSITE MATERIAL BASED ON ALUMINUM Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> («OXIDALLE») IN THE SOLID STATE

Muminjon Mahmudzoda <sup>1</sup>, Bakhtiyor B. Eshov <sup>2</sup>, Izatullo N. Ganiev <sup>3</sup>,  
Jamshed H. Jailoev <sup>4</sup>, Firuz A. Rahimov <sup>5</sup>

<sup>1, 2, 5</sup> Research Center for Innovative Technologies NAST, Dushanbe, Tajikistan

<sup>3, 4</sup> Institute of Chemistry named after V.I. Nikitin, National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Tajikistan

<sup>1</sup> m.mahmuzoda@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8785-7418>

<sup>4</sup> husenzod85@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9411-396X>

<sup>5</sup> r.f.a-040891@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0012-6052>

**Abstract.** Corrosion and oxidation of alloys are one of the main reasons why products lose their properties and functions. The use of materials with high resistance to oxidation can be a solution to many problems in the use and operation of modern technologies and equipment in various conditions. Therefore, the study of the interaction of oxygen with metals and alloys, as well as the identification of the patterns of their interaction, has become of great importance recently, due to the need for new materials with special physical and chemical properties, and the widespread use of such materials in various fields of science and technology. Composite materials based on aluminum and various additives to aluminum alloys can become the basis for obtaining special properties.

The results of the study of the process of oxidation of the aluminum alloy AK7 and the composite material of the Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system (Oxidalle) are presented. The need to study the oxidation process of the AK7 alloy and the composite material determines the possibility of their use in oxygen-containing or oxygen-saturated media.

Studies of alloys under isothermal conditions were carried out by the thermogravimetric method in air, recording the mass of samples for an hour at a temperature of 623; 773 and 823K. In this case, the increase in the specific gravity of the samples was determined. Oxidation in time was determined depending on the size of the surface of the samples.

Based on these data, kinetic oxidation curves were constructed, and the values of the specific increase in the mass of the samples, that is, the AK7 aluminum alloy and the Oxidalle composite material, were determined depending on time and temperature.

Because of the research, it was found that the Oxidalle composite material has a lower oxidation rate compared to the AK7 alloy, because the value of the activation energy of the oxidation process in «Oxidalle» is higher than that of the aluminum alloy AK7.

**Keywords:** aluminum alloy AK7, composite material, "Oxidalle", thermogravimetric method, oxidation kinetics, true oxidation rate, activation energy of oxidation.

---

**For citation:** Mahmudzoda, M., Eshov, B. B., Ganiev, I. N., Jailoev, Ja. H. & Rahimov, F. A. (2022). Oxidation kinetics of AK7 aluminum alloy and composite material based on aluminum Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> («Oxidalle») in the solid state. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 159-165. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.020. EDN: <https://elibrary.ru/PSTWCF>.

---

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время использование вторичного алюминия является актуальной темой. Доля использования вторичного алюминия в промышленности составляет более 30 % и становится больше. По всему миру работает налаженная сеть сборщиков и пе-

реработчиков алюминиевого лома. Главным отличием вторичного алюминия от первичного является то, что в их составе содержится большее количество железа и других примесей, которые образуют различные интерметаллидные фазы. Известно, что интерметаллиды имеют неблагоприятную форму, играют роль концентраторов напряжений в металле и являются основной причиной более низкого

## КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК7 И КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ $Al-Al_2O_3$ («ОКСИДАЛЬ») В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

качества вторичных алюминиевых сплавов по сравнению с их первичными аналогами [1].

Находящиеся в составе сплава примеси, в том числе железо, могут иметь различное происхождение. Какое-то количество примесей попадают из руды, могут входить в металл в процессе электролиза и не всегда полностью удаляются в процессе производства и рафинирования первичного алюминия. Примеси могут возникать в процессе плавления и разлива из-за загрязнения шихты, взаимодействия металла с футеровкой и флюсами, а также из-за растворения элементов литейного оборудования и литейного инструмента. Кроме того, большое количество примесей может поступать при переплавке алюминиевых отходов [1].

Из-за этого возникает потребность в исследовании и разработке технологий, которые бы позволяли перерабатывать этот лом и превратить в чистый алюминий, наиболее пригодный для использования в промышленности или получения сплавов на основе вторичного алюминия, которые позволят использовать без дополнительной очистки [1].

При изучении физико-химических свойств высокопрочных, высокопроводящих сплавов  $Al-Fe$  выявлено, что с ростом содержания железа повышается вязкость расплавов, снижается теплопроводность, увеличивается электросопротивление, значительно повышается предел ползучести, тогда как предел усталости снижается благодаря присутствию фазы  $FeAl_3$  [1].

Электродный потенциал меняется незначительно, поскольку потенциал фазы  $FeAl_3$  равен  $-0,4 \div -0,5$  В, а у алюминия  $-0,8$  В, разность потенциалов  $0,4$  В между алюминием (матрицей) и частицами фазы  $FeAl_3$  снижает коррозионную стойкость сплавов. Влияние фазы  $FeAl_3$  достаточно велико, т.к. несколько сотых долей % железа входят в состав твердого раствора, сегрегируя по границам зёрен и субзёрен, что может привести к межкристаллитной коррозии. Последующие добавки к сплавам  $Al-Fe$  образуют дисперсные частицы  $FeAl_3$  и тем самым меняют характер коррозии от межкристаллитной до питтинговой [1].

В работах [2, 3] было показано влияние чистоты алюминия на его коррозионную стойкость. Так, сравнительное исследование коррозионной стойкости алюминия марок А6 (99,6 % Al) и А995 (99,995 % Al) показало, что скорость коррозии металла марки А6 составляет  $8,04$  г/м<sup>2</sup>·час, а алюминия А995 –  $1,68$  г/м<sup>2</sup>·час в среде 3 %-ного NaCl.

По этой причине, изучение сплавов системы  $Al-Fe$  представляет большой практический интерес, поскольку можно разработать на его основе новые сплавы, которые могут использоваться в качестве гальванического анода – протектора. Высокое содержание железа в алюминии ухудшает его свойства и ограничивает сферу его применения. Низкосортный алюминий с повышенным содержанием железа практически не находит применения, за исключением его использования для дегазации и раскисления стали.

Цель наших исследований заключается в разработке сплавов на основе вторичного алюминия, чтобы превратить данный металл в сплав, который отличался бы особыми свойствами и мог применяться в промышленности. Для достижения поставленной цели в качестве объекта исследования был выбран алюминиевый сплав АК7 и композиционный материал, полученный на его основе «Оксидаль».

Одним из видов таких материалов является композиционный материал на основе системы  $Al-Al_2O_3$ , который получают из вторичного алюминия методом продувки расплава кислородом [5, 6]. В результате этого получается композиционный материал, обладающий высокой прочностью, малым удельным весом и низкой пластичностью.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение кинетики окисления металлов проводили, используя метод непрерывного взвешивания образцов, который применяется обычно при изучении высокотемпературной коррозии твердых металлов [6, 7].

Для проведения исследования был использован вторичный алюминиевый сплав марки АК7. На основе этого сплава был получен композиционный материал «Оксидаль», по технологии [5, 6]. Химический состав алюминиевого сплава АК7 и композиционного материала системы  $Al-Al_2O_3$  («Оксидаль») определяли методом эмиссионного спектрального анализа с использованием прибора SPECTROMAXx в лаборатории материаловедения Уральского федерального университета (г. Екатеринбург).

Нами изучена кинетика окисления алюминиевого сплава АК7 и нового композиционного материала «Оксидаль» термогравиметрическим методом, кинетические и энергетические параметры процесса окисления данных сплавов приведены на рисунках 1–3 и в таблицах 1–2.

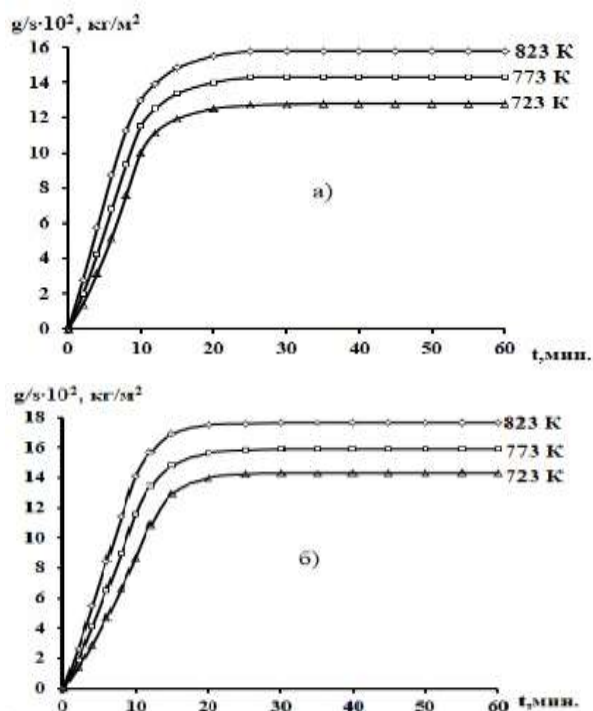


Рисунок 1 – Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АК7 (а) и композиционного материала «Оксидаль» (б)

Figure 1 - Kinetic curves of oxidation of aluminum alloy AK7 (a) and composite material "Oxidalle" (b)

Вид кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АК7 показывает, что окисление в начальных стадиях протекает интенсивно, о чем свидетельствует рост величины удельной массы образцов. Истинная скорость окисления сплава АК7 в зависимости от температуры изменяется в пределах  $2,39 \cdot 10^{-4}$  до  $2,95 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup> (рис. 1, а). Кажущаяся энергия активации процесса окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $-\lg K - 1/T$ , составляет 106,5 кДж/моль (табл. 1).

Окисление алюминиевого сплава АК7 и композиционного материала «Оксидаль» в твердом состоянии проводили при температурах 723 К, 773 К и 823 К. Кинетические кривые окисления сплава АК7 и композиционного материала «Оксидаль» приведены на рисунке 1. Скорость окисления сплава в зависимости от времени и температуры незначительно увеличивается. Однако рост величины удельной массы образца к 20 минутам приобретает постоянное значение, равное  $17,9 \cdot 10^{-2}$  кг/м<sup>2</sup> при 823 К. Кажущаяся энергия

активации процесса окисления составляет 107,0 кДж/моль (табл. 1).

Трансформация алюминиевого сплава АК7 в композиционный материал Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> «Оксидаль» способствует некоторому уменьшению истинной скорости окисления и соответственно увеличению энергии активации окисления композиционного сплава «Оксидаль». Так, если при температурах 723 К, 773 К и 823 К значение истинной скорости окисления сплава АК7, изменяется от  $2,39 \cdot 10^{-4}$  до  $2,95 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup> с энергией активации 106,5 кДж/моль, то при этих же температурах скорость окисления композиционного материала «Оксидаль», характеризуется величинами  $2,36 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,61 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup> и  $2,90 \cdot 10^{-4}$ ; при этом значение кажущейся энергии активации составляет 107,0 кДж/моль (табл. 1).

При окислении сплавов наблюдается медленное, но плавное нарастание толщины оксидной плёнки, которая при 20 минутах полностью предотвращает процесс окисления. По мере роста толщины оксидной плёнки скорость процесса окисления резко затормаживается, а с увеличением температуры растёт.

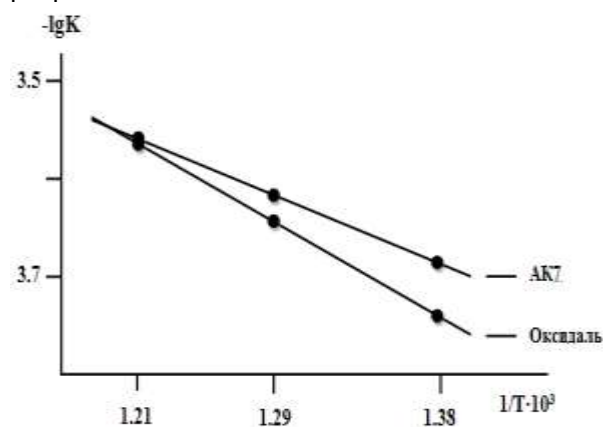


Рисунок 2 – Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для алюминиевого сплава АК7 (а) и композиционного материала системы Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> «Оксидаль» (б)

Figure 2 - Dependence of  $\lg K$  on  $1/T$  for aluminum alloy AK7 (a) and composite material "Oxidalle" (b)

Приведенная на рисунке 2 зависимость  $-\lg K - 1/T$  для алюминиевого сплава АК7 и композиционного материала системы Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> «Оксидаль» показывают, что с ростом температуры скорость окисления растёт. Также видно из графиков, что окисление сплава «Оксидаль» проходит менее активно.

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК7 И КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> («ОКСИДАЛЬ») В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Таблица 1 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АК7 и композиционного материала системы Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> «Оксидаль»

Table 1 - Kinetic and energy parameters of the process of oxidation of the AK7 alloy and the composite material of the Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> "Oxidalle" system

Материал	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления К·10 <sup>4</sup> , кг·м <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
АК7	723	2,39	106,5
	773	2,66	
	823	2,95	
«Оксидаль»	723	2,36	107,0
	773	2,61	
	823	2,90	

Таблица 2 – Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АК7 (а) и композиционного материала системы Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> «Оксидаль» (б) в твёрдом состоянии

Table 2 - Polynomials of quadratic kinetic curves of oxidation of aluminum alloy AK7 (a) and composite material of the system Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> "Oxidalle" (b) in the solid state

Материал	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии, R <sup>2</sup>
АК7	723	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,49 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,2937x$	0,978
	773	$y = -0,6 \cdot 10^{-6}x^4 + 1 \cdot 10^{-3}x^3 - 6,11 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,5809x$	0,987
	823	$y = -0,6 \cdot 10^{-9}x^4 + 1,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 8,16 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,9187x$	0,994
«Оксидаль»	723	$y = -0,5 \cdot 10^{-6}x^4 - 3 \cdot 10^{-3}x^3 - 36 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,737x$	0,990
	773	$y = -0,5 \cdot 10^{-4}x^4 - 1 \cdot 10^{-3}x^3 - 0,6 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,281x$	0,991
	823	$y = -0,5 \cdot 10^{-2}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 - 49 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,815x$	0,993

y\* – удельный привес сплавов;

x\*\* – продолжительность окисления

В таблице 2 приведены результаты обработки квадратичных кривых окисления сплавов в виде зависимости (g/s)<sup>2</sup>-t (рис. 3) для алюминиевого сплава АК7 и компози-

онного материала системы Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> «Оксидаль». Следует заключить, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболи-

ческой зависимости, т. к. в уравнение  $y = kx^n$ , значение  $n$  изменяется от 1 до 4 (табл. 2).

По результатам проведенных исследований установлено, что полученный композиционный материал характеризуется меньшим значением параметров окисления, чем исходный сплав марки АК7.

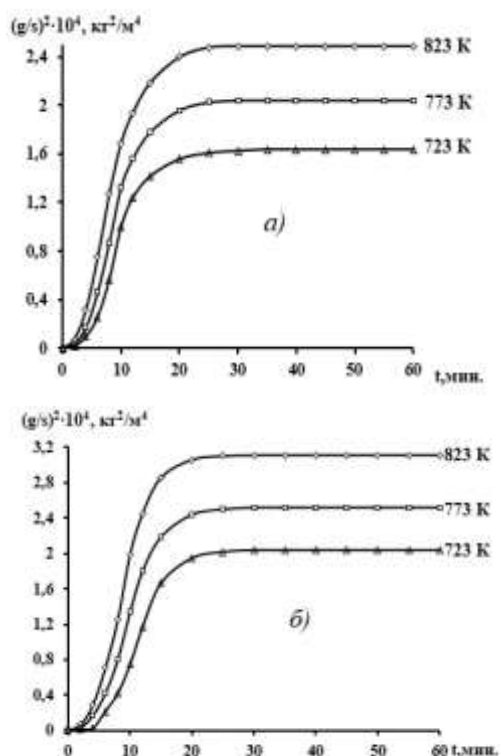


Рисунок 3 – Квадратические кривые окисления алюминиевого сплава АК7 (а) и композиционного материала системы Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> «Оксидаль» (б)

Figure 3 - Quadratic oxidation curves of aluminum alloy AK7 (a) and composite material of the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> "Oxidalle" (b)

### ВЫВОДЫ

Термогравиметрическим методом исследована сравнительная зависимость скорости окисления алюминиевого сплава АК7 и композиционного материала «Оксидаль». Зависимость скорости окисления от температуры показывает, что с ростом температуры значения окисления увеличиваются, при этом скорость окисления алюминиевого сплава АК7 выше, чем у композиционного материала «Оксидаль». Получены полиномы кривых окисления сплавов и на их основе установле-

но, что окисление протекает по гиперболическому механизму.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ершов, Г.С., Бычков, Ю.Б. Высокопрочные алюминиевые сплавы на основе вторичного сырья. – М., Металлургия, 1979 г. – 192 с.
2. Ганиев, И.Н., Умарова, Т.М., Обидов, З.Р. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральных средах : монография. – Германия : Издательский дом LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011 – 198с.
3. Коррозионное и электрохимическое поведение алюминия различной степени чистоты в нейтральной среде 3%-ного NaCl / И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов, Т.М. Умарова [и др.] // Доклады. АН Республики Таджикистан. – 2003. – Т. 46. – № 1. – С. 53–57.
4. Коррозионное-электрохимическое поведение особо чистого алюминия и его сплава АК1, легированного скандием / И.Н. Ганиев // ЖПХ. – 2004. – Т. 77. – № 6. – С. 939–943.
5. Анодное поведение сплава Al+2.18%Fe, легированного барием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2012. – Т. 55. – № 9. – С. 747–749.
6. Finkelstein, A.B., Schaefer, A., Chikova, O.A. // Acta Metallurgica Slovaca. – 2017. – 23. – № 1. – Р. 4–11.
7. Chikova, O.A., Finkel'shtein, A.B., Shefer, A.A. // Physics of Metals and Metallography. – 2018. – 119. – № 7. – Р. 685–690.
8. Новый алюминиевый композит оксидаль / А.Б. Финкельштейн, О.А. Чикова, А.А. Шефер, М. Махмудзода // Литейное производство. – 2019. – № 7. – С. 6–8
9. Кинетика окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi ("алдрей") с кальцием, в твердом состоянии / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, Ё.Дж. Холов, Н.И. Ганиева // Известия НАН Таджикистан. Отд. Физ.-мат., хим., геол. и тех. наук. – 2021. – № 1. – С. 75–81
10. Кинетика окисления алюминиево-железовых сплавов, легированных кальцием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов [и др.] // Материалы Международной научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири», Тюмень. – 2013. – С. 96–99.
11. Окисления алюминиево-железового сплава AL+2,18%Fe, легированного кальцием / Дж.Х. Джайлоев, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов [и др.] // Материалы Международной конференции: «Комплексные соединения и аспекты их применения». – Душанбе. – ТНУ. – 2013. – С. 27–28.

### Информация об авторах

М. Муъминдзон – старший научный сотрудник Центра по исследованию инновационных технологий НАН Таджикистана.

Б. Б. Эшов – д.х.н., профессор, директор Центра по исследованию инновационных технологий НАН Таджикистана.

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК7 И КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ  $Al-Al_2O_3$  («ОКСИДАЛЬ») В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

*И. Н. Ганиев – д.х.н., профессор, академик НАН Таджикистана, заведующий лабораторией Института химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана.*

*Дж. Х. Джайлоев – к.т.н., ведущий научный сотрудник Института химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана.*

*Ф. А. Рахимов – к.т.н., ведущий научный сотрудник Центра по исследованию инновационных технологий НАН Таджикистана.*

## REFERENCES

1. Ershov, G.S. & Bychkov, Yu.B. (1979). High-strength aluminum alloys based on recycled materials. M., Metallurgy (In Russ.).
2. Ganiev, I.N., Umarova, T.M. & Grievances, Z.R. (2011). Corrosion of double aluminum alloys in neutral media: monograph. Germany: Publishing. Home of LAP LAMBERT Academic Publishing. (In Russ.).
3. Ganiev, I.N., Obidov, F.U. & Umarova, T.M. (2003). Corrosion and electrochemical behavior of aluminum of varying degrees of purity in a neutral environment of 3 % NaCl. Reports. Academy of Sciences of the Republic. Tajikistan. 46(1). 53-57. (In Russ.).
4. Ganiev, I.N. (2004). Corrosion - electrochemical behavior of high-purity aluminum and its alloy AK1 alloyed with scandium. ZhPKh. 77(6). 939-943. (In Russ.).
5. Jailoev, J.H., Ganiev, I.N., Amonov, I.T. [and others] (2012). Anode behavior of Al+2,18 %Fe alloy doped with barium. Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan. 55(9). 747-749. (In Russ.).
6. Finkelstein, A.B., Schaefer, A. & Chikova, O.A. (2017). Acta Metallurgica Slovaca. 23(1). 4-11.
7. Chikova, O.A., Finkel'shtein, A.B. & Shefer, A.A. (2018). Physics of Metals and Metallography. 119(7). 685-690.
8. Finkelstein, A.B., Chikova, O.A., Shefer, A.A. & Mahmudzoda, M. (2019). New aluminum composite Oxidal. Foundry production. (7) FROM. 6-8. (In Russ.).

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.*

*The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.*

9. Jailoev, J.H., Ganiev, I.N., Kholov, Y.J. & Ganieva, N.I. (2021). Oxidation kinetics of the aluminum conductor alloy E-AlMgSi ("Aldrey") with calcium, in the solid state. Proceedings of the National Academy of Sciences of Tajikistan. Dep. Phys.-Math., Chem., Geol. and those. Sciences. (1). FROM. 75-81. (In Russ.).

10. Jailoev, J.H., Ganiev, I.N., Amonov, I.T. [et al.] (2013). Oxidation kinetics of aluminum-iron alloys doped with calcium. Proceedings of the International Scientific and Technical Conference "Oil and Gas of Western Siberia", Tyumen. 96-99. (In Russ.).

11. Jailoev, J.H., Ganiev, I.N., Amonov, I.T. [et al.] (2013). Oxidation of aluminum-iron alloy AL + 2.18 % Fe alloyed with calcium. Proceedings of the International Conference: "Complex compounds and aspects of their application". Dushanbe. TNU. 27-28. (In Russ.).

## Information about the authors

*M. Muminjon - Senior researcher at the Center for the Study of Innovative Technologies. National Academy of Sciences of Tajikistan.*

*B. B. Eshov - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Director of the Center for Research of Innovative Technologies of the National Academy of Sciences of Tajikistan.*

*I. N. Ganiev - Doctor of Chemistry, Professor, Academician of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Head of the Laboratory of the Institute of Chemistry named after V.I. Nikitin National Academy of Sciences of Tajikistan.*

*Ja. H. Jailoev - Candidate of Technical Sciences, leading researcher of the Institute of Chemistry named after V.I. Nikitin National Academy of Sciences of Tajikistan.*

*F. A. Rahimov - Ph.D., Leading Researcher of the Center for the Study of Innovative Technologies of the National Academy of Sciences of Tajikistan.*



## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СПЛАВЫ СИСТЕМЫ Al–Mg–Si С ИЗБЫТКОМ КРЕМНИЯ И МАЛЫМИ ЦИРКОНИЕВЫМИ ДОБАВКАМИ

Евгений Владимирович Арышенский<sup>1</sup>, Максим Александрович Лапшов<sup>2</sup>,  
Михаил Владимирович Солопаев<sup>3</sup>, Сергей Валерьевич Коновалов<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

<sup>4</sup> Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, Россия

<sup>1</sup> arishenskiy.ev@ssau.ru

<sup>2</sup> lapshov.m.syz@gmail.com

<sup>3</sup> msolopaev@mail.ru

<sup>4</sup> konovalov@sibsiu.ru

**Аннотация.** Исследование направлено на изучение термической обработки на формирование физико-механических свойств в системе Al–Mg–Si с избытком кремния и малыми циркониевыми добавками. Изучение проводилось на примере трех сплавов с разным соотношением Mg/Si при содержании циркония 0,15 %. Сплавы подвергали как одно-, так и двухступенчатой термической обработки. В ходе одноступенчатой термической обработки сплавы отжигались при температуре 375–550 °С и выдержке, которая составляла от 10 секунд до 100 часов с последующей фиксацией микроструктуры в воде. Кроме того, была проведена многоступенчатая термическая обработка, температура отжига первой ступени варьировалась в промежутке 425–550 °С при 8-часовой выдержке и последующей фиксацией в воде, после этого металл подвергался 3-часовому искусственному старению. После завершения термической обработки были исследованы микро-твердость и электропроводность. Основываясь на данных об изменениях последний в зависимости от режима термической обработки, строились С-кривые распада пересыщенного твердого раствора.

Для некоторых режимов термической обработки были проведены исследования интерметаллидных частиц с помощью сканирующей микроскопии. При помощи сканирующей электронной микроскопии в сплавах были обнаружены частицы, похожие по своему химическому составу на Mg<sub>2</sub>Si, Al<sub>3</sub>(FeSi) и Zr<sub>2</sub>Si.

Полученные С-кривые показывают, что распад пересыщенного твердого раствора начинается уже при температуре 375 °С. С помощью построенных С-кривых показано влияние содержания кремния, магния элементов на скорость распада пересыщенного твердого раствора.

Установлено, что температура отжига 375 и 425 °С негативно сказывается на микротвердости в рассматриваемых сплавах. После повышения температуры отжига до 550 °С снижения микротвердости практически не наблюдается.

Выполненные исследования позволили выбрать оптимальный режим многоступенчатой термической обработки, а именно нагрев до 550 °С в течение 8 часов с охлаждением в воде и последующая 3-х часовая выдержка при температуре 180 °С. В целом циркониевые добавки дают повышение микротвердости на 11-25 HV по сравнению с базовыми сплавами.

**Ключевые слова:** алюминиевые сплавы, малые циркониевые добавки, многоступенчатая термическая обработка, С-кривые, сканирующая электронная микроскопия, интерметаллиды.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, проект 21-19-00548, <https://rscf.ru/project/21-19-00548/>.

**Для цитирования:** Влияние термической обработки на сплавы системы Al–Mg–Si с избытком кремния и малыми циркониевыми добавками / Арышенский Е. В. [и др.] // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т. 2. С. 166–176. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.021. EDN: <https://elibrary.ru/ZFEZAM>.

Original article

## INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON ALLOYS OF THE Al-Mg-Si SYSTEM WITH AN EXCESS OF SILICON AND SMALL ZIRCONIUM ADDITIVES

Evgeniy V. Arishenskiy<sup>1</sup>, Maksim A. Lapshov<sup>2</sup>, Mikhail V. Solopayev<sup>3</sup>,  
Sergey V. Konovalov<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Samara National Research University named after Academician S.P. Korolev, Samara, Russia

<sup>4</sup> Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

<sup>1</sup> arishenskiy.ev@ssau.ru

<sup>2</sup> lapshov.m.syz@gmail.com

<sup>3</sup> msolopaev@mail.ru

<sup>4</sup> konovalov@sibsiu.ru

**Abstract.** The study is aimed at studying heat treatment for the formation of physical and mechanical properties in the Al-Mg-Si system with an excess of silicon and small zirconium additives. The study was carried out on the example of three alloys with different Mg/Si ratios with a zirconium content of 0.15%. The alloys were subjected to both one and two-stage heat treatment. In the course of a single-stage heat treatment, the alloys were annealed at a temperature of 375-550 °C and holding, which ranged from 10 seconds to 100 hours, followed by fixation of the microstructure in water. In addition, a multi-stage heat treatment was carried out, the annealing temperature of the first stage was varied in the range of 425-550 °C with an 8-hour exposure and subsequent fixation in water, after which the metal was subjected to a 3-hour artificial aging. After completion of the heat treatment, the microhardness and electrical conductivity were investigated. Based on the data on the change in the latter depending on the mode of heat treatment, C-curves of the decomposition of the supersaturated solid solution were constructed.

For some modes of heat treatment, studies of intermetallic particles were carried out using scanning microscopy. Using scanning electron microscopy, particles were found in the alloys, similar in their chemical composition to Mg<sub>2</sub>Si, Al<sub>3</sub>(FeSi) and Zr<sub>2</sub>Si.

The obtained C-curves show that the decomposition of a supersaturated solid solution begins already at a temperature of 375 °C. Using the constructed C-curves, the influence of the content of silicon, magnesium elements on the rate of decomposition of a supersaturated solid solution is shown.

It has been established that the annealing temperature of 375 and 425°C adversely affects the microhardness in the alloys under consideration. After an increase in the annealing temperature to 550°C, there is practically no decrease in microhardness.

The performed studies made it possible to choose the optimal mode of multi-stage heat treatment, namely heating to 550 °C for 8 hours with cooling in water, and subsequent 3-hour exposure at a temperature of 180 °C. In general, zirconium additives give an increase in microhardness by 11-25 HV compared to base alloys.

**Keywords:** aluminum alloys, small zirconium additives, multistage heat treatment, C-curves, scanning electron microscopy, intermetallics.

**Acknowledgements:** The research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation, the project 21-19-00548, <https://rscf.ru/project/21-19-00548/>.

**For citation:** Arishenskiy, E. V., Lapshov, M. A., Solopayev, M. V., Konovalov, S. V. (2022). Influence of heat treatment on alloys of the Al-Mg-Si system with an excess of silicon and small zirconium additives. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 166-176. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.021. EDN: <https://elibrary.ru/ZFEZAM>.

### ВВЕДЕНИЕ

Сплавы системы Al–Mg–Si, так же называемые авиаляями, пользуются широким спросом в самых различных отраслях про-

мышленности. Они обладают хорошей коррозионной стойкостью, неплохой прочностью и формруемостью [1, 2]. Прочностные характеристики обеспечиваются путем образования упрочняющей метастабильной фазы



$\beta(\text{Mg}_5\text{Si}_6)$ , которая при последующей термической обработке трансформируется в равновесную  $\text{Mg}_2\text{Si}$  [3]. При соотношении магния к кремнию – 1,73 при равновесных условиях оба этих элемента полностью уходят на формирование  $\text{Mg}_2\text{Si}$  [4]. Избыток кремния оказывает положительное влияние на механические свойства данных сплавов и снижает время проведения искусственного старения [5].

Дальнейшее улучшение прочностных свойств у сплавов данной системы возможно за счет малых добавок переходных элементов, в том числе и циркония [6, 7]. Добавление циркония приводит к образованию упрочняющих наночастиц  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , когерентно связанных с матрицей  $\alpha\text{-Al}$ , которые также предотвращают рост зерна при повышенной температуре, улучшают свариваемость и снижают восприимчивость к коррозии [8, 9]. Таким образом, можно добиться одновременного упрочнения как и фазой  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , так и  $\beta(\text{Mg}_5\text{Si}_6)$ . Однако для этого необходимо понимать все детали формирования двух фаз при термической обработке сплавов  $\text{Al-Mg-Si}$  с малыми циркониевыми добавками [10, 11].

Существует много исследований, посвященных влиянию циркония в сплавах  $\text{Al-Mg-Si}$ . В работе [12] было выявлено повышение микротвердости на 11 HV при добавлении 0,145 % Zr в сплав  $\text{Al-0,5Mg-0,4Si}$  в литом состоянии. В работе [13] установлено, что добавки 0,13% Zr в сплав  $\text{Al-1Mg-1,2Si}$  после искусственного старения увеличивают предел текучести почти на 40 МПа, данное упрочнение достигается за счет образования  $(\text{Al,Si})_3\text{Zr}$ . Повышение предела прочности вплоть до 40 МПа также после искусственного старения было обнаружено при легировании 0,18 % Zr сплава  $\text{Al-0,6Mg-0,5Si}$  [14]. Искусственное старение во всех случаях проводилось при температуре 170–200 °С. Однако не все ранее полученные результаты наших коллег так однозначно подтверждают положительное влияние циркония. Например, в работе [15] при добавлении 0,12 % Zr данного элемента в сплав  $\text{Al-0,5Mg-0,5Si}$  увеличение микротвердости практически не наблюдается в литом состоянии, и происходит лишь небольшое её увеличение после термической обработки при температуре 350–400 °С.

Однако в основном данные исследования проводились для сплавов с лишь с небольшим избытком свободного кремния. В то же время при большом количестве кремния, не соединенного в фазу  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , существует риск, что весь цирконий будет израсходован на образование крупной интерметаллидной

фазы  $\text{ZrSi}_2$ .

Таким образом, целью данного исследования является изучения влияния термической обработки на сплавы системы  $\text{Al-Mg-Si}$  с избытком кремния и малыми циркониевыми добавками.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

В работе рассматривались шесть сплавов – с разным соотношением  $\text{Mg/Si}$  (0,3, 0,38, 0,6), три из них были дополнительно легированы цирконием (0,15 %). Химический состав показан в таблице 1.

Экспериментальные плавки проводились в среднечастотной индукционной печи с использованием графитового тигля, вес расплава составлял 4–5 кг. Масса отлитого слитка составляла 3 кг. В качестве шихты для сплава использовались следующие материалы: алюминий (чистота 99,8 %), магний (99,9 %), лигатуры  $\text{Al}_{12}\text{Si}$  и  $\text{AlZr}$ . Температура литья составляла 720–740 °С. Перед заливкой расплавленного металла в литейную форму его рафинировали карналлитовым флюсом, вводимым из расчета 5 г на 1 кг шихты. После этого с поверхности расплавленного металла удалялась окалина, и металл заливался в стальной кокиль при равномерном времени заливки 40 с. После затвердевания слиток извлекался из кокиля и охлаждался в воде.

Исследование химического состава проводилось методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Погрешность измерений составляла от 0,0015 до 0,03 % в зависимости от содержания элемента.

С целью построения С-кривых для сплавов с содержанием скандия и циркония был проведен отжиг полученных слитков в муфельной электрической печи при температурах 375 °С, 425 °С, 480 °С, 550 °С и выдержками 10 сек, 100 сек, 1000 сек, 1ч, 2ч, 4ч, 25 ч, 50 ч, 75 ч и 100 ч.

Кроме того, была проведена двухступенчатая термическая обработка – на первом этапе металл нагревали при температурах 425, 480 или 550 °С, после чего закаливали в воде для фиксации пересыщенного твердого раствора. Затем проводилось искусственное старение при температуре 180 °С на протяжении 3 часов.

Для всех сочетаний температуры и времени выдержки было произведено охлаждение в воде для фиксации микроструктуры. Удельная электрическая проводимость измерялась согласно ГОСТ 27333–87 вихретоковым измерителем цветных металлов ВЭ-27НЦ/4-5 с относительной погрешностью  $\pm 2\%$  при температуре 25...30 °С.

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СПЛАВЫ СИСТЕМЫ Al–Mg–Si С ИЗБЫТКОМ КРЕМНИЯ И МАЛЫМИ ЦИРКОНИЕВЫМИ ДОБАВКАМИ

Кроме того, для всех исследованных сплавов в литом состоянии и после всех термических обработок была определена микротвердость. Испытания на микротвердость производили на цифровом стационарном твердомере по методу Микро-Виккерса на модели HV-1000 (усилия испытания 0,2452 Н). Для того чтобы исключить влияние границ зерен и крупных интерметаллидов, измерения производили в теле зерна.

По полученным данным электросопротивления при одноступенчатых отжигах строились кривые распада. За 0 % распада брались значения электросопротивления литых слитков, за 100 % – наименьшие значения электросопротивления после проведенных ряда отжигов. Промежуточные значения рассчитывали исходя из условия равномерного изменения электросопротивления в зависимости от % распада. Результаты расчетов представлены в виде С-кривых в осях температура – время выдержки.

Для режимов со временем выдержки 8 ч при температурах 425, 480 и 550 °С для определения размеров и химического состава крупных интерметаллидов ( $r > 1$  мкм) микроструктура была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопией. Для этого использовался СЭМ JEOL 6390A с энергодисперсионным детектором X-Max 80. Методика

подготовки образцов состояла в механическом шлифовании, полировании и электрополировании. Электрополирование проводили при температуре 85–110 °С и напряжении 10–30 В в электролите следующего состава: 500 мл  $H_3PO_4$ ; 300 мл  $H_2SO_4$ ; 50 г  $CrO_3$ ; 50 мл  $H_2O$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ

На рисунке 1 представлены С-кривые распада пересыщенного твердого раствора. Распад пересыщенного твердого раствора циркония по сравнению со скандием происходит достаточно долго, объяснение этому – низкая скорость диффузии у циркония [17]. Для распада 50 % пересыщенного твердого раствора необходимо от 3 до 16 часов. Для распада 80 % – от 1 до 10 дней. Также следует отметить, что оптимальной температурой для распада является 375 °С. Помимо этого, из графиков следует, что магний и кремний тоже оказывают влияние на кинетику распада. Наиболее сильное влияние оказывает кремний при повышении его содержания на 0,3 % (сплавы  $0,6Mg1Si0,15Zr$  и  $0,5Mg1,3Si0,15Zr$ ), распад пересыщенного твердого 50 % раствора ускоряется с 13 до 3 часов. Увеличение содержания магния на 0,3 % также увеличивает скорость распада пересыщенного твердого раствора порядка на 20%.

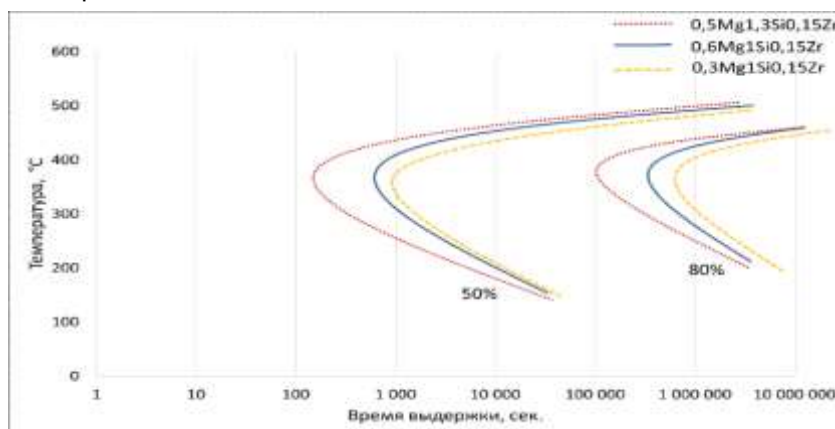


Рисунок 1 – Кривые распада пересыщенного твердого раствора 50 % и 80 %

Figure 1 - Decomposition Curves of a Supersaturated 50% and 80% Solid Solution

Таблица 1 – Химический состав исследуемых сплавов

Table 1 - Chemical composition of the investigated alloys

Сплав	Содержание элемента, %				Отношение Mg/Si
	Al	Mg	Si	Zr	
0,6Mg1Si	Основа	0,6	0,98	–	0,6
0,3Mg1Si	Основа	0,29	0,96	–	0,3
0,5Mg1,3Si	Основа	0,54	1,31	–	0,38
0,6Mg1Si0,15Zr	Основа	0,61	1	0,152	0,6
0,3Mg1Si0,15Zr	Основа	0,3	1,03	0,147	0,3
0,5Mg1,3Si0,15Zr	Основа	0,51	1,33	0,145	0,38

**МИКРОТВЕРДОСТЬ**

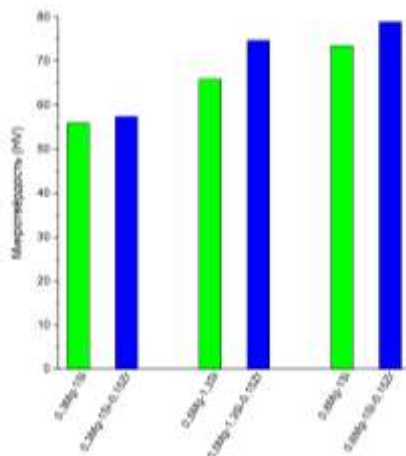


Рисунок 2 – Микротвердость базовых сплавов и с добавлением Zr в литом состоянии  
Figure 2 - Microhardness of Base Alloys and Added Zr in Cast Condition

На рисунках 3, а–г представлены значения микротвердости после одноступенчатой термической обработки при разной температуре. Из результатов следует, что при отжиге 375 °С микротвердость сначала уменьшается до 40 HV, однако затем происходит некоторый рост, на 5–20 HV. В то же время значения микротвердости не достигают тех, что наблюдались изначально в литом металле (меньше на 10–20 HV). Аналогичная ситуация наблюдается и при отжиге с температурой 425 °С – сначала следует падение микротвердости на 20–30 HV, а после выдержки в течение 1 часа происходит небольшое (5–10 HV) повышение. При нагреве 480 °С снижение не такое сильное, а последующего роста микротвердости практически не происходит, за исключением сплава 0,5Mg1, 3Si0, 15Zr. При нагреве 550 °С изменение микротвердости также незначительно.

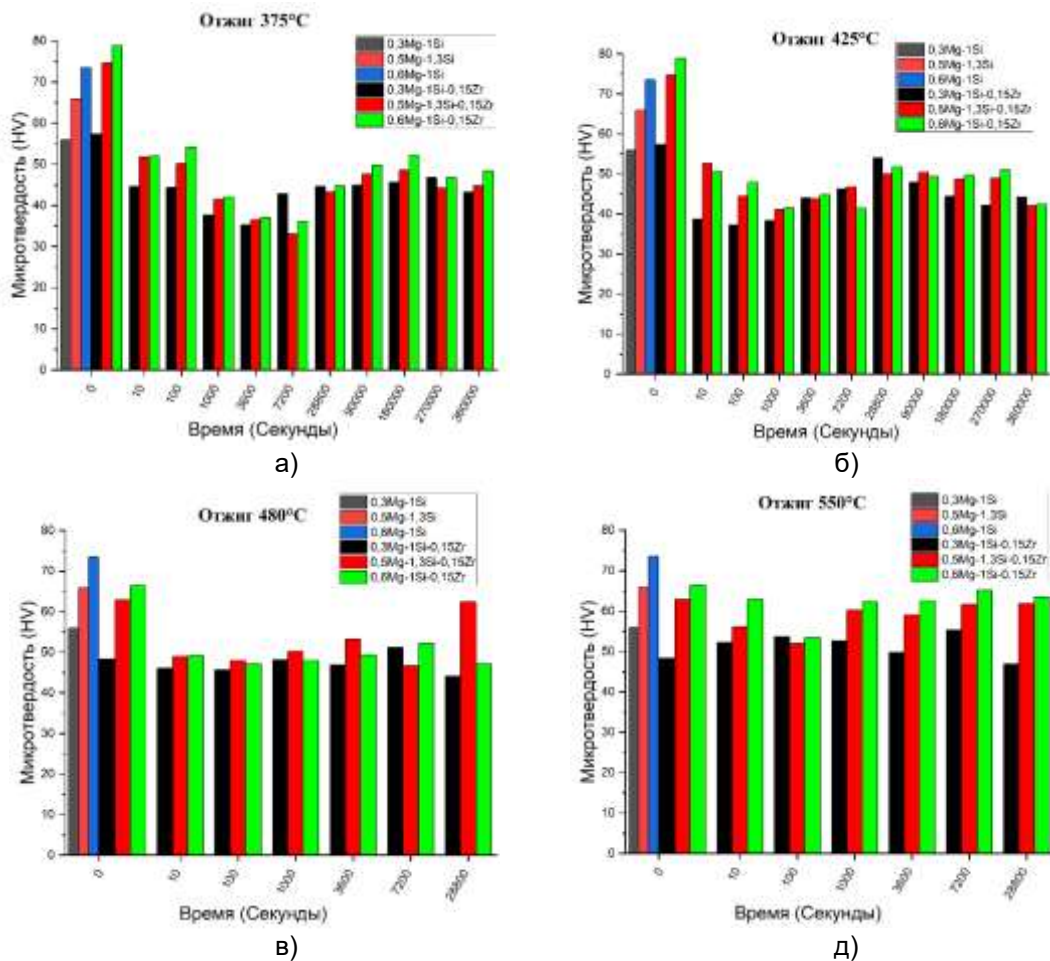


Рисунок 3 – Микротвердость после одноступенчатого отжига при температуре:  
а) 375 °С; б) 425 °С; в) 480 °С; г) 550 °С  
Figure 3 - Microhardness after single-stage annealing at temperature:  
а) 375 °С; б) 425 °С; в) 480 °С; д) 550 °С

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СПЛАВЫ СИСТЕМЫ Al–Mg–Si С ИЗБЫТКОМ КРЕМНИЯ И МАЛЫМИ ЦИРКОНИЕВЫМИ ДОБАВКАМИ

Объяснение заключается в том, что при остывании слитка в сплавах, легированных переходными металлами, в частности цирконием, происходит прерывистый распад пересыщенного твердого раствора с образованием некоторого количества частиц. Они могут быть когерентны алюминиевой матрице и вызывать упрочнение, в данном случае, это могут быть  $\text{Al}_3\text{Zr}$  и  $(\text{AlSi})_3\text{Zr}$ . О наличии таких частиц свидетельствует то, что при добавке циркония микротвердость в литом состоянии возрастает (рис. 2). При температуре 375–425 °С, когда распад пересыщенного твердого раствора происходит наиболее интенсивно, данные метастабильные соединения начинают превращаться в крупные равновесные некогерентные алюминиевой матрицы частицы  $\text{ZrSi}_2$  из-за чего и происходит

разупрочнение. Некоторое увеличение механических свойств можно связать с выделением из пересыщенного твердого раствора метастабильных упрочняющих наночастиц  $(\text{Al,Si})_3\text{Zr}$ . При высокой температуре нагрева распад пересыщенного твердого раствора замедляется, а полученные свойства сохраняются.

### ДААННЫЕ СКАНИРУЮЩЕЙ МИКРОСКОПИИ

Хотя исследования были проведены для всех сплавов, для экономии места, исследования только для сплава  $0,3\text{Mg}1\text{Si}0,15\text{Zr}$ , так как этот сплав ранее изучался в литом состоянии [18].

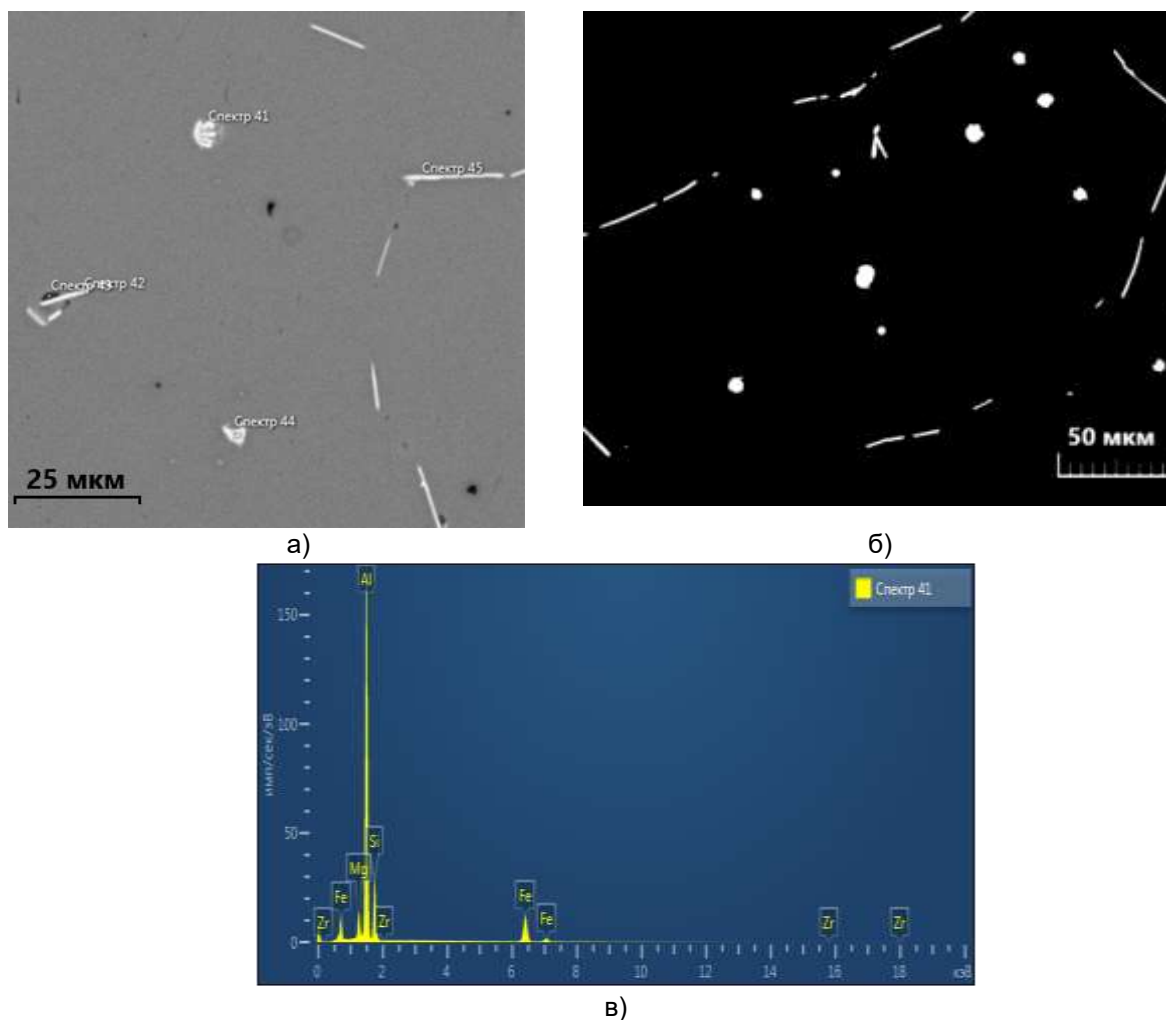


Рисунок 4 – СЭМ для сплава  $0,3\text{Mg}1\text{Si}0,15\text{Zr}$  после отжига 425 °С 8 часов:  
а) изображение; б) темнопольное изображение интерметаллидов;  
в) энергодисперсионная рентгеновская спектрограмма

Figure 4 - SEM for  $0,3\text{Mg}1\text{Si}0,15\text{Zr}$  alloy after annealing at 425 °С for 8 hours:  
a) an image; b) dark-field image of intermetallic compounds; c) energy dispersive X-ray spectrogram

После отжига при температуре 425 °С наблюдаются крупные интерметаллиды, которые по своему химическому составу могут быть отнесены к  $Mg_2Si$ ,  $Al_3(FeSi)$  и  $Zr_2Si$ . Все эти частицы кроме  $Zr_2Si$  были найдены в данном сплаве в литом состоянии. Это говорит о том, что при температуре отжига 425 °С мелкодисперсные метастабильные частицы  $Al_3Zr$  и  $(AlSi)_3Zr$  начинают коагулировать и превращаться в равновесные  $Zr_2Si$ . Таким образом, данные сканирующей микроскопии коррелируют с замерами микротвёрдости. Что касается частиц  $Mg_2Si$ , то они, как уже упоминалось ранее, являются типичными для сплавов системы  $Al-Mg-Si$ . Большинство обнару-

женных интерметаллидов довольно крупные, размером до 15 мкм, и имеют шарообразную форму. Также наблюдаются длинные тонкие фазы, длиной 10–40 мкм и толщиной 2–3 мкм. Надо отметить, что чем больше магния и кремния содержится в равновесных частицах, тем меньше в ходе естественного старения выделится  $\beta''(Mg_5Si_6)$  и меньшим будет эффект упрочнения. Что касается частиц близких по своему составу к  $Al_3(FeSi)$ , то они встречаются практически во всех алюминиевых сплавах из-за неизбежных примесей железа. В целом данные частицы довольно вредны, так как частично связывают в себе Fe и Si.

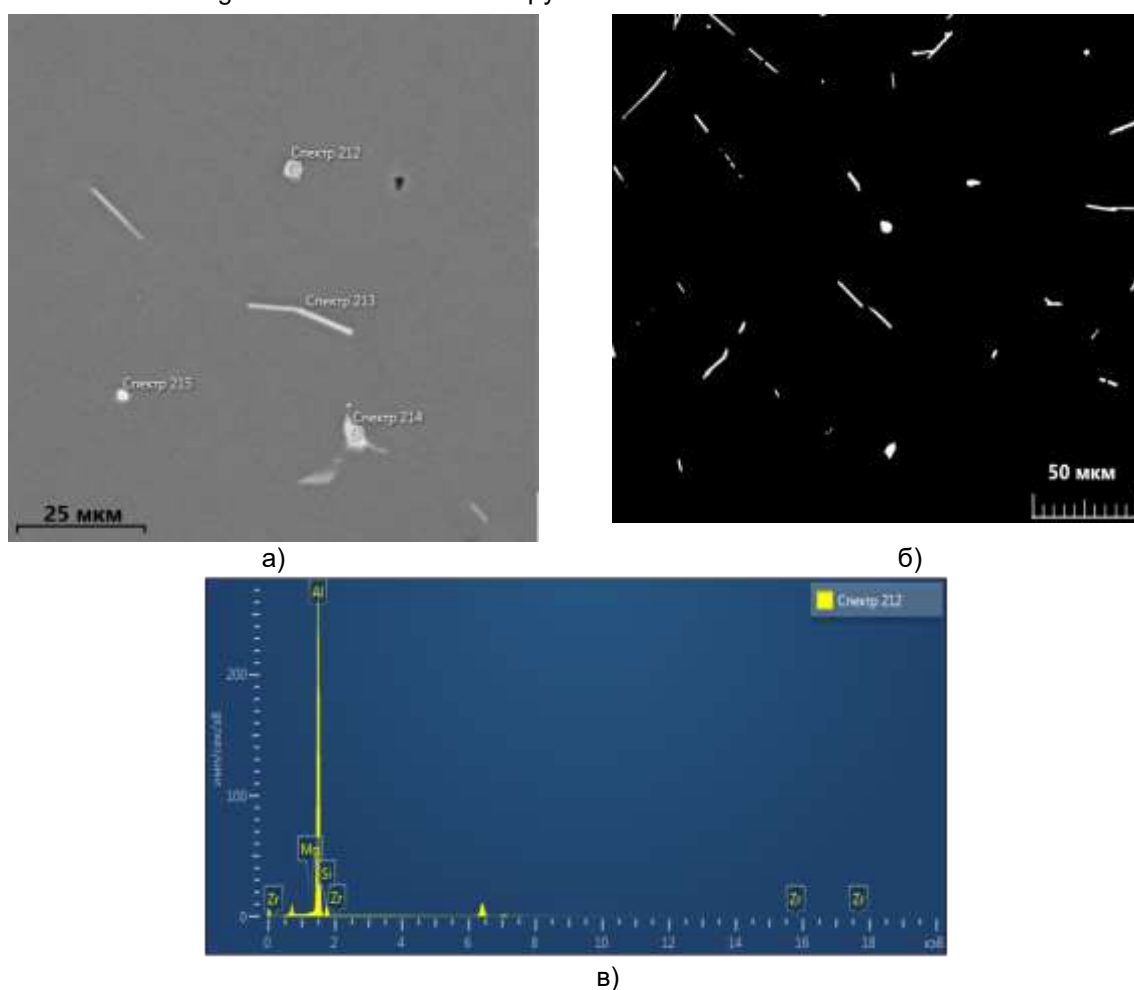


Рисунок 5 – СЭМ для сплава 0,3Mg1Si0,15Zr после отжига 480 °С 8 часов:  
 а) изображение; б) темнопольное изображение интерметаллидов;  
 в) энергодисперсионная рентгеновская спектрограмма

Figure 5 - SEM for 0.3Mg1Si0.15Zr alloy after annealing at 480 °С for 8 hours:  
 а) an image; б) dark-field image of intermetallic compounds;  
 в) energy dispersive X-ray spectrogram

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СПЛАВЫ СИСТЕМЫ Al–Mg–Si С ИЗБЫТКОМ КРЕМНИЯ И МАЛЫМИ ЦИРКОНИЕВЫМИ ДОБАВКАМИ

Результаты СЭМ после отжига при температуре 480 °С 8 часами выдержки довольно схожи с результатами термообработки при 425 °С, однако следует отметить, что большинство интерметаллидов при данных условиях термической обработки из круглых шарообразных, частично растворяясь, транс-

формируются в длинные (средний размер 10 мкм) и тонкие (2–3 мкм). Также из результатов энергосперсионного анализа (рис. 5, в) следует, что количество Mg и Si в частицах значительно уменьшилось, что говорит о растворении элементов и насыщении твердого раствора.

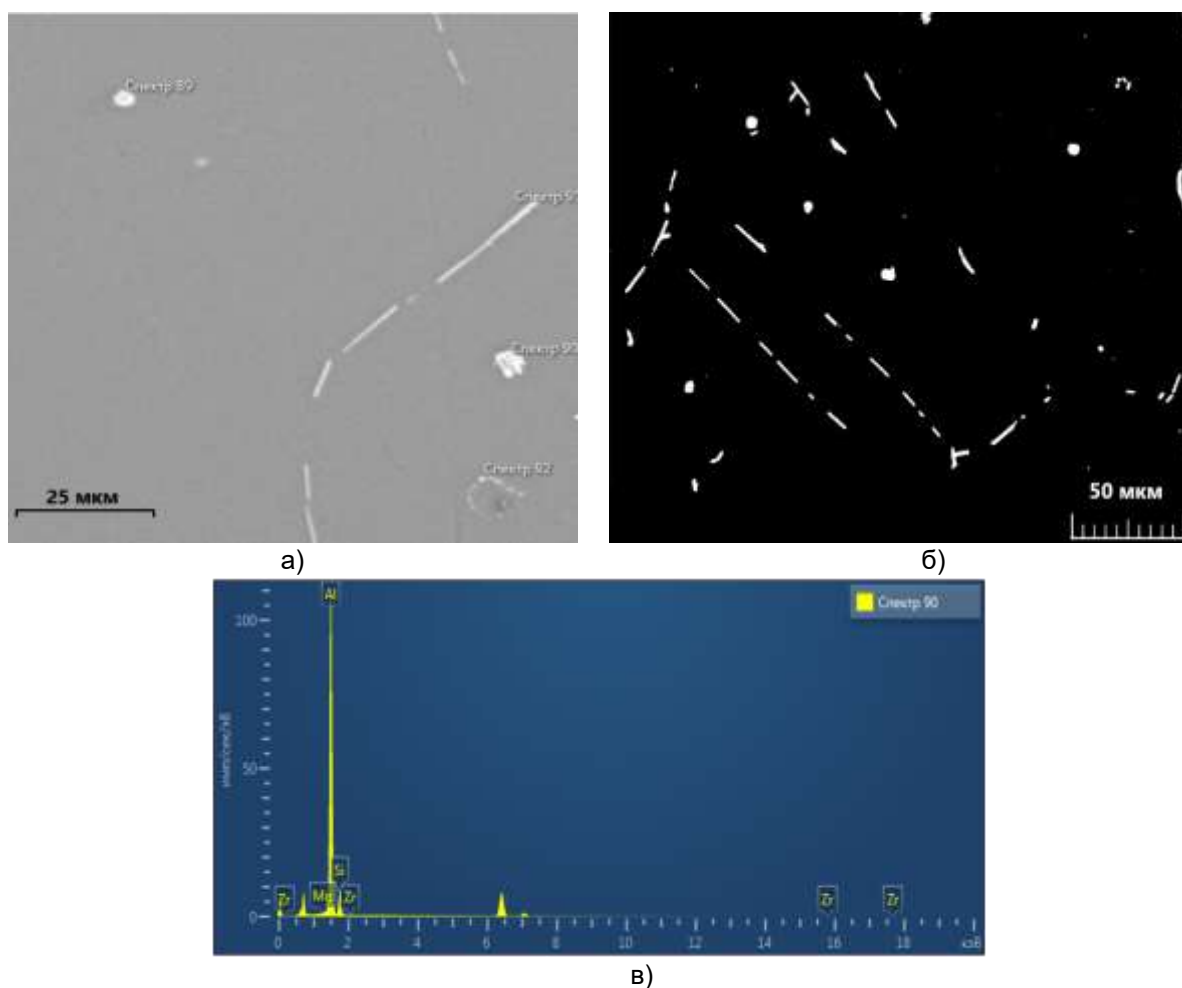


Рисунок 6 – СЭМ для сплава 0,3Mg1Si0,15Zr после отжига 550 °С 8 часов: а) изображение; б) темнопольное изображение интерметаллидов; в) энергодисперсионная рентгеновская спектрограмма

Figure 6 - SEM for 0.3Mg1Si0.15Zr alloy after annealing at 550 °C for 8 hours: а) an image; б) dark-field image of intermetallic compounds; с) energy dispersive X-ray spectrogram

Еще больше интерметаллидов растворяется в ходе отжига при температуре 550 °С. В то же время наблюдается небольшое число интерметаллидов. На темнопольном изображении (рис. 7, б) видно, как растворение происходило, нарушая целостность интерметаллидов большого размера и оставляя вместо

одного крупного несколько следы в виде небольших частиц, длина которых значительно меньше 10 мкм. Также присутствует небольшое количество шарообразных интерметаллидов, однако их средний размер уменьшается до 5 мкм.

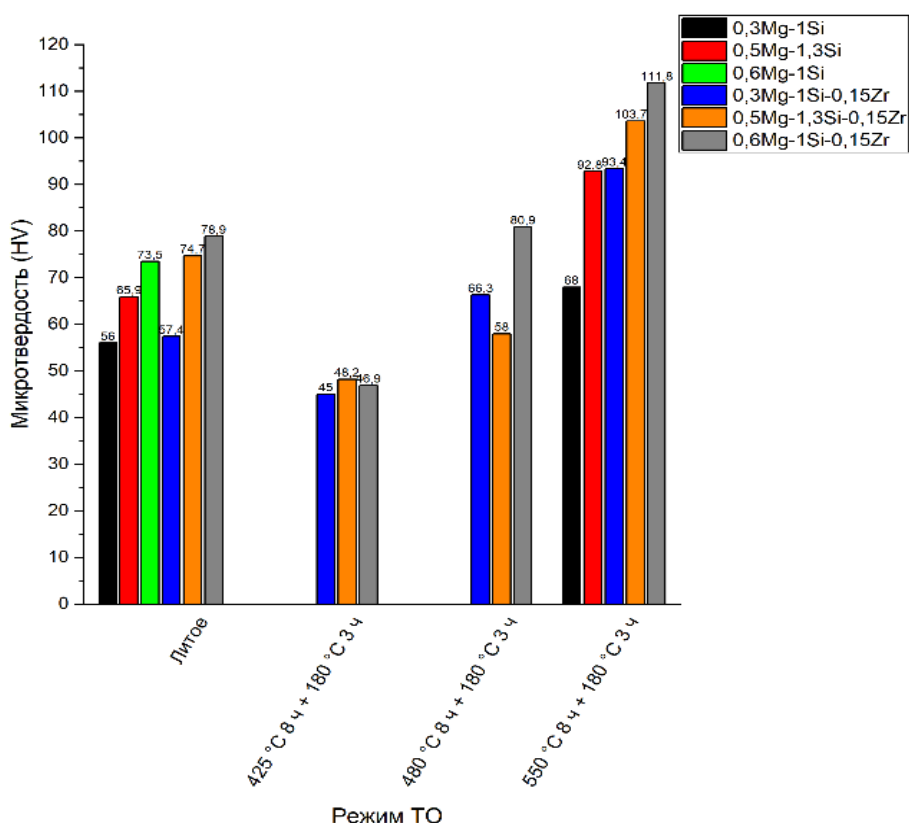


Рисунок 7 – Микротвердость после двухступенчатого отжига

Figure 7 - Microhardness after two-stage annealing

Термическая обработка с температурой отжига первой ступени 425 и 480 °С не приводит ни к какому значительному повышению микротвердости. Это говорит о том, что весь магний и кремний связан в крупных частицах  $Mg_2Si$  и на образование  $\beta''(Mg_5Si_6)$  данных элементов не хватает. При повышении температуры первой ступени отжига до 480 °С частицы  $Mg_2Si$  растворяются сильнее и часть магния с кремнием уходит в пересыщенный твердый раствор, из-за чего могут в небольшом количестве образовываться частицы  $\beta''(Mg_5Si_6)$ . Из-за этого после искусственного старения происходит небольшой рост микротвердости. Кроме того, в целом растворяется меньше метастабильных частиц  $Al_3Zr$ , поэтому и падения свойств в первой части термической обработки гораздо меньше. Термическая обработка с первой ступенью нагрева 550 °С и последующим искусственным старением 180 °С ведет к серьезному повышению микротвердости. Это связано, во-первых, с тем, что из-за низкой скорости распада пересыщенного твердого раствора превращения частиц  $Al_3Zr$  и  $(AlSi)_3Zr$  в равновесные  $Zr_2Si$  практически не происходит. Во-вторых, со-

гласно данным сканирующей микроскопии, частицы  $Mg_2Si$  полностью растворяются, что высвобождает кремний и цирконий для образования частиц  $\beta''(Mg_5Si_6)$ . Это все приводит к значительному росту микротвердости. В сплаве 0,3Mg1Si0,15Zr происходит увеличение микротвердости на 36 HV, в сплавах 0,5Mg1,3Si0,15Zr и 0,6Mg1Si0,15Zr на 29 и 33 соответственно. В целом циркониевые добавки в сплавы системы Al–Mg–Si с избытком кремния дают повышение микротвердости на 11–25 HV по сравнению с базовыми сплавами.

В то же время для более детального понимания происходящих процессов нужно продолжать исследования с использованием просвечивающей микроскопии.

### ВЫВОДЫ

Сплавы системы Al–Mg–Si с избытком кремния при добавках циркония увеличивают свою микротвердость, что может быть объяснимо формированием частиц  $Al_3Zr$  при остывании слитка. Пик распада пересыщенного твердого раствора в данных сплавах происходит при температурах 375–425 °С, при бо-

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СПЛАВЫ СИСТЕМЫ Al–Mg–Si С ИЗБЫТКОМ КРЕМНИЯ И МАЛЫМИ ЦИРКОНИЕВЫМИ ДОБАВКАМИ

лее высоких температурах он замедляется. Поэтому отжиг в интервале 370–425 °С ведет к уменьшению микротвердости за счет превращения метастабильных упрочняющих частиц  $Al_3Zr$  и  $(AlSi)_3Zr$  частиц в крупные равновесные  $Zr_2Si$ . При более высоких температурах отжига падения микротвердости практически не происходит. Отжиг с высокими температурами также благоприятно влияет на формирование частиц  $\beta''(Mg_5Si_6)$  при следующей ступени термической обработки. Это объясняется тем, что при 550 °С в пересыщенном твердом растворе полностью растворяются весь магний и кремний, необходимый для их формирования. В целом у сплавов с избытком кремния при добавках циркония микротвердость после итоговой термической обработки на 11–25 HV выше, чем у базовых сплавов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sizyakov, V.M., Bazhin, V.Y., Vlasov, A.A. Status and Prospects for Growth of the Aluminum Industry. – Metallurgist, 2010. – 54. – 409–414.
2. I. Polmear. (2005). Light Alloys (Fourth Edition), Oxford, England.
3. Meyruey, G. [et al]. Over-ageing of an Al-Mg-Si alloy with silicon excess // Materials Science and Engineering: A. – 2018. – Т. 730. – С. 92–105.
4. Колачев, Б.А., Елагин, В.И., Ливанов, В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – МИСиС, 2005.
5. Matsuda, K. [et al]. Comparison of precipitates between excess Si-type and balanced-type Al-Mg-Si alloys during continuous heating // Metallurgical and materials transactions A. – 2005. – Т. 36. – № 8. – С. 2007–2012.
6. Developing an Optimized Homogenization Process for Sc and Zr Containing Al-Mg-Si Alloys / S. Babaniaris, M. Ramajayam, Lu Jiang, T. Langan, T. Dorin // Light Metals. – 2019.
7. Aryshenskii, E.V. [et al]. "Features of the Microstructural Composition of Low-Alloyed Aluminum Alloys of the 6XXX Series with Small Additions of Zr and Sc." Key Engineering Materials, vol. 910, Trans Tech Publications, Ltd., 15 Feb. 2022, pp. 994–1001. Crossref, doi:10.4028/p-r1o05m.
8. Влияние дополнительного легирования скандием и цирконием с цирконием на прочностные свойства сплавов системы Al-Mg-2Si / Л.Л. Рохлин, Н.Р. Бочвар, Н.П. Леонова, А.В. Суханов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – № 5.
9. Магаюмова, О.Н., Лоозе, В.В., Минеева, Н.С. Цирконий – минерально-сырьевая база мирового и российского рынков // Инновационные технологии производства и хранения материальных ценностей для государственных нужд. – 2021. – № 15.
10. Multi-alloying effect of Sc, Zr, Cr on the Al-Mg-Si-Mn high-pressure die casting alloys / O. Pracha, O. Trudonoshynbc, P. Randelzhoferb, C. Körnerb, K. Durst // Materials Characterization. – 2020. – № 168.

<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110537>.

11. Рохлин, Л.Л., Бочвар, Н.Р., Леонова, Н.П. Исследование распада пересыщенного твердого раствора в сплавах Al-Sc-Zr при различном соотношении скандия и циркония // Перспективные материалы. – 2011. – № 3.
12. Wuhua, Yuan, Zhenyu, Liang. Effect of Zr addition on properties of Al-Mg-Si aluminum alloy used for all aluminum alloy conductor // Materials and Design. – 2011. – № 8–9
13. Wuhua, Yuan & Zhenyu, Liang (2011). Effect of Zr addition on properties of Al–Mg–Si aluminum alloy used for all aluminum alloy conductor. Materials and Design; 32(8-9); 4195-4200, DOI: 10.1016 / j.matdes.2011.04.034.
14. Ming-Xue, Zhang, Cheng, Wang, Shao-You, Zhang a, Xu, Liu a, Xuan, Wang, Ming-Wen, Ren & Hui-Yuan, Wang. (2022). Enhanced aging precipitation behavior and mechanical properties of 6022 Al–Mg–Si alloy with Zr addition. Materials Science and Engineering. A 840:142957. DOI:10.1016/j.msea.2022.142957.
15. Jiani, Fu, Zhao, Yang, Yunlai, Deng, Yefeng, Wu & Jianqi, Lu. (2019). Influence of Zr addition on precipitation evolution and performance of Al-Mg-Si alloy conductor. Materials Characterization (159). 110021, DOI:10.1016/j.matchar.2019.110021.
16. Steven Babaniaris, Mahendra Ramajayam, Lu Jiang, Timothy Langan, and Thomas Dorin. (2019). Developing an Optimized Homogenization Process for Sc and Zr Containing Al-Mg-Si Alloys. Inbook: Light Metals 2019 (pp. 1445-1453). DOI:10.1007/978-3-030-05864-7\_181.
17. В.В. Захаров (1997). Устойчивость твердого раствора скандия в алюминии // Цветные металлы и сплавы, «Металловедение и термическая обработка металлов», (2), 15 с.
18. Aryshenskii, E., Lapshov, M., Hirsch, J., Konovalov, S., Bazhenov, V., Drits, A. & Zaitsev, D. (2021). Influence of the small sc and zr additions on the as-cast microstructure of al–mg–si alloys with excess silicon. Metals, 11(11), 1797.

### Информация об авторах

*Е. В. Арышенский – к.т.н., доцент кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения, старший научный сотрудник ОНИЛ-4, Самарский университет.*

*М. А. Лапшов – инженер ОНИЛ-4, Самарский университет.*

*М. В. Солопаев – лаборант ОНИЛ-4, Самарский университет.*

*С. В. Коновалов – д.т.н., проректор по научной и инновационной деятельности, Сибирский государственный индустриальный университет, главный научный сотрудник ОНИЛ-4, Самарский университет.*

### REFERENCES

1. Sizyakov, V.M., Bazhin, V.Y., Vlasov, A.A. (2010). Status and Prospects for Growth of the Aluminum Industry. Metallurgist, (54), 409-414.



2. Polmear, I. (2005). Light Alloys (Fourth Edition), Oxford, England.
3. Meyruey, G. [et al]. (2018). Over-ageing of an Al-Mg-Si alloy with silicon excess. *Materials Science and Engineering: A*. (730). 92-105.
4. Kolachev, B.A., Elagin, V.I., AndLivanov, V.A. (2005). *Metal Science and Thermal Treatment of Nonferrous Metals and Alloys. MISiS*. (In Russ.).
5. Matsuda, K. [et al]. (2005). Comparison of precipitates between excess Si-type and balanced-type Al-Mg-Si alloys during continuous heating. *Metallurgical and materials transactions A*. 36(8). 2007-2012.
6. Babaniaris, S., Ramajayam, M., Jiang, Lu, Langan, T., Dorin, T. (2019). Developing an Optimized Homogenization Process for Sc and Zr Containing Al-Mg-Si Alloys. *Light Metals*.
7. Aryshenskii, E.V. [et al]. (2022). Features of the Microstructural Composition of Low-Alloyed Aluminum Alloys of the 6XXX Series with Small Additions of Zr and Sc. *Key Engineering Materials*, (910), Trans Tech Publications, Ltd., 15 Feb. 2022, 9941001. (In Russ.).doi:10.4028/p-r1o05m.
8. Rokhlin, L.L., Bochvar, N.R., Leonova, N.P. & Sukhanov, A.V. (2015). Influence of additional alloying with scandium and scandium with zirconium on the strength properties of alloys of the Al-Mg-2Si system. *Factory laboratory. Material diagnostics*. (5). (In Russ.).
9. Magayumova, O.N., Loose, V.V. & Mineeva, N.S. (2021). Zirconium - an international raw material base of international and Russian markets // *Innovative technologies for the production and storage of materials for state needs*. (15). (In Russ.).
10. Pracha, O., Trudonoshynbc, O., Randelzhoferb, P., Körnerb, C. & Durst, K. (2020). Multi-alloying effect of Sc, Zr, Cr on the Al-Mg-Si-Mn high-pressure die casting alloys. *Materials Characterization*. (168). <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110537>.
11. Rokhlin, L.L., Bochvar, N.R. and Leonova, N.P. (2011). Investigation of the dissolution of a supersaturated solid solution in Al-Sc-Zr alloys with different character of scandium and zirconium, *Perspective Materials*. (3). (In Russ.).
12. Wuhua, Yuan, Zhenyu, Liang. (2011). Effect of Zr addition on properties of Al-Mg-Si aluminum alloy used for all aluminum alloy conductor. *Materials and Design*. (8-9).
13. Wuhua, Yuan & Zhenyu, Liang. (2011). Effect of Zr addition on properties of Al-Mg-Si aluminum alloy used for all aluminum alloy conductor. *Materials and Design*; 32(8-9); 4195-4200, DOI: 10.1016 / j.matdes.2011.04.034.
14. Ming-Xue, Zhang, Cheng, Wang, Shao-You, Zhang a, Xu, Liu a, Xuan, Wang, Ming-Wen, Ren & Hui-Yuan, Wang. (2022). Enhanced aging precipitation behavior and mechanical properties of 6022 Al-Mg-Si alloy with Zr addition. *Materials Science and Engineering. A* 840:142957. DOI:10.1016/ j.msea.2022.142957.
15. Jiani, Fu, Zhao, Yang, Yunlai, Deng, Yefeng, Wu&Jianqi, Lu. (2019). Influence of Zr addition on precipitation evolution and performance of Al-Mg-Si alloy conductor. *Materials Characterization* (159). 110021, DOI:10. 1016/j.matchar. 2019.110021.
16. Steven Babaniaris, Mahendra Ramajayam, Lu Jiang, Timothy Langan and Thomas Dorin. (2019). Developing an Optimized Homogenization Process for Sc and Zr Containing Al-Mg-Si Alloys. In book: *Light Metals 2019* (pp. 1445-1453). DOI: 10.1007/978-3-030-05864-7\_181.
17. Zakharov, V.V. (1997). Stability of a solid solution of scandium in aluminum, Non-ferrous metals and alloys. *Metal science and heat treatment of metals*, (2), 15. (In Russ.).
18. Aryshenskii, E., Lapshov, M., Hirsch, J., Konovalov, S., Bazhenov, V., Drits, A. & Zaitsev, D. (2021). Influence of the small sc and zr additions on the as-cast microstructure of al-mg-si alloys with excess silicon. *Metals*, 11(11), 1797.

#### **Information about the authors**

*E. V. Arishenskiy - Ph.D., Associate Professor of the Department of Metal Technology and Aviation Materials Science, senior researcher at ONIL-4, Samara University.*

*M. A. Lapshov - Engineer ONIL-4, Samara University.*

*M. V. Solopaev - laboratory assistant of ONIL-4, Samara University.*

*S. V. Konovalov - Doctor of Technical Sciences, Vice-Rector for Research and Innovation, Siberian State Industrial University, Chief Researcher, ONIL-4, Samara University.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.*

*The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.*



## ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ ОТ УСЛОВИЙ ПРЕССОВАНИЯ

Наталья Владимировна Коренева <sup>1</sup>, Ольга Сергеевна Беушева <sup>2</sup>,  
Данил Дементьевич Ефрюшин <sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия  
<sup>2</sup> baa7@list.ru

**Аннотация.** Комплексное использование древесного сырья при механической и химической переработке является достаточно затруднительным процессом: образуются отходы, такие как кора, щепы, лигноцеллюлозные массы и лигносульфонаты, которые можно утилизировать с положительным экономическим эффектом. В данной работе рассмотрена возможность получать плитные материалы непосредственно из отходов производства древесины лиственницы путем гидротермической обработки без добавления канцерогенных связующих компонентов. Изучено влияние условий прессования: давления и температуры – на свойства плитных материалов, а также определены оптимальные условия проведения процесса. Произведен сравнительный анализ свойств (прочность, гидрофобность) полученных плитных материалов с промышленно производимыми аналогами.

**Ключевые слова:** древесина лиственницы, плитный материал, фенилпропановые единицы, редуцирующие вещества, гидротермическая обработка, лигнин, гемицеллюлозы.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки России на создание и развитие инжинирингового центра в рамках реализации федерального проекта «Развитие инфраструктуры для научных исследований и подготовки кадров» национального проекта «Наука и университеты».

**Для цитирования:** Коренева Н. В., Беушева О. С., Ефрюшин Д. Д. Изучение зависимости эксплуатационных свойств плитных материалов на основе древесины лиственницы от условий прессования // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т. 2. С. 177–183. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.022. EDN: <https://elibrary.ru/WANOWQ>.

Original article

## RESEARCH ON THE DEPENDENCE OF THE PERFORMANCE PROPERTIES OF BOARD MATERIALS OF LARCH WOOD ON PRESSING CONDITIONS

Natalia V. Koreneva <sup>1</sup>, Olga S. Beusheva <sup>2</sup>, Danil D. Efrushin <sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

<sup>2</sup> baa7@list.ru

**Abstract.** *The integrated use of raw wood materials in mechanical and chemical processing is a rather complex process: there are such wastes as bark, wood chips, lignocellulosic masses, and liginosulfonates. They can be disposed of with a positive economic effect. We consider the possibility of obtaining board materials directly from larch wood production waste using hydrothermal treatment without carcinogenic binders. The research examined the influence of pressing conditions, particularly pressure and temperature, on the properties of board materials and determined the optimal conditions for this process. We conducted a comparative analysis of the properties (strength and hydrophobic nature) of the obtained board materials with the industrial analogs.*

**Keywords:** *larch wood, board material, phenyl propane units, reducing agents, hydrothermal treatment, lignin, hemicelluloses.*

**Acknowledgements:** *The work was supported by a grant from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for the creation and development of an engineering center within the framework of the federal project "Development of infrastructure for Research and Training" of the national project "Science and Universities".*

**Для цитирования:** Koreneva, N. V., Beusheva, O. S. & Efrushin, D. D. (2022). Research on the dependence of the performance properties of board materials of larch wood on pressing conditions. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 177-183. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.022. EDN: <https://elibrary.ru/WANOWQ>.

### ВВЕДЕНИЕ

Древесина лиственницы в Российской Федерации занимает около 38 % от общего числа древесной биомассы, при этом основная часть данных запасов находится на территории Сибири [1]. Данное сырье является ценным конструкционным материалом, обладающими высокими физико-механическими свойствами, что определяет его продолжительную эксплуатацию [2].

С точки зрения химической переработки древесину лиственницы активно используют для извлечения дигидрокверцетина и арабиногалактана, являющихся биологически активными веществами [3].

Полностью использовать древесное сырье при механической и химической переработке не представляется возможным, в результате чего образуются отходы, такие как кора, щепа, лигноцеллюлозные массы и лигносульфонаты. В связи с этим необходимо решать экологические вопросы, связанные с постоянным накоплением отходов растительного происхождения [4].

Одним из решений данной проблемы является производство древесностружечных и древесноволокнистых плит. Однако при их получении по классической технологии используют канцерогенные фенолформальдегидные смолы, что также негативно сказывается на экологической обстановке [4].

С учетом указанных факторов разработка новых экологически безопасных плитных материалов на основе крупнотоннажных отходов растительного происхождения является актуальной темой для исследования.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования данной работы являются плитные материалы, полученные путем прессования гидротермически обработанной древесины лиственницы.

В результате такой обработки в исходной древесине происходят глубокие структурные изменения.

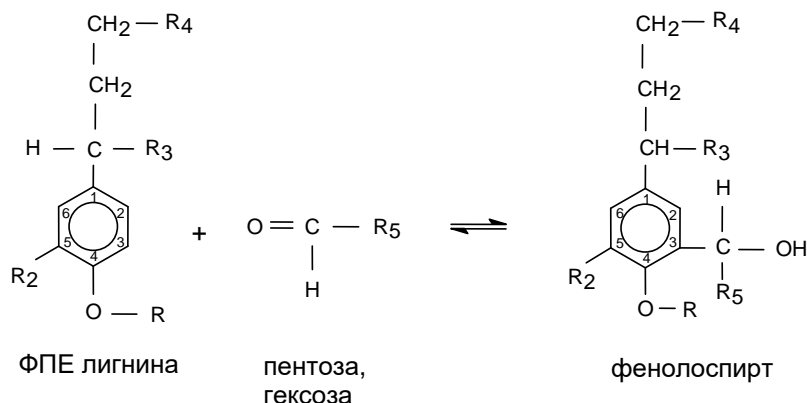
Исходная структура древесины лиственницы представляет собой, помимо линейной целлюлозы, сетку лигнина, которая включает

## ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННОИЦЫ ОТ УСЛОВИЙ ПРЕССОВАНИЯ

разветвленные цепи гемицеллюлозы. В результате гидротермической обработки в течение 10 минут при температуре 220 °С происходит распад исходного лигноуглеводного комплекса на отдельные фрагменты углеводного и фенольного типа. Гемицеллюлозы гидролизуются с образованием низкомолекулярных водорастворимых моно- и олигосахаридов, именуемых редуцирующими веществами. Данные соединения имеют в своем

составе концевые альдегидные группы с высокой реакционной способностью [6].

Известно, что фенолы и альдегиды реагируют между собой с образованием фенолоформальдегидных смол и молекул воды. Можно предположить аналогичную реакцию между альдегидными группами редуцирующих веществ (пентозанов и гексозанов) и п-оксифенилпропановыми единицами лигнина (ФПЕ) (рис. 1) [7].



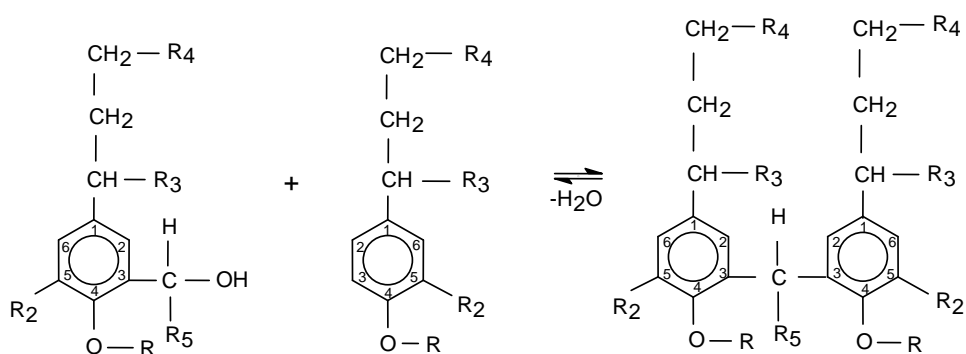
где R = H, Alc; R<sub>2</sub> = OCH<sub>3</sub>; R<sub>3</sub> = H, OH; R<sub>4</sub> = H, OH; R<sub>5</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>(OH)<sub>5</sub>

Рисунок 1 – Реакция образования фенолспирта

Figure 1 - Reaction of phenolspirith formation

Образующиеся фенолспирты в дальнейшем поликонденсируются с образованием пластичных олигомерных смол (рис. 2), которые являются связующим компонентом при прессовании плитного материала, а также придают смеси пластичность.

Под воздействием температуры и давления пластичные олигомеры отверждаются, что повышает гидрофобность и механические свойства плитных материалов.



где R = H, Alc; R<sub>2</sub> = OCH<sub>3</sub>; R<sub>3</sub> = H, OH; R<sub>4</sub> = H, OH; R<sub>5</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>(OH)<sub>5</sub>

Рисунок 2 – Реакция поликонденсации

Figure 2 - Polycondensation reaction

В процессе поликонденсации фенолспиртов при изготовлении плитного материала методом горячего прессования образуются вода, легколетучие жидкости и газы. Таким

образом, потеря массы после прессования является подтверждающим фактором образования связующего компонента (табл. 1).

Таблица 1 – Потеря массы плитных образцов после прессования (от исходной навески)

Table 1 - Mass loss of plate samples after pressing (from the initial weight)

Температура прессования, °С	100	110	120	130	140	150
Потеря массы после прессования, %	0,61	0,64	0,69	0,87	1,52	1,78

При возрастании температуры в процессе изготовления плитного материала увеличивается потеря массы образцов с 0,61 до 1,78 %, что также может свидетельствовать о возрастании скорости реакции реагентов при прессовании.

В процессе гидротермической обработки древесины лиственницы протекает гидролиз входящих в ее состав гемицеллюлоз до водорастворимых продуктов: олигосахаридов и моносахаридов, концевые звенья которых содержат альдегидную группу, т.е. являются редуцирующими веществами, которые потенциально способны реагировать с фрагментами лигнина, образуя термопластичные смолы. Для подтверждения данной теории в полученных плитах исследовалось количественное содержание редуцирующих веществ, не вступивших в реакции после горячего прессования (таблица 2).

Данное предположение подтверждается тем, что в плитном материале в сравнении с исходной волокнистой массой для прессования заметно снижается количество редуцирующих веществ. Также их остаточное количество зависит от температурного режима прессования: при росте температуры происходит снижение с 12,0 % до 5,1 %.

При проведении процесса горячего прессования плиты подвергаются воздействию как температуры, так и повышенного давления. В таблицах 3 и 4 представлены данные исследований изменения количества

редуцирующих веществ в зависимости от давления. Прессование проводилось при 140 °С в течение 5 минут.

Согласно полученным данным можно установить, что эффект от повышения давления прессования аналогичен воздействию различной температуры. При повышении давления с 2МПа до 6МПа происходит снижение содержания редуцирующих веществ с 11,8 до 6,8 % и наблюдается повышение потери массы образцами с 0,73 до 1,78 %.

При прессовании плитных материалов одним из участников реакции образования термопластичной смолы является лигнин. На реакционную способность в бензольном кольце лигнина большое влияние оказывают присутствующие заместители (фенольные и спиртовые гидроксильные, кетонные, альдегидные, метоксильные группы). Характер замещения положений при четвертом атоме углерода в фенилпропановой единице лигнина различен. Это может быть гидроксил в фенольных единицах, связи О-Аг (4-О-5, 4-О-1) или О-Алк (4-О-б, 4-О-а, в небольшом количестве 4-О-у в нефенольных единицах, 4-О-углерод). Фенольная гидроксильная группа по активирующей способности бензольного кольца занимает одно из ведущих мест, поэтому является контролирующим заместителем. Замещение в первую очередь происходит в пятом положении. В соответствии с эффектом сопряжения активируются также первое и третье положение [8].

Таблица 2 – Влияние температуры горячего прессования на содержание редуцирующих веществ

Table 2 - Effect of hot pressing temperature on the content of reducing substances

Температура прессования, °С	Содержание редуцирующих веществ в плитных материалах, %	Уменьшение содержания редуцирующих веществ в процессе изготовления плитных материалов, %
100	12,0	3,1
110	11,2	4,2
120	9,3	5,9
130	8,9	6,1
140	6,9	7,9
150	5,1	10,0

**ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ ОТ УСЛОВИЙ ПРЕССОВАНИЯ**

Таблица 3 – Потеря массы образцами после прессования (от исходной массы навески)

Table 3 - Weight loss of samples after pressing (from the initial weight of the sample)

Давление прессования, МПа	2	3	4	5	6
Потеря массы после прессования, %	0,73	1,19	1,43	1,62	1,78

Таблица 4 – Влияние давления горячего прессования на содержание редуцирующих веществ

Table 4 - Effect of hot pressing pressure on the content of reducing substances

Давление прессования, МПа	Содержание редуцирующих веществ в плитных материалах, %	Уменьшение содержания редуцирующих веществ в процессе изготовления плитных материалов, %
2	11,8	3,6
3	11,2	4,2
4	8,9	6,5
5	7,4	8,0
6	6,8	8,6

Наличие фенольных гидроксильных групп и их количество являются важным фактором протекания реакции взаимодействия между фенилпропановыми единицами лигнина и редуцирующими веществами с образованием фенолоспирта.

Для определения количественного содержания фенольных гидроксидов порош-

кообразная масса плитных материалов выдерживается в органическом растворителе (диоксан) в течение 3 часов при температуре 80–100 °С. В течение заданного времени лигнин, находящийся в исследуемых образцах, переходит в раствор диоксана. Данные по содержанию фенольных гидроксидов приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Влияние температуры прессования на содержание фенольных гидроксидов

Table 5 - Effect of pressing temperature on the content of phenolic hydroxyls

Температура прессования, °С	Количество фенольных гидроксидов в плитных материалах, %	
	ОН <sub>1</sub>	ОН <sub>2</sub>
100	0,091	0,019
110	0,148	0,021
120	0,228	0,047
150	1,716	0,284

Условия прессования: давление 53,33 кгс/см<sup>2</sup>, время 5 минут.

Согласно полученным данным (табл. 5), повышение температуры прессования увеличивает число фенольных гидроксидов.

Предположительно увеличение количества фенольных гидроксидов происходит в результате деструкции лигнина под действием температуры и органических кислот (уксусная, муравьиная), которые образуются в результате отщепления ацетильных и метоксильных групп от гемицеллюлоз [9]. Гидролитическая деструкция лигнина происходит

вследствие расщепления простых эфирных связей с образованием новых свободных фенольных гидроксидов.

Одной из основных характеристик получения плит является температура прессования. Известно, что с возрастанием температуры увеличивается скорость реакции, что приводит к увеличению прочностных показателей за счет образования большего числа сшитых структур в композите (табл. 6).

Таблица 6 – Влияние температуры прессования на свойства плит

Table 6 - Influence of pressing temperature on the properties of plates

Температура прессования, °С	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность на изгиб, МПа	Разбухание, %	Водопоглощение, %
100	1070	18	33	45
110	1165	19	15	18
120	1172	21	13	16
130	1236	30	7	8
140	1264	48	5	6
150	1235	20	10	9

Условия прессования: давление 53,33 кгс/см<sup>2</sup>, время 5 минут.

При увеличении температуры прессования с 100 до 140 °С прочность плитных материалов достигает значения 48 МПа. Однако при температуре 150 °С прочность снижается до 20 МПа. Из литературных данных известно, что большинство химических реакций чаще всего обратимы [9]. Это означает, что одновременно протекают два процесса: образование продукта (сшитой смолы) и его разложение при взаимодействии с отщепившимся низкомолекулярным продуктом. Кроме того, при повышении температуры с ростом скорости реакции увеличивается вероятность деструкции. Поэтому предполагается, что причиной снижения прочности может являться деструкция полученной смолы под действием воды, образующейся при реакции взаимодействия редуцирующих веществ и фрагментов лигнина с образованием фенолоспиртов либо температуры.

Также наблюдается зависимость плотности материала от температуры прессования (таблица 6). С ростом температуры возрастает число сшитых структур в материале, что приводит к увеличению прочностных показателей плит. При температуре 140 °С плитный материал имеет самые высокие показатели плотности 1264 кг/м<sup>3</sup> и прочности 48 МПа. Водостойкость плитного материала также увеличивается с ростом температуры прессования, т.к. с увеличением числа сшитых структур проникновение воды внутрь структуры затруднено вследствие стерических факторов.

Зависимость свойств плитного материала от давления прессования представлена в таблице 7. Анализ полученных данных позволяет выявить аналогию зависимости свойств плит от температуры прессования (таблица 6).

Таблица 7 – Влияние давления прессования на свойства плит  
Table 7 - Influence of pressing pressure on the properties of plates

Давление прессования, МПа	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность на изгиб, МПа	Разбухание, %	Водопоглощение, %
2	1002	12,5	16,0	29,5
3	1088	20,3	15,6	27,0
4	1176	23,0	12,8	14,3
5	1235	33,9	10,0	9,2
6	1311	33,4	7,3	4,0

Плитные материалы на основе древесины лиственницы, полученные методом горячего прессования, по основным эксплуатационным характеристикам: прочность при

статическом изгибе и разбухание (таблица 8) превосходят показатели промышленно производимых древесностружечных плит [10].

Таблица 8 – Сравнительная оценка свойств плитных материалов на основе древесины лиственницы и производимых древесностружечных плит (ГОСТ 10632-2007)

Table 8 - Comparative assessment of the properties of slab materials based on larch wood and manufactured particle boards (HOST 10632-2007)

Свойство плитного материала	Плитные материалы на основе древесины лиственницы	Древесностружечные плиты
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1000-1315	550-820
Разбухание по толщине, %	32-7	33-22
Прочность при статическом изгибе, МПа	10-49	14-16

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что, регулируя технические параметры прессования (температуру и давление), можно получить плиты на основе лиственницы с широким диапазоном свойств. Отсутствие канцерогенной фенолформальдегидной смолы позволяет использовать данный продукт в любых отраслях строительства.

В ходе работы было изучено:

- влияние температуры и давления горячего прессования на изменение содержания

количества редуцирующих веществ и фенольных гидроксидов;

- влияние температуры и давления горячего прессования на эксплуатационные характеристики плит.

Выбраны оптимальные условия прессования плитных материалов: температура 140 °С, давление 5 Мпа.

В результате исследования установлено:

- прочность и плотность плитного материала возрастает с увеличением температуры и давления горячего прессования;

## ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ ОТ УСЛОВИЙ ПРЕССОВАНИЯ

- плотность и водостойкость плитного материала имеет прямопропорциональную зависимость.

В ходе сравнительной характеристики плитных материалов на основе лиственницы и древесностружечных плит показано, что первые имеют лучшие показатели плотности, разбухания и прочности при изгибе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уголев, Б.Н. Древесиноведение и лесное товароведение. – М. : МГУЛ, 2007. – 351 с.
2. Бокшанин, Ю.Р. Обработка и применение древесины лиственницы. – М. : Лесная промышленность, 1982. – 216 с.
3. Кузнецов, Б.Н. Некоторые актуальные направления исследований в области химической переработки древесной биомассы и бурых углей // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 9. – С. 443–459.
4. Бабкин, В.А., Иванова, С.З., Федорова, Т.Е. [и др.]. Научные основы технологии комплексной переработки биомассы лиственницы // Химия растительного сырья. – 2007. – № 3. – С. 9–21.
5. Никифоров, Е.П. Древесно-волоконная плита (ДВП): технология изготовления, разновидности, преимущества, недостатки и применение / Е.П. Никифоров // Современные научные исследования и инновации. – 2019. – № 7 (99). – С. 9. – EDN YBLXZH.
6. Терентьева, Э.П., Удовенко, Н.К., Павлова, Е.А. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров : учеб. пособие. – СПбГТУРП. – СПб., 2015. – Ч. 2. – 83 с.
7. Overend, R.P. Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments [Text] / R.P. Overend, E. Chomet // Phil. Trans. Roy. London. – Vol. A321. – P. 523–536.
8. Рязанова, Т.В. Химия древесины : учеб. пособие для студентов. [Текст] / Т.В. Рязанова, Н.А. Чупрова, Е.В. Исаева // Красноярск : КГТА. – 1996. – 358 с.
9. Структура и физико-химические свойства целлюлозы и нанокompозитов на их основе / под ред. Л.А. Алешиной, В.А. Гуртова, Н.В. Мелех. – Петрозаводск : Изд-во ПетрГУ, 2014. – 240 с.
10. ГОСТ 10632–2007. Плиты древесностружечные. Технические условия. – Взамен ГОСТ 10632-89; введ. 2009-01-01. – М. : Стандартинформ, 2007. – 12 с.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.*

*The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.*

### Информация об авторах

*Н. В. Коренева – к.х.н., старший преподаватель кафедры ХТ АлтГТУ.*

*О. С. Беушева – к.т.н., доцент кафедры ХТ АлтГТУ.*

*Д. Д. Ефрюшин – к.х.н., старший преподаватель кафедры ХТ АлтГТУ.*

### REFERENCES

1. Ugolev, B.N. (2007). Wood science and forest commodity science. M. : MGUL. (In Russ).
2. Bokshinin, Yu.R. (1982). Processing and application of larch wood. M. : Forest industry. (In Russ).
3. Kuznetsov, B.N. (2001). Some current research directions in the field of chemical processing of wood biomass and brown coals. *Chemistry in the interests of Sustainable Development*, (9). 443-459. (In Russ).
4. Babkin, V.A., Ivanova, S.Z., Fedorova, T.E. [et al.]. (2007). Scientific bases of the technology of complex processing of larch biomass. *Chemistry of vegetable raw materials*. (3). 9-21. (In Russ).
5. Nikiforov, E.P. (2019). Wood-fiber board (fiberboard): manufacturing technology, varieties, advantages, disadvantages and application. Modern scientific research and innovation. 7(99). 9. EDN YBLXZH. (In Russ).
6. Terentyeva, E.P., Udoenko, N.K. & Pavlova, E.A. (2015). Chemistry of wood, cellulose and synthetic polymers : textbook. SPbGTURP. St. Petersburg, Part 2. (In Russ).
7. Overend, R.P. & Chornet, E. (2017). Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments. *Phil. Trans. Roy. London*. (A321). 523-536.
8. Ryzanova, T.V., Chuprova, N.A. & Isaeva, E.V. (1996). Chemistry of wood: A textbook for students. Krasnoyarsk: KGTA. (In Russ).
9. Alyoshina, L.A., Gurtova, V.A. & Melekh, N.V. (2014). Structure and physico-chemical properties of celluloses and nanocomposites based on them / edited by. Petrozavodsk : Publishing House of PetrSU. (In Russ).
10. Chipboard slabs. Technical conditions. (2007). *HOST 10632-2007*. introduction. 2009-01-01. Moscow : Standartinform. (In Russ).

### Information about the authors

*N. V. Koreneva - Ph.D., senior lecturer of the Department of HT AltSTU.*

*O. S. Beusheva - Ph.D., Associate Professor of the Department of HT AltSTU.*

*D. D. Efyushin - Ph.D., Senior lecturer of the Department of HT AltSTU.*





## ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА НА УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ ОТВЕРЖДЕННОГО ПОЛИМАТРИЧНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Снежана Александровна Хапёрских<sup>1</sup>, Елена Сергеевна Ананьева<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

<sup>1</sup> Якутский научный центр Сибирского отделения Российской Академии наук, Якутск, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

<sup>1</sup> snezhana\_v@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2204-3469>

<sup>2</sup> eleana2004@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5768-3912>

**Аннотация.** Проектирование изделий из полимерных композиционных материалов предполагает постоянную работу над оптимизацией компонентного состава, приводящей снижению затрат на производство ПКМ при сохранении или повышении эксплуатационных характеристик.

Эпоксидно-диановое связующее, используемое при производстве продукции, является дорогостоящим компонентом. С целью снижения себестоимости готового продукта авторами предложено разработать полиматричный материал путем замещения части эпоксидно-дианового связующего полиэфирным.

Снижение стоимости материала, расширение перечня полезных свойств, снижение плотности, увеличение прочностных характеристик – это не полный перечень положительных моментов при создании гибридного (полиматричного) материала, в том числе и при создании полиматричных структур. Авторами данной статьи был проведен анализ полиматричных структур на основе эпоксидно-дианового и полиэфирного связующих. В качестве объекта исследования был выбран полиматричный материал на основе ЭДИ (на ангидридном отвердителе) с полиэфирной смолой, в качестве отвердителя к которой был использован трет-бутилпероксибензоат.

В качестве показателя оценки эффективности работы полиматричного связующего была выбрана ударная вязкость, как наиболее чувствительная характеристика к структурным изменениям на уровне химической сетки и степени отверждения.

Проведенный анализ экспериментальных данных позволил вывести корреляционное уравнение, позволяющее теоретически рассчитать конечный результат на ударную вязкость полиматричного материала с учетом объемной доли заместителя – полиэфирной смолы. По результатам исследования даны рекомендации по использованию данной зависимости. Статья обобщает полученный опыт авторов и требует дальнейшего изучения.

**Ключевые слова:** эпоксидно-диановая смола, изометилтетрагидрофталевый ангидрид, трет-бутилпероксибензоат, полиэфирная смола, полиматричный материал, полимер, ударная вязкость, метод Шарпи.

---

**Для цитирования:** Хапёрских С. А., Ананьева Е. С. Влияние компонентного состава на ударную вязкость отвержденного полиматричного связующего // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т. 2. С. 184–192. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.023. EDN: <https://elibrary.ru/NIYNWI>.

---

Original article

## EFFECT OF THE COMPONENT COMPOSITION ON THE IMPACT STRENGTH OF THE CURED POLYMATRIC BINDER

Snezhana A. Khaperskikh <sup>1</sup>, Elena S. Anan'eva <sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

<sup>1</sup> Yakutsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russia

<sup>2</sup> Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia

<sup>1</sup> snezhana\_v@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2204-3469>

<sup>2</sup> eleana2004@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5768-3912>

**Abstract.** *The design of products made of polymer composite materials involves constant work on optimizing the component composition, leading to a reduction in the cost of manufacturing PCM while maintaining or improving operational characteristics.*

*The epoxy-diane binder used in the production of products is an expensive component. In order to reduce the cost of the finished product, the authors proposed to develop a polymatric material by replacing part of the epoxy-diane binder with polyester.*

*Reducing the cost of the material, expanding the list of useful properties, reducing density, increasing strength characteristics – this is not a complete list of positive moments when creating a hybrid (polymatric) material, including when creating polymatric structures. The authors of this article analyzed poly-matrix structures based on epoxy-diane and polyester binders. A polymatric material based on EDI (on an anhydride hardener) with a polyester resin was selected as the object of the study, tert-butyl peroxybenzoate was used as a hardener to which.*

*As an indicator of evaluating the effectiveness of the polymatric binder, the impact strength was chosen as the most sensitive characteristic to structural changes at the level of the chemical mesh and the degree of curing.*

*The analysis of experimental data made it possible to derive a correlation equation that allows theoretically calculating the final result for the impact strength of a polymatric material, taking into account the volume fraction of the substituent – polyester resin. Based on the results of the study, recommendations on the use of this dependence are given. The article summarizes the authors' experience and requires further study.*

**Keywords:** *epoxy-diane resin, isomethyltetrahydrophthalic anhydride, tert-butyl peroxybenzoate, polyester resin, polymatric material, polymer, impact strength, Sharpie method.*

---

**For citation:** Khaperskikh, S. A. & Anan'eva, E. S. (2022). Effect of the component composition on the impact strength of the cured polymatric binder. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 184-192. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.023. EDN: <https://elibrary.ru/NIYNWI>.

---

Полимаатричные структуры определенного типа и состава могут использоваться в разных областях производства, в том числе и для производства конструкционных армированных и наполненных композиционных материалов.

Они применимы для широкого круга областей использования (машино-, авиа-, приборостроение, производство труб и пр.). Эти смолы обладают оптимальным набором фи-

зико-механических характеристик, но это довольно дорого.

Использование эпоксидных смол при производстве волокнисто-наполненных материалов может быть использовано при производстве стекло-базальтопластиков и прочих изделий.

Анализируя недостатки эпоксидно-диановых связующих на основе аминного отвердителя [1] в области модифицирования эпоксидного связующего [2], выявлена низкая

технологичность вследствие необходимости доотверждения при более высоких температурах. Еще одним недостатком такого эпоксиодно-дианового связующего является длительность процесса отверждения [3]. К прочим недостаткам можно отнести: сравнительно низкую деформационную теплостойкость, низкие прочностные характеристики отвержденного материала, низкие физико-механические свойства.

В виду того, что полиматричная структура – это структура, состоящая из двух и более матриц (связующих), то вторым связующим предложено использовать полиэфирное связующее (ПЭС). Были проанализированы некоторые полиэфирные смолы, в результате чего выбрана литьевая ортофталевая полиэфирная смола.

Эта смола является нетиксотропной, среднереактивной, средневязкой, ненасыщенной полиэфирной смолой, имеющей низкую усадку.

В целом, использование продукции на основе полиматричных структур предполагает воздействие на них внешних сил: статических и динамических нагрузок. Статические нагрузки обусловлены постоянным давлени-

ем, действующим на изделие (например, посредством слоя грунта или опор, на которых размещена труба). Динамические нагрузки – действием различных сил кратковременного характера (например, удар по трубе вследствие неправильной эксплуатации).

В данной статье авторами рассматривается действие динамических нагрузок на изготовленные образцы, полученные путем замещения массовой доли эпоксиодно-дианового связующего (ЭДИ) от 1 до 10 % на полиэфирное. Было изготовлено 10 партий образцов.

В результате отбора проб выбран оптимальный полиматричный композит в соотношении 100:4(5) ЭДИ на изометилтетрагидрофталевом ангидриде [4] и ПЭС на третбутилпероксibenзоате.

Рецептура компонентного состава полиматричных структур представлена в таблице 1. Процесс отверждения – горячее ступенчатое отверждение по следующим параметрам:

- 1 ступень: нагрев до  $T = 80$  °С в течение времени  $t = 180$  минут;
- 2 ступень: нагрев до  $T = 110$  °С в течение времени  $t = 180$  минут;
- 3 ступень: нагрев до  $T = 150$  °С в течение времени  $t = 180$  минут.

Таблица 1 – Компонентный состав ПЭС на 100 м.ч. ЭДИ [2, 4, 7]

Table 1 - Component composition [2, 4, 7]

Компонентный состав ПЭС	Номер рецептуры									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Значение показателя	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %	7 %	8 %	9 %	10 %

Смешение компонентов матриц производится следующим образом: ЭД-20 смешивается с отвердителем Изо-МТГФА и ускорителем УП-606, одновременно с этим происходит смешение полиэфирной смолы с отвердителем EFOX30 в отдельных емкостях в течение 5 минут. Далее в эпоксиодно-диановую смолу в зависимости от ее массового содержания добавляется выбранная концентрация полиэфирного связующего (1–10 % от массы эпоксиодно-дианового связующего).

Анализ результатов испытаний показал влияние введенного полиэфирного связующего в эпоксиодно-диановое. В результате чего авторами было установлено оптимальное введение полиэфирного связующего в эпоксиодно-диановое, оно составило около 5 %. Кроме того, выявлена полиномиальная зависимость объемной

доли полиэфирного связующего в общей массе композита. В результате чего авторами было выведено корреляционное уравнение, позволяющее произвести теоретический расчет величины ударной вязкости от содержания полиэфирного связующего в эпоксиодно-диановом и заранее спрогнозировать будущие свойства материала.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Некоторые материалы, предметы быта, даже не предназначенные для работы с нагрузками, тоже могут ломаться и чаще всего от случайных ударов. Следовательно, необходимо провести ударные испытания изготовленных композиционных материалов. На сегодняшний день существуют различного рода методики проведения испытаний на

## ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА НА УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ ОТВЕРЖДЕННОГО ПОЛИМАТРИЧНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

ударную вязкость. В нашем случае применим ГОСТ 4647-2015 [5] на определение ударной вязкости пластмасс, в том числе полимерных материалов. Оборудование для проведения испытаний – маятниковый копер.

Испытания проведены при нормальных условиях. Ударную вязкость по Шарпи, согласно ГОСТ 4647-2015, образца без надреза можно вычислить по следующей формуле, кДж/м<sup>2</sup> [5]:

$$a = \frac{A_n}{b \cdot h} \cdot 10^3, \quad (1)$$

где  $A_n$  – энергия удара, затраченная на разрушение образца без надреза, Дж;  
 $b$  – ширина образца, мм;  
 $h$  – толщина образца, мм.

Энергия удара, которая была затрачена на разрушение образца рассчитывается по формуле, Дж [6]:

$$A_n = G \cdot l(\cos\alpha_2 - \cos\alpha_1), \quad (2)$$

где  $G$  – масса молота, кг;  
 $l$  – длина подвески, м;  
 $\alpha_1$  – угол подъема молота, град;  
 $\alpha_2$  – угол отклонения молота, град.



Рисунок 1 – Внешний вид образцов для испытаний на ударную вязкость

Figure 1 - Appearance of impact strength test samples

Стоит учесть то, что в теории образец в первую очередь деформируется, затем появляется трещина, которая в идеале прорастает через все тело образца, на что также затрачивается энергия. Эксперименты по записи деформационных кривых зачастую не оценивают работу на развитие трещины, потому как после ее образования она в большинстве случаев распространяется посредством накопленной ранее упругой энергии.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изготовленные образцы (рисунок 1) исследовали на ударную вязкость сразу после отверждения (таблица 2). Угол подъема маятника  $\alpha_1 = 160^\circ$ , длина маятника 0,22 м.

При проведении эксперимента учитывались образцы, которые обеспечили однородность выборки эксперимента. Образцы,

Внешний вид образцов представлен на рисунке 1. Образцы получены отливкой в силиконовую форму, что позволило добиться чистоты поверхности, снижения шероховатости, снижения поверхностных дефектов и концентраторов напряжений.

После выемки из формы образцы не требовали дополнительной механической обработки. Кроме того, испытания проводились на образцах без надреза. В виду того, что образцы являются достаточно хрупкими, исключена деформация в образце. Само по себе хрупкое разрушение – достаточно опасный вид разрушения материалов. Оно заключается в мгновенном разрушении материала без какой-либо пластической деформации. В свою очередь, происходит моментальный рост трещины, а скорость ее распространения приблизительно равна скорости звука в материале.

Перед испытанием образцы кондиционируют при комнатной температуре (20–22 °С), постоянном давлении и проводят замеры ширины и толщины образцов микрометром, согласно ГОСТ 6507-90 [7].

не удовлетворяющие выборке, не принимались к расчету ударной вязкости. Погрешность эксперимента определения работы разрушения не более 2 %.

Ниже на рисунке 4 представлена графическая зависимость величины работы разрушения от массового содержания полиэфирного связующего (ПЭС) в эпоксидно-диановом связующем (ЭДИ).

Анализируя работу разрушения испытанных полимерных композиционных материалов, наблюдается превышение величины показателя работы разрушения чистого полиэфирного композита (0,53 Дж) над чистым эпоксидно-диановым композитом (0,22 Дж). То есть величина работы разрушения полимера на основе полиэфирной смолы практически в 2,5 раза превышает работу разрушения полимера на основе ЭД.

Также стоит отметить, что введение в эпоксидно-диановое связующее даже небольшой доли (около 1 %) полиэфирного, повышает работу разрушения образца с 0,22 Дж до 0,42 Дж (рост показателя практически в 2 раза).

Повышая массовую долю полиэфирного связующего в эпоксидном, происходит постепенный рост работы разрушения. В свою очередь, рост значений работы разрушения свидетельствует о повышении пластичности этих материалов. Пластичность материала способствует пластическому разрушению образца, а вызвано это прежде всего тем, что слои атомов в кристаллических решетках полимера способны скользить относительно друг друга. Дислокация при таком скольжении не только обеспечивает про-

скользывание слоев, но и способствует поглощению энергии. В результате таких сдвигов в кристаллических решетках материал обретает способность к формоизменению и поглощению упругой энергии.

Анализируя графическую часть зависимости величины работы разрушения полиматричного материала (рисунок 2), стоит отметить две характерные прямые параллельные оси абсцисс, обозначенных синим и красным цветами. Эти линии являются асимптотами работы разрушения для «чистых» связующих, то есть для 100 % ПЭС и ЭДИ соответственно. Область, расположенная между этими асимптотами, – пространство ограничения, характерное для связующих ЭДИ и ПЭС.

Таблица 2 – Значение показателя ударной вязкости

Table 2 - The value of the impact strength index

Компонентный состав, %		Работа разрушения, Дж	Ударная вязкость, Дж/м <sup>2</sup>
ПЭС	ЭДИ		
100	0	0,53	160,34
100	0	0,22	54,43
99	1	0,42	95,25
98	2	0,44	107,47
97	3	0,46	109,54
96	4	0,48	112,96
95	5	0,49	122,01
94	6	0,51	125,62
93	7	0,51	127,25
92	8	0,52	129,37
91	9	0,52	129,12
90	10	0,53	130,85

Процесс изучения прочностных свойств выбранных композиций (рисунок 2) говорит о том, что оптимальная величина полиэфирного связующего в эпоксидном – до 5%. Чем больше доля полиэфирного связующего, тем больше работа разрушения образца. Величина показателя с массовой долей более 5 % стабилизируется и кардинальных изменений не претерпевает, соответственно, и на величину ударной вязкости тоже не повлияет.

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что для повышения упругих и прочностных

свойств полиматричного композиционного материала необходимо оптимальное содержание вводимого компонента (ПЭС), при котором структурные участки в составе полиматричного композита могут выступать в качестве локальных релаксаторов внутренних напряжений. То есть наличие такой структурной микронеоднородности непосредственно определено именно концентрацией полиэфирного связующего.

Далее рассмотрим графическую зависимость ударной вязкости исследуемых образцов от массового содержания полиэфирного связующего в эпоксидном (рисунок 3).

## ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА НА УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ ОТВЕРЖДЕННОГО ПОЛИМАТРИЧНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

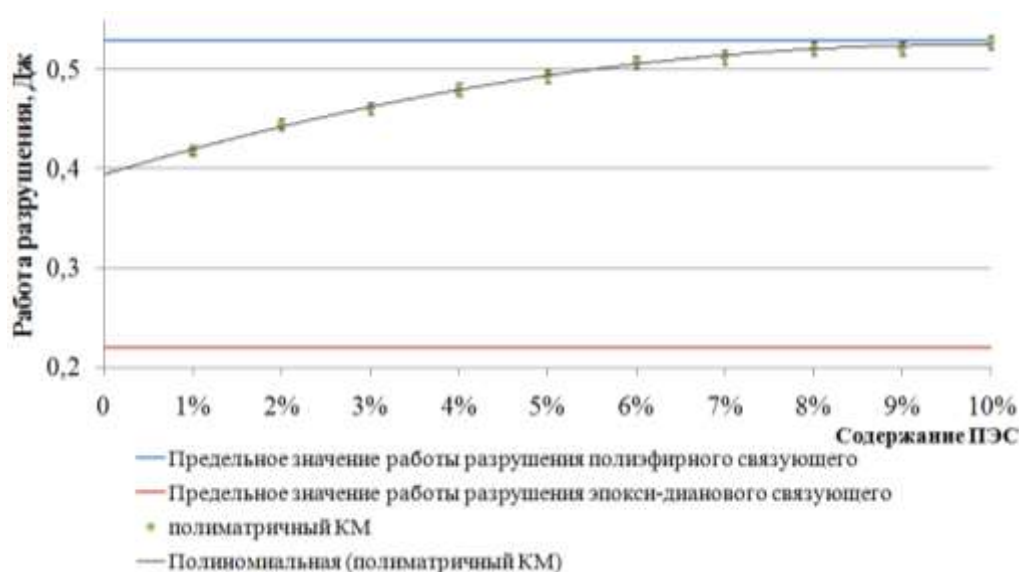


Рисунок 2 – Зависимость величины работы разрушения от массового содержания полиэфирного связующего в эпоксидно-диановом связующем

Picture 2 - The dependence of the magnitude of the destruction work on the mass content of the polyester binder in the epoxy-diane binder

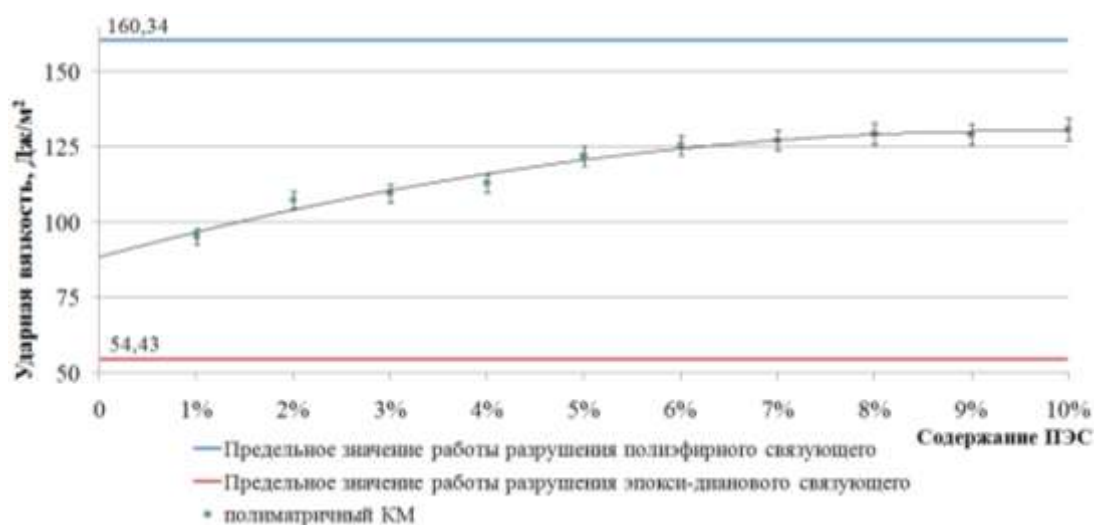


Рисунок 3 – Зависимость величины ударной вязкости образцов от массового содержания полиэфирного связующего в эпоксидно-диановом связующем

Picture 3 - Dependence of the impact strength of samples on the mass content of polyester binder in epoxy-diane binder

Графическая интерпретация основных результатов отбора проб на ударную вязкость представлена на рисунке 3. Анализируя рисунок 3, наблюдается следующее: композиционный материал на основе полимерной матрицы, наполненной полиэфирным связующим в массовой доле от 1 до 10 %, отвержден и имеет значения показателей ударной вязкости ниже исходных, а именно: значение ударной вязкости поли-

эфирного отвержденного композита составило около 160 Дж/м<sup>2</sup>, а композита на основе ЭДИ – около 54,5 Дж/м<sup>2</sup>, что указывает на различие в величинах показателей ударной вязкости практически в 3 раза.

Как видно из рисунка 3, при отверждении эпоксидно-дианового связующего с полиэфирным получены наиболее ударопрочные полимерные материалы (по сравнению с эпоксидным). Введение в эпоксидное свя-

зующее 1 % полиэфирного позволяет добиться роста величины показателя ударной вязкости на 40,8 Дж/м<sup>2</sup>, или в 1,8 раза, но до наполняемости в 5 %, далее – рост незначителен. Оптимальное 5-процентное наполнение обеспечивает рост показателя ударной вязкости на 67,6 Дж/м<sup>2</sup>, или в 2,2 раза.

Таким образом, полученные результаты показывают, что на основе эпоксидно-дианового связующего, модифицированного полиэфирным связующим, возможно получить полимерные композиционные материалы с повышенной ударной вязкостью.

Авторами данной статьи проведен анализ полученных данных. В результате чего наблюдается зависимость показателя ударной вязкости от объемной доли полиэфирного связующего. С учетом рассмотренного материала, в нашем случае – это единственный показатель, который влияет на конечный результат анализируемого показателя. Таким образом, для интерпретации полученных результатов использовалась корреляционная зависимость объемной доли полиэфирного связующего. Формула для определения теоретических значений ударной вязкости для данных условий будет

иметь вид полиномиальной зависимости, а именно:

$$\varepsilon = 8,8X - 0,5X^2, \quad (3)$$

где X – содержание полиэфирного связующего, %.

Используя данную математическую модель, можно производить прогнозирование свойств будущего композиционного материала на основе полиматричных структур.

Данной зависимостью можно объяснить и тот факт, что нет необходимости введения больших объемов полиэфирного связующего (ПЭС) в эпоксидное. Используя данную формулу (3), авторами статьи также было выявлено, что при 10 % ПЭС величина ударной вязкости имеет максимальное значение. При увеличении доли ПЭС выше 10 % ударная вязкость начинает снижаться в той же зависимости. Так, при вводе 15 % ПЭС в ЭДИ теоретическое значение ударной вязкости составит 117 Дж/м<sup>2</sup>, что свидетельствует о снижении показателя.

Прогнозирование ударной вязкости по используемой методике анализа представлено на рисунке 4.

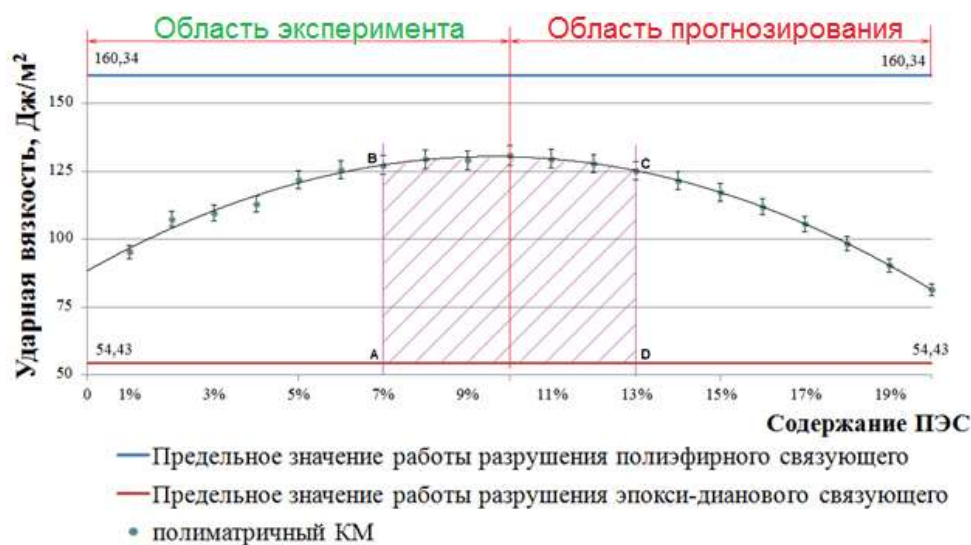


Рисунок 4 – Прогнозирование свойств ударной вязкости образцов от массового содержания полиэфирной связующего в эпоксидно-диановом связующем

Picture 4 - Prediction of impact strength properties of samples from the mass content of the polyester binder in the epoxy-diane binder

В целом формула показывает отсутствие необходимости введения излишней доли ПЭС в эпоксидно-диановое связующее, потому как при определенных моментах будет наблюдаться обратный эффект, что противоречит цели исследования – повышение

ударной вязкости композита и снижение затрат на его производство.

Таким образом, результаты свойств полиматричного материала, по данным рисунка 4, определяют две области анализа полученных полиматричных КМ – эксперимен-

## ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА НА УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ ОТВЕРЖДЕННОГО ПОЛИМАТРИЧНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

тальную и прогнозируемую. Внешний вид полиномиальной зависимости свидетельствует о том, что на графике присутствует определенная область, характерная как для экспериментальной части работы, так и для прогнозной. Эта область соответствует фигуре ABCD. То есть оптимальными значениями концентрации ПЭС в ЭДИ будет удовлетворять промежутки от 7 % до 13 % ПЭС. Использование ПЭС в малых (до 7 %) или больших (более 13 %) концентрациях приведет к снижению показателя ударной вязкости полиматричного КМ. Результаты, полученные опытным путем, соответствуют погрешности измерений не более 3 %.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что при анализе полиматричных КМ на основе эпоксидно-дианового связующего (ЭДИ) и полиэфирного (ПЭС) важным параметром при изготовлении ударопрочного композита будет являться объемная доля модификатора – полиэфирного связующего. Именно поэтому были проанализированы образцы с различной долей модификатора.

В результате отбора проб выбран оптимальный полиматричный состав – 100:7(13) ЭДИ с ангидридным отвердителем и ПЭС с отвердителем – трет-бутилпероксидбензоат соответственно, а также проведен анализ ударной вязкости. Анализ полученных данных свидетельствует о получении материалов с наиболее ударопрочными характеристиками (по сравнению с эпоксидно-диановыми).

Кроме того, определена зависимость показателя ударной вязкости от объемной доли полиэфирного связующего, что позволяет производить прогнозирование свойств будущего полиматричного материала на основе ЭДИ и ПЭС.

Также определено максимальное наполнение ЭДИ. Доля ПЭС в составе полиматричного ПКМ не должна превышать 13 %. Введения излишней доли ПЭС в эпоксидно-диановое связующее (ЭДИ) снижает ударную вязкость ПКМ согласно полиномиальной зависимости.

Таким образом, рост доли модификатора в виде ПЭС в полиматричной структуре может способствовать увеличению ударной вязкости композита. Соответственно, рост ударной вязкости способствует поглощению механической энергии в процессе деформации и разрушения материала. А использование выведенного в работе корреляционного соотношения позволит сократить время по прове-

дению испытаний на ударную вязкость. Но стоит учесть, что это только лишь предположение, которое требует практического подтверждения. В целом, используя данные приведенные в работе, можно сделать вывод, что задача полностью не раскрыта и требует дальнейшего ее изучения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наномодифицированное эпоксидное связующее для композиционных материалов: пат.2584013 Рос. Федерация № 2014153347/05; заявл. 29.12.2014; опубл. 20.05.2016, Бюл. № 14. – 7 с.
2. ГОСТ Р 56211-2014. Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные. Технические условия : утвержден и введен в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 11 ноября 2014 г. № 1500-ст : дата введения 2016-01-01. – Москва : Изд-во Стандартиформ, 2015. – 14 с.
3. Эпоксидное связующее для стеклопластиков: пат. 2270213 Рос. Федерация № 2004138515/04; заявл. 28.12.2004; опубл. 20.02.2006, Бюл № 5. – 5 с.
4. ГОСТ Р 25523-82 Отвердители ангидридные для эпоксидных смол. Методы определения общего кислотного числа, кислотного числа кислоты и их соотношения от 26 ноября 1982 № 4467 : дата введения 1984-01-01. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2004. – 6 с.
5. ГОСТ Р 4647-2015 Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи от 12 ноября 2015 г. № 85-П : дата введения 2017-01-01. – Москва : Изд-во Стандартиформ, 2016. – 25 с.
6. Бердыченко, А.А. Методические указания к практическим занятиям по курсу «Материаловедение и технология современных и перспективных материалов» ; АлтГТУ им. И.И. Ползунова. – Барнаул : АлтГТУ, 2015. – 76 с.
7. ГОСТ Р 6507-90 Микрометры. Технические условия от 25 января 1990 г. № 86 : дата введения 1991-01-01. – Москва : Издательство Стандартов, 1990. – 12 с.

### Информация об авторах

*С. А. Халёрских – старший преподаватель, аспирант 3 курса кафедры современных специальных материалов Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*Е. С. Ананьева – кандидат технических наук, доцент кафедры современных специальных материалов Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова*

### REFERENCES

1. Kosolapov, A.F., Bal, M.B. & Natrusov, V.I. (2016). Nano modified epoxy binder for composite materi-



als. Pat. 2584013. Russian Federation, published on 20.05.2016. Bull. No. 14. (In Russ.).

2. Interstate council for standardization, metrology and certification (2014). Uncured epoxy-diane resins. Technical conditions (HOST R 56211-2014). Retrieved from <http://docs.cntd.ru/document/1200115430>. (In Russ.).

3. Ogel, L.Y., Yastrebinskaya, A.V. (2006). Epoxy binder for fiberglass. Pat. 2270213. Russian Federation, published on 20.02.2006. Bull. No. 5. (In Russ.).

4. Interstate council for standardization, metrology and certification. (1982). Anhydride hardeners for epoxy resins. Methods for determining the total acid number, acid number of acids and their ratio (HOST R 25523-82). Retrieved from <https://docs.cntd.ru/document/1200020942>. (In Russ.).

5. Interstate council for standardization, metrology and certification. (2015). Plastics. The method of determining the impact strength of the Sharpie. HOST R 4647-2015. Retrieved from <https://docs.cntd.ru/document/1200127778>. (In Russ.).

6. Berdychenko, A.A. (2015). Methodical instructions for practical exercises for the course "materials Science and technology of advanced materials". Barnaul: AltSTU, P. 76. (In Russ.).

7. Interstate council for standardization, metrology and certification (1990). Micrometers. Technical conditions (HOST R 6507-90). Retrieved from <https://docs.cntd.ru/document/1200023923>. (In Russ.).

#### **Information about the authors**

*S. A. Khaperskikh - Senior Lecturer, 3<sup>rd</sup> year postgraduate student of the Department of Modern Special Materials, Polzunov Altai State Technical University.*

*E. S. Anan'eva - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Modern Special Materials, Polzunov Altai State Technical University.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.*

*The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.*



Научная статья

2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 621.785.5

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.024



## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ГАЗОВОГО БОРИРОВАНИЯ В ЗАМКНУТЫХ ОБЪЕМАХ

Сергей Геннадьевич Иванов<sup>1</sup>, Михаил Алексеевич Гурьев<sup>2</sup>,  
Артур Игоревич Аугсткалн<sup>3</sup>, Сергей Анатольевич Земляков<sup>4</sup>,  
Алексей Михайлович Гурьев<sup>5</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

<sup>5</sup> Уханьский текстильный университет, Ухань, КНР

<sup>1</sup> serg225582@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5965-0249>

<sup>2</sup> gurievma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7570-8877>

<sup>4</sup> kobalt\_20@mail.ru

<sup>5</sup> gurievam@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9191-1787>

**Аннотация.** Борирование является перспективным процессом химико-термической обработки, однако длительность процесса, высокая стоимость компонентов смеси для борирования, а также высокие затраты на процессы дальнейшей очистки упрочненных борированием деталей от остатков насыщающей среды снижают степень востребованности и распространения технологии борирования. В настоящей работе описаны результаты научной школы А.М. Гурьева по разработке высокоактивных насыщающих смесей для газового борирования в замкнутых объемах и с возможностью генерации активных газов из порошковой смеси непосредственно в насыщаемом объеме. Разработанные и предлагаемые технологии не требуют операций очистки упрочненной поверхности, так как нет непосредственного контакта упрочняемой детали с насыщающим порошком. Кроме того, из-за замкнутого объема, в котором происходит генерация активного борсодержащего газа, отсутствуют вредные выбросы в окружающую среду, что позволяет отнести предлагаемый способ насыщения к экологичным, ресурсо- и энергоэффективным процессам.

**Ключевые слова:** сталь, борирование, химико-термическая обработка, упрочнение, газовое насыщение.

---

**Для цитирования:** Разработка технологии газового борирования в замкнутых объемах / С. Г. Иванов [и др.] // Ползуновский вестник. 2022. № 4. Т. 2. С. 193–199. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.024. EDN: <https://elibrary.ru/DWPZQL>.

---

Original article

## DEVELOPMENT OF GAS BORIDING TECHNOLOGY IN SEALED VOLUMES

Sergey G. Ivanov <sup>1</sup>, Mikhail A. Guryev <sup>2</sup>, Artur I. Augstkaln <sup>3</sup>,  
Sergey A. Zemlyakov <sup>4</sup>, Aleksey M. Guryev <sup>5</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

<sup>5</sup> Wuhan Textile University, Wuhan, China

<sup>1</sup> serg225582@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5965-0249>

<sup>2</sup> guriema@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7570-8877>

<sup>4</sup> kobalt\_20@mail.ru

<sup>5</sup> guriemam@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9191-1787>

**Abstract.** Boriding is a promising process of chemical-thermal treatment, however, the duration of the process, the high cost of the components of the mixture for boriding, as well as the high costs of the processes of further cleaning of parts hardened by boriding from the remnants of the saturating medium reduce the degree of demand and distribution of boriding technology. This paper describes the results of the scientific school of prof. A.M. Guryev on the development of highly active saturating mixtures for gas boriding in sealed volumes and with the possibility of generating being saturated active gases from a powder mixture directly in the volume. The developed and proposed technologies do not require hardened surface cleaning operations, since there is no direct contact of the hardened part with the saturating powder. In addition, due to the closed volume in which active boron-containing gas is generated, there are no harmful emissions into the environment, which makes it possible to attribute the proposed saturation method to environmentally friendly, resource- and energy-efficient processes.

**Keywords:** steel, boriding, chemical-thermal treatment, hardening, gas saturating.

---

**Forcitation:** Ivanov, S. G., Guryev, M. A., Augstkaln, A. I., Zemlyakov, S. A. & Guryev, A. M. (2022). Development of gas boriding technology in sealed volumes. *Polzunovskiy vestnik*, 4(2), 193-199. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.024. EDN: <https://elibrary.ru/DWPZQL>.

---

Борирование на сегодняшний день является высокоэффективным способом повышения износостойкости деталей и рабочих органов машин из сталей и сплавов, в том числе работающих в условиях коррозионно-активных сред, таких как растворы неорганических и органических кислот и щелочей. Известно множество способов и технологий процессов поверхностного насыщения бором: от способа запаковки в порошковые среды, насыщения в расплавах солей и т.д. [1–12]. Помимо однокомпонентного борирования известны способы и технологии двух-, трех- и многокомпонентного насыщения бором одновременно с такими элементами, как хром, титан, кремний, сера, никель, вольфрам и т.п. [13–17]. Научной школой А. М. Гурьева разработаны отечественные составы насыщающих сред, имеющих высокие показатели эффективности и экономичности, низкую стоимость относительно импортных аналогов, а также высокие показатели универсальности применения как способом порошкового насыщения в открытых и герметичных кон-

тейнерах, так и способом упрочнения из насыщающих обмазок [18–22].

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Насыщающие среды для диффузионного одновременного насыщения бором совместно с хромом и титаном приготавливали в соответствии с ранее установленными методиками [10–26]. В качестве образцов использовали пластины размерами 50x12x6 мм.

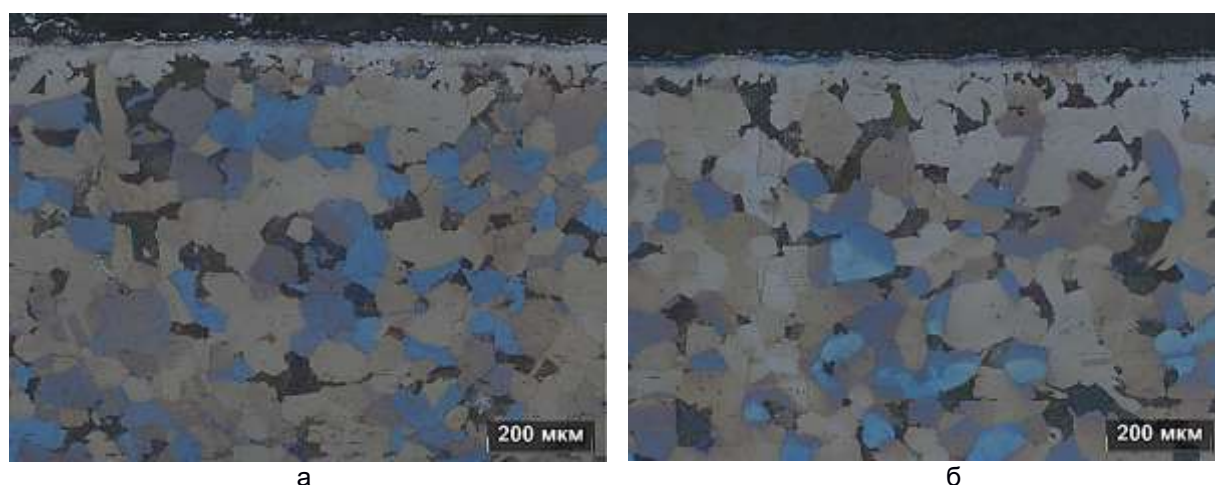
Насыщение вели в герметичных контейнерах согласно запатентованного способа химико-термической обработки деталей [27], причем воздушную атмосферу в одних случаях вытесняли особо чистым аргоном, в других – заполнением контейнера аргоном и откачкой до давления 10 Па. В обоих случаях образцы располагали над порошковой средой таким образом, чтобы насыщаемые детали не контактировали с насыщающей средой. Герметично запечатанные контейнеры помещали в предварительно нагретую до 950 °С камерную печь. Время прогрева контейнеров составляло 0,4–0,5 ч, контролировалось по

показаниям термопары, помещенной в контейнеры. После прогрева контейнеров до 950 °С осуществляли выдержку при этой температуре в течение 1,5 ч, после чего контейнеры извлекали из печи и охлаждали на воздухе. По охлаждению контейнеры распечатывали, образцы извлекали, вырезали из них металлографические темплеты на прецизионном отрезном станке «MICRACUT-201». Резка осуществлялась при условии интенсивного водяного охлаждения, а сам режим резки был подобран таким образом, что не вносил искажений в разрезаемый образец. Отрезанные темплеты запрессовывали в эпоксидный компаунд на металлографическом прессе «METAPRESS», затем производили шлифование и полирование на автоматическом шлифовально-полировальном станке «DIGIPREP» по ранее описанным методикам [28–33]. Для изучения макро- и микроструктуры образцов использовался программно-аппаратный комплекс «Thixomet PRO», включающий металлографический микроскоп Carl Zeiss Axio Observer Z1m, изучение проводили по существующим методикам [28–33]. Измерения микротвердости для идентификации фаз осуществляли на универсальном твердомере МН-6. В качестве травителя для идентификации микроструктуры, визуализации структурно-фазового и напряженного состояния использовали реактив Берахи «10/3» [34, 35].

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОБРАЗЦОВ

Микроструктуры диффузионного покрытия, получающегося при диффузионном газовом борировании в условиях вакуума и в

инертном газе, представлены соответственно на рисунках 1, а и 1, б. Как видно из представленных фотографий микроструктур, в случае газового борирования при пониженном давлении диффузионный слой имеет толщину 40–50 мкм, тогда как при инертной атмосфере при нормальном (101 кПа) давлении толщина диффузионного слоя на 15–20 % ниже и не превышает 40 мкм. Определение микротвердости по сечению диффузионного слоя подтверждает данные металлографических исследований относительно толщины диффузионного слоя. Сама микротвердость по сечению диффузионного слоя распределяется соответственно: в случае насыщения при давлении 10 Па – от 2730 HV<sub>0,1</sub> на поверхности до 1085 HV<sub>0,1</sub> на глубине 50 мкм, далее – скачкообразно снижается до 250–270 HV<sub>0,1</sub>. В случае насыщения при атмосферном давлении (101 кПа) микротвердость распределяется от 3280 HV<sub>0,1</sub> на поверхности до 1360 HV<sub>0,1</sub> на глубине 40–45 мкм от поверхности, далее – скачкообразно снижается до значений 260–280 HV<sub>0,1</sub>. При этом необходимо отметить, что в обоих случаях получаются относительно компактные диффузионные слои, практически не имеющие характерного для боридных покрытий игольчатого строения. Также замечено, что между диффузионным слоем и переходной зоной замечена ферритная прослойка толщиной порядка 10 мкм, микротвердость которой составляет 390–420 HV<sub>0,05</sub>, что свидетельствует о том, что на самом деле эта прослойка представляет собой твердый раствор бора в α-фазе. В остальном микроструктуры диффузионных покрытий идентичны друг другу.



а – диффузионное насыщение в вакууме, б – диффузионное насыщение в атмосфере аргона  
Рисунок 1 – Микроструктура образцов

*a – diffusion saturation in vacuum, b – diffusion saturation in argon atmosphere*  
Figure 1 - Microstructure of samples

Исследование структурно-фазового состояния сердцевин не выявило никаких отличий в зависимости от условий диффузионного насыщения – сердцевина образцов

представлена феррито-перлитной смесью с содержанием перлитной фазы на уровне 20–22 об. %, микроструктура представлена на рисунке 2.

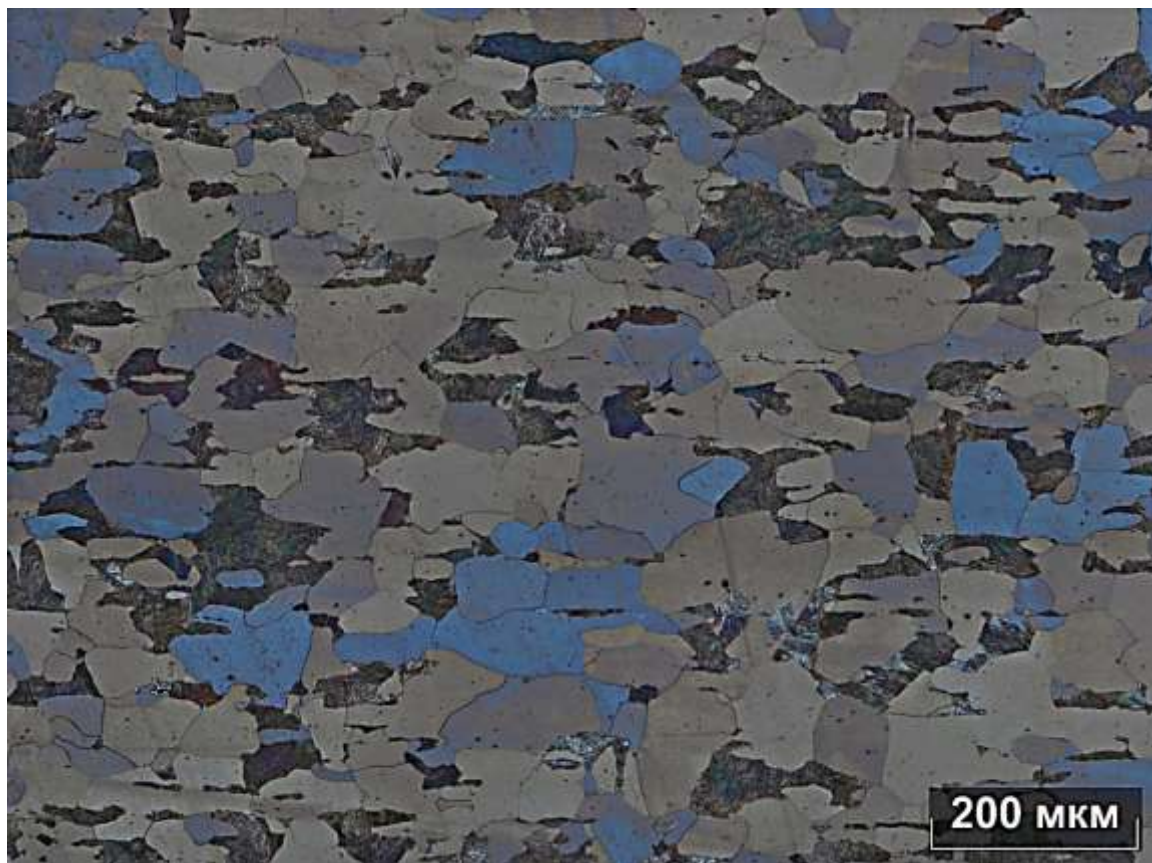


Рисунок 2 – Микроструктура сердцевин образцов

Figure 2 - Microstructure of the core of the samples

По результатам проведенных исследований получен патент РФ на изобретение [27], а по разработанной в итоге технологии газового в промышленных условиях проведено диффузионное упрочнение запирающих клапанов топливных распылителей для дизельного двигателя системы Common Rail. Упрочненные по разработанной технологии распылители поставлены на ресурсные испытания в условиях реальной эксплуатации. По истечении регламентного срока испытаний в размере 1000 ч – это стандартное время наработки на отказ для распылителей системы Common Rail с нанесенным DLC-покрытием, после которого они подлежат замене. Упрочненные диффузионным борированием по разработанной технологии распылители следов износа не продемонстрировали, толщина диффузионного слоя изменилась всего на 2–4 мкм, при этом разрушения диффузионного покрытия (микросколов, ямок кавитационного износа, царапин и других ха-

рактерных для гидроабразивного износа следов) не обнаружено. По результатам дефектовки упрочненных газовым борированием по разработанной технологии распылителей системы Common Rail принято решение о продолжении ресурсных испытаний еще на один регламентный срок в 1000 ч. По результатам первичных испытаний, а также испытаний по определению ресурсных испытаний в лабораторных условиях, ориентировочный гарантированный ресурс упрочненных газовым борированием по разработанной технологии распылителей системы Common Rail на давление 1600 МПа составляет порядка 3500–4200 ч. Это значение в 3,5–4,2 раза превышает показатели гарантированного ресурса распылителей системы Common Rail на давление 1600 МПа с DLC-покрытием. Помимо как минимум трехкратно превышающего ресурса борированных распылителей системы Common Rail, диффузионное борирование является более технологичной операцией,

менее требовательной к технологическому обеспечению операции упрочнения по сравнению с нанесением DLC-покрытия. Общий расчетный экономический эффект от замены DLC-покрытий на технологию газового борирования составляет порядка 150–270 % от стоимости распылителя системы Common Rail с DLC-покрытием.

*Металлографические исследования выполнены в Лаборатории микроскопических исследований Инжинирингового центра «ХимБиоМаш» АлтГТУ им. И. И. Ползунова.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ляхович, Л.С., Ворошнин, Л.Г., Панич, Г.Г., Щербаков, Э.Д. Многокомпонентные диффузионные покрытия. – Минск : Наука и техника, 1974. – 288 с.
2. Крукович, М.Г., Прусаков, Б.А., Сизов, И.Г. Пластичность борированных слоев. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 384 с.
3. Ворошнин, Л.Г. Современные износостойкие диффузионные покрытия // Перспективы развития поверхностного и объемного упрочнения сплавов : сборник науч. тр., посвященный 40-летию кафедры «Материаловедение в машиностроении». – Минск : БНТУ, 2004. – С. 10–21.
4. Ворошнин, Л.Г. Химико-термическая обработка металлов и сплавов : справочник / Под ред. Л.С. Ляховича. – М. : Metallurgia, 1981. – 424 с.
5. Ворошнин, Л.Г., Ляхович, Л.С. Борирование стали. – М. : Metallurgia, 1978. – 239 с.
6. Гурьев, А.М., Иванов, С.Г., Гармаева, И.А. Диффузионные покрытия сталей и сплавов. – Барнаул, 2013 – 221 с.
7. С.Т. Sezgin, F. Hayat, The effects of boriding process on tribological properties and corrosive behavior of a novel high manganese steel. Journal of Materials Processing Technology. – Vol. 300. – 2022. 117421. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2021.117421>.
8. Grigoriev, S.N., Pristinский, Y., Soe, T.N., Malakhinsky, A., Mosyanov, M., Podrabinnik, P., Smirnov, A., Solís Pinargote, N.W. Processing and Characterization of Spark Plasma Sintered SiC-TiB<sub>2</sub>-TiC Powders. Materials 2022. <https://doi.org/10.3390/ma15051946>.
9. Guriev, A.M., Mei, S.Q., Guriev, M.A., Chernykh, E.V., Ivanov, S.G. Investigation of the microstructure of diffusion coatings of carbon steel obtained by simultaneous diffusion saturation with boron, chromium and titanium. В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 3rd International Conference on New Material and Chemical Industry, NMCI 2018. 2019. С. 012077.
10. Иванов, С.Г., Гурьев, А.М., Кошелева, Е.А., Бруль, Т.А. Диффузионное насыщение сталей из насыщающих обмазок // Фундаментальные исследования. – 2007. – № 4. – С. 38.
11. Aktaş, B., Toprak, M., Çalik, A. and Tekgüler, A. Effect of pack-boriding on the tribological behavior of Hardox 450 and Hi Tuf Steels. Reviews on advanced materials science. – Vol. 59 (Issue 1), (2020). – pp. 314–321. <https://doi.org/10.1515/rams-2020-0030>.
12. R. Chegroune, M. Keddou, Z.N., Abdellah, S. Ulker, S. Taktak, I. Gunes Characterization and kinetics of plasma-paste-borided AISI 316 steel. Materials and Technologies. – 2016. – 50(2):263-268. – DOI: 10.17222/mit.2015.031.
13. Иванов, С.Г., Куркина, Л.А., Грешилов, А.Д., Гурьев, А.М. Исследование зависимости морфологии диффузионных боридных покрытий на углеродистых сталях от состава и фракции насыщающей смеси // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2012. – Т. 9. – № 4. – С. 556–559.
14. Гурьев, М.А., Иванов, А.Г., Иванов, С.Г., Гурьев, А.М. Упрочнение литых сталей поверхностным легированием из борсодержащих обмазок // Успехи современного естествознания. – 2010. – № 3. – С. 123.
15. Иванов, С.Г., Гурьев, А.М., Русакова, А.В., Гурьев, М.А., Старостенков, М.Д. Микроструктура поверхности многокомпонентных диффузионных покрытий на основе бора // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2013. – Т. 10. – № 1. – С. 130–133.
16. Гурьев, М.А., Кошелева, Е.А., Иванов, С.Г. Оптимизация состава многокомпонентной насыщающей смеси на основе бора и хрома для поверхностного легирования сталей // Ползуновский альманах. – 2010. – № 1. – С. 131–135.
17. Формирование поверхности при диффузионном боротитанировании сталей / С.Г. Иванов, И.А. Гармаева, А.М. Гурьев // Международный журнал экспериментального образования. – 2012. – № 5. – С. 42.
18. Гурьев, А.М., Иванов, С.Г., Лыгденов, Б.Д., Земляков, С.А., Власова, О.А., Кошелева, Е.А., Гурьев, М.А. Способ упрочнения деталей из конструкционных и инструментальных сталей. Патент на изобретение RU 2345175 C1, 27.01.2009. Заявка № 2007112368/02 от 03.04.2007.
19. Гурьев, А.М., Иванов, С.Г., Земляков, С.А., Власова, О.А., Кошелева, Е.А., Гурьев, М.А. Способ упрочнения деталей из штамповых сталей. Патент на изобретение RU 2360031 C2, 27.06.2009. Заявка № 2007127587/02 от 18.07.2007.
20. Гурьев, А.М., Иванов, С.Г., Власова, О.А., Кошелева, Е.А., Гурьев, М.А., Лыгденов, Б.Д. Способ упрочнения стальных деталей. Патент на изобретение RU 2381299 C1, 10.02.2010. Заявка № 2008118705/02 от 12.05.2008.
21. Гурьев, А.М., Иванов, С.Г., Гурьев, М.А., Земляков, С.А., Грешилов, А.Д., Иванов, А.Г. Способ изготовления и упрочнения деталей из чугунов и сталей. Патент на изобретение RU 2440869 C1, 27.01.2012. Заявка № 2010145915/02 от 10.11.2010.
22. Иванов, С.Г., Гурьев, А.М., Гармаева, И.А., Гурьев, М.А., Малькова, Н.Ю., Иванова, С.А. Способ индукционного упрочнения и восстановления деталей. Патент на изобретение RU 2507027 C1, 20.02.2014. Заявка № 2012140663/02 от 21.09.2012.
23. Гурьев, М.А., Фильчаков, Д.С., Иванов, С.Г., Гурьев, А.М., Деев, В.Б. Технология упрочнения стальных изделий в процессе литья // Литейщик России. – 2013. – № 6. – С. 36–38.
24. Иванов, С.Г., Гурьев, А.М., Черных, Е.В., Гурьев, М.А., Иванова, Т.Г., Гармаева, И.А., Зобнев, В.В., Гонг, В. Термодинамическое моделирование реакций в насыщающей среде при диффузионном борировании сталей // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2014. – Т. 11. – № 1. – С. 13–16.
25. Иванов, С.Г., Гурьев, М.А., Гурьев, А.М., Романенко, В.В. Фазовый анализ боридных комплексных диффузионных слоев на углеродистых сталях при помощи цветного травления // Фундаментальные пробле-

мы современного материаловедения. – 2020. – Т. 17. – № 1. – С. 74–77.

26. Гурьев, М.А., Иванов, С.Г., Алонцева, Д.Л., Иванова, Т.Г., Гурьев, А.М. Взаимосвязь химического состава насыщающей среды и диффузионного покрытия на сталях 45 и 45Л // Письма о материалах. – 2014. – Т. 4. – № 3 (15). – С. 179–181.

27. Земляков, С.А., Гурьев, А.М., Гурьев, М.А., Иванов, С.Г. Способ химико-термической обработки деталей топливной аппаратуры. Патент на изобретение 2752689 С1, 29.07.2021. Заявка № 2021107164 от 17.03.2021.

28. Иванов, С.Г., Гурьев, А.М., Земляков, С.А., Гурьев, М.А. Методика пробоподготовки образцов высоколегированных сталей для автоматического анализа карбидной фазы // Ползуновский вестник. – 2020. – № 3. – С. 102–105.

29. Kazakov, A.A., Ryaboshuk, S.V., Lyubochko, D.A., Chigintsev, L.S. Research on the Origin of Nonmetallic Inclusions in High-Strength Low-Alloy Steel Using Automated Feature Analysis // Microscopy and Microanalysis. – 2015. – V. 21. – № 3. – P. 1755–1756.

30. Kazakov, A.A., Kiselev, D. Industrial Application of Thixomet // Metallography, Microstructure and Analysis. – 2016. – 5. – P. 294–301.

31. Kazakov, A.A., Kiselev, D. Industrial application of thixomet image analyzer for quantitative description of steel and alloys microstructure // Microscopy and Microanalysis. – 2015. – V. 21. – № 3. – P. 457.

32. Гурьев, М.А., Иванов, С.Г., Гурьев, А.М., Коселева, Е.А., Черных, Е.В. Выявление фазового состава боридных покрытий методами цветного травления // Ползуновский альманах. – 2020. – № 3. – С. 19–23.

33. Гурьев, А.М., Гурьев, М.А., Земляков, С.А., Иванов, С.Г. Выявление особенностей морфологии и фазового состава сталей методами специального металлографического травления. В книге: Эволюция дефектных структур в конденсированных средах // Сборник тезисов XVI Международной школы-семинара; под редакцией М.Д. Старостенкова. – 2020. – С. 83–84.

34. ASM Handbook // Volume 9: Metallography and Microstructures. – 2004.

35. Vander Voort G.F. Evaluation of normal versus no normal grain size distributions. Voort G.F. Vander, O. Pakhomova, A. Kazakov // Mater. Perform. Character. – 2016. – V. 5. – P. 521–534.

#### **Информация об авторах**

*С. Г. Иванов – д.т.н., и.о. зав.каф. «МТЮ», в.н.с. Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*М. А. Гурьев – к.т.н., доцент каф. «МТЮ» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*А. И. Аугсткалн – аспирант, Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*С. А. Земляков – к.т.н., доцент каф. «МТЮ» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*А. М. Гурьев – д.т.н., зав. каф. «НГИГ», Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

#### **REFERENCES**

1. Lyakhovich, L.S., Voroshnin, L.G., Panich, G.G. & Shcherbakov, E.D. (1974). Multicomponent diffusion coatings. Minsk: Science and Technology, 288 p. (In Russ.).

2. Krukovich, M.G., Prusakov, B.A. & Sizov, I.G. (2010). Plasticity of borated layers. M.: FIZMAT-LIT, 384. (In Russ.).

3. Voroshnin, L.G. (2004). Modern wear-resistant diffusion coatings // Prospects for the development of surface and bulk hardening of alloys: a collection of scientific papers dedicated to the 40th anniversary of the Department of Materials Science in Mechanical Engineering. Minsk: BNTU, 10-21. (In Russ.).

4. Voroshnin, L.G. (1981). Chemical and thermal treatment of metals and alloys: Spr. Edited by L.S. Lyakhovich. M.: Metallurgy, 424. (In Russ.).

5. Voroshnin, L.G., Lyakhovich, L.S. (1978). Borironie steel. M.: Metallurgy, 239. (In Russ.).

6. Guryev, A.M., Ivanov, S.G., Garmayeva, I.A. (2013). Diffusion coatings of steels and alloys. Barnaul. 221. (In Russ.).

7. Sezgin, S.T. & Khayat, F. (2022). The effect of the boration process on the tribological properties and corrosion behavior of new high-manganese steel. Journal of Materials Processing Technology. (300). 117421. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2021.117421>.

8. Grigoriev, S.N., Pristinsky, Yu., Soe, T.N., Malakhinsky, A., Mosyanov, M., Podrabinnik, P. & Smimov, A., Solis Pinargote, N.V. (2022). Processing and characterization of SiC-TiB<sub>2</sub>-TiC powders sintered in spark plasma. Materials of 2022. <https://doi.org/10.3390/ma15051946>.

9. Guryev, A.M., Mei, S.K., Guryev, M.A., Chernykh, E.V., Ivanov, S.G. (2019). Investigation of the microstructure of diffusion coatings made of carbon steel obtained by simultaneous diffusion saturation with boron, chromium and titanium. In the collection: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 3rd International Conference on New Materials and Chemical Industry, NMCI 2018. 012077.

10. Ivanov, S.G., Guryev, A.M., Kosheleva, E.A. & Brul, T.A. (2007). Diffusion saturation of steels from saturating coatings. Fundamental research. (4). 38. (In Russ.).

11. Aktash, B., Toprak, M., Chalyk, A. and Tegguler, A. (2020). The effect of batch boration on the tribological properties of Hardox 450 and HiTuf steels. Reviews on Advanced Materials Science. 59 (1), 314-321. <https://doi.org/10.1515/rams-2020-0030>.

12. Chegrun, R., Keddani, M., Abdallah, Z.N., Ulker, S., Taktak, S. & Gunes, I. (2016). Characteristics and kinetics of borated plasma paste steel AISI 316. Materials and technologies. 50(2): 263-268. DOI: 10.17222/mit.2015.031.

13. Ivanov, S.G., Kurkina, L.A., Greshilov, A.D. & Guryev, A.M. (2012). Investigation of the dependence of the morphology of diffusion boride coatings on carbonaceous steels on the composition and fraction of the saturated mixture. Fundamental problems of modern materials science. 9(4). 556-559. (In Russ.).

14. Guryev, M.A., Ivanov, A.G., Ivanov, S.G. & Guryev, A.M. (2010). Hardening of cast steels by surface alloying from boron-containing coatings. The successes of modern natural science. (3). p. 123. (In Russ.).

15. Ivanov, S.G., Guryev, A.M., Rusakova, A.V., Guryev, M.A. & Starostenkov, M.D. (2013). Microstructure of the surface of multicomponent diffusion coatings based on

- boron. *Fundamental problems of modern materials science*. 10(1). 130-133. (In Russ.).
16. Guryev, M.A., Kosheleva, E.A. & Ivanov, S.G. (2010). Optimization of the composition of a multicomponent filling mixture based on boron and chromium for surface alloying of steels. *Polzunovsky almanac*. (1). 131-135. (In Russ.).
17. Surface formation during diffusive borotitanization of steels. Ivanov S.G., Garmayeva I.A., Guryev A.M. *International Journal of Experimental Education*. 2012. No. 5. p. 42. (In Russ.).
18. Guryev, A.M., Ivanov, S.G., Lygdenov, B.D., Zemlyakov, S.A., Vlasova, O.A., Kosheleva, E.A. & Guryev M.A. (2009). Method of hardening parts from structural and tool steels. *Patent for the invention RU 2345175 C1, 27.01.2009*. (In Russ.).
19. Guryev, A.M., Ivanov, S.G., Zemlyakov, S.A., About Vlasova, .A., Kosheleva, E.A., Guryev, M.A. (2009). Method of hardening of stamped steel parts. Patent for the invention RU 2360031 S2, 27.06.2009. (In Russ.).
20. Guryev, A.M., Ivanov, S.G., Vlasova, O.A., Kosheleva, E.A., Guryev, M.A. & Lygdenov, B.D. (2010). Method of hardening of steel parts. Patent for invention RU 2381299 C1, 10.02.2010. (In Russ.).
21. Guryev, A.M., Ivanov, S.G., Guryev, M.A., Zemlyakov, S.A., Greshilov, A.D., Ivanov, A.G. (2010). Method of manufacturing and hardening of parts from cast iron and steel. Patent for the invention RU 2440869 C1, 27.01.2012. (In Russ.).
22. Ivanov, S.G., Guryev, A.M., Garmayeva, I.A., Guryev, M.A., Malkova N.Yu. & Ivanova, S.A. (2014). Method of induction hardening and restoration of details. Patent for the invention RU 2507027 C1, 02/20/2014.
23. Guryev, M.A., Filchakov, D.S., Ivanov, S.G., Guryev, A.M. & Deev, V.B. (2013). Technology of hardening of steel products in the casting process. *The caster of Russia*. (6). 36-38. (In Russ.).
24. Ivanov, S.G., Guryev, A.M., Chernykh, E.V., Guryev, M.A., Ivanova, T.G., Garmayeva, I.A., Zobnev, V.V. & Gong, V. (2014). Thermodynamic modeling of reactions in a saturating medium during diffusion boration of steels. *Fundamental problems of modern materials science*. 11(1). 13-16. (In Russ.).
25. Ivanov, S.G., Guryev, M.A., Guryev, A.M. & Romanenko, V.V. (2020). Phase analysis of boride complex diffusion layers on carbon steels using color etching. *Fundamental problems of modern material management*. 17(1). 74-77. (In Russ.).
26. Guryev, M.A., Ivanov, S.G., Alontseva, D.L., Ivanova, T.G. & Guryev, A.M. (2014). The relationship of the chemical composition of the saturating medium and diffusion coating on steels 45 and 45L. *Letters about materials*. 4(3(15)). 179-181. (In Russ.).
27. Zemlyakov, S.A., Guryev, A.M., Guryev, M.A. & Ivanov, S.G. (2021). Method of chemical-thermal treatment of fuel equipment parts. Patent for invention 2752689 C1, 07/29/2021. (In Russ.).
28. Ivanov, S.G., Guryev, A.M., Zemlyakov, S.A. & Guryev, M.A. (2020). Method of sample preparation of samples of high-alloy steels for automatic analysis of the carbide phase. *Polzunovskiy vestnik*. (3). 102-105.
29. Kazakov, A.A., Ryaboshuk, S.V., Lyubochko, D.A. & Chigintsev, L.S. (2015). Investigation of the origin of non-metallic inclusions in high-strength low-alloy steel using automated analysis of characteristics. *Microscopy and microanalysis*. 21(3). 1755-1756. (In Russ.).
30. Kazakov, A.A. & Kiselev, D. (2016). Industrial application of thioxmet. *Metallography, microstructure and analysis*. (5). 294-301. (In Russ.).
31. Kazakov, A.A., Kiselev, D. (2015). Industrial application of the thioxmet image analyzer for quantitative description of the microstructure of steel and alloys // *Microcopy and microanalysis*. 21(3). P. 457. (In Russ.).
32. Guryev, M.A., Ivanov, S.G., Guryev, A.M., Kosheleva, E.A. & Chernykh, E.V. (2020). Identification of the phase composition of boride coatings by color etching methods. *Polzunovsky almanac*. (3). 19-23. (In Russ.).
33. Guryev, A.M., Guryev, M.A., Zemlyakov, S.A., Ivanov, S.G. (2020). Identification of features of morphology and phase composition of steels by methods of special metallographic etching. In the book: *The evolution of defective structures in condensed media. Collection of abstracts for the XVI International School-seminar*. Edited by M.D. Starostenkov. 83-84. (In Russ.).
34. *Handbook of AFM*. (2004). (9): *Metallography and microstructures*. (In Russ.).
35. Vander, Voort G.F. Vander, O. Pakhomova & A. Kazakov (2016). Evaluation of normal and abnormal grain size distribution. *Mater*. According to the form. *Character*. (5). 521-534. (In Russ.).

**Information about the authors**

S. G. Ivanov - Doctor of Technical Sciences, Acting head Head of the Department of Descriptive Geometry and Graphics, leading researcher Polzunov Altai State Technical University.

M. A. Guryev - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department «MTiO» Polzunov Altai State Technical University.

A. I. Augstkaln - post-graduate student Polzunov Altai State Technical University.

S. A. Zemlyakov - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department "MTiO", Polzunov Altai State Technical University.

A. M. Guryev - Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Descriptive Geometry and Graphics, Polzunov Altai State Technical University, Professor of the Wuhan Textile University.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 15.12.2022.*

*The article was received by the editorial board on 10 Oct 2022; approved after editing on 30 Nov 2022; accepted for publication on 15 Dec 2022.*



## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Амосов А. П.	125	Коротких П. С.	54
Ананьева Е. С.	184	Кошкин Г. А.	118
Арышенский Е. В.	166	Кычкин А. К.	109
Аугсткалн А. И.	193	Лазарева Н. Н.	24, 109
Банникова А.П.	48	Лазуткина Ю.С.	48, 77
Беляев И. В.	14	Лапшов М. А.	166
Беушев А. А.	141	Лебедев М. П.	109
Беушева О. С.	177	Мадышев И. Н.	39
Боченков А. С.	66	Малыхин В. В.	31
Боченков А. С.	84	Марков А. Е.	109
Гаврилов Д. И.	14	Махан М. Х. М.	9
Галиев А. А.	39	Махмудзода М.	159
Ганиев И. Н.	159	Местникова Н. Н.	24
Гимазетдинова Ч. А.	133	Насырова И. И.	39
Голубева Н.С.	54	Неверов Е. Н.	54
Голых Р. Н.	84	Нестеров В. А.	66, 84
Горелова О.М.	48	Носова Е. А.	125
Горелова О.М.	77	Охлопкова А. А.	24, 109
Губарев Ф.А.	151	Панов А. Г.	93, 133
Гурьев А. М.	193	Панченко И. А.	9, 99
Гурьев М. А.	193	Пашкова Д. Д.	9
Данилова С. Н.	109	Петрова Н. Н.	24
Демиденко Н. Ю.	19	Попов В. О.	31
Джайлоев Дж. Х.	159	Рахимов Ф. А.	159
Доровских Р. Н.	84	Сидорова Д. Н.	24
Дьяконов А. А.	109	Солопаев М. В.	166
Еременко О. Н.	19	Соченко Т. В.	133
Ефрюшин Д. Д.	141, 177	Тарнопольская В. В.	19
Жданов А. В.	14	Туисов А. Г.	109
Закиров Э. С.	93	Филипьев Р. А.	99
Земляков С. А.	193	Халёрских С. А.	184
Зинуров В. Э.	39	Хмелев В. Н.	66, 84
Иванов С. Г.	193	Шаехова И. Ф.	133
Комов В. Н.	31	Шалунов А. В.	66, 84
Коновалов С. В.	9, 99, 166	Шляров В. В.	99
Копырин М. М.	109	Шлярова Ю. А.	99
Коренева Н. В.	177	Эшов Б. Б.	159
Короткий И. А.	54		

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЬИ

Статья объемом 5 страниц (по согласованию с редакцией, допускаются статьи объемом от 3 до 10 страниц), имеющая индекс УДК, аннотацию и ключевые слова на русском языке, перевод метаданных статьи на английский язык, сведения об авторах (учёной степени, звания и места работы, e-mail и идентификаторе ORCID).

Работы принимаются в текстовом редакторе Microsoft Word.

Во вкладке «Разметка страницы»: используется *размер бумаги формата А4, ориентация листа книжная*. Поля: *верхнее – 3,5 см; нижнее – 2,5 см; левое – 2,5 см; правое – 2,5 см; переплет – 0 см*; В диалоге «Колонки» – «Другие колонки» выбирается расположение текста в «две» колонки, устанавливается *ширина колонок – 7,65 см, промежуток между ними – 0,7 см*. В диалоге «Расстановка переносов» выбирается «авто».

Во вкладке «Вставка» выбирается «Верхний колонтитул» – «Пустой», далее появляется вкладка «Конструктор», включаются «Особый колонтитул для первой страницы» и «Разные колонтитулы для четных и нечетных страниц». Колонтитулы от края: *верхний – 2,0 см; нижний – 2,0 см*.

**Структура статьи в обязательном порядке должна содержать:**

- Тип статьи (научная статья, обзорная статья), научная специальность, индекс УДК и doi (размещение в левом верхнем углу документа, каждая запись на отдельной строке, без точек).

- Названия статей набираются прописными буквами (шрифт «Arial», размер шрифта текста – 14 пунктов, полужирный) по центру документа.

- Имена, отчества и фамилии авторов размещаются под названием статьи (шрифт «Arial», размер шрифта текста – 12 пунктов), над фамилией ставят надстрочную цифру, по порядку, ниже все надстрочные цифры расшифровываются (сведения о месте работы, город, страна, адрес электронной почты и идентификатор ORCID авторов).

- Аннотацию формируют по ГОСТ Р 7.0.99. Объем аннотации от 150 до 250 слов. Перед аннотацией приводят слово «Аннотация» («Abstract»). Шрифт «Arial», размер шрифта – 10 пунктов, курсив, красная строка – 0,8 см, интервал между строками «одинарный». Аннотация должна быть информативной (не содержать общих слов), оригинальной, отражать основное содержание статьи и результаты исследования (обоснование, предмет, цель работы, метод или методологию проведения работы, область применения результатов, выводы).

- Перед ключевыми словами приводят слово «Ключевые слова» («Keywords») Количество ключевых слов или словосочетаний от 10 до 15. (шрифт «Arial», размер шрифта – 10 пунктов, курсив, красная строка – 0,8 см, интервал между строками «одинарный»).

- После ключевых слов могут быть приведены слова благодарности организациям, учреждениям, руководителям, могут быть приведены сведения о проектах, научно-исследовательских работах, финансировании и т.п. Эти сведения приводят с предшествующим словом «Благодарности» («Acknowledgements») (шрифт «Arial», размер шрифта – 10 пунктов, курсив, красная строка – 0,8 см, интервал между строками «одинарный»).

- Далее отделяют чертой строку и ниже пишут «Для цитирования» («For citation»), после вставляют библиографическую запись на статью для дальнейшего цитирования (составляют по ГОСТ Р.7.0.5-2008). После записи отделить чертой данный текст.

- После записи всех метаданных статьи на русском языке необходимо привести все метаданные на английском языке (отчества сокращают до буквы в английском языке).

- Основной текст (для основной части текста используется шрифт «Arial», размер шрифта основного текста – 10 пунктов, красная строка (отступ) – 0,8 см, интервал между строками «одинарный»).

Структура основного текста статьи:

1) **Введение** – в этом разделе описывается существующая научная проблема и представляется краткий литературный обзор по состоянию обозначенной проблемы.

2) **Методы / методология / методика исследований** – приводится теория или методика экспериментального исследования, приводится обоснование выбора данного материала и методов исследования.

3) **Результаты и их обсуждение** – раздел содержит краткое описание полученных теоретических или экспериментальных результатов. Результаты рекомендуется излагать в прошедшем

времени. В обсуждении рекомендуется объяснить значимость вашего исследования. Показать, какие знания были получены результате исследования, обозначить их перспективы и сравнить их с существующим положением в данной области, описанным в разделе «Введение». Данные должны быть систематизированы и иметь логическую связь с текстом.

4) **Выводы** – этот раздел рекомендуется начать с нескольких фраз, подводящих итог проделанной работе, а затем в виде списка представляются основные выводы.

5) **Список литературы** (шрифт «Arial», размер – 9 пунктов) – не менее 10 позиций, оформляется в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5-2008 «Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления».

- Сведения об авторах приводится после списка литературы, с предшествующими словами «Информация об авторах» - инициалы, фамилия — учёная степень, звание, место работы, телефон);

- После приводят список литературы на латинице (REFERENCES) согласно стилю APA (American Psychological Association - <https://apastyle.apa.org>. Нумерация записей в дополнительном перечне должна совпадать с нумерацией записей в основном перечне затекстовых библиографических ссылок.

- Ниже приводятся сведения об авторах на английском языке после слов «Information about the authors».

- В конце статьи авторы должны указать об отсутствии или наличии конфликта интересов. Для создания формул и таблиц используются встроенные возможности Microsoft Word. Рисунки цифрового формата (в электронном виде) создаются средствами Microsoft Word или другими программами и вставляются в нужное место документа, название таблиц и рисунков дублируются на английском языке.

Размеры рисунков не должны превышать границы полей страницы основного текста документа с учетом подрисуночной подписи. Рисунки издательством не редактируются. Если рисунок по ширине превышает размер колонки, то необходимо ставить перед ним и после него разрыв раздела на текущей странице и располагать рисунок в начале или в конце страницы.

Рисунки, надписи и объекты Microsoft Word должны перемещаться вместе с текстом, т.е. быть не поверх текста.

## ПРИМЕР ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЬИ:

Научная статья

05.18.04 Технология мясных, молочных и рыбных продуктов и холодильных производств (технические науки)

УДК 533.9.07

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.01.001

# РАЗРАБОТКА УСТРОЙСТВА ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ХРАНЕНИЯ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ ПУТЕМ ОБРАБОТКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЗОВОЙ ПЛАЗМОЙ

Имя Отчество Фамилия <sup>1</sup>, Имя Отчество Фамилия <sup>2</sup>,  
Имя Отчество Фамилия <sup>3</sup>, Имя Отчество Фамилия <sup>4</sup>,  
Имя Отчество Фамилия <sup>5</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург, Россия

<sup>1</sup> moskalenko\_nu@usue.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8204-97>

<sup>2</sup> tihonov\_75@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4863-98>

<sup>3</sup> tihonov\_75@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5841-17>

<sup>4</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт птицеперерабатывающей промышленности, Сергиев Посад, Россия, ccvictory@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6597-0492>

<sup>5</sup> Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова, Москва, Россия, ccvictory@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5889-91>

**Аннотация.** Целью исследования является разработка и оценка эффективности.....

**Ключевые слова:** низкотемпературная плазма атмосферного давления, холодная плазма, генератор плазмы, аргоновая плазма, мясо, срок хранения, микроорганизмы, бактерицидное действие.

**Благодарности:** работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (государственное задание № -40-01 от 21.02.2019; мнемокод 01-2019-03; номер темы FM-20203).

**Для цитирования:** Разработка устройства для увеличения продолжительности хранения пищевой продукции путем обработки низкотемпературной газовой плазмой / И. О. Фамилия и др. // Ползуновский вестник. 2023. № 1. С. 3-7. doi: 10.25712/ ASTU.2072-8921.2023.01.001.

Original article

## DEVELOPMENT OF A DEVICE FOR INCREASING THE DURATION OF STORAGE OF FOOD PRODUCTS BY PROCESSING WITH LOW-TEMPERATURE GAS PLASMA

Imya O. Familiya<sup>1</sup>, Imya O. Familiya<sup>2</sup>, Imya O. Familiya<sup>3</sup>,  
Imya O. Familiya<sup>4</sup>, Imya O. Familiya<sup>5</sup>

<sup>1,2,3</sup> Ural State University of Economics, Yekaterinburg, Russia

<sup>1</sup> moskalenko\_nu@usue.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8204-97>

<sup>2</sup> tihonov\_75@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4863-98>

<sup>3</sup> tihonov\_75@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5841-17>

<sup>4</sup> All-Russian Scientific Research Institute of Poultry Processing Industry, Sergiev Posad, Russia, ccvictory@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6597-04>

<sup>5</sup> V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of RAS, Moscow, Russia, ccvictory@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5889-91>

**Abstract.** The aim of the research is to develop and evaluate the effectiveness of the equipmen.....

**Keywords:** low-temperature atmospheric pressure plasma, cold plasma, plasma generator, argon plasma, meat, shelf life.

**Acknowledgements:** the work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (state task No. 05-60-01 of 21.03.2019; mнемocode 06-2019-01; topic number FM-203).

**For citation:** Familiya, I. O., Familiya, I. O., Familiya, I. O., Familiya, I. O. & Familiya, I. O. (2023). Development of a device for increasing the duration of storage of food products by processing with low-temperature gas plasma. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 3-7. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.01.001.

Пищевые продукты животного происхождения играют жизненно важную роль в питании человека благодаря своим сенсорным качествам и высокой пищевой ценности. Одной

из хорошо известных проблем таких продуктов является высокая скоропортящаяся способность и ограниченный срок хранения, если не применяются соответствующие методы консервирования или обработки.

Таблица 1 - Микробиологические показатели

Table 1 - Microbiological indicators of chilled

Группа	Наименование показателя			
	КМАФАнМ, не более, КОЕ/г	БГКП (количественные формы), не допускаются в массе продукта, г	Бактерии рода <i>Salmonella</i> , не допускаются в массе продукта, г	<i>Listeria monocytogenes</i> , не допускаются в массе продукта, г

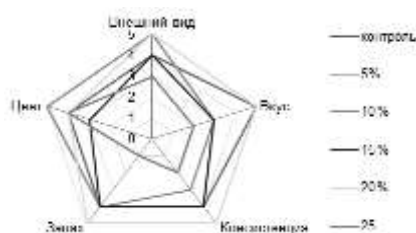


Рисунок 1 – Профиллограмма органолептической оценки

Figure 1-Organoleptic evaluation profile

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скурихин И.М. Тютельян В.А. Химический состав российских продуктов питания: Справочник. М.: ДеЛипринт, 2002. 236 с.
2. Лебедева, Н.Г., Борисова А.В. Разработка технологии приготовления супа-пюре с использованием различных способов тепловой обработки // Вестник КрасГАУ. 2019. № 3. С. 148-153.

### Информация об авторах

*С. Л. Тихонов — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой пищевой инженерии Уральского государственного экономического университета.*

## REFERENCES

1. Skurikhin I. M. & Tutelyan V. A. (2002). Chemical composition of Russian food products: Handbook. Delhi print. (In Russ.).
2. Lebedeva, N. G. & Borisova A.V. (2019). Development of technology for preparing soup-puree using various methods of heat treatment. *Vestnik KrasGAU*, (3), 148-153. (In Russ.).

### Information about the authors

*S. L. Tikhonov — Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Food Engineering of the Ural State University of Economics.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 10.08.2023; одобрена после рецензирования 24.09.2023; принята к публикации 03.10.2023.*

*The article was received by the editorial board on 10 Aug 2023; approved after editing on 24 Sep 2023; accepted for publication on 03 Oct 2023.*

К статье необходимо предоставлять следующие документы: **экспертное заключение, согласие каждого автора на размещение статьи, согласие на обработку персональных данных.**

К публикации принимаются статьи, **ранее нигде не опубликованные** и не представленные к печати в других изданиях. Статьи, отбираемые для публикации в журнале, проходят двухстороннее слепое рецензирование. Автор статьи имеет право предложить двух рецензентов по научному направлению своего исследования.

Публикации в журнал принимаются на русском и английском языках.

Электронная версия публикации должна быть отправлена в формате текстового редактора Microsoft Word (расширения .doc, .docx) по электронной почте по адресу [polz\\_journal@mail.ru](mailto:polz_journal@mail.ru). Название файла формируется из фамилии и инициалов первого автора (к примеру, «ИвановАА.doc»). Если статей несколько, то к названию файла через знак подчеркивания добавляется порядковый номер (к примеру, «ИвановАА\_1.doc»).

**Все статьи будут проверены в системе «Антиплагиат», при оригинальности менее 75 % статьи будут возвращены авторам.**

### Контактная информация:

Алтайский край, г. Барнаул, пр-т Ленина, д. 46, 119 ГК, почтовый индекс: 656038.  
Стопорева Татьяна Александровна – тел.: 8 (3852) 290946, e-mail: [polz\\_journal@mail.ru](mailto:polz_journal@mail.ru).

Подписано в печать 28.12.2022. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.  
Усл. п. л. 23,83. Тираж 100 экз. Заказ 2022 – 29.  
Отпечатано в типографии АлтГТУ им. И. И. Ползунова  
Адрес типографии: 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина 46

**АлтГТУ им. И.И. Ползунова**  
**656038 г. Барнаул, пр-т Ленина, 46, каб. 119 главного корпуса**  
**тел. +7 (3852) 29-09-46**  
**сайт: <https://ojs.altstu.ru/index.php/PolzVest/>**  
**e-mail: [polz\\_journal@mail.ru](mailto:polz_journal@mail.ru)**  
**Дизайн обложки: Р.С. Жуковский, доцент кафедры ТИАрх**