

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬнай АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ФІЗІКА-ТЭХНІЧНЫХ НАВУК. 2023. Т. 68, №3

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК. 2023. Т. 68, №3

Журнал основан в 1956 г. как «Весці Акадэміі навук БССР.
Серія фізіка-тэхнічных навук», с 1992 г. – «Весці Акадэміі навук Беларусі.
Серія фізіка-тэхнічных навук», с 1998 г. – современное название

Выходит четыре раза в год

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

Журнал зарегистрирован в Министерстве информации Республики Беларусь,
свидетельство о регистрации № 391 от 18 мая 2009 г.

*Входит в Перечень научных изданий Республики Беларусь
для опубликования результатов диссертационных исследований, включен в базу данных
Российского индекса научного цитирования (РИНЦ)*

Г л а в н ы й р е д а к т о р

Сергей Антонович Чижик –

Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я

С. С. Щербаков – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь
(заместитель главного редактора)

И. А. Старостина (ведущий редактор журнала)

П. А. Витязь – Управление аэрокосмической деятельности аппарата Национальной академии наук
Беларуси, Минск, Республика Беларусь

В. Г. Залесский – Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, Минск,
Республика Беларусь

А. Ф. Ильющенко – Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии –
Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа, Минск, Республика Беларусь

Б. Каталнич – Центрально-Европейское отделение Международной инженерной академии, Вена,
Австрийская Республика

- С. М. Костромицкий** – Центр радиотехники Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь
- А. Г. Кравцов** – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь
- Л. Г. Красневский** – Объединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь
- А. П. Ласковнѳ** – Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь
- А. М. Маляревич** – Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь
- В. П. Маркевич** – Институт фотоники Университета г. Манчестер, Манчестер, Великобритания
- Н. К. Мышкин** – Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого Национальной академии наук Беларуси, Гомель, Республика Беларусь
- О. Г. Пенязков** – Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь
- Л. Танович** – Белградский университет, Белград, Республика Сербия
- В. М. Федосюк** – Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск, Республика Беларусь
- М. Л. Хейфец** – Институт прикладной физики Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

*Адрес редакции:
ул. Академическая, 1, к. 118, 220072, г. Минск, Республика Беларусь.
Тел.: + 375 17 374-02-45; e-mail: ftvesti@mail.ru
vestift.belnauka.by*

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ.

Серия физико-технических наук. 2023. Т. 68, № 3

Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор *И. А. Старостина*
Компьютерная верстка *Ю. А. Агейчик*

Подписано в печать 21.09.2023. Выход в свет 28.09.2023. Формат 60 × 84¹/₈. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,23. Уч.-изд. л. 11,3. Тираж 64 экз. Заказ 209.
Цена номера: индивидуальная подписка – 12,80 руб., ведомственная подписка – 29,91 руб.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/18 от 02.08.2013. ЛП № 02330/455 от 30.12.2013. Ул. Ф. Скорины, 40, 220084, г. Минск, Республика Беларусь

© Оформление. РУП «Издательский дом «Беларуская навука»,
Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук, 2023

PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

PHYSICAL-TECHNICAL SERIES, 2023, vol. 68, no. 3

The Journal was founded in 1956 under the titles
“Proceedings of the Academy of Sciences of BSSR. Physical-technical series”,
since 1992 – “Proceedings of the Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series”,
since 1998 – it comes under its actual title

Issued four times a year

Founder is the National Academy of Sciences of Belarus

The Journal was registered on May 18, 2009 by the Ministry of Information of the Republic of Belarus
in the State Registry of Mass Media, reg. no. 391

*The Journal is included in The List of Journals for Publication of the Results
of Dissertation Research in the Republic of Belarus and in the database
of Russian Science Citation Index (RSCI)*

E d i t o r - i n - C h i e f

Sergei A. Chizhik – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

E d i t o r i a l B o a r d

Sergei S. Sherbakov – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus
(Associate Editor-in-Chief)

Irina A. Starostsina (lead editor)

Pyotr A. Vityaz – Department of Aerospace Activities of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

Vitali G. Zalesski – Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk,
Republic of Belarus

Aliaksandr Ph. Ilyshchanka – State Scientific and Production Association of Powder Metallurgy – Academician
O. V. Roman Institute of Powder Metallurgy, Minsk, Republic of Belarus

Branko Katalinic – Central-European Branch of the International Engineering Academy, Vienna, Republic
of Austria

Sergei M. Kostromitsky – Radio Engineering Center of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk,
Republic of Belarus

Leonid G. Krasnevski – Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences
of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

Alexander G. Kravtsov – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic
of Belarus

Alexander P. Laskovnev – Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk,
Republic of Belarus

Alexander M. Malyarevich – Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus

Vladimir P. Markevich – Photon Science Institute and School of Electrical and Electronic Engineering,
University of Manchester, Manchester, United Kingdom

Nikolai K. Myshkin – V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Gomel, Republic of Belarus

Oleg G. Penyazkov – A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

Lyubodrag Tanovich – University of Belgrade, Belgrade, Republic of Serbia

Valery M. Fedosyuk – Scientific and Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

Mikhail L. Kheifetz – Institute of Applied Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

Address of the Editorial Office:

1, Akademicheskaya Str., room 118, 220072, Minsk, Republic of Belarus.

*Tel.: +375 17 374-02-45; e-mail: ftvesti@mail.ru
vestift.belnauka.by*

PROCEEDING OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS.

Physical-technical series, 2023, vol. 68, no. 3

Printed in Russian, Belarusian and English languages

Editor *I. A. Starostina*

Computer imposition *Yu. A. Aheichyk*

It is sent of the press 21.09.2023. Appearance 28.09.2023. Format $60 \times 84 \frac{1}{8}$. Offset paper. The press digital.

Printed pages 10,23. Publisher's signatures 11,3. Circulation 64 copies. Order 209.

Number price: individual subscription – 12,80 byn., departmental subscription – 29,91 byn.

Publisher and printing execution:

Republican unitary enterprise "Publishing House "Belaruskaya navuka"

Certificate on the state registration of the publisher, manufacturer, distributor of printing editions No. 1/18 dated August 2, 2013. License for the press No. 02330/455 dated December 30, 2013. Address: 40, F. Scorina Str., Minsk, 220084, Republic of Belarus.

© Formalization. RUE "Publishing House "Belaruskaya Navuka",
Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series, 2023

ISSN 1561-8358 (Print)
ISSN 2524-244X (Online)

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, МЕТАЛЛУРГИЯ

- Тишкевич Д. И., Герман С. А., Желудкевич А. Л., Вершинина Т. Н., Роткович А. А., Бондарук А. А., Леончик С. В., Урбанович В. С., Дашкевич Е. С., Труханов А. В.** Новые композиционные материалы для защиты от гамма-излучения 183
- Дьячкова Л. Н., Витязь П. А., Зверко А. А.** Особенности структурообразования в антифрикционном композиционном порошковом инфильтрированном медным сплавом материале на основе железа (псевдосплаве) при высокотемпературной термомеханической обработке 196
- Девойно О. Г., Вегера И. И., Залесский В. Г., Рудый В. В., Жарский В. В.** Инновационные технологии упрочнения внутренних поверхностей деталей подвески тяжелонагруженных машин методами лазерного и высокочастотного индукционного воздействия 208

ЭНЕРГЕТИКА, ТЕПЛО- И МАССООБМЕН

- Малько М. В., Василевич С. В., Подболотов К. Б., Дегтерев Д. В., Асадчий А. Н.** Применимость соединений на основе никеля в качестве катализаторов термоконверсии первичных продуктов пиролиза биомассы. 220
- Мельникова Г. Б., Соломянский А. Е., Толстая Т. Н., Акулова В. М., Чижик С. А., Корольков И. В., Муслимова И. Б., Жуманазар Н. Н., Здоровец М. В.** Гидрофобизация ПЭТФ-поверхностей для разделения эмульсий типа «вода в масле» *(на английском языке)* 234

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И СИСТЕМЫ

- Золотарев С. А., Таруат Ахмед Талат Тауфик, Биленко Э. Г.** Учет априорной информации при итерационной реконструкции изображений литейных изделий *(на английском языке)*. 242

ДИАГНОСТИКА И БЕЗОПАСНОСТЬ ТЕХНИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ СИСТЕМ

- Маковская Н. А., Леонтьева Т. Г., Баклай А. А.** Глины Республики Беларусь в качестве инженерных барьеров при захоронении радиоактивных отходов 252

ISSN 1561-8358 (Print)
ISSN 2524-244X (Online)**CONTENTS****MATERIALS SCIENCES AND ENGINEERING, METALLURGY**

- Tishkevich D. I., German S. A., Zhaludkevich A. L., Vershinina T. N., Rotkovich A. A., Bondaruk A. A., Leonchik S. V., Urbanovich V. S., Dashkevich E. S., Trukhanov A. V.** New composite materials for protection against gamma radiation 183
- Dyachkova L. N., Vityaz P. A., Zverko A. A.** Features of structure formation in antifriction composite powder infiltrated with copper alloy material based on iron (pseudo-alloy) under high-temperature thermomechanical treatment 196
- Devoino O. G., Vegera I. I., Zaleski V. G., Rudy V. V., Zharsky V. V.** Innovative technologies for strengthening of internal surfaces of suspension parts of heavy-loaded machines by laser and high-frequency induction methods 208

POWER ENGINEERING, HEAT AND MASS TRANSFER

- Malko M. V., Vasilevich S. V., Podbolotov K. B., Degterov D. V., Asadchyi A. N.** Applicability of nickel-based compounds as catalysts for thermal conversion of primary biomass pyrolysis products 220
- Melnikova G. B., Salamianski A. E., Tolstaya T. N., Akulova V. M., Chizhik S. A., Korolkov I. V., Muslimova I. B., Zhumanazar N. N., Zdorovets M. V.** Hydrophobization of PETF-surfaces for water-in-oil emulsions separations 234

INFORMATION TECHNOLOGIES AND SYSTEMS

- Zolotarev S. A., Ahmed Talat Taufik Taruat, Bilenko E. G.** Taking into account a priori information in the iterative reconstruction of images of foundry products 242

DIAGNOSTICS AND SAFETY OF TECHNICAL AND ENVIRONMENT SYSTEMS

- Makovskaya N. A., Leontieva T. G., Baklay A. A.** Clays of the Republic of Belarus as engineering barriers for disposal of radioactive waste 252

ISSN 1561-8358 (Print)
ISSN 2524-244X (Online)

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, МЕТАЛЛУРГИЯ
MATERIALS SCIENCES AND ENGINEERING, METALLURGY

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-3-183-195>
УДК 537.622.4:621.318.1



Оригинальная статья

Д. И. Тишкевич^{1*}, С. А. Герман¹, А. Л. Желудкевич¹, Т. Н. Вершинина^{2,3},
А. А. Роткович¹, А. А. Бондарук¹, С. В. Леончик¹, В. С. Урбанович¹,
Е. С. Дашкевич¹, А. В. Труханов¹

¹Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,

ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь

²Объединенный институт ядерных исследований,
ул. Жолио-Кюри, 6, 141980, Дубна, Российская Федерация

³Университет «Дубна»,
ул. Университетская, 19, 141982, Дубна, Российская Федерация

**НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ**

Аннотация. В качестве защиты от ионизирующего излучения предложен новый композиционный материал системы W–Bi₂O₃. Представлена усовершенствованная методика горячего изостатического прессования для получения композиционных материалов. Длительность спекания в условиях высокого давления и температуры составила 3 мин. Исследование микроструктуры и химического состава образцов композитов W–Bi₂O₃ проводили с использованием сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии соответственно. Оценку плотности полученных материалов осуществляли с помощью метода Архимеда. Наиболее плотными оказались образцы, полученные при давлении 5 ГПа и температурах 25 и 500 °С, плотность которых составила 18,10 и 17,85 г/см³ соответственно. Установлено, что воздействие высоких температур в процессе спекания негативно сказывается как на микроструктуре, так и на плотности образцов из-за протекания окислительно-восстановительной реакции, сопровождающейся восстановлением Bi и окислением W. Результаты исследования структуры композиционных материалов системы W–Bi₂O₃ методом рентгеноструктурного анализа показали, что все образцы включают основную объемно-центрированную фазу W, а наличие фазы WO₂ отмечается лишь при увеличении температуры синтеза до 850 °С, что подтверждается возникновением рефлексов 111 и 22-2. Проведено исследование эффективности экранирования композиционных материалов от гамма-излучения с помощью программного комплекса Phy-X/PSD. В качестве источника гамма-квантов использовали Co⁶⁰ с энергией 0,826–2,506 МэВ. Результаты моделирования были сравнены с расчетами для Pb и Bi. Определены основные параметры: линейный коэффициент ослабления, длина свободного пробега и слой половинного ослабления. Результаты расчета показали, что композит системы W–Bi₂O₃ по своим экранирующим свойствам превосходит Pb и Bi, что делает его перспективным для использования в качестве материала радиационной защиты.

Ключевые слова: композиты на основе вольфрама, висмут, горячее изостатическое прессование, структура, эффективность экранирования, гамма-излучение

Благодарности: работа выполнена при поддержке научно-технической программы Союзного государства «Комплекс-СГ» (договор № 42-2023 от 27.03.2023 г.).

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: Тишкевич Дарья Ивановна* – кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории физики магнитных пленок Научно-практического центра Национальной академии наук Беларуси по материаловедению. <https://orcid.org/0000-0001-9774-8522>. E-mail: dashachushkova@gmail.com; Герман Степан Алексеевич – лаборант лаборатории физики магнитных пленок Научно-практического центра Нацио-

*Автор, ответственный за переписку / Corresponding author.

нальнай акадэміі навук Беларусі па матэрыялаведэнню. E-mail: stepangrnm@gmail.com; *Желудкевич Александр Ларионович* – кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий лабораторией физики магнитных материалов Научно-практического центра Национальной академии наук Беларуси по материаловедению. <https://orcid.org/0000-0003-1900-0564>. E-mail: zheludkevich27@gmail.com; *Вершинина Татьяна Николаевна* – кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка. <https://orcid.org/0000-0002-7748-5443>. E-mail: vershinina@nf.jinr.ru; *Роткович Анастасия Александровна* – младший научный сотрудник лаборатории физики магнитных пленок Научно-практического центра Национальной академии наук Беларуси по материаловедению. E-mail: rotkovich@gmail.com; *Бондарук Анастасия Александровна* – младший научный сотрудник лаборатории физики магнитных пленок Научно-практического центра Национальной академии наук Беларуси по материаловедению. <https://orcid.org/0000-0003-4126-5294>. E-mail: bondaruk625@gmail.com; *Леончик Сергей Викентьевич* – кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией тугоплавкой керамики и наноматериалов Научно-практического центра Национальной академии наук Беларуси по материаловедению. E-mail: leonchik@physics.by; *Урбанович Владимир Степанович* – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории тугоплавкой керамики и наноматериалов Научно-практического центра Национальной академии наук Беларуси по материаловедению. E-mail: urban@physics.by; *Дашкевич Елена Сергеевна* – научный сотрудник лаборатории физики магнитных пленок Научно-практического центра Национальной академии наук Беларуси по материаловедению. E-mail: gramovich5@yandex.ru; *Труханов Алексей Валентинович* – доктор физико-математических наук, доцент, заместитель генерального директора Научно-практического центра Национальной академии наук Беларуси по материаловедению. <https://orcid.org/0000-0003-3430-9578>. E-mail: truhanov86@mail.ru

Вклад авторов: *Тишкевич Дарья Ивановна* – обоснование концепции, разработка дизайна экспериментального исследования, планирование исследования, проведение эксперимента, написание текста рукописи; *Герман Степан Алексеевич* – проведение инструментальных исследований, написание текста рукописи; *Желудкевич Александр Ларионович* – планирование исследования, проведение эксперимента, редактирование текста рукописи; *Вершинина Татьяна Николаевна* – разработка дизайна экспериментального исследования, интерпретация результатов исследования, редактирование текста рукописи; *Роткович Анастасия Александровна* – сбор и систематизация данных, моделирование (компьютерное, математическое), редактирование текста рукописи; *Бондарук Анастасия Александровна* – анализ и обобщение данных литературы, применение статистических (математических) методов для анализа данных, работа с графическим материалом; *Леончик Сергей Викентьевич* – интерпретация результатов исследования, обобщение результатов исследования; *Урбанович Владимир Степанович* – проведение эксперимента, редактирование текста рукописи; *Дашкевич Елена Сергеевна* – сбор и систематизация данных, редактирование текста рукописи; *Труханов Алексей Валентинович* – интерпретация результатов исследования, редактирование текста рукописи.

Для цитирования: Новые композиционные материалы для защиты от гамма-излучения / Д. И. Тишкевич [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2023. – Т. 68, № 3. – С. 183–195. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-3-183-195>

Поступила в редакцию: 02.06.2023

Утверждена к публикации: 07.09.2023

Подписана в печать: 21.09.2023

Original article

Daria I. Tishkevich^{1*}, Stepan A. German¹, Aliaksandr L. Zheludkevich¹, Tatiana N. Vershinina^{2,3}, Anastasia A. Rotkovich¹, Anastasia A. Bondaruk¹, Sergey V. Leonchik¹, Vladimir S. Urbanovich¹, Elena S. Dashkevich¹, Alex V. Trukhanov¹

¹Scientific and Practical Material Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus,
19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus

²Joint Institute for Nuclear Research,

6, Joliot-Curie Str., 141980, Dubna, Russian Federation

³University “Dubna”, 19, Universitetskaya Str., 141982, Dubna, Russian Federation

NEW COMPOSITE MATERIALS FOR PROTECTION AGAINST GAMMA RADIATION

Abstract. A new composite material of W–Bi₂O₃ system is proposed as a protection against ionizing radiation. An improved method of hot isostatic pressing for the preparation of composite materials is proposed. The duration of sintering under conditions of high pressure and temperature was 3 minutes. The study of the morphology and chemical composition of W–Bi₂O₃ composites was carried out using scanning electron microscopy and X-ray energy-dispersive spectroscopy respectively. The density evaluation of the obtained materials was carried out using the Archimedes' method. The densest samples were obtained at a pressure of 5 GPa and temperatures of 25 and 500 °C, the density of which was 18.10 and 17.85 g/cm³, respectively. It is shown that exposure to high temperatures during sintering adversely affects both the microstructure and density of the samples due to the redox reaction accompanied by the reduction of Bi and the oxidation of W. The results of studying the W–Bi₂O₃ structure by X-ray diffraction analysis showed that all samples include the main body-centered phase W, and the presence of the WO₂ phase is noted only when the sintering temperature is increased to 850 °C, which is confirmed

by the appearance of reflections 111 and 22-2. Shielding effectiveness of the W–Bi₂O₃ composite materials from gamma radiation using the Phy-X/PSD software was evaluated. Co⁶⁰ with an energy of 0.826–2.506 MeV was used as a source of gamma quanta. The simulation results were compared with the calculations for Pb and Bi. Key parameters such as linear attenuation coefficient, mean free path and half value layer are determined. The calculation results showed that the W–Bi₂O₃ composite surpasses Pb and Bi in its shielding properties, which makes it promising for use as a radiation shielding material.

Keywords: tungsten composite, bismuth, hot isostatic pressing, structure, shielding efficiency, gamma radiation

Acknowledgements: this research was funded by the scientific and technical program of the Common State “Complex-SG” (contract no. 42-2023 from 27.03.2023).

Conflict of interest: the authors declare that there is no conflict of interest.

Information about the authors: *Daria I. Tishkevich* – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Senior Researcher, Laboratory of Physics of Magnetic Films at Scientific and Practical Material Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0000-0001-9774-8522>. E-mail: dashachushkova@gmail.com; *Stepan A. German* – Laboratory Assistant of the Laboratory of Physics of Magnetic Films at Scientific and Practical Material Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: stepangrmn@gmail.com; *Aliaksandr L. Zhaludkevich* – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Head of Laboratory of Physics of Magnetic Materials at Scientific and Practical Material Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0000-0003-1900-0564>. E-mail: zheludkevich27@gmail.com; *Tatiana N. Vershinina* – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Senior Researcher at Frank Laboratory of Neutron Physics. <https://orcid.org/0000-0002-7748-5443>. E-mail: vershinina@nf.jinr.ru; *Anastasia A. Rotkovich* – Junior Researcher of the Laboratory of Physics of Magnetic Films at Scientific and Practical Material Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: rotkovich@gmail.com; *Anastasia A. Bondaruk* – Junior Researcher of the Laboratory of Physics of Magnetic Films at Scientific and Practical Material Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0000-0003-4126-5294>. E-mail: bondaruk625@gmail.com; *Sergey V. Leonchik* – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory of Refractory Ceramics and Nanomaterials at Scientific and Practical Material Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: leonchik@physics.by; *Vladimir S. Urbanovich* – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Leading Researcher of the Refractory Ceramics and Nanomaterials Center at Scientific and Practical Material Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: urban@physics.by; *Elena S. Dashkevich* – Researcher of the Laboratory of Physics of Magnetic Films at Scientific and Practical Material Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: gramovich5@yandex.ru; *Alex V. Trukhanov* – Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Deputy General Director at Scientific and Practical Material Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0000-0003-3430-9578>. E-mail: truhanov86@mail.ru

Contribution of the authors: *Daria I. Tishkevich* – justification of the concept, development of the design of an experimental study, planning of the investigations, conducting an experiment, writing and editing of the manuscript text; *Stepan A. German* – conducting of the instrumental research, writing and editing of the manuscript text; *Aliaksandr L. Zhaludkevich* – planning of the study, conducting the experiment, editing of the manuscript text; *Tatiana N. Vershinina* – development of the design of an experimental study, interpretation of the results, editing of the manuscript text; *Anastasia A. Rotkovich* – collection and systematization of the data, modeling (computer, mathematical), editing of the manuscript text; *Anastasia A. Bondaruk* – analysis and generalization of literature data, application of statistical (mathematical) methods for data analysis, work with graphic material; *Sergey V. Leonchik* – interpretation of research results, generalization of research results; *Vladimir S. Urbanovich* – conducting an experiment, editing of the manuscript text; *Elena S. Dashkevich* – collection and systematization of data, editing of the manuscript text; *Alex V. Trukhanov* – interpretation of the results, editing of the manuscript text.

For citations: Tishkevich D. I., German S. A., Zhaludkevich A. L., Vershinina T. N., Rotkovich A. A., Bondaruk A. A., Leonchik S. V., Urbanovich V. S., Dashkevich E. S., Trukhanov A. V. New composite materials for protection against gamma radiation. *Vesti Natsyonal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya fizika-technichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2023, vol. 68, no. 3, pp. 183–195 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-3-183-195>

Received: 02.06.2023

Approved for publication: 07.09.2023

Signed to the press: 21.09.2023

Введение. В настоящее время во многих областях промышленности (электронная, атомная, медицина, космическая и т.д.) получили широкое распространение микроэлектронные изделия, а применение ионизирующего излучения в различных направлениях научной деятельности значительно возрастает [1]. Современные технологии позволяют разрабатывать микроэлектронные приборы с высокой степенью миниатюризации и производительности, что обуславливает сильную зависимость надежности данного оборудования от условий окружающей среды [2]. Ионизирующее излучение – любое излучение, взаимодействие которого со средой приводит к ее ионизации (гамма-, рентгеновское излучение, электроны, протоны и т.д.) [3]. Так, при взаимодействии гамма-излучения с твердым телом наблюдаются следующие процессы: фотоэффект, эффект Комптона, образование электрон-позитронных пар [4, 5].

Для защиты электронных устройств от воздействия ионизирующего излучения разработан ряд методов [6]. Локальная защита с использованием материалов на основе тяжелых элементов является эффективным методом защиты от излучения. Наиболее широко распространенным материалом в этой области является свинец [7]. Физические и механические свойства свинца сделали его перспективным материалом для радиационной защиты. Свинец недорогой, прост в обработке, однако его токсичность может нанести большой вред организму человека и окружающей среде [7–10]. В связи с этим существует потребность в разработке альтернативных материалов, которые являются более экологически чистыми, при этом их можно использовать в качестве экранирующего материала.

Авторы работы [7] провели сравнение характеристик свинца, вольфрама и композита WC–Co, полученных методом горячего прессования. Для WC–Co и свинца были зафиксированы практически одинаковые результаты в свойствах линейного ослабления гамма-излучения изотопов Cs¹³⁷ (1,06 и 1,05 см⁻¹ соответственно) и Co⁶⁰ (0,64 и 0,62 см⁻¹ соответственно), в то время как W показал наилучшие результаты: 1,7 см⁻¹ для Cs¹³⁷ и 1,02 см⁻¹ для Co⁶⁰. При этом чистый W имеет наименьшее значение слоя половинного ослабления (0,407 см для Cs¹³⁷ и 0,676 см для Co⁶⁰). Для WC–Co значения слоя половинного ослабления составили 0,652 и 1,07 см соответственно, тогда как для Pb – 0,66 и 1,1 см.

В [8] сравнивались свойства образцов толщиной 0,1, 0,5 и 1 см из WC и Pb. Результаты этой работы показали, что WC в диапазоне энергий гамма-излучения 0,160–0,662 МэВ обладает практически эквивалентными линейным и массовым коэффициентами ослабления. Авторы работ [9–13] синтезировали легкие композиты, такие как полиэтилен высокой плотности, теллуриновые стекла с добавлением оксида бария в различных отношениях, и выявили, что их свойства как материалов радиационной защиты хуже свинца (плотность свинца составляет 11,34 г/см³, плотность теллуридных стекол – 5,29–5,34 г/см³ в зависимости от состава), однако безвредность таких материалов ставит их на ступень выше свинцовой защиты. В [14, 15] рассматривались различные бессвинцовые композиты (Sb/Bi, Ba/Bi, Sb/W и др.) и однокомпонентные материалы (Bi, W, Sb, Ba, Cs и др.) и проводилось их сравнение с Pb. Рассматриваемые материалы продемонстрировали экранирующие свойства, практически эквивалентные свинцу.

Различные композиции цемента [16], композиции на основе вольфрама [17–19] также были подробно рассмотрены и изучены. Причем композиты с вольфрамом (W–C, W–Cu) показали наилучшие результаты из всех вышеупомянутых материалов. Так, в [18] был синтезирован композиционный материал из WC и этиленвинилацетата (WC–ЭВА) в разных соотношениях (50 % ЭВА + 50 % WC; 40 % ЭВА + 60 % WC; 30 % ЭВА + 70 % WC), эффективность экранирования образцов сравнивали с эффективностью слоя Pb толщиной 1 и 2 мм. В качестве источника излучения выступили изотопы Cs¹³⁷. Полученные результаты для каждого из рассматриваемых составов WC–ЭВА были эквивалентны друг другу и превышали эффективность экранирования свинцом на 5 % при толщине 1 мм и на 9–10 % для толщины 2 мм. Тогда как для источника I¹³¹ эти значения были в 1,5 раза выше эффективности свинцовой защиты.

Основным из главных параметров, характеризующих материалы радиационной защиты, является их плотность. В силу высоких плотности и температуры плавления, а также доступности по цене альтернативой свинцу является вольфрам [14, 15, 17–19]. Однако из-за его тугоплавкости процесс получения современными методами порошковой металлургии вольфрамовых экранов радиационной защиты является весьма длительным и дорогостоящим [20]. Для решения этой проблемы предлагается использовать легкоплавкие материалы в качестве связующих (матрицы). В большинстве композитов (за исключением слоистых) компоненты можно разделить на матрицу и включенные в нее армирующие элементы [21]. Для этого в качестве связующего компонента в композиции на основе вольфрама применяются углеродные материалы, медь, кобальт, висмут и др. [17–25].

Существует множество методов изготовления композитов на основе тугоплавких материалов: магнетронное распыление, газовое распыление, центробежное распыление, искровое плазменное спекание, технологии 3D-печати, селективное лазерное плавление, экструзия, струйная печать, горячая штамповка и др. [21, 27–32]. Однако значительная длительность процессов обуславливает

использование иных методов синтеза, продолжительность которых меньше и конечный результат соответствует предъявляемым требованиям к материалу.

Цель данной работы – получение композиционного материала W–Bi₂O₃ методом горячего изостатического прессования, анализ влияния условий синтеза композиционных материалов на физико-технические свойства и эффективность экранирования гамма-излучения.

Методика эксперимента. Исходный материал представлял собой смесь порошков, полученную путем измельчения и перемешивания отдельно взятых порошков W (99 мас.%) и связующего материала Bi₂O₃ (1 мас.%) с помощью планетарной шаровой мельницы Fritsch Pulverisette (FRITSCH Laboratory Instruments, Германия). Продолжительность гомогенизации составляла 3 ч при скорости вращения 300 об/мин. Полученную смесь порошков формовали в образцы в виде таблеток размером 2,3 ± 0,1 см путем холодного твердофазного прессования.

Далее с помощью метода горячего изостатического прессования (одновременного термобарического воздействия на замкнутый объем) при различных условиях синтеза (табл. 1) были получены образцы композиционного материала W–Bi₂O₃, которые представляли собой пластины размером 2 × 2 см и толщиной 2 мм. Всего было изготовлено шесть образцов одинаковой формы.

Таблица 1. Условия синтеза композиционного материала W–Bi₂O₃

Table 1. Synthesis conditions of the W–Bi₂O₃ composite material

№ образца	Температура синтеза, °С	Давление, ГПа
1	2000	5
2	1500	
3	1000	
4	850	
5	500	
6	25	

Каждый из образцов был помещен в контейнер, в котором находилась графитосодержащая смесь с низким сопротивлением, обеспечивающая быстрый набор высоких значений температуры. Известно, что высокие значения температур стимулируют пластичность зерен, вследствие чего возможно получение материалов со значением плотности, близким к теоретическому [26]. Высокое значение давления (5 ГПа), которым воздействовали на все образцы, способствовало увеличению площади реакции из-за хорошего уплотнения зерен порошков. Главная особенность данного метода – высокая скорость процесса, которая обеспечивается тем, что нагрев и охлаждение полученных образцов протекает при постоянном воздействии высокого давления.

Исследование морфологии и химического состава образцов композитов проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss EVO10 (Carl Zeiss, Германия) в сочетании с детектором энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС) Oxford (Oxford Instruments NanoAnalysis, Германия).

Значения эффективных плотностей образцов рассчитывали с помощью метода гидростатического взвешивания, суть которого заключается в измерении массы образцов в два этапа: вначале на воздухе, а потом в жидкости с известными точными значениями плотности. В нашем случае в качестве жидкости выступала дистиллированная вода. Значения плотностей были получены с использованием справочных значений плотностей отдельно взятых компонентов композиционного материала и результатов гидростатического взвешивания. Теоретическая плотность ($\rho_{\text{теор}}$) рассчитывалась по формуле

$$\rho_{\text{теор}} = \frac{1}{V}, \quad (1)$$

где V – объем композита, см³, который в свою очередь определялся следующим образом:

$$V = \frac{x_{\text{W}}}{\rho_{\text{W}}} + \frac{x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{\rho_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}. \quad (2)$$

Здесь x – процентное содержание компонента композиционного материала; ρ – плотность компонента композиционного материала, г/см³.

Эффективная плотность ($\rho_{\text{эф}}$) рассчитывалась по формуле

$$\rho_{\text{эф}} = \frac{M}{M - m} \cdot \rho_{\text{ж}}, \quad (3)$$

где M – масса композита на воздухе, г; m – масса композита в жидкости, г; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости, г/см³. Выражение (3) показывает, насколько близки значения эффективной плотности образцов к теоретической для состава W–Bi₂O₃ в процентном отношении.

Эффективная плотность ($\rho_{\text{эф}}$) каждого образца сравнивалась с теоретической плотностью, с помощью чего рассчитывалась относительная плотность образцов ($\rho_{\text{отн}}$, %):

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{эф}}}{\rho_{\text{теор}}} \cdot 100 \%. \quad (4)$$

Относительную пористость ($P_{\text{отн}}$) образцов определяли согласно выражению

$$P_{\text{отн}} = 100 \% - \rho_{\text{отн}}. \quad (5)$$

Исследование фазового состава и оценка параметров элементарной решетки осуществлялись методом рентгеноструктурного анализа (РСА) с использованием порошкового дифрактометра PANalytical EMPYREAN (Malvern Panalytical Ltd., Великобритания) с CuK_α-излучением. Дифракционные линии регистрировали для $2\Theta = 20\text{--}106^\circ$ с шагом $0,02^\circ$. Объемные доли отдельных фаз оценивались с использованием программы PowderCell 2.4.

Эффективность экранирования гамма-излучения определяли методом моделирования с помощью программного комплекса Phy-X/PSD [31]. В качестве источника гамма-квантов использовали Co⁶⁰ с энергией 0,826–2,506 МэВ. С помощью данного программного обеспечения были определены следующие параметры:

линейный коэффициент ослабления (ЛКО)

$$\text{ЛКО} = \frac{1}{x} \ln \left(\frac{N_0}{N} \right), \quad (6)$$

слой половинного поглощения (СПО)

$$\text{СПО} = \frac{0,693}{\text{ЛКО}}, \quad (7)$$

длина свободного пробега (ДСП)

$$\text{ДСП} = \frac{1}{\text{ЛКО}}, \quad (8)$$

где ρ – плотность исследуемого материала, г/см³; x – толщина материала, см; N_0 – интенсивность падающего на экран гамма-излучения, Вт/см²; N – интенсивность прошедшего через экран гамма-излучения, Вт/см². Следует пояснить, что СПО – это толщина материала экрана, после прохождения которого интенсивность направленного ионизирующего излучения уменьшится в 2 раза, служит характеристикой защитных свойств материала от воздействия ионизирующего излучения; ДСП – это среднее расстояние, которое может пройти гамма-квант без столкновения, после чего изменяется его направление или энергия.

Полученные расчетные параметры для композиционного материала W–Bi₂O₃ сравнивали с Pb и Bi, результаты для которых также были получены с помощью Phy-X/PSD.

Результаты и их обсуждение. Результаты определения плотности и пористости композиционного материала W–Bi₂O₃ приведены в табл. 2. Видно, что наибольшее значение плотности композита 18,10 г/см³ соответствует образцу, спеченному при 500 °С (№ 5), который в свою очередь немного уступает по этому параметру материалу, спеченному при 25 °С (№ 6). Наименьшим значением плотности (16,98 г/см³) обладает образец № 1, полученный при 2000 °С.

Т а б л и ц а 2. Результаты определения плотности и пористости образцов композиционного материала W–Bi₂O₃

Table 2. The results of determining the density and porosity of the W–Bi₂O₃ composite materials samples

№ образца	$\rho_{(W-Bi_2O_3)}$, г/см ³	$P_{отн}$, %	$P_{отн}$, %
1	16,98	89,13	10,87
2	17,29	90,76	9,24
3	17,45	91,06	8,94
4	17,36	91,11	8,89
5	17,85	93,70	6,30
6	18,10	95,01	4,99

Исследование относительной плотности показало, что она достаточно высока для всех образцов и составляет 89,13–95,01 %. В то же время по мере уменьшения температуры спекания этот параметр снижается от 10,87 до 4,99 %, что свидетельствует о небольшом отклонении от теоретического значения и высокой степени компактизации образцов.

Анализ СЭМ-изображений (рис. 1) выявил, что при повышении температуры спекания образцов композиционных материалов возникают дефекты на их поверхности и в объеме. Особенно отмечаются дефекты микроструктуры для образца № 1 (рис. 1, *a*), который был получен при наибольшей температуре. Тогда как образец № 3 (рис. 1, *b*) обладает дефектами меньших размеров и их количество снижается с уменьшением температуры до 1000 °С. Образцы с наибольшей плотностью № 5 (рис. 1, *c*) и № 6 (рис. 1, *d*), полученные при 500 °С и 25 °С соответственно, имеют значительно меньшее количество дефектов по сравнению с образцами, полученными при более высоких температурах.

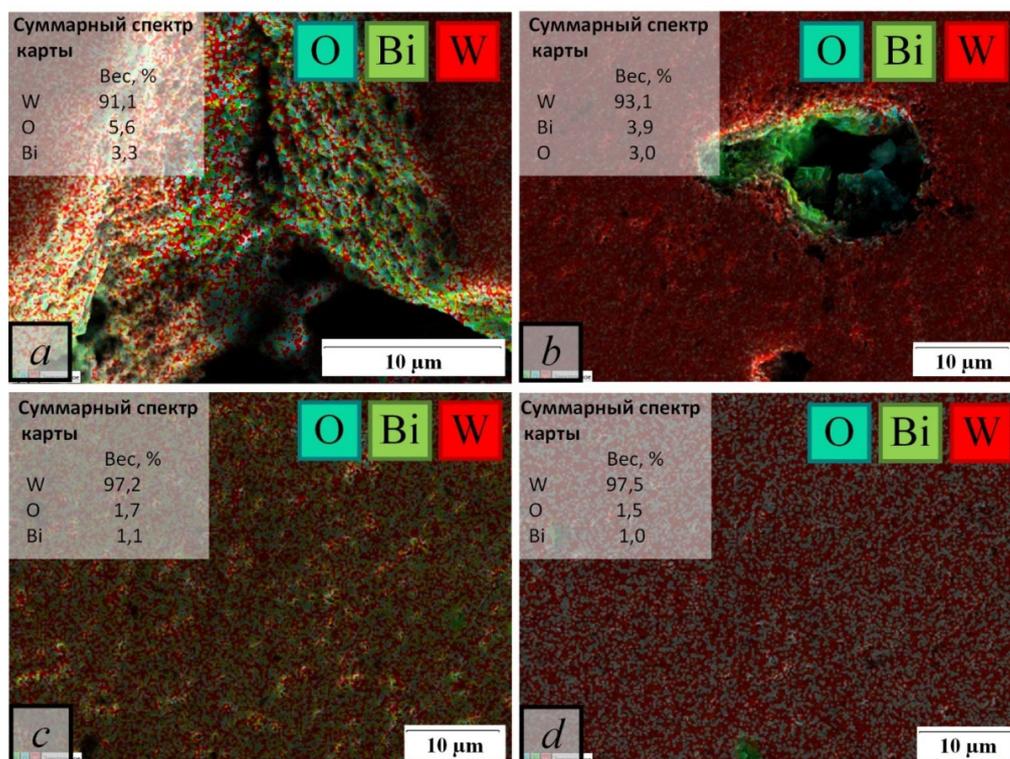


Рис. 1. Изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, и карты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии для образцов композиционных материалов W–Bi₂O₃: № 1 (*a*), № 3 (*b*), № 5 (*c*), № 6 (*d*)

Fig. 1. Images obtained using a scanning electron microscope and maps of energy dispersive X-ray spectroscopy of the W–Bi₂O₃ composite materials samples: no. 1 (*a*), no. 3 (*b*), no. 5 (*c*), no. 6 (*d*)

Результаты химического анализа показали, что содержание кислородной фазы увеличивается с ростом температуры спекания образцов. Образцы, синтезированные в диапазоне температур от 25 до 500 °С, обладают большим содержанием вольфрама, что свидетельствует о более плотной структуре (образцы № 5 и № 6). Повышение содержания кислорода в образцах № 1 и № 3 (температура синтеза 2000 °С и 1000 °С соответственно) может быть обусловлено протеканием окислительно-восстановительной реакции (ОВР) с возрастанием температуры синтеза. Очевидно, что дефектность структуры образцов № 1 и № 3 напрямую связана с повышенным содержанием кислорода (см. рис. 1, *a* и *b*). В данном случае при протекании ОВР оксид висмута восстанавливается до металлического висмута, в то время как вольфрам окисляется и становится WO_2 , что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа (рис. 2). Вероятнее всего, протекание ОВР можно назвать главной причиной возникновения дефектов.

Оценка результатов РСА показала, что все образцы включают основную объемно-центрированную фазу W, а наличие фазы WO_2 отмечается при увеличении температуры синтеза до 850 °С, что подтверждается возникновением рефлексов 111 и 22-2. Доля Bi_2O_3 в спеченном материале составляет 1 мас.% и Bi не удается зафиксировать на дифрактограммах, поскольку данное количество фазы соответствует пределу обнаружения метода. Наличие рефлексов, отвечающих за фазу WO_2 , можно связать с температурой окисления W, значение которой при нормальных условиях находится в диапазоне 400–490 °С. Однако в условиях высокого давления и ограниченного объема температура может возрастать, что объясняет отсутствие оксидной фазы у образца, полученного при 500 °С, и появление этой же фазы у образца, спеченного при 850 °С.

На рис. 3 приведен график зависимости содержания фаз чистого вольфрама и оксида вольфрама в исследуемых композиционных материалах от температуры синтеза образцов. Видно, что увеличение объемной доли WO_2 происходит с ростом температуры спекания образцов. Так, в образце № 6, спеченном при 5 ГПа и 25 °С, отсутствует WO_2 -фаза, как и в образце № 5, полученном при 5 ГПа и 500 °С. Однако с увеличением температуры спекания с 1000 по 2000 °С

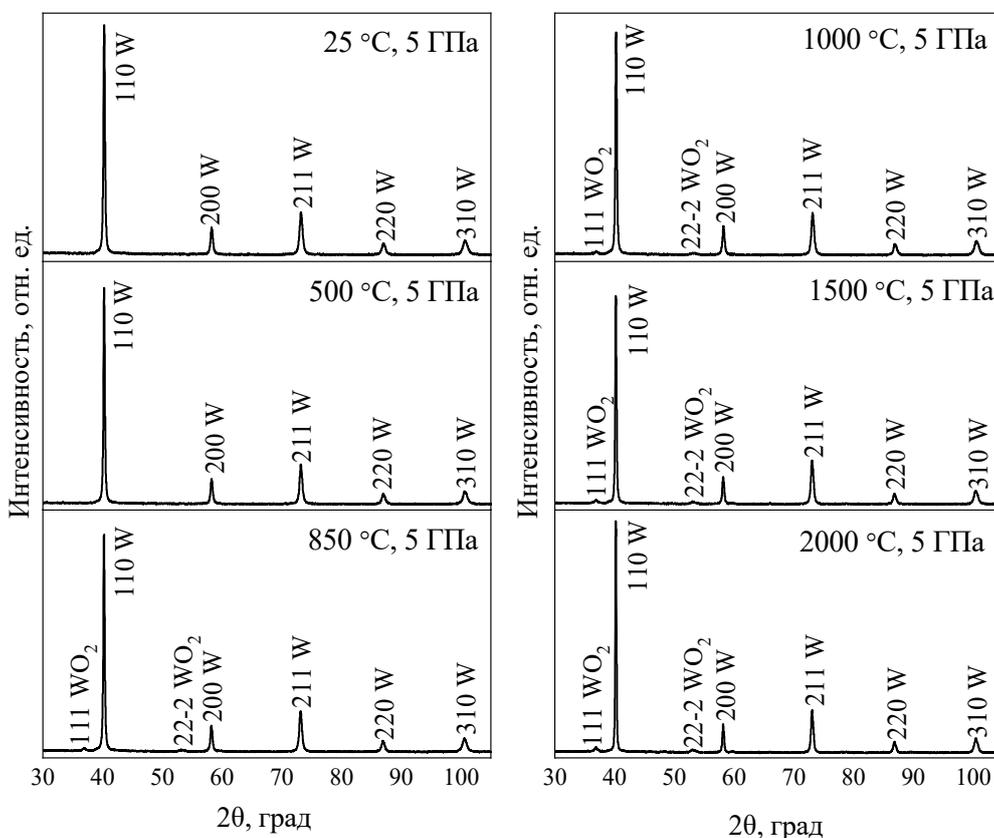


Рис. 2. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов композита W– Bi_2O_3

Fig. 2. Results of X-ray diffraction analysis of the W– Bi_2O_3 composite samples

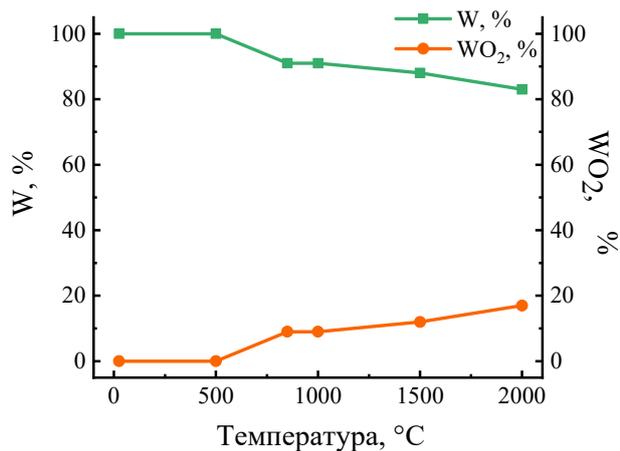


Рис. 3. График зависимости содержания фаз W и WO₂ от температуры спекания образцов композиционного материала W–Bi₂O₃

Fig. 3. Graph of the dependence of the content of W and WO₂ phases on the sintering temperature of W–Bi₂O₃ composite material samples

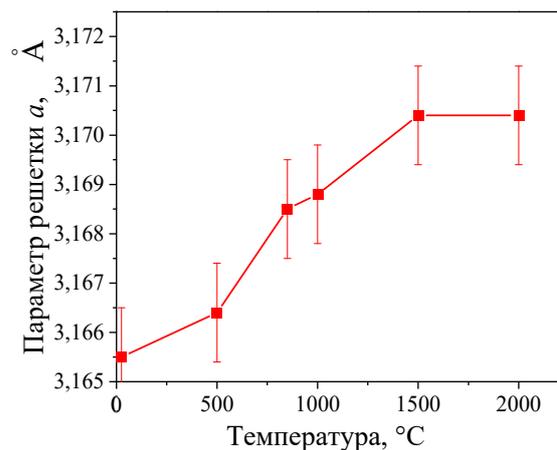


Рис. 4. График зависимости параметра решетки W от температуры спекания образцов композиционного материала W–Bi₂O₃

Fig. 4. Graph of dependence of the W lattice parameter on sintering temperature of W–Bi₂O₃ composite material samples

(образцы № 4 и № 1 соответственно) наблюдается возникновение фазы WO₂ и содержание W снижается от 91 до 83 % (образец № 1, полученный при 2000 °C).

График зависимости параметра решетки W от температуры спекания представлен на рис. 4. Видно, что при увеличении температуры до 1500 °C происходит рост параметра решетки W, и далее, при повышении температуры до 2000 °C, параметр решетки остается неизменным. В связи с этим можно предположить, что висмут имеет незначительную растворимость в вольфраме.

Эффективность экранирования гамма-излучения определяли для образца W–Bi₂O₃ с наибольшим значением плотности (образец № 6, плотность 18,10 г/см³) и сравнили с Pb и Bi для демонстрации преимуществ рассматриваемого композиционного материала. На рис. 5 представлены графики зависимости параметров, характеризующих эффективность экранирования, от энергии гамма-излучения в диапазоне 0,826–2,506 МэВ.

Из рис. 5, а видно, что композиционный материал W–Bi₂O₃ обладает более высоким значением ЛКО, что говорит об его эффективности по отношению к сравниваемым материалам. В данном диапазоне энергий основным механизмом взаимодействия гамма-излучения с материалами с высоким атомным номером, такими как W, Pb и Bi, является комптоновское рассеяние, которое зависит от атомного номера материала и его плотности [33, 34]. Так, при достижении энергии в 0,826 МэВ значение ЛКО для композиционного материала W–Bi₂O₃ составляет 1,19 см⁻¹, тогда как для Pb и Bi при той же энергии значение ЛКО равно 0,97 и 0,85 см⁻¹ соответственно.

Результаты расчета толщины слоя половинного ослабления (см. рис. 5, b) показали, что W–Bi₂O₃ обладает наименьшими значениями СПО в сравнении с Pb и Bi. Так, при энергии 2,506 МэВ СПО для свинца составляет 1,4 см, тогда как для висмута он равен 1,6 см, а для композиционного материала W–Bi₂O₃ – 0,91 см. Данные результаты свидетельствуют о том, что наилучшими массогабаритными параметрами из всех исследуемых материалов обладает композит W–Bi₂O₃, поэтому для эффективной защиты от гамма-излучения в диапазоне энергий 0,826–2,506 МэВ рекомендуется изготавливать экраны толщиной 2 мм и более. Результаты расчетов длины свободного пробега, представленные на рис. 5, c, показали, что для энергии 2,506 МэВ значение ДСП для композиционного материала W–Bi₂O₃ составляет 1,3 см, для Pb оно равняется 2,02 см, тогда как Bi – 2,3 см, что также свидетельствует о превосходстве композита над сравниваемыми материалами.

Заключение. С использованием усовершенствованного метода горячего изостатического прессования синтезированы образцы на основе композиционного материала системы W–Bi₂O₃. Изучение влияния условий высокого давления и температур на микроструктуру и плотность

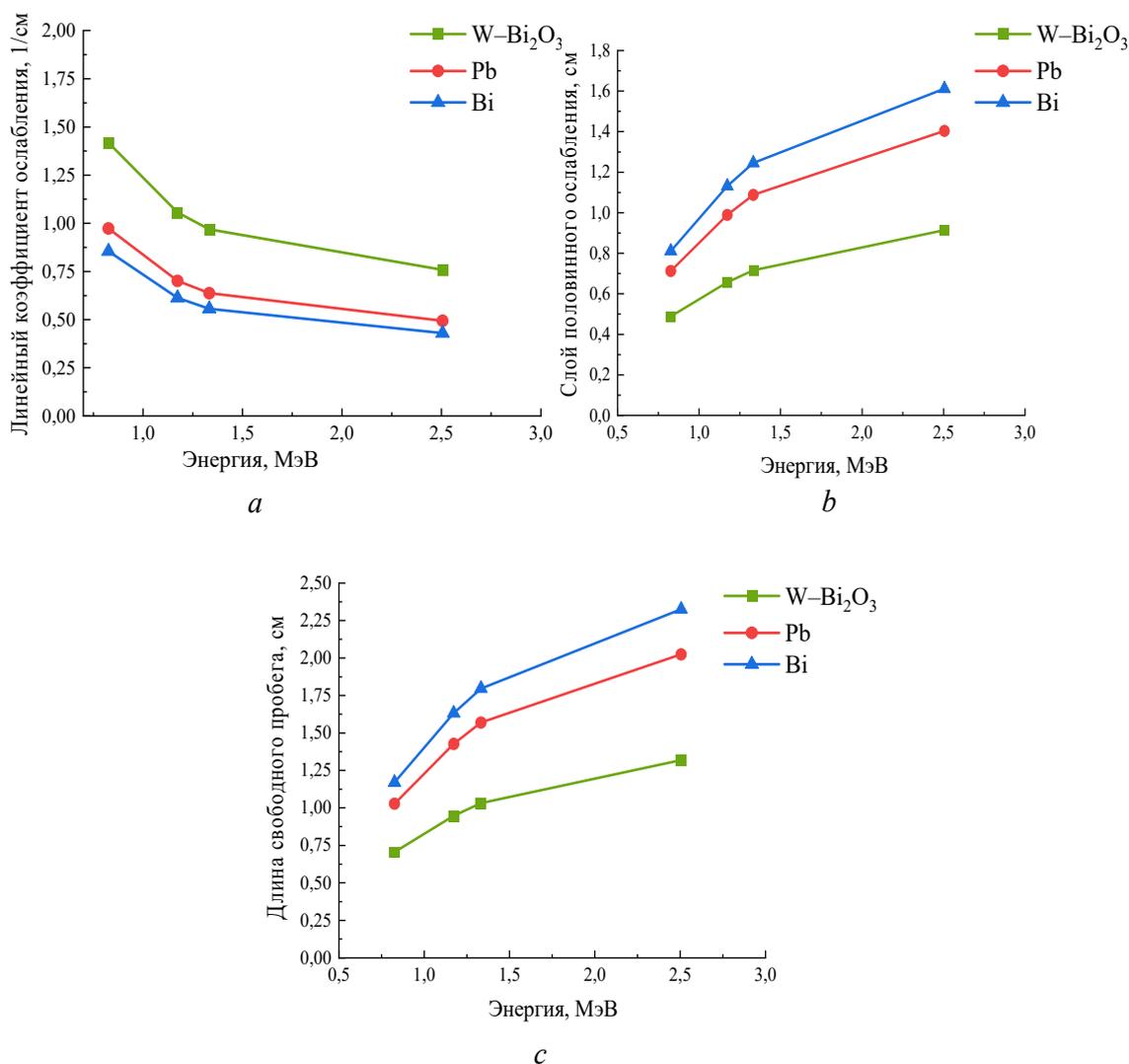


Рис. 5. Зависимость линейного коэффициента ослабления (а), слоя половинного поглощения (b) и длины свободного пробега (с) композиционных материалов W-Bi₂O₃ в диапазоне энергий гамма-излучения 0,340–2,506 МэВ Fig. 5. Dependence of linear attenuation coefficient (a), half value layer (b) and mean free path (c) of W-Bi₂O₃ composite materials samples in the range of gamma radiation energies of 0.340–2.506 MeV

показало, что при давлении 5 ГПа с ростом температуры с 25 по 2000 °С количество дефектов в композитах увеличивается, а значение плотности снижается от 18,10 до 16,98 г/см³, тогда как расчетные значения пористости растут с 4,99 по 10,87 % соответственно.

При исследовании структуры образцов композитов W-Bi₂O₃ установлено, что все образцы имеют основную объемно-центрированную фазу W, а наличие фазы WO₂ отмечается при увеличении температуры синтеза до 850 °С, что подтверждается возникновением рефлексов 111 и 22-2. Отмечено увеличение содержания фазы WO₂ с ростом температуры спекания образцов. При изменении температуры до 1500 °С наблюдается рост значений параметра решетки W, и далее, при повышении температуры до 2000 °С, параметр решетки остается неизменным. В связи с этим можно предположить, что висмут имеет незначительную растворимость в вольфраме.

Проведена оценка эффективности экранирования композиционными материалами системы W-Bi₂O₃ от воздействия гамма-излучения методом математического моделирования в программном комплексе PhyX-PSD. В качестве источника гамма-излучения использовались изотопы Co⁶⁰ с энергией 0,826–2,506 МэВ. С целью сравнительного анализа моделирование проводили для таких материалов, как Pb и Bi. Расчеты показали, что для использования в качестве экранов радиационной защиты среди рассматриваемых материалов наиболее перспективны композиты W-Bi₂O₃. Особенно эффективными они являются в области наименьших энергий 0,826–1,173 МэВ,

тогда как при воздействии гамма-излучения с энергией от 1,173 до 2,506 МэВ необходимо изготавливать экраны с более высокими массогабаритными параметрами, а именно толщиной от 1,5 до 2,0 мм.

Рассмотренный композиционный материал является перспективным вариантом для замены свинца в сфере радиационной защиты. При соблюдении условий синтеза свойства композиционного материала отлично подходят для использования его в качестве радиационного экрана, а особенно эффективное его использование будет в условиях эксплуатации микроэлектронных приборов при воздействии низких энергий ионизирующего излучения. В будущем планируется изучение других составов для поиска альтернативных материалов, которые могут использоваться в качестве радиационных экранов.

Список используемых источников

1. Nanomaterials for radiation shielding / S. Thibeault [et al.] // *MRS Bulletin*. – 2015. – Vol. 40, iss. 10. – P. 836–841. <https://doi.org/10.1557/mrs.2015.225>
2. Shultis, J. K. Radiation shielding technology / J. K. Shultis, R. E. Faw // *Health Phys.* – 2005. – Vol. 88, iss. 4. – P. 297–322. <http://doi.org/10.1097/01.HP.0000148615.73825.b1>
3. Zinkle, S. Radiation Effects in Refractory Alloys / S. Zinkle, F. Wiffen // *AIP Conf. Proc.* – 2004. – Vol. 699, iss. 1. – P. 733–740. <https://doi.org/10.1063/1.1649637>
4. Егранов, А. В. Взаимодействие ионизирующих излучений с веществом: учеб. пособие / А. В. Егранов. – Иркутск: Изд-во ИрГУ, 2013. – 114 с. – (Сер. «Методы экспериментальной физики конденсированного состояния»).
5. Воздействие ионизирующего излучения на вещество / Г. В. Новиков [и др.] // *Вестн. Том. гос. ун-та*. – 2008. – Т. 13, вып. 1. – С. 62–64.
6. Townsend, L. W. Overview of active methods for shielding spacecraft from energetic space radiation / L. W. Townsend // 1st International Workshop on Space Radiation Research and 11th Annual NASA Space Radiation Health Investigators Workshop Arona (Italy), May 27–31, 2000. – P. 84–85.
7. Buyuk, B. Comparison of Lead and WC-Co Materials against Gamma Irradiation / B. Buyuk, A. B. Tugrul // *Acta Phys. Pol., A*. – 2014. – Vol. 125. – P. 423–425. <http://doi.org/10.12693/APhysPolA.125.423>
8. Tungsten-based material as promising new lead-free gamma radiation shielding material in nuclear medicine / N. J. AbuAlRoos [et al.] // *Physica Medica*. – 2020. – Vol. 78. – P. 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.ejmp.2020.08.017>
9. Effect of BaO on lead free zinc barium tellurite glass for radiation shielding materials in nuclear application / K. Boonin [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2020. – Vol. 550. – Art. ID 120386. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120386>
10. Feasibility of polymer-based composite materials as radiation shield / M. Almurayshid [et al.] // *Radiat. Phys. Chem.* – 2021. – Vol. 183. – Art. ID 109425. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109425>
11. Gurler, O. Determination of Radiation Shielding Properties of Some Polymer and Plastic Materials against Gamma-Rays / O. Gurler, U. Tarim // *Acta Phys. Pol., A*. – 2016. – Vol. 130, iss. 1. – P. 236–238. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.130.236>
12. A lanthanum-barium-borovanadate glass containing Bi₂O₃ for radiation shielding applications / R. Kurtulus [et al.] // *Radiat. Phys. Chem.* – 2021. – Vol. 186. – Art. ID 109557. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109557>
13. Polymeric composite materials for radiation shielding: a review / C. V. More [et al.] // *Environ. Chem. Lett.* – 2021. – Vol. 19, iss. 3. – P. 2057–2090. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01189-9>
14. Radiation attenuation by lead and nonlead materials used in radiation shielding garments / J. P. McCaffrey [et al.] // *Medical Physics*. – 2007. – Vol. 34, iss. 2. – P. 530–537. <https://doi.org/10.1118/1.2426404>
15. McCaffrey, J. P. Optimizing non-Pb radiation shielding materials using bilayers / J. P. McCaffrey, E. Mainegra-Hing, H. Shen // *Medical Physics*. – 2009. – Vol. 36, iss. 12. – P. 5586–5594. <https://doi.org/10.1118/1.3260839>
16. Waly, El-Sayed A. Comparative study of different concrete composition as gamma-ray shielding materials / El-Sayed A. Waly, M. A. Bourham // *Ann. Nucl. Energy*. – 2015. – Vol. 85. – P. 306–310. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2015.05.011>
17. Soylyu, H. M. Gamma radiation shielding efficiency of a new lead-free composite material / H. M. Soylyu, F. Yurt Lambrecht, O. A. Ersöz // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2015. – Vol. 305, iss. 2. – P. 529–534. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4051-3>
18. Isostatic Hot Pressed W–Cu Composites with Nanosized Grain Boundaries: Microstructure, Structure and Radiation Shielding Efficiency against Gamma Rays / D. I. Tishkevich [et al.] // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12, iss. 10. – Art. ID 1642. <https://doi.org/10.3390/nano12101642>
19. Nano-W Dispersed Gamma Radiation Shielding Materials / Jaewoo Kim [et al.] // *Adv. Eng. Mater.* – 2014. – Vol. 16, iss. 9. – P. 1083–1089. <https://doi.org/10.1002/adem.201400127>
20. Function composites materials for shielding applications: Correlation between phase separation and attenuation properties / D. I. Tishkevich [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2019. – Vol. 771. – P. 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.209>

21. Laser powder bed fusion additive manufacturing of highly conductive parts made of optically absorptive carburized CuCr1 powder / Suraj Dinkar Jadhav [et al.] // *Materials & Design*. – 2021. – Vol. 198. – Art. ID 109369. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109369>
22. The crystallization character of W-Cu thin films at the early stage of deposition / Tianle Xie [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2019. – Vol. 690. – Art. ID 137555. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137555>
23. Directed energy deposition additive manufacturing of functionally graded Al-W composites / J. P. Kelly [et al.] // *Additive Manufacturing*. – 2021. – Vol. 39. – Art. ID 101845. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.101845>
24. AbuAlRoos, N. J. Conventional and new lead-free radiation shielding materials for radiation protection in nuclear medicine: A review / N. J. AbuAlRoos, N. A. Baharul Amin, R. Zainon // *Radiat. Phys. Chem.* – 2019. – Vol. 165. – Art. ID 108439. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108439>
25. Muhammad Arif Sazali. A review on multilayer radiation shielding / Muhammad Arif Sazali, Nahrul Khair Alang Md Rashid, Khaidzir Hamzah // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* – 2019. – Vol. 555, iss. 1. – Art. ID 012008. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/555/1/012008>
26. Таиров, Ю. М. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов: учеб. для вузов / Ю. М. Таиров, В. Ф. Цветков. – 3-е изд. – СПб.: Лань, 2002. – 424 с. – (Учебники для вузов. Специальная литература).
27. Порошковая металлургия: материалы, технология, свойства, области применения: справочник / И. М. Федорченко [и др.]; отв. ред. И. М. Федорченко. – Киев: Наук. думка, 1985. – 624 с.
28. Development of oxide dispersion strengthened W alloys produced by hot isostatic pressing / J. Martinez [et al.] // *Fusion Eng. Des.* – 2011. – Vol. 86, iss. 9–11. – P. 2534–2537. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2011.01.134>
29. Electrodeposition conditions-dependent crystal structure, morphology and electronic properties of Bi films / A. Fedotov [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2021. – Vol. 887. – Art. ID 161451. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161451>
30. Preparation and characterization of nanosized W-Cu powders by a novel solution combustion and hydrogen reduction method / Xi Zhu [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2019. – Vol. 793. – P. 352–359. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.163>
31. Microstructure and mechanical properties investigation of WCu composites prepared from dual-layer coated powders / Yuan Li [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2020. – Vol. 516. – Art. ID 146098. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146098>
32. Phy-X/PSD: Development of a user friendly online software for calculation of parameters relevant to radiation shielding and dosimetry / E. Şakara [et al.] // *Radiat. Phys. Chem.* – 2020. – Vol. 166. – Art. ID 108496. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108496>
33. Chen, S. Attenuation efficiency of X-ray and comparison to gamma ray and neutrons in composite metal foams / S. Chen, M. Bourham, A. Rabiei // *Radiat. Phys. Chem.* – 2015. – Vol. 117. – P. 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.07.003>
34. Radiochemistry and Nuclear Chemistry / G. Choppin [et al.]. – 4th Ed. – Academic Press, 2013. – Chapter 7: Absorption of Nuclear Radiation. – P. 163–208. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-405897-2.00007-0>

References

1. Thibeault S., Kang J., Sauti G., Park C., Fay C., King G. Nanomaterials for radiation shielding. *MRS Bulletin*, 2015, vol. 40, iss. 10, pp. 836–841. <https://doi.org/10.1557/mrs.2015.225>
2. Shultis J. K., Faw R. E. Radiation shielding technology. *Health Physics*, 2005, vol. 88, iss. 4, pp. 297–322. <http://doi.org/10.1097/01.HP.0000148615.73825.b1>
3. Zinkle S., Wiffen F. Radiation Effects in Refractory Alloys. *AIP Conference Proceedings*, 2004, vol. 699, iss. 1, pp. 733–740. <https://doi.org/10.1063/1.1649637>
4. Egranov A. V. *Interaction of Ionizing Radiation with Matter*. Irkutsk, Publ. of the Irkutsk State University, 2013. 114 p. (in Russian).
5. Novikov G. V., Chivanov A. V., Letnev A. V., Merkulova E. S., Fedorov V. A. The effect of ionizing radiation on the substance. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta = Tomsk State University Journal*, 2008, vol. 13, iss. 1, pp. 62–64 (in Russian).
6. Townsend L. W. Overview of active methods for shielding spacecraft from energetic space radiation. *1st International Workshop on Space Radiation Research and 11th Annual NASA Space Radiation Health Investigators Workshop Arona (Italy), May 27–31, 2000*, pp. 84–85.
7. Buyuk B., Tugrul A. B. Comparison of Lead and WC-Co Materials against Gamma Irradiation. *Acta Physica Polonica A*, 2014, vol. 125, pp. 423–425. <http://doi.org/10.12693/APhysPolA.125.423>
8. AbuAlRoos N. J., Azman M. N., Baharul Amin N. A., Zainon R. Tungsten-based material as promising new lead-free gamma radiation shielding material in nuclear medicine. *Physica Medica*, 2020, vol. 78, pp. 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.ejmp.2020.08.017>
9. Boonin K., Yasaka P., Limkitjaroenporn P., Rajaramakrishna R., Askin A., Sayyed M. I., Kothan S., Kaewkhao J. Effect of BaO on lead free zinc barium tellurite glass for radiation shielding materials in nuclear application. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2020, vol. 550, art. ID 120386. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120386>
10. Almurrayshid M., Alsagabi S., Alssalim Y., Alotaibi Z., Almsalam R. Feasibility of polymer-based composite materials as radiation shield. *Radiation Physics and Chemistry*, 2021, vol. 183, art. ID 109425. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109425>
11. Gurler O., Tarim U. Determination of Radiation Shielding Properties of Some Polymer and Plastic Materials against Gamma-Rays. *Acta Physica Polonica A*, 2016, vol. 130, iss. 1, pp. 236–238. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.130.236>

12. Kurtulus R., Sayyed M. I., Kavaz T., Mahmoud K. A., Tashlykov O. L., Khandaker M. U., Bradley D. A. A lanthanum-barium-borovanadate glass containing Bi₂O₃ for radiation shielding applications. *Radiation Physics and Chemistry*, 2021, vol. 186, art. ID 109557. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109557>
13. More C. V., Alsayed Z., Badawi M. S., Thabet A. A. Pawar P. P. Polymeric composite materials for radiation shielding: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, vol. 19, iss. 3, pp. 2057–2090. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01189-9>
14. McCaffrey J. P., Shen H., Downton B., Mainegra-Hing E. Radiation attenuation by lead and nonlead materials used in radiation shielding garments. *Medical Physics*, 2007, vol. 34, iss. 2, pp. 530–537. <https://doi.org/10.1118/1.2426404>
15. McCaffrey J. P., Mainegra-Hing E., Shen H. Optimizing non-Pb radiation shielding materials using bilayers. *Medical Physics*, 2009, vol. 36, iss. 12, pp. 5586–5594. <https://doi.org/10.1118/1.3260839>
16. El-Sayed A. Waly, Mohamed A. Bourham, Comparative study of different concrete composition as gamma-ray shielding materials. *Annals of Nuclear Energy*, 2015, vol. 85, pp. 306–310. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2015.05.011>
17. Soylu H. M., Yurt Lambrecht F., Ersöz O. A. Gamma radiation shielding efficiency of a new lead-free composite material. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, vol. 305, iss. 2, pp. 529–534. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4051-3>
18. Tishkevich D. I., Zubar T. I., Zhaludkevich A. L., Razanau I. U., Vershinina T. N., Bondaruk A. A., Zhelez-nova E. K. [et al.]. Isostatic Hot Pressed W–Cu Composites with Nanosized Grain Boundaries: Microstructure, Structure and Radiation Shielding Efficiency against Gamma Rays. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, iss. 10, art. ID 1642. <https://doi.org/10.3390/nano12101642>
19. Jaewoo Kim, Duckbong Seo, Byung Chul Lee, Young Soo Seo, Miller W. H. Nano-W Dispersed Gamma Radiation Shielding Materials. *Advanced Engineering Material*, 2014, vol. 16, iss. 9, pp. 1083–1089. <https://doi.org/10.1002/adem.201400127>
20. Tishkevich D. I., Grabchikov S. S., Lastovskii S. B., Trukhanov S. V., Vasin D. S., Zubar T. I., Kozlovskiy A. L. [et al.]. Function composites materials for shielding applications: Correlation between phase separation and attenuation properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 771, pp. 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.209>
21. Jadhav S. D., Dhekne P. P., Brodu E., Hooreweder B. Van, Dadbakhsh S., Kruth J.-P., Humbeeck J. Van, Vanmeensel K. Laser powder bed fusion additive manufacturing of highly conductive parts made of optically absorptive carburized CuCrI powder. *Materials & Design*, 2021, vol. 198, art. ID 109369. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109369>
22. Tianle Xie, Licai Fu, Baolong Gao, Jiajun Zhu, Wulin Yang, Deyi Li, Lingping Zhou. The crystallization character of W-Cu thin films at the early stage of deposition. *Thin Solid Films*, 2019, vol. 690, art. ID 137555. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137555>
23. Kelly J. P., Elmer J. W., Ryerson F. J., Lee J. R. I., Haslam J. J. Directed energy deposition additive manufacturing of functionally graded Al-W composites. *Additive Manufacturing*, 2021, vol. 39, art. ID 101845. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.101845>
24. AbuAlRoos N. J., Baharul Amin N. A., Zainon R. Conventional and new lead-free radiation shielding materials for radiation protection in nuclear medicine: A review. *Radiation Physics and Chemistry*, 2019, vol. 165, art. ID 108439. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108439>
25. Sazali M. A., Rashid N. Kh. A. Md, Hamzah Kh. A review on multilayer radiation shielding. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, vol. 555, iss. 1, art. ID 012008. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/555/1/012008>
26. Tairov Iu. M., Tsvetkov V. F. *Technology of Semiconductor and Dielectric Materials*. 3rd ed. St. Petersburg, Lan' Publ., 2002. 424 p. (in Russian).
27. Fedorchenko I. M., Frantsevich I. N., Radomyselskii I. D. Koval'chenko M. S., Kislyi P. S., Kosolapova T. Ya., Mai V. K., Shcherban' N. I. *Powder Metallurgy: Materials, Technology, Properties, Applications*. Kiev, Naukova dumka Publ., 1985. 624 p. (in Russian).
28. Martínez J., Savoini B., Monge M. A., Muñoz A., Pareja R. Development of oxide dispersion strengthened W alloys produced by hot isostatic pressing. *Fusion Engineering and Design*, 2011, vol. 86, iss. 9–11, pp. 2534–2537. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2011.01.134>
29. Fedotov A., Shendyukov V., Tsybulskaya L., Perevoznikov S., Mengge Dong, Xiangxin Xue, Xiating Feng [et al.]. Electrodeposition conditions-dependent crystal structure, morphology and electronic properties of Bi films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, vol. 887, art. ID 161451. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161451>
30. Xi Zhu, Jigui Cheng, Pengqi Chen, Bangzheng Wei, Yufei Gao, Dalu Gao. Preparation and characterization of nanosized W-Cu powders by a novel solution combustion and hydrogen reduction method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 793, pp. 352–359. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.163>
31. Yuan Li, Guoqiang Luo, Yi Sun, Jian Zhang, Qiang Shen, Lianmeng Zhang. Microstructure and mechanical properties investigation of WCu composites prepared from dual-layer coated powders. *Applied Surface Science*, 2020, vol. 516, art. ID 146098. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146098>
32. Şakara E., Özpolatlı Ö. F., Alımcı B., Sayyed M. I., Kurudireka M. Phy-X/PSD: Development of a user friendly online software for calculation of parameters relevant to radiation shielding and dosimetry. *Radiation Physics and Chemistry*, 2020, vol. 166, art. ID 108496. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108496>
33. Chen S., Bourham M., Rabiei A. Attenuation efficiency of X-ray and comparison to gamma ray and neutrons in composite metal foams. *Radiation Physics and Chemistry*, 2015, vol. 117, pp. 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.07.003>
34. Choppin G., Liljenzin J.-O., Rydberg J., Ekberg C. *Radiochemistry and Nuclear Chemistry. Chapter 7: Absorption of Nuclear Radiation*. 4th Ed. Academic Press, 2013, pp. 163–208. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-405897-2.00007-0>

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-3-196-207>

УДК 621.762.8



Оригинальная статья

Л. Н. Дьячкова^{1*}, П. А. Витязь², А. А. Зверко³

¹*Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа,
ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Республика Беларусь*

²*Управление аэрокосмической деятельности аппарата Национальной академии наук Беларуси,
пр. Независимости, 66, 220072, Минск, Республика Беларусь*

³*Белорусский национальный технический университет,
пр. Независимости, 65, 220072, Минск, Республика Беларусь*

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В АНТИФРИКЦИОННОМ
КОМПОЗИЦИОННОМ ПОРОШКОВОМ ИНФИЛЬТРИРОВАННОМ
МЕДНЫМ СПЛАВОМ МАТЕРИАЛЕ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА (ПСЕВДОСПЛАВЕ)
ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ**

Аннотация. Представлены результаты исследований процесса структурообразования в антифрикционном композиционном порошковым инфильтрированным медным сплавом материале на основе железа (псевдосплаве) при термической и высокотемпературной термомеханической обработке (ВТМО). Показано, что после инфильтрации структура псевдосплава состоит из участков стального каркаса с практически однородной по углероду структурой перлита и небольшим количеством цементита, участков медной фазы, расположенных по границам и в стыках частиц стального каркаса, включений сульфидов преимущественно в медной фазе. В процессе закалки происходит перераспределение углерода в частицах стального каркаса, на границе с медной фазой образуется слой толщиной 2–5 мкм с повышенным содержанием углерода. При ВТМО происходит измельчение структуры, образование макротекстуры, уменьшение толщины прослоек медной фазы, зависящей от степени деформации. Степень деформации влияет также на структуру стального каркаса. После ВТМО со степенью деформации 30 % структура состоит из бесструктурного мартенсита, троосто-мартенсита и остаточного аустенита, при этом в приграничных с медной фазой участках содержание углерода несколько меньше; со степенью деформации 50 % – бесструктурного мартенсита и на 20–25 % большего содержания аустенита, при этом распределение углерода более однородное, а изменение содержания меди, олова и железа плавное. Установлено, что вследствие активации диффузионных процессов в процессе деформации при ВТМО сульфиды молибдена распадаются и образуют сульфиды железа и меди различного состава, молибден легирует железную основу или образует карбид. Полученные результаты могут быть использованы при разработке высокопрочных антифрикционных материалов для тяжело нагруженных узлов трения.

Ключевые слова: композиционный антифрикционный материал на основе железа, инфильтрация медным сплавом, закалка, отпуск, высокотемпературная термомеханическая обработка, структура

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: Дьячкова Лариса Николаевна* – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Института порошковой металлургии имени академика О. В. Романа. <https://orcid.org/0000-0003-1850-6221>. E-mail: dyachkova@tut.by; Витязь Петр Александрович – академик Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук, профессор, начальник управления аэрокосмической деятельности аппарата Национальной академии наук Беларуси. <https://orcid.org/0000-0001-9950-2120>. E-mail: vitiaz@prezidium.bas-net.by; Зверко Александра Александровна – старший преподаватель Белорусского национального технического университета. E-mail: msfbntu306@gmail.com

Вклад авторов: Дьячкова Лариса Николаевна – обоснование концепции, планирование исследования, разработка методологии исследования, сбор, анализ и систематизация данных, обобщение результатов исследования; написание и оформление текста рукописи; Витязь Петр Александрович – обсуждение результатов исследования, редактирование текста рукописи; Зверко Александра Александровна – работа с графическим материалом.

Для цитирования: Дьячкова, Л. Н. Особенности структурообразования в антифрикционном композиционном порошковым инфильтрированным медным сплавом материале на основе железа (псевдосплаве) при высокотемпературной термомеханической обработке / Л. Н. Дьячкова, П. А. Витязь, А. А. Зверко // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2023. – Т. 68, № 3. – С. 196–207. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-3-196-207>

Поступила в редакцию: 11.04.2023

Утверждена к публикации: 07.09.2023

Подписана в печать: 21.09.2023

Original article

Larisa N. Dyachkova^{1*}, Pyotr A. Vytiaz², Alexandra A. Zverko³

¹Academician O. V. Roman Powder Metallurgy Institute,
41, Platonov Str., 220005, Minsk, Republic of Belarus

²Department of Aerospace Activity of the Apparatus of the National Academy of Sciences of Belarus,
66, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus

³Belarusian National Technical University,
65, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus

FEATURES OF STRUCTURE FORMATION IN ANTIFRICTION COMPOSITE POWDER INFILTRATED WITH COPPER ALLOY MATERIAL BASED ON IRON (PSEUDO-ALLOY) UNDER HIGH-TEMPERATURE THERMOMECHANICAL TREATMENT

Abstract. The results of studies of the structure formation process in an iron-based antifriction composite powder material infiltrated with a copper alloy (pseudo-alloy) during thermal and high-temperature thermomechanical treatment (HTMT) are presented. It is shown that after infiltration the structure of the pseudo-alloy consists of sections of the steel skeleton with a perlite structure almost homogeneous in carbon and a small amount of cementite, sections of the copper phase located along the boundaries and at the joints of the particles of the steel skeleton, sulfide inclusions mainly in the copper phase. In the process of hardening, carbon is redistributed in the particles of the steel skeleton; a layer 2–5 μm thick with an increased carbon content is formed at the boundary with the copper phase. During HTMT, the structure is refined, a macrotexture is formed, and the thickness of the copper phase interlayers decreases, depending on the degree of deformation. The degree of deformation also affects the structure of the steel skeleton. After HTMT with a degree of deformation of 30 %, the structure consists of structureless martensite, troost-martensite and residual austenite, and in the areas adjacent to the copper phase the carbon content is slightly lower, with a degree of deformation of 50 % – structureless martensite, 25 % more austenite content, more uniform distribution of carbon. It has been established that, due to the activation of diffusion processes during deformation during HTMT, molybdenum sulfides decompose and form iron and copper sulfides of various compositions; molybdenum alloys the iron base or forms carbide. The investigation results can be used in the development of high-strength antifriction materials for heavily loaded friction units.

Keywords: iron-based composite anti-friction material, copper alloy infiltration, quenching, tempering, high-temperature thermomechanical processing, structure

Conflict of interest: the authors declare that there is no conflict of interest.

Information about the authors: Larisa N. Dyachkova* – Dr. Sci. (Engineering), Associate Professor, Chief Researcher of the Laboratory at Academician O. V. Roman Powder Metallurgy Institute. <https://orcid.org/0000-0003-1850-6221>. E-mail: dyachkova@tut.by; Pyotr A. Vityaz – Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, Dr. Sci. (Engineering), Professor, Head of the Department of Aerospace Activities of the Apparatus of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0000-0001-9950-2120>. E-mail: vityaz@presidium.bas-net.by; Alexandra A. Zverko – Senior Lecturer at Belarusian National Technical University. E-mail: msfbntu306@gmail.com

Contribution of the authors: Larisa N. Dyachkova – substantiation of the concept, research planning, development of the research methodology, data collection and analysis and systematization, studies results generalization; writing and formatting of the text of the manuscript; Pyotr A. Vityaz – discussion of the results of the investigations, editing the text of the manuscript; Alexandra A. Zverko – work with graphic material.

For citation: Dyachkova L. N., Vityaz P. A., Zverko A. A. Features of structure formation in antifriction composite powder infiltrated with copper alloy material based on iron (pseudo-alloy) under high-temperature thermomechanical treatment. *Vestsi Natsyyanal'най akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2023, vol. 68, no. 3, pp. 196–207 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2020-65-1-196-207>

Received: 11.04.2023

Approved for publication: 07.09.2023

Signed to the press: 21.09.2023

Введение. Работоспособность машин и механизмов и их долговечность во многом зависят от условий работы и характеристик узлов трения, основой которых являются подшипники скольжения, успешное применение которых обусловлено разработкой антифрикционных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами [1, 2]. Для длительной и надежной работы подшипников необходимо выполнение следующих требований к свойствам антифрикционных материалов: высокая износостойкость; низкий коэффициент трения; высокая задиростойкость; способность материала поглощать твердые частицы; высокая коррозионная стойкость в среде смазочного материала; хорошая прирабатываемость; удовлетворительное сопротивление усталости, то есть способность не разрушаться под действием изменяющихся нагрузок во всем диапазоне рабочих температур; технологичность и невысокая стоимость; отсутствие каталитической активности по отношению к маслам [3].

Существенное различие в условиях эксплуатации подшипников скольжения вызывает необходимость разработки широкой гаммы антифрикционных материалов на основе черных и цветных металлов, керамики, полимеров, углерода. В настоящее время существует значительное количество антифрикционных материалов на металлической основе, которые широко используются в изделиях общего машиностроения, работающих в обычных условиях, и в изделиях специального назначения, эксплуатируемых в сложных условиях [4–8].

Вследствие высоких нагрузок при тяжелом режиме эксплуатации подшипников скольжения смазочный слой теряет сплошность, коэффициент трения повышается, соответственно растет температура в зоне трения [9]. Для тяжелых условий работы особое значение приобретают такие свойства, как прочность, теплопроводность, термостойкость, самосмазываемость, несущая способность и сопротивление усталости [10–12]. В связи с этим особое значение для работоспособности тяжело нагруженного узла трения имеют не только удовлетворительные триботехнические характеристики, но и высокая прочность, теплопроводность, коррозионная и жаростойкость материалов подшипников. Анализ достижений современного трибоматериаловедения позволяет сделать вывод о том, что антифрикционные материалы нового поколения для тяжело нагруженных режимов работы должны иметь гетерогенную структуру и, согласно основному принципу их конструирования, состоять из компонентов, существенно различающихся по твердости [13, 14]. Такое строение имеют композиционные материалы, получаемые инфильтрацией порошковых каркасов из износостойких, прочных материалов, сплавами с температурой плавления значительно меньшей, чем каркаса. Это так называемые псевдосплавы, наиболее применяемыми среди которых являются псевдосплавы железо – медный сплав, имеющие высокоплотное состояние и повышенную теплопроводность [15–18].

Для улучшения триботехнических свойств указанных материалов при ограниченной подаче смазки и повышенных нагрузках в железный каркас вводят твердые смазки. К ним относятся сульфиды, селениды, йодиды, хлориды, фториды, нитриды и оксиды металлов, но наиболее широкое распространение из них получили сернистые соединения молибдена, марганца, фторид кальция [19–21]. Введение дисульфида молибдена или марганца в порошковые стали позволяет применять их для изготовления деталей трения, работающих при повышенных скоростях, нагрузках и температурах.

При больших нагрузках уровень прочности псевдосплавов порошковая легированная сталь – медный сплав недостаточный, поэтому их упрочняют методами термической или деформационной обработки [22–24]. Применение термомеханической обработки для упрочнения порошковых сталей более эффективно, чем для компактных, так как наряду со структурными процессами, происходящими при термомеханической обработке, существенно снижается пористость сталей. Наиболее значительные упрочнение и уплотнение порошковых материалов достигаются при высокотемпературной термомеханической обработке (ВТМО) с деформацией прокаткой, штамповкой, экструзией и др. [25] еще и потому, что, поскольку порошковые стали являются наследственно мелкозернистыми, в них не происходит значительный рост зерна при перегреве, как в компактных материалах [26].

Вследствие сложного строения псевдосплавов особое значение для достижения высокого уровня свойств имеют структурные превращения, которые происходят в фазовых составляющих материала в процессе обработки. В связи с этим исследования процессов структурообразования играют важную роль.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния высокотемпературной термомеханической обработки на формирование структуры антифрикционных композиционных порошковых инфильтрированных медным сплавом материалов на основе железа.

Методика исследований. В качестве антифрикционного материала успешно применяются псевдосплавы, получаемые инфильтрацией оловянной бронзой [26], поэтому в работе исследовали псевдосплав, полученный инфильтрацией бронзой BrO_5 спрессованных каркасов из порошковой стали с 1,2 % графита и 1 % дисульфида молибдена, – ЖГр1,2Мс1Д17О1.

Шихту на основе железа и меди получали смешиванием в шаровом смесителе типа «пьяная бочка» в течение 1,5 ч из порошков в состоянии поставки железа марки ПЖРВ (ГОСТ 9849-86), графита карандашного марки ГК-1 (ГОСТ 4404-78), меди марки ПМС-1 (ГОСТ 4960-75), олова

марки ПО-1 (ГОСТ 9723-73), дисульфида молибдена (ТУ 48-19-133-90). В шихту на основе меди дополнительно вводили железо в количестве 5 % и специальные добавки в количестве 1,5 % для исключения эрозии при инфильтрации.

Из шихты на основе железа прессовали образцы диаметром 50 мм по упору с целью получения относительной плотности 82–83 %. Инфильтрацию спрессованных каркасов осуществляли в атмосфере эндогаза при температуре 1140 °С при контакте прессовок из порошковой бронзы необходимой массы.

Поскольку исследуемые псевдосплавы обладают повышенной коррозионной стойкостью, нагрев заготовок при закалке и ВТМО проводили на воздухе.

Закалку осуществляли с температуры 800 °С в воду, после чего образцы отпускали при температуре 200 °С в течение 1 ч. ВТМО проводили по схеме: нагрев до температуры 800 °С, деформирование методом штамповки при температуре 750 °С со степенями 30 и 50 %, быстрое охлаждение (закалка) в воде, отпуск при температуре 200 и 500 °С 1 ч.

Структуру исследовали на металлографическом микроскопе MEF-3 (Австрия), а также на электронном микроскопе Mira (Чехия) с приставкой INCA 350 фирмы Oxford Instruments (Великобритания), предназначенной для микрорентгеноспектрального анализа. Шлифы изготавливали в направлении, параллельном и перпендикулярном направлению приложения давления, и травили 4%-ным раствором пикриновой кислоты в этиловом спирте.

Результаты исследований. Исследование образцов после инфильтрации выявило, что структура состоит из участков стального каркаса со структурой перлита с небольшим количеством цементита и участков медной фазы, расположенных по границам и в стыках частиц стального каркаса (рис. 1). Структура частиц железного каркаса практически однородная по углероду. Включения сульфидов расположены в частицах на основе железа, но преимущественно в медной фазе (рис. 2). Так как инфильтрация проводилась при температуре 1140 °С, дисульфид молибдена разлагался с образованием сульфида Mo_2S_3 и свободной серы [27], которая, взаимодействуя с медью, образует сульфиды меди.

Микрорентгеноспектральный анализ структуры выявил (рис. 3, а), что в участках стального каркаса на границе с медной фазой инфильтрата отмечается содержание меди 6,5–10,8 % (рис. 3, таблица, спектры 10–13), на расстоянии 5–8 мкм от границы содержание меди снижается до 2,1–2,5 %, а в центре медь отсутствует. Распределение меди оказывает влияние на распределение углерода в участках стального каркаса. Наибольшее содержание углерода наблюдается в центре участков стального каркаса, а на границе с медной фазой из-за повышенного содержания меди содержание углерода уменьшается (рис. 3, б).

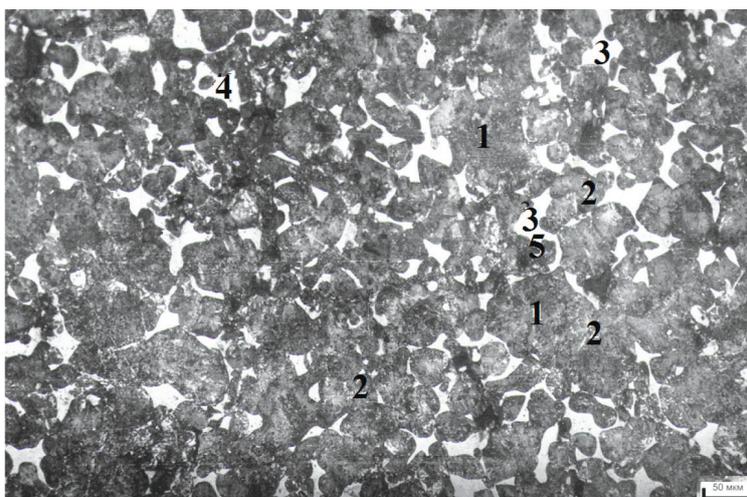
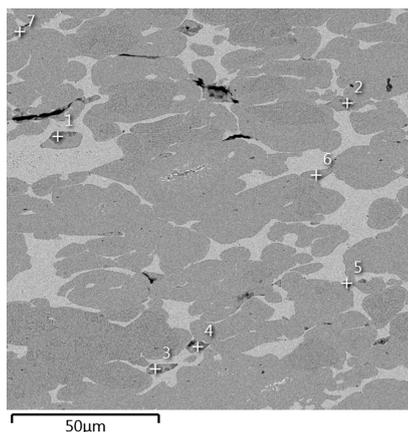


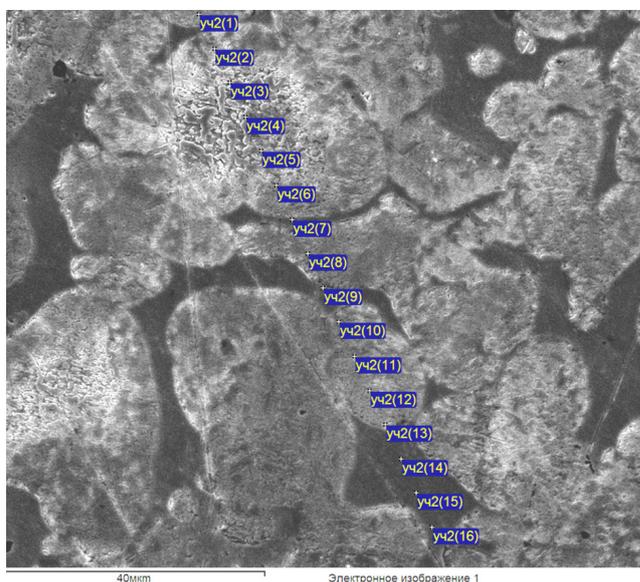
Рис. 1. Структура псевдосплава ЖГр1,2МоС₂1Д₁₇О1 после инфильтрации: 1 – стальной каркас с перлитной структурой; 2 – цементит; 3 – медная фаза; 4 – сульфид меди; 5 – сульфид молибдена

Fig. 1. The structure of the pseudo-alloy FeGr1.2MoS₂1Cu17Sn1 after infiltration: 1 – steel skeleton with a pearlite structure; 2 – cementite; 3 – copper phase; 4 – copper sulfide; 5 – molybdenum sulfide



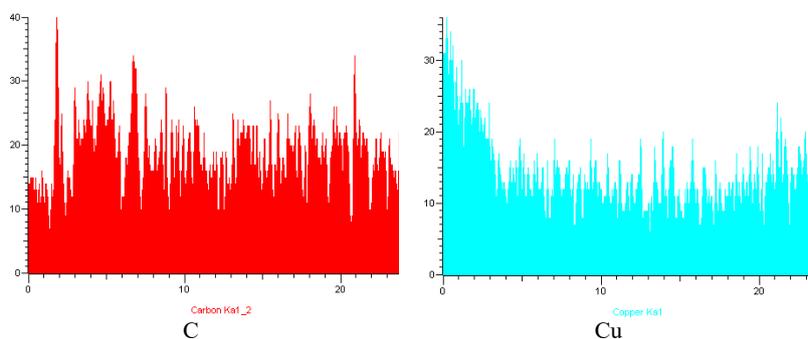
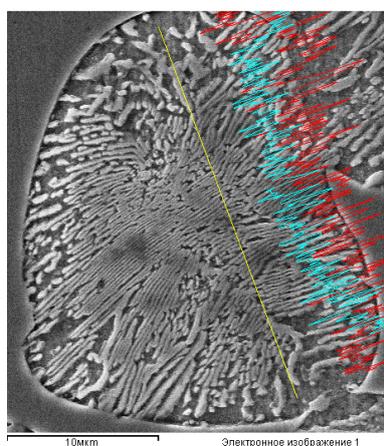
№ спектра	S, %	Mo, %	Cu, %	Sn, %	Fe, %
1	35,6	12,3	24,3	0,1	Ост.
2	30,9	6,1	32,4	0,0	Ост.
3	22,7	1,4	52,1	0,2	Ост.
4	23,2	1,3	47,9	0,0	Ост.
5	22,4	1,7	47,2	0,2	Ост.
6	21,7	1,3	52,4	0,1	Ост.
7	21,7	0,7	50,3	0,0	Ост.

Рис. 2. Электронная структура в режиме BSE и точечный анализ псевдосплава ЖГр_{1,2}МоS₂1Cu₁₇Sn₁ после инфильтрации
Fig. 2. Electronic structure in the BSE regime and point analysis of the pseudo-alloy FeGr_{1.2}MoS₂1Cu₁₇Sn₁ after infiltration



№ спектра	Cu, %	Sn, %	Fe, %
1	6,8	0,0	Ост.
2	2,5	0,0	Ост.
3	0,0	0,0	Ост.
4	0,0	0,0	Ост.
5	0,0	0,0	Ост.
6	2,1	0,0	Ост.
7	85,5	6,5	Ост.
8	6,7	0,0	Ост.
9	76,98	5,4	Ост.
10	8,2	0,0	Ост.
11	7,4	0,0	Ост.
12	7,0	0,0	Ост.
13	11,0	0,9	Ост.
14	89,4	6,0	Ост.
15	89,1	5,5	Ост.
16	89,4	5,7	Ост.

a



b

Рис. 3. Распределение железа, меди, олова и углерода в участках стального каркаса и инфильтрата псевдосплава ЖГр_{1,2}МоS₂1Cu₁₇Sn₁: a – железо, медь и олово; b – углерод и медь

Fig. 3. The distribution of iron, copper, tin and carbon in the sections of the steel skeleton and the infiltrate of the pseudo-alloy FeGr_{1.2}MoS₂1Cu₁₇Sn₁: a – iron, copper and tin; b – carbon and copper

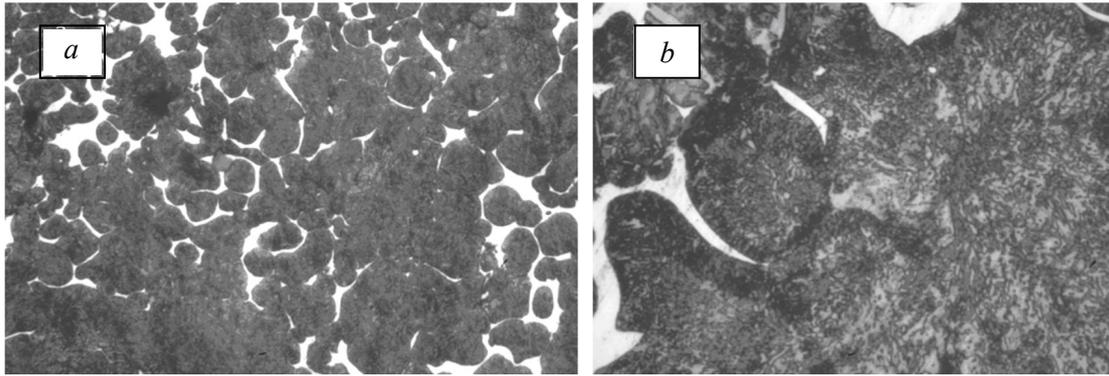


Рис. 4. Структура псевдосплава ЖГр_{1,2}МоС₁Д₁₇О₁ после закалки и низкого отпуска: *a* –100×; *b* –500×
Fig. 4. The pseudo-alloy FeGr_{1.2}MoS₂1Cu17Sn1 structure after quenching and low tempering: *a* –100×; *b* –500×

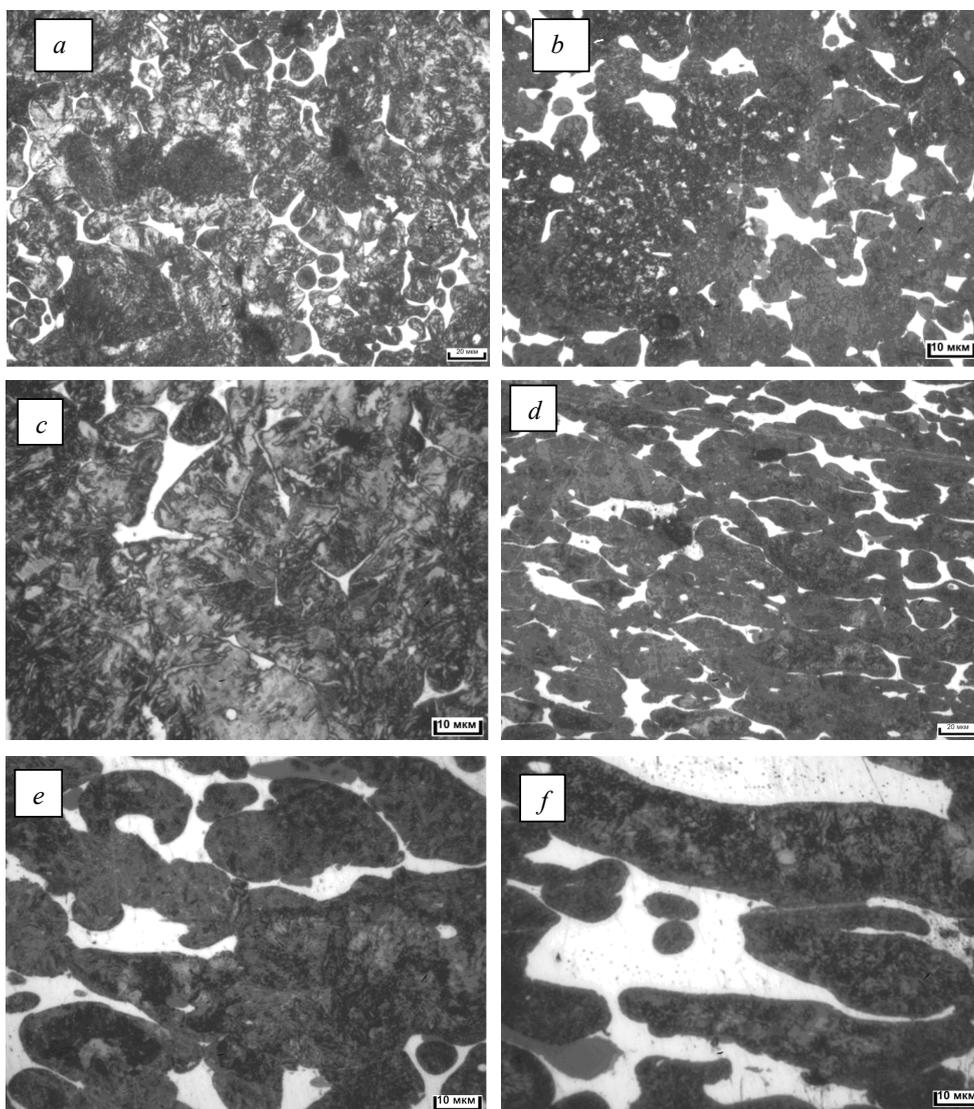


Рис. 5. Структура псевдосплава ЖГр_{1,2}МоС₁Д₁₇О₁ после высокотемпературной термомеханической обработки со степенью деформации 30 % и отпуска: *a–c* – в направлении, перпендикулярном деформации; *d–f* – в направлении деформации; *a, b* – температура отпуска 200 °С; *c–f* – температура отпуска 500 °С
Fig. 5. The pseudo-alloy FeGr_{1.2}MoS₂1Cu17Sn1 structure after high temperature thermomechanical treatment with the deformation degree of 30 % and tempering: *a–c* – in the direction perpendicular to the deformation; *d–f* – in the direction of deformation; *a, b* – tempering temperature 200 °С; *c–f* – tempering temperature 500 °С

Закалка образцов привела к повышению твердости псевдосплава с 238–342 НВ до 455–497 НВ за счет образования троосто-мартенситной структуры (рис. 4, *a*). Поскольку при нагреве под закалку происходит диффузия меди из приграничных с медной фазой участков стального каркаса в их центр, на границе с медной фазой увеличивается содержание углерода и образуется слой толщиной 2–5 мкм, который хорошо идентифицируется при увеличении 500×. Это подтверждается повышенной травимостью поверхностного слоя частиц стального каркаса (рис. 4, *b*).

Проведенные ранее исследования показали, что горячая штамповка обеспечивает повышение прочности псевдосплавов в 1,5–3 раза, ударной вязкости – в 1,5–2,5 раза, пластичности – на 1,5–2,0 % [28]. Еще в большей степени повышение свойств достигается сочетанием пластической деформации и термической обработки – термомеханической обработкой по различным

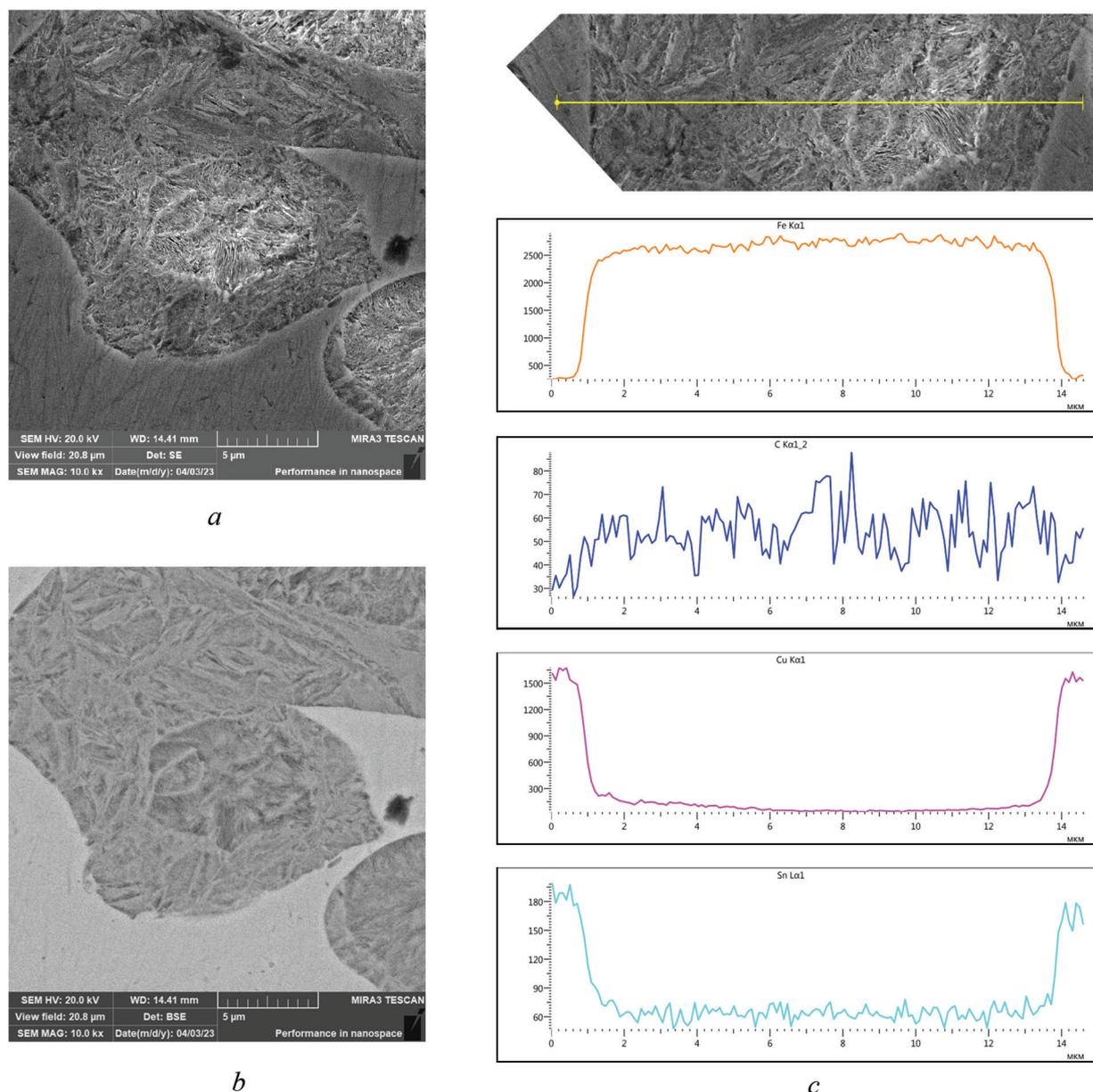


Рис. 6. Структура псевдосплава ЖГр_{1,2}МоS₂1Cu₁₇Sn₁ после высокотемпературной термомеханической обработки со степенью деформации 30 %: *a* – режим SE; *b* – режим BSE; *c* – распределение элементов (Fe, C, Cu, Sn)

Fig. 6. The pseudo-alloy FeGr_{1.2}MoS₂1Cu₁₇Sn₁ structure after high temperature thermomechanical treatment with a degree of deformation of 30 %: *a* – in the SE regime; *b* – in the BSE regime; *c* – distribution of elements (Fe, C, Cu, Sn)

схемам [26]. При пластической деформации в материале увеличивается плотность несовершенств кристаллического строения – дислокаций, вакансий, мало- и высокоугловых границ, и изменяется характер их распределения [29], поэтому фазовые превращения при термомеханической обработке происходят в условиях повышенной плотности дефектов решетки. При ВТМО упрочнение осуществляется за счет наследования мартенситом дислокационной структуры упрочненного исходного аустенита.

Исследование структуры псевдосплава ЖГр1,2Мс1Д17О1, подвергнутого ВТМО, показало, что при деформации образуется макротекстура, так как структура в параллельном и перпендикулярном деформации направлениях различается (рис. 5).

В структуре псевдосплава после ВТМО со степенью деформации 30 % и отпуска при 200 °С в направлении, перпендикулярном деформации, отмечается уменьшение размера зерен в стальном каркасе и появление большего количества тонких участков медной фазы (см. рис. 5, *a*). Зерна меньшего размера в стальном каркасе представляют собой бесструктурный мартенсит и троост-мартенсит, большего размера – троостит с остаточным аустенитом (мелкодисперсные светлые включения) (см. рис. 5, *b*).

При отпуске при температуре 500 °С прочность псевдосплава повысилась на 50–150 МПа благодаря тому, что при высокотемпературном отпуске остаточный аустенит распадается, структура стального каркаса становится преимущественно бейнитной (см. рис. 5, *c*), а в медной фазе происходит старение – выделение ультрадисперсных фаз (см. рис. 5, *f*). Согласно [30], это могут быть фазы Fe_4Cu_3 и $\eta-Cu_6Sn_5$.

Микрорентгеноспектральный анализ выявил, что в стальном участке так же, как и после закалки, имеет место неоднородный состав по углероду и меди (рис. 6, *a, b*). В приграничных с медной фазой участках содержание углерода несколько меньше, а изменение содержания меди, олова и железа плавное (рис. 6, *c*).

Увеличение степени деформации при ВТМО до 50 % приводит к еще большему измельчению структуры стального каркаса псевдосплава, уменьшению толщины прослоек медной фазы (рис. 7, *a*), а также увеличению содержания остаточного аустенита на 20–25 % (рис. 7, *b*). Так как

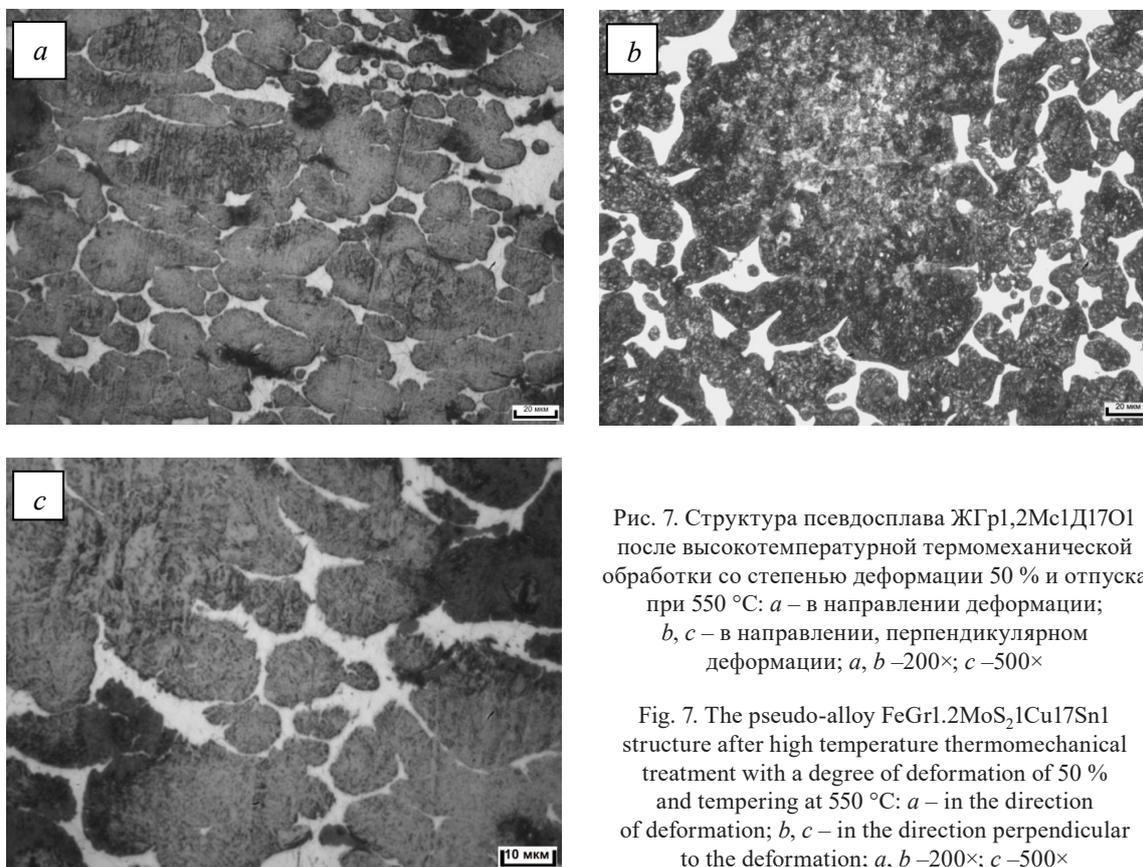
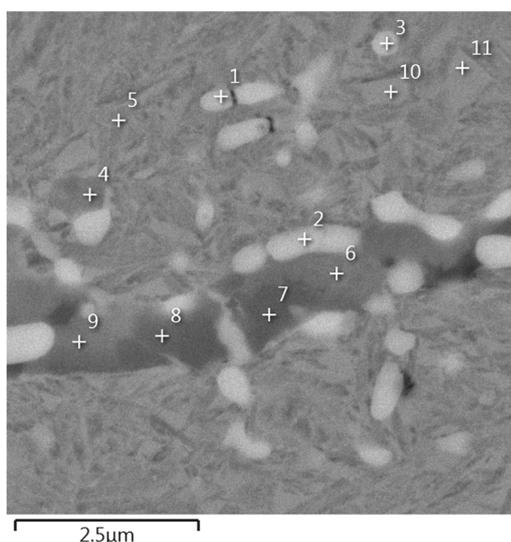


Рис. 7. Структура псевдосплава ЖГр1,2Мс1Д17О1 после высокотемпературной термомеханической обработки со степенью деформации 50 % и отпуска при 550 °С: *a* – в направлении деформации; *b, c* – в направлении, перпендикулярном деформации; *a, b* –200×; *c* –500×

Fig. 7. The pseudo-alloy FeGr1.2MoS₂.1Cu17Sn1 structure after high temperature thermomechanical treatment with a degree of deformation of 50 % and tempering at 550 °C: *a* – in the direction of deformation; *b, c* – in the direction perpendicular to the deformation; *a, b* –200×; *c* –500×

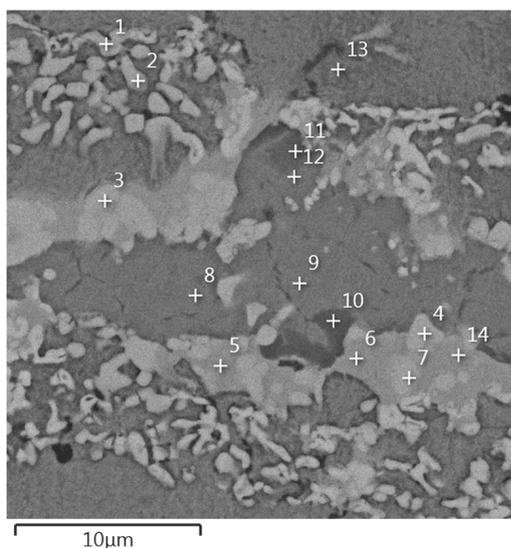
из-за повышенного количества дефектов имеет место ускорение диффузионных процессов, увеличивается количество меди и однородность по углероду в стальном участке. Структура стального каркаса представляет собой бесструктурный мартенсит (рис. 7, *с*).

Исследование структуры псевдосплава на сканирующем микроскопе выявило, что вследствие активации диффузионных процессов сульфиды молибдена распадаются и образуют сульфиды железа и меди различного состава, молибден легирует железную основу или образует карбид (рис. 8). Кроме того, микрорентгеноспектральный анализ показал, что в сульфиде молибдена содержится марганец, по-видимому, в виде сульфида, что проявилось при исследовании сульфида в режиме BSE. Сульфид с большим содержанием марганца в структуре более темный (рис. 8, *а*, спектры 7, 8; рис. 8, *б*, спектры 10, 11), с большим содержанием молибдена – более светлый (рис. 8, *а*, спектры 2, 4, 9). Как уже было отмечено, имеют место также сульфиды меди (рис. 8, *а*, спектр 6; рис. 8, *б*, спектры 8, 9, 12).



№ спектра	S, %	Mo, %	Mn, %	Cu, %	Sn, %	Fe, %
1	0,9	36,8	0,0	2,8	0,1	Ост.
2	4,1	28,9	1,6	6,7	0,0	Ост.
3	0,7	35,8	0,0	2,5	0,0	Ост.
4	7,1	12,5	0,3	23,9	0,0	Ост.
5	0,1	2,2	0,1	4,9	0,0	Ост.
6	16,1	3,3	5,0	36,2	0,1	Ост.
7	18,0	3,1	25,8	12,5	0,2	Ост.
8	16,9	11,8	22,3	11,3	0,3	Ост.
9	15,5	9,3	4,1	29,0	0,2	Ост.
10	0,2	2,15	0,1	5,7	0,1	Ост.
11	0,0	2,2	0,0	6,1	0,0	Ост.

а



№ спектра	S, %	Mo, %	Mn, %	Cu, %	Sn, %	Fe, %
1	1,2	47,5	0,0	2,0	0,2	Ост.
2	0,8	38,0	0,0	2,4	0,2	Ост.
3	0,6	47,1	0,2	9,8	1,0	Ост.
4	1,1	51,7	0,1	2,9	0,1	Ост.
5	0,0	0,7	0,1	79,4	4,4	Ост.
6	0,2	0,0	0,2	81,9	4,7	Ост.
7	1,1	50,8	0,0	4,9	0,4	Ост.
8	23,3	0,2	1,3	55,2	0,0	Ост.
9	23,3	0,6	1,5	54,7	0,1	Ост.
10	31,1	0,9	37,9	9,6	0,1	Ост.
11	27,3	1,0	26,0	26,1	0,2	Ост.
12	22,9	0,0	5,0	52,3	0,0	Ост.
13	0,0	2,3	0,1	6,5	0,0	Ост.
14	0,0	2,0	0,1	79,7	5,33	Ост.

б

Рис. 8. Включения сульфида в псевдосплаве ЖГр1,2МоS₂1Cu17Sn1 после высокотемпературной термомеханической обработки, режим BSE: *а* – со степенью деформации 30 %; *б* – со степенью деформации 50 %
Fig. 8. The sulfide inclusions in the pseudo-alloy FeGr_{1.2}MoS₂1Cu17Sn1 after high temperature thermomechanical treatment, BSE regime: *а* – with a degree of deformation of 30 %; *б* – with a degree of deformation of 50 %

Образование карбида молибдена в виде белых округлых включений подтверждают спектры 1, 3 на рис. 8, а и 1, 2, 3, 7 – на рис. 8, б, причем после ВТМО со степенью деформации 50 % таких включений значительно больше благодаря активации диффузионных процессов.

Создание композитной структуры в псевдосплаве при ВТМО позволяет предположить о существенном повышении его триботехнических свойств.

Заключение. Исследованы особенности процесса структурообразования в антифрикционном композиционном порошковом инфильтрированном медным сплавом материале на основе железа (псевдосплаве) при термической и высокотемпературной термомеханической обработке. Показано, что после инфильтрации структура псевдосплава состоит из участков стального каркаса с практически однородной по углероду структурой перлита с небольшим количеством цемента, участков медной фазы, расположенных по границам и в стыках частиц стального каркаса, включений сульфидов, расположенных преимущественно в медной фазе.

В процессе закалки углерод перераспределяется по частицам стального каркаса. На границе с медной фазой образуется слой толщиной 2–5 мкм с повышенным содержанием углерода.

При ВТМО происходят измельчение структуры, образование макротекстуры, уменьшение толщины прослоек медной фазы, зависящей от степени деформации. Степень деформации влияет также на структуру стального каркаса. После ВТМО со степенью деформации 30 % структура состоит из бесструктурного мартенсита, троосто-мартенсита и остаточного аустенита, при этом в приграничных с медной фазой участках содержание углерода несколько меньше; со степенью деформации 50 % – бесструктурного мартенсита и на 20–25 % большего содержания аустенита, при этом распределение углерода более однородное, изменение содержания меди, олова и железа плавное.

Установлено, что вследствие активации диффузионных процессов при деформации в процессе ВТМО сульфиды молибдена распадаются и образуют сульфиды железа и меди различного состава, молибден легирует железную основу или образует карбид.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке высокопрочных антифрикционных материалов для тяжело нагруженных узлов трения.

Список использованных источников

1. Сорокин, Г. М. Проблемы технического обновления различных отраслей машиностроения / Г. М. Сорокин // Трение и износ. – 2001. – Т. 22, № 3. – С. 322–331.
2. Гаркунов, Д. Н. Триботехника. Конструирование, изготовление и эксплуатация машин / Д. Н. Гаркунов. – М.: МСХА, 2002. – 626 с.
3. Совершенствование материалов для подшипников скольжения двигателей внутреннего сгорания: обзор / Н. П. Буровская [и др.] // Труды ВИАМ. – 2020. – № 1 (85). – С. 78–91. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-1-78-91>
4. Филиппов, М. А. Трение и антифрикционные материалы / М. А. Филиппов, О. Ю. Шешуков. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2021. – 204 с.
5. Антифрикционные материалы на основе полимерных волокон / Г. С. Кулагина [и др.] // Труды ВИАМ. – 2022. – № 11 (117). – С. 48–59. [10.18577/2307-6046-2022-0-11-48-59](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2022-0-11-48-59)
6. Федорченко, И. М. Композиционные спеченные антифрикционные материалы / И. М. Федорченко, Л. И. Пугина. – Киев: Наук, думка, 1980. – 404 с.
7. Иванов, В. А. Системный подход к созданию антифрикционных материалов и узлов трения / В. А. Иванов. – Хабаровск: Изд-во ТОГУ, 2015. – 239 с.
8. Колесников, В. И. Математические модели и экспериментальные исследования – основа конструирования гетерогенных антифрикционных материалов / В. И. Колесников, О. А. Беляк. – М.: Физматлит, 2021. – 216 с.
9. Чичинадзе, А. В. Трение, износ и смазка (трибология и триботехника) / А. В. Чичинадзе, Э. М. Берлинер, Э. Д. Браун. – М.: Машиностроение, 2003. – 576 с.
10. Каблов, Е. Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России / Е. Н. Каблов // Интеллект и технологии. – 2016. – № 2 (14). – С. 16–21.
11. Каблов, Е. Н. Без новых материалов нет будущего / Е. Н. Каблов // Металлург. – 2013. – № 12. – С. 4–8.
12. Kopeliovich D. Engine Bearing materials [Electronic resource]. – 2019. – Mode of access: <http://www.enginepartssuk.net/sites/default/files/Engine-Bearing-materials.pdf>
13. Триботехническое материаловедение и триботехнология / Н. Е. Денисова [и др.]. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2006. – 248 с.
14. Тучинский, Л. И. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки / Л. И. Тучинский. – М.: Металлургия, 1986. – 208 с.

15. Латыпов, М. Г. Структура и свойства метастабильных псевдосплавов сталь–медь / М. Г. Латыпов, Е. В. Чепухина, А. А. Шацов // Перспективные материалы. – 2008. – № 2. – С. 63–68.
16. Композиционные материалы в технике / Д. М. Карпинос [и др.]. – Киев: Техніка, 1985. – 152 с.
17. Семенов, А. П. Антифрикционные материалы: опыт применения и перспективы / А. П. Семенов // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2007. – № 12. – С. 21–36.
18. Иванов, В. В. Получение и свойства медьсодержащих композиционных материалов электротехнического назначения: дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.06 / В. В. Иванов. – Красноярск, 2001. – 363 с.
19. Краснобаев, А. Г. Конструирование структуры композиционных материалов на основе железа с заданными функциональными свойствами: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01 / А. Г. Краснобаев. – Ростов н/Д, 2005. – 198 с.
20. Определение оптимального количества твердой смазки композиционных антифрикционных материалов / Г. Х. Карапетян [и др.] // Порошковая металлургия. – 1988. – № 6. – С. 85–88.
21. Брейтуэйт, Е. Р. Твердые смазочные материалы и антифрикционные покрытия / Е. Р. Брейтуэйт. – М.: Химия, 1967. – 245 с.
22. Анциферов, Н. Н. Конструктивная прочность концентрационно-неоднородных порошковых сталей / Н. Н. Анциферов, А. А. Масленников, В. Н. Шацов. – Пермь: Перм. гос. техн. ун-т, 1996. – 206 с.
23. Шацов, А. А. Оптимизация состава и режима термообработки композиционного материала сталь – медь / А. А. Шацов // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1998. – № 5. – С. 52–56.
24. Особенности текстурирования при холодной прокатке псевдосплавов / Р. В. Минакова [и др.] // Порошковая металлургия. – 2000. – № 1–2. – С. 88–96.
25. Дьячкова, Л. Н. Исследование структуры и свойств инфильтрированного материала на основе железа, подвергнутого термомеханической обработке / Л. Н. Дьячкова // Материалы, технологии, инструменты. – 2007. – Т. 12, № 3. – С. 46–51.
26. Дьячкова, Л. Н. Порошковые материалы на основе железа с повышенными механическими и триботехническими свойствами / Л. Н. Дьячкова. – Минск: Беларус. навука, 2020. – 203 с.
27. Patnaik, Pradyot. Handbook of Inorganic Chemicals / Patnaik Pradyot. – McGraw-Hill Education, 2003. – 1125 p.
28. Дьячкова, Л. Н. Закономерности упрочнения псевдосплавов сталь – медный сплав, получаемых инфильтрацией, при горячей пластической деформации / Л. Н. Дьячкова // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2022. – Т. 67, № 2. – С. 156–166. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2022-67-2-156-166>
29. Бернштейн, М. Л. Структура деформированных металлов / М. Л. Бернштейн. – М.: Металлургия, 1977. – 431 с.
30. Дьячкова, Л. Н. Влияние термической обработки на структуру и свойства псевдосплава сталь – медный сплав, получаемого инфильтрацией / Л. Н. Дьячкова // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2021. – Т. 67, № 1. – С. 27–38. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2022-67-1-27-38>

References

1. Sorokin G. M. Problems of technical renewal of various branches of mechanical engineering. *Friction and Wear*, 2001, vol. 22, no. 3, pp. 322–331 (in Russian).
2. Garkunov D. N. *Tribotechnics. Design, Manufacture and Operation of Machines*. Moscow, Moscow Agricultural Academy named after K. A. Timiryazev, 2002. 626 p. (in Russian).
3. Burkovskaya N. P., Sevostyanov N. V., Bolsunovskaya T. A., Efimochkin I. Yu. Improvement of materials for sliding bearings of internal combustion engines (review). *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM*, 2020, no. 1 (85), pp. 78–91 (in Russian). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-1-78-91>
4. Filippov M. A., Sheshukov O. Yu. *Friction and Antifriction Materials*. Yekaterinburg, Publ. House of the Ural State University, 2021. 204 p. (in Russian).
5. Kulagina G. S., Kan A. Ch., Zhelezina G. F., Levakova N. M. Antifriction materials based on polymer fibers. *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM*, 2022, no. 11 (117), pp. 48–59 (in Russian). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2022-0-11-48-59>
6. Fedorchenko I. M., Pugina L. I. *Composite Sintered Antifriction Materials*. Kyiv, Naukova dumka Publ., 1980. 404 p. (in Russian).
7. Ivanov V. A. *A Systematic Approach to the Creation of Antifriction Materials and Friction Units*. Khabarovsk, Publ. House of the Pacific State University, 2015. 239 p. (in Russian).
8. Kolesnikov V. I., Belyak O. A. *Mathematical Models and Experimental Studies – the Basis for the Design of Heterogeneous Antifriction Materials*. Moscow, Fizmatlit Publ., 2021. 216 p. (in Russian).
9. Chichinadze A. V., Berliner E. M., Brown E. D. *Friction, Wear and Lubrication (Tribology and Tribotechnics)*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2003. 576 p. (in Russian).
10. Kablov E. N. Materials of the new generation – the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intellekt i tekhnologii = Intel & Tech*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21 (in Russian).
11. Kablov E. N. Without New Materials – There is No Future. *Metallurg = Metallurgist*, 2014, 57, no. 11–12, pp. 1057–1061. <https://doi.org/10.1007/s11015-014-9844-z>
12. Kopeliov D. *Engine Bearing materials*. 2019. Available at: <http://www.enginepartsuk.net/sites/default/files/Engine-Bearing-materials.pdf>
13. Denisova N. E., Shorin V. A., Gontar' I. N., Volchikhina N. I., Shorina N. S. *Tribotechnical Materials Science and Tribotechnology*. Penza, Penza State University Publishing House, 2006. 248 p. (in Russian).
14. Tuchinskii L. I. *Composite Materials Obtained by Impregnation*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986. 208 p. (in Russian).

15. Latypov M. G., Cherepakhin E. V., Shatsov A. A. Structure and properties of steel-copper metastable pseudo-alloys. *Perspektivnye materialy*, 2008, no. 2, pp. 63–68 (in Russian).
16. Karpinos D. M., Tushinskii L. I., Sapozhnikova A. B., Grudina T. V., Vishnyakov L. R., Shafit Ya. M., Mikheev V. I. *Composite Materials in Technology*. Kyiv, Tekhnika Publ., 1985. 152 p. (in Russian).
17. Semenov A. P. Antifriction materials: application experience and prospects. *Trenie i smazka v mashinakh i mekhanizmakh = Friction & Lubrication in Machines and Mechanisms*, 2007, no. 12, pp. 21–36 (in Russian).
18. Ivanov V. V. *Obtaining and Properties of Copper-Containing Composite Materials for Electrical Purposes*. Krasnoyarsk, 2001. 363 p. (in Russian).
19. Krasnobayev A. G. *Structural Design of Iron-Based Composite Materials with Specified Functional Properties*. Rostov-on-Don, 2005. 198 p. (in Russian).
20. Karapetyan G. Kh., Akopov N. L., Karapetyan F. Kh., Manukyan N. N. Determination of the optimum amount of the solid lubricant of composite antifriction materials. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1988, vol. 27, pp. 485–488. <https://doi.org/10.1007/BF00798861>
21. Braithwaite E. R. *Solid Lubricants and Surfaces*. Pergamon Press, 1964. VIII, 286 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-01729-X>
22. Antsiferov N. N., Maslennikov A. A., Shatsov V. N. *Structural Strength of Concentration-Inhomogeneous Powder Steels*. Perm, Perm State Technical University, 1996. 206 p. (in Russian).
23. Shatsov A. A. Optimization of the composition and mode of heat treatment of composite material steel-copper. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya = Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*, 1998, no. 5, pp. 52–56 (in Russian).
24. Minakova R. V., Rachek A. P., Kryachko L. A., Kresanova A. P., Zatovsky V. G. Features of texturing during cold rolling of pseudo-alloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2000, vol. 39, no. 1–2, pp. 78–84. <https://doi.org/10.1007/bf02677447>
25. Dyachkova L. N. Investigation of the structure and properties of an infiltrated iron-based material subjected to thermomechanical processing. *Materialy, tekhnologii, instrumenty [Materials, Technologies, Tools]*, 2007, vol. 12, no. 3, pp. 46–51 (in Russian).
26. Dyachkova L. N. *Powder Materials Based on Iron with Enhanced Mechanical and Tribotechnical Properties*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2020. 203 p. (in Russian).
27. Patnaik Pradyot. *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill Education, 2003. 1125 p.
28. Dyachkova L. N. Peculiarities of hardening of steel – copper alloy pseudo-alloys obtained by infiltration during hot plastic deformation. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2022, vol. 67, no. 2, pp. 156–166 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2022-67-2-156-166>
29. Bernshtein M. L. *Structure of Deformed Metals*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977. 431 p. (in Russian).
30. Dyachkova L. N. Influence of heat treatment on the structure and properties of pseudo-alloy steel – copper alloy obtained by infiltration. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2021, vol. 67, no. 1, pp. 27–38 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2022-67-1-27-38>

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-3-208-219>

УДК 621.793:621.36



Оригинальная статья

**О. Г. Девойно^{1*}, И. И. Вегера², В. Г. Залесский^{2*},
В. В. Рудый³, В. В. Жарский⁴**

¹*Белорусский национальный технический университет,
пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь*

²*Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
ул. Академика Купревича, 10, 220084, Минск, Республика Беларусь*

³*ОАО «БЕЛАЗ» – управляющая компания холдинга «БЕЛАЗ-ХОЛДИНГ»,
ул. 40 лет Октября, 4, 222161, Жодино, Минская область, Республика Беларусь*

⁴*ООО «Рухсервомотор»,
ул. Монтажников, 5, 220019, Минск, Республика Беларусь*

**ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ УПРОЧНЕНИЯ
ВНУТРЕННИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ДЕТАЛЕЙ ПОДВЕСКИ
ТЯЖЕЛОНАГРУЖЕННЫХ МАШИН МЕТОДАМИ ЛАЗЕРНОГО
И ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ИНДУКЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

Аннотация. Представлен анализ мирового опыта в области исследований и применения инновационных методов поверхностного упрочнения деталей машиностроения с помощью лазерного и высокочастотного индукционного нагрева. Доказана актуальность применения методов лазерного и индукционного упрочнения для внутренних поверхностей тяжело нагруженных деталей карьерной техники. Представлены результаты моделирования и расчета тепловых и электромагнитных полей при воздействии внешнего электромагнитного поля и пучков лазерного излучения. Описана оригинальная конструкция комплекса оборудования для обработки внутренних поверхностей деталей подвески внешним электромагнитным полем. Показаны оптимальные конструкции индукторов с магнитопроводами из различных материалов. Приведены исследования структуры и свойств, получаемых на внутренних поверхностях тяжело нагруженных деталей подвески автомобилей семейства БелАЗ, которые обработаны по оптимальным режимам поверхностного индукционного воздействия. Описана разработанная оригинальная технология лазерного поверхностного упрочнения, позволяющая повысить износостойкость тяжело нагруженных деталей. Приведены данные по внедрению результатов исследований на ОАО «БЕЛАЗ» – управляющая компания холдинга «БЕЛАЗ-ХОЛДИНГ» для обработки широкой номенклатуры тяжело нагруженных деталей подвески.

Ключевые слова: индукционный нагрев, лазерная закалка, комплекс поверхностного упрочнения, индуктор, магнитомягкий материал, микроструктура, физико-механические свойства

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: *Девойно Олег Георгиевич** – доктор технических наук, профессор, Беларуский национальный технический университет. <https://orcid.org/0000-0001-6927-8594>. E-mail: plazteh@bntu.by; *Вегера Иван Иванович* – кандидат технических наук, доцент, начальник отдела Физико-технического института Национальной академии наук Беларуси. E-mail: vegera@phti.by; *Залесский Виталий Геннадьевич** – доктор физико-математических наук, доцент, директор Физико-технического института Национальной академии наук Беларуси. E-mail: v.zallesski@phti.by; *Рудый Виктор Викторович* – кандидат технических наук, главный технолог ОАО «БЕЛАЗ» – управляющая компания холдинга «БЕЛАЗ-ХОЛДИНГ». E-mail: viktor.rudy@gmail.com; *Жарский Владимир Владимирович* – доктор технических наук, главный технолог ООО «Рухсервомотор».

Вклад авторов: *Девойно Олег Георгиевич* – планирование исследования в области лазерной обработки, сбор и систематизация данных, проведение сравнительного анализа, написание и оформление текста рукописи; *Вегера Иван Иванович* – планирование исследования в области индукционной поверхностной обработки, сбор и систематизация данных, проведение сравнительного анализа, написание и оформление текста рукописи; *Залесский Виталий Геннадьевич* – обоснование концепции, разработка дизайна экспериментального исследования, редактирование текста рукописи; *Рудый Виктор Викторович* – проведение исследований, сбор и систематизация данных, апробация результатов при промышленных испытаниях; *Жарский Владимир Владимирович* – проведение исследований, сбор и систематизация данных, апробация результатов, разработка концепции лазерного оборудования.

*Автор, ответственный за переписку / Corresponding author.

Для цитирования: Инновационные технологии упрочнения внутренних поверхностей деталей подвески тяжело нагруженных машин методами лазерного и высокочастотного индукционного воздействия / О. Г. Девойно [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2023. – Т. 68, № 3. – С. 208–219. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-3-208-219>

Поступила в редакцию: 09.06.2023

Утверждена к публикации: 07.09.2023

Подписана в печать: 21.09.2023

Original article

**Oleg G. Devoino^{1*}, Ivan I. Vegera², Vitali G. Zaleski^{2*},
Viktor V. Rudy³, Vladimir V. Zharsky⁴**

¹Belarusian National Technical University,

65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus

²Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,

10, Akademichian Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus

³JSC “BELAZ” – the Management Company of the Holding “BELAZ-HOLDING”,

4, 40 let Octyabrya Str., 222161, Zhodino, Minsk Region, Republic of Belarus

⁴“Ruchservomotor” LLC,

5, Montazhnikov Str., 220019, Minsk, Republic of Belarus

**INNOVATIVE TECHNOLOGIES FOR STRENGTHENING OF INTERNAL SURFACES
OF SUSPENSION PARTS OF HEAVY-LOADED MACHINES BY LASER
AND HIGH-FREQUENCY INDUCTION METHODS**

Abstract. In the article innovative methods of surface hardening of internal surfaces of machine parts by laser and high-frequency induction heating are presented. The relevance of applying the methods of laser and induction hardening for the internal surfaces of heavily loaded parts of quarry equipment is proved. The results of modeling and calculation of thermal and electromagnetic fields under the influence of an external electromagnetic field and laser radiation beams are presented. The original design of a complex of equipment for processing the internal surfaces of suspension parts by external electromagnetic field is described. The optimal designs of inductors with magnetic circuits made of various materials are shown. The study of the structure and properties obtained on the internal surfaces of heavily loaded suspension parts of cars, line of the BELAZ company, treated according to the optimal modes of surface induction exposure is given. The developed original technology and equipment of laser surface hardening, which makes it possible to increase the wear resistance of heavily loaded parts, is described. Data on the implementation of research results at JSC “BELAZ” – the Management Company of the Holding “BELAZ-HOLDING” for processing a wide range of heavily loaded suspension parts are given.

Keywords: induction heating, laser hardening, surface hardening complex, inductor, soft magnetic material, microstructure, physical and mechanical properties

Conflict of Interest: the authors declare no conflict of interest.

Information about authors: *Oleg G. Devoino** – Dr. Sci. (Engineering), Professor, Belarusian National Technical University. <https://orcid.org/0000-0001-6927-8594>. E-mail: plazteh@bntu.by; *Ivan I. Vegera* – Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor, Head of the Department at Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: vegera@phti.by; *Vitali G. Zaleski** – Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Director at Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: v.zaleski@phti.by; *Viktor V. Rudy* – Cand. Sci. (Engineering), Chief Technologist at JSC “BELAZ” – the Management Company of the Holding “BELAZ-HOLDING”. E-mail: viktor.rudy@gmail.com; *Vladimir V. Zharsky* – Dr. Sci. (Engineering), Chief Technologist at “Ruchservomotor” LLC.

Contribution of the authors: *Oleg G. Devoino* – planning a study in the field of laser processing, collecting and systematizing data, conducting a comparative analysis, writing and formatting the text of the manuscript; *Ivan I. Vegera* – planning research in the field of induction surface treatment, collecting and systematizing data, conducting a comparative analysis, writing and formatting the text of the manuscript; *Vitali G. Zaleski* – substantiation of the concept, development of the design of an experimental study, editing the text of the manuscript; *Viktor V. Rudy* – conducting research, collecting and systematizing data, approving the results during industrial tests; *Vladimir V. Zharsky* – conducting research, collecting and systematizing data, testing the results, developing the concept of laser equipment.

For citation: Devoino O. G., Vegera I. I., Zaleski V. G., Rudy V. V., Zharsky V. V. Innovative technologies for strengthening of internal surfaces of suspension parts of heavy-loaded machines by laser and high-frequency induction methods. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2023, vol. 68, no. 3, pp. 208–219 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-3-208-219>

Received: 09.06.2023

Approved for publication: 07.09.2023

Signed to the press: 21.09.2023

Введение. Актуальной задачей современного машиностроительного производства является повышение надежности и долговечности механизмов и машин за счет увеличения поверхностной твердости и износостойкости деталей. Для реализации данной задачи широко применяются различные методы химико-технической и термической обработки. Инновационными технологиями поверхностного упрочнения являются скоростные методы термической обработки, такие как высокочастотный индукционный, лазерный, плазменный нагрев и др. [1–3]. Однако следует отметить, что реализация данных методов относительно упрочнения внутренних поверхностей деталей сопряжена с рядом технологических трудностей.

Так, индукционный нагрев поверхностей, осуществляемый внешним электромагнитным полем индуктора, с точки зрения моделирования и практической реализации значительно сложнее нагрева любых поверхностей внутренним полем. Из-за кольцевого эффекта и эффекта близости при индукционном нагреве внешним полем снижаются магнитный поток и, как следствие, удельная мощность, передаваемая в деталь [4, 5].

При нагреве наружной поверхности детали в нее попадает до 95 % энергии, выделяемой индуктором, а 5–10 % рассеивается в окружающем пространстве и отводится водой, охлаждающей индуктор. При обработке внутренних поверхностей нагрев осуществляется внешней стороной индуктора, где плотность потока магнитного поля значительно ниже, при этом обеспечивается обратная пропорция: 70 % энергии рассеивается, а 30 % идет на нагрев детали. Поэтому с целью компенсации кольцевого эффекта и «выдавливания» магнитного поля на поверхность для нагрева детали внешним полем в конструкцию индукторов устанавливаются магнитопроводы [6, 7].

В зависимости от формы, габаритов и требований к свойствам после обработки для различных деталей с внутренней поверхностью приходится решать следующие научно-технические задачи: расчет и моделирование индукторов, подбор материалов для изготовления оснастки, разработка систем механизации для равномерного вращения и перемещения детали, изучение микроструктуры и свойств упрочненных слоев и т.д. [8].

Основной технической проблемой при лазерной закалке внутренних поверхностей представляется доставка излучения в зону обработки, так как в этом случае имеет место малое расстояние между оптическими компонентами системы и зоной воздействия лазерного луча. Важной технологической задачей является реализация процесса лазерной закалки как финишной операции без нарушения микрогеометрии поверхностного слоя. В большинстве случаев лазерные технологии используют в качестве инструмента луч, генерируемый непосредственно источником [9–11], что сильно затрудняет получение стабильного качества обработки.

В связи с этим *цель исследования* – разработка и внедрение оригинальных, технологий и оборудования лазерного и индукционного поверхностного упрочнения тяжело нагруженных деталей подвески автомобилей БЕЛАЗ для повышения их эксплуатационных свойств и ресурса работы.

Технология индукционного нагрева. Детали подвески автомобилей БЕЛАЗ, такие как шток, наконечник, штанга, крышка, ступица, корпус мотор редуктора, водило, являются тяжело нагруженными, поэтому к их поверхностно упрочненному слою предъявляются следующие требования: твердость поверхности 45–58 HRC, глубина слоя 2–6 мм. Данные детали изготавливаются из легированных конструкционных сталей типа 40X, 40XH, 45 (ГОСТ 4543-2016).

Для реализации технологии термообработки внутренних поверхностей, в частности поверхностного электромагнитного упрочнения длинномерных и сложнопрофильных деталей подвески автомобилей БЕЛАЗ грузоподъемностью до 450 т, специалистами Физико-технического института НАН Беларуси и ОАО «БЕЛАЗ» был разработан и внедрен комплекс оборудования ФТИ 3.179 (рис. 1).

Данный комплекс позволяет обрабатывать крупногабаритные детали длиной до 3 м с внутренними отверстиями диаметром до 300 мм. С целью получения равномерного температурного поля и, как следствие, распределения свойств по сечению были проведены расчеты с моделированием распределения электромагнитных полей по поверхности. Моделирование проводилось в программном комплексе ELCUT, который использовался на правах бесплатного доступа («ELCUT. Моделирование двумерных полей методом конечных элементов. Версия 5.5. Руководство пользователя», URL: http://www.tor.ru/elcut/free_doc_r.htm). С помощью программы была получена

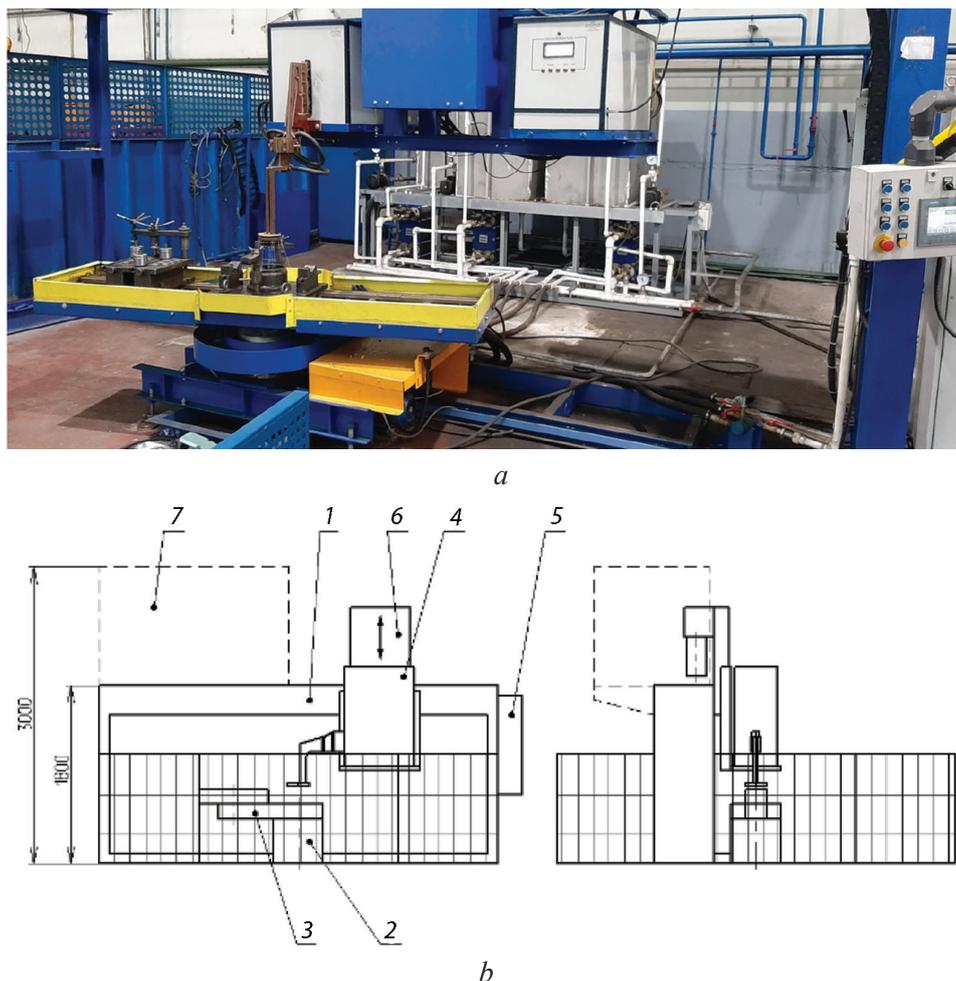


Рис. 1. Комплекс оборудования ФТИ 3.179: *a* – внешний вид; *b* – функциональная схема (1 – порталная система горизонтального перемещения полупроводникового транзисторного генератора с блоком согласования; 2 – опорный подшипниковый узел вращения стола; 3 – поворотный-вращающийся стол для крепления и установки деталей; 4 – полупроводниковый транзисторный генератор с блоком согласования и индуктором; 5 – система управления; 6 – механизм вертикального перемещения полупроводникового транзисторного генератора с блоком согласования; 7 – станция подготовки и охлаждения закалочной жидкости)

Fig. 1. Equipment complex FTI 3.179: *a* – appearance; *b* – functional diagram (1 – portal system for horizontal movement of a semiconductor transistor generator with a matching unit; 2 – support bearing unit for table rotation; 3 – rotary table for fastening and installing parts; 4 – semiconductor transistor generator with a matching unit and an inductor; 5 – control system; 6 – mechanism for vertical movement of semiconductor transistor generator with matching unit; 7 – station for the preparation and cooling of the hardening liquid)

картина распределения силовых линий и плотности тока по поверхности детали в случае использования в конструкции индуктора специальных магнитопроводов из магнитомягких материалов (рис. 2).

Расчетами установлено, что благодаря применению магнитопровода удается «выдавить» ток на поверхность индукционного витка и получить равномерное распределение плотности тока по поверхности детали на глубину до 2–5 мм в зависимости от частоты и мощности источника нагрева. Моделирование также показало, что на торцах детали плотность тока гораздо выше, чем по центру, и это необходимо учитывать для предотвращения оплавления и перегрева краев. Исходя из полученного результата была разработана оптимальная конструкция индукторов для всей номенклатуры деталей подвески автомобилей БЕЛАЗ. Конструктивные особенности одного из типов индукторов представлены на рис. 3.

В качестве магнитопровода в конструкции индуктора были применены высокочастотные магнитомягкие материалы на основе ферритов различного состава (Mn–Zn, Ni–Zn). Главной характеристикой таких материалов является магнитная индукция насыщения. Данная величина

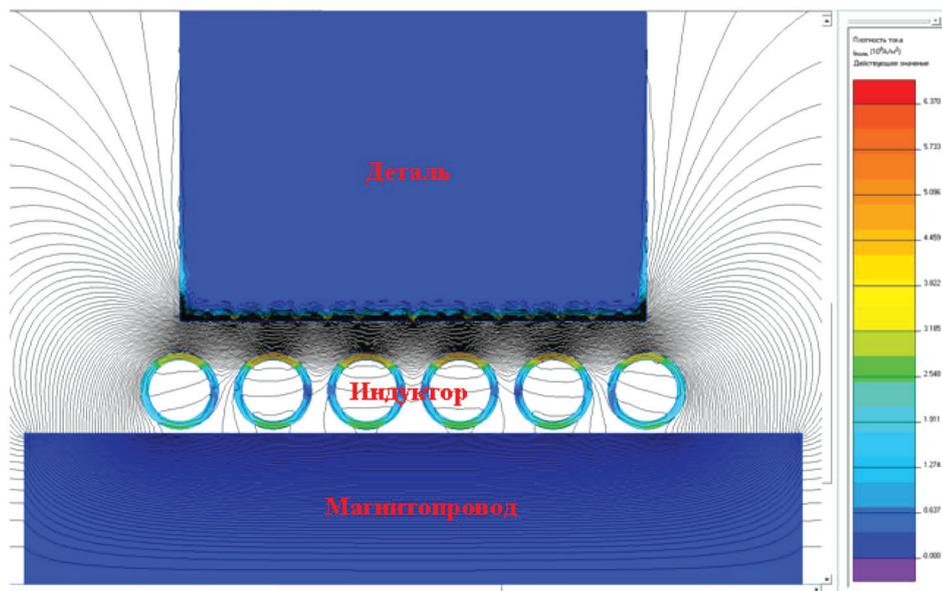


Рис. 2. Распределение силовых линий тока на внутренней поверхности детали

Fig. 2. Distribution of current lines on the inner surface of the detail

характеризует энергоёмкость материала, то есть при бесконечном росте напряженности магнитного поля значение магнитной индукции в магнитопроводе не превысит величину, определяемую свойствами материала. Если поместить медный проводник прямоугольного сечения с переменным током в паз магнитопровода, то магнитный поток будет стремиться пройти по пути меньшего сопротивления – по магнитопроводу, где выше магнитная проницаемость. Соответственно ЭДС самоиндукции и сопротивление тока будут больше на участках проводника, прилегающих ко дну паза магнитопровода. На участках, лежащих на поверхности, не охваченной магнитопроводом, ЭДС самоиндукции и сопротивление тока меньше. Следовательно, произойдет перераспределение плотности тока по сечению проводника, и ток будет стремиться протекать по стороне проводника, не контактирующей с магнитопроводом.

Таким образом, создание вокруг проводника разомкнутой магнитной цепи (магнитопровода) позволяет достичь требуемого перераспределения тока по сечению проводника. Поэтому,

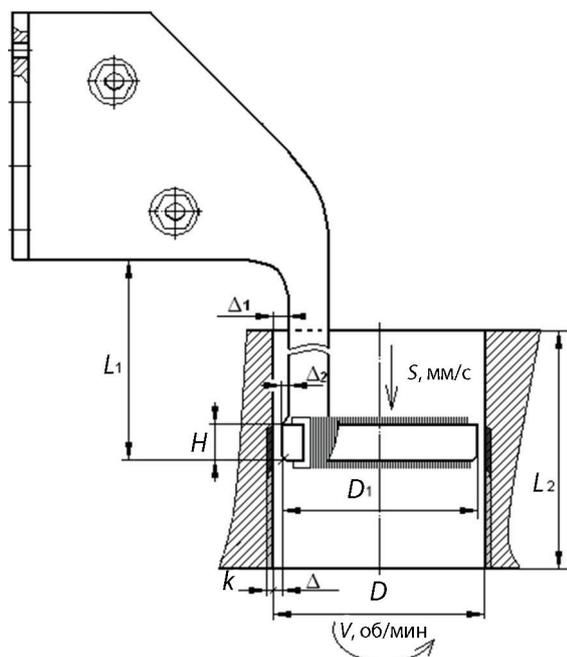


Рис. 3. Конструкторская схема одновиткового индуктора со спрейером и магнитопроводом для закалки внутренних цилиндрических отверстий: D – диаметр закаливаемой поверхности, D_1 – наружный диаметр индукционного витка, H – высота индукционного витка и внутреннее окно магнитопровода, Δ – зазор между индукционным витком и закаливаемой поверхностью, Δ_1 – зазор между токоподводящими шинами и закаливаемой поверхностью, Δ_2 – величина смещения индукционного витка к токоподводящим шинам, L_1 – длина токоподводящих шин, L_2 – длина закаливаемой поверхности, k – толщина закаленного слоя

Fig. 3. Design scheme of the single-turn inductor with a sprayer and a magnetic circuit for hardening internal cylindrical holes: D – diameter of the surface to be hardened, D_1 – outer diameter of the induction loop, H – height of the induction loop and inner window of the magnetic circuit, Δ – gap between the induction loop and the hardened surface, Δ_1 – gap between the current-carrying bars and the hardened surface, Δ_2 – displacement value of the induction loop to the current-carrying busbars, L_1 – length of the current-carrying busbars, L_2 – length of the hardened surface, k – thickness of the hardened layer

используя П-образный магнитопровод, обращенный открытой стороной к внешней части витка в индукционном витке, свернутом в виде кольца, можно «заставить» протекать ток не по внутренней, а по внешней стороне витка.

Промышленную апробацию разработанной технологии и оборудования осуществляли на деталях, представленных в таблице.

Сравнение требований документации и экспериментальных результатов
Comparison of documentation requirements and experimental results

Наименование детали (номер чертежа (КД) на деталь)	Наименование параметра	Показатель параметра	
		по требованию чертежей	по результатам испытаний
Штанга подвески (7540-2909 054)	Твердость	≥ 40 HRC	48–55 HRC
	Глубина закалки	–	3,2–4,7 мм
	Микроструктура закаленного слоя	Мелкоигольчатый, среднеигольчатый мартенсит	Мелкоигольчатый, среднеигольчатый мартенсит
Крышка цилиндра (75 132-3 429 057)	Твердость	40–50 HRC	42–46 HRC
	Глубина закалки	1,8–5,3 мм	2,5–3,3 мм
	Микроструктура закаленного слоя	Мелкоигольчатый, среднеигольчатый мартенсит	Мелкоигольчатый мартенсит
Наконечник (7513-3003 060)	Твердость,	40–50 HRC	43–48 HRC
	Глубина закалки	1,8–5,3 мм	2,4–3,6 мм
	Микроструктура закаленного слоя	Мелкоигольчатый, среднеигольчатый мартенсит	Мелкоигольчатый мартенсит
Штанга подвески (75 570-2909 016)	Твердость	≥ 42 HRC	46–53 HRC
	Глубина закалки	≥ 3,3 мм	3,8 мм
	Микроструктура закаленного слоя	Мелкоигольчатый, среднеигольчатый мартенсит	Среднеигольчатый мартенсит
Штанга подвески (75 600-2919 016)	Твердость	≥ 42 HRC	44–54 HRC
	Глубина закалки	≥ 3,3 мм	3,8 мм
	Микроструктура закаленного слоя	Мелкоигольчатый, среднеигольчатый мартенсит	Среднеигольчатый мартенсит
Шток (75 710-3 429 048)	Твердость	47–56 HRC	49–53 HRC
	Глубина закалки	1,8–5,3 мм	2,3–4,2 мм
	Микроструктура закаленного слоя	Мелкоигольчатый, среднеигольчатый мартенсит	Среднеигольчатый мартенсит
Шток (75 570-3 429 048)	Твердость	≥ 47 HRC	52–55 HRC
	Глубина закалки	1,8–5,3 мм	2,2–2,5 мм
	Микроструктура закаленного слоя	Мелкоигольчатый, среднеигольчатый мартенсит	Мелкоигольчатый мартенсит
Крышка (75 306-8 603 056)	Твердость	40–54 HRC	43–46 HRC
	Глубина закалки	1,8–5,3 мм	2,8–3,3 мм
	Микроструктура закаленного слоя	Мелкоигольчатый, среднеигольчатый мартенсит	Среднеигольчатый мартенсит

После поверхностной индукционной закалки детали разрезали в поперечном и продольном направлениях, исследовали макро- и микроструктуру, измеряли распределение твердости в поверхностно-закаленных слоях. Было установлено, что зона закалки располагается по всей длине отверстия равномерно, твердость поверхности и глубину закаленного слоя можно варьировать в зависимости от требований в широких пределах 40–58 HRC и 2–5 мм соответственно (рис. 4). По торцам глубина закаленного слоя всегда выше за счет краевого эффекта, чем по основному телу детали. Изменяя форму магнитопровода, можно снизить глубину закалки на торцах, предотвратить появление трещин и исключить хрупкое выкашивание края детали.

Установлено, что микроструктура поверхностно-закаленного слоя в центральной части на глубине до 2–3 мм представляет собой однородный мартенсит с мелкодисперсными включениями

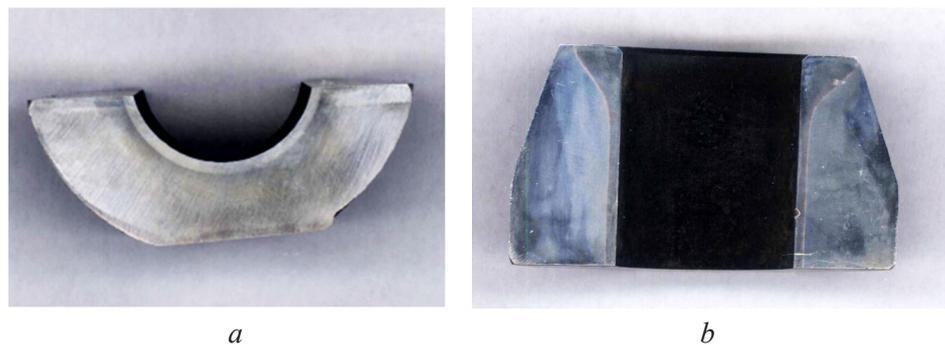


Рис. 4. Макроструктура поверхностно упрочненного слоя внутреннего отверстия в продольном (*a*) и поперечном сечении (*b*)

Fig. 4. Macrostructure of the surface-hardened layer of the inner hole in the longitudinal (*a*) and cross section (*b*)

цементита по границам зерен (рис. 5, *a, b*). На глубине 3–5 мм (рис. 5, *c*) наблюдается переходная зона, в структуре которой наряду с мартенситом появляется троостит и нерастворенные зерна феррита. Микроструктура основы детали представляет собой феррито-перлитную матрицу со средним балом зерна 7–8 (ГОСТ 5639-82 «Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна»), сформированную в результате предварительной нормализации.

Технология лазерного упрочнения. Вторым оригинальным методом поверхностного упрочнения внутренних отверстий, внедренным на ОАО «БЕЛАЗ», является лазерный нагрев. Лазерные технологии имеют ряд преимуществ перед традиционными способами повышения износостойкости тяжело нагруженных деталей, поскольку позволяют реализовывать термические процессы со сверхвысокими скоростями нагрева и охлаждения поверхностного слоя и обеспечивают возможность локальной термообработки рабочих поверхностей деталей без их объемного разогрева.

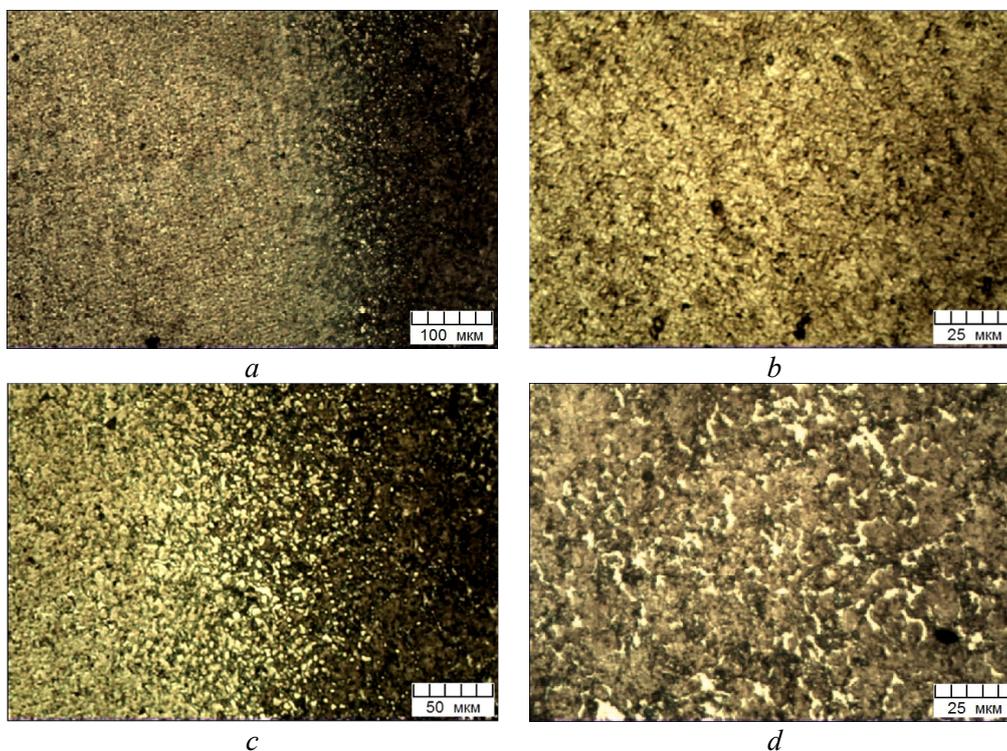


Рис. 5. Микроструктура закаленной зоны внутреннего отверстия: *a* – макроструктура поверхностно-закаленного слоя, *b* – микроструктура поверхностно-закаленного слоя, *c* – переходная зона, *d* – микроструктура основного металла

Fig. 5. Microstructure of the hardened zone of the inner hole: *a* – macrostructure of the surface-hardened layer, *b* – microstructure of the surface-hardened layer, *c* – transition zone, *d* – microstructure of the base metal

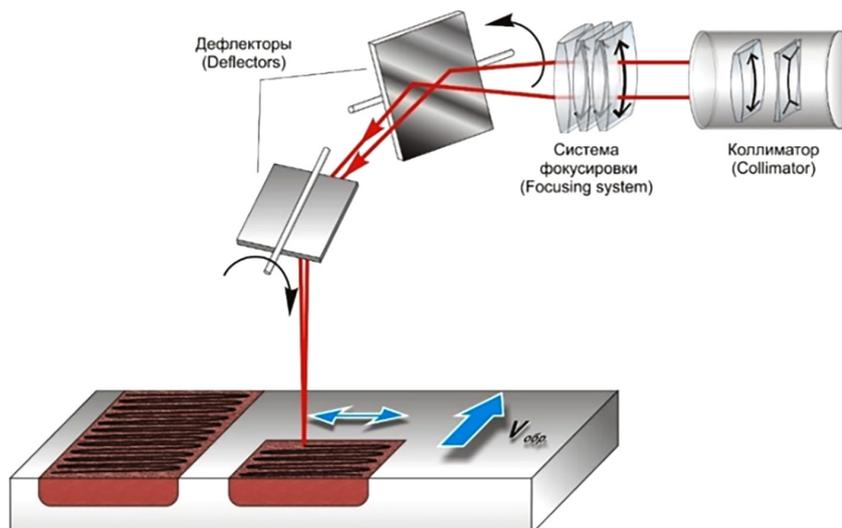


Рис. 6. Схема адаптивной оптической системы [12]

Fig. 6. Scheme of the adaptive optical system [12]

Сотрудниками Белорусского национального технического университета и ООО «Рухсервомотор» выполнен комплекс работ по разработке технологии лазерного упрочнения излучением иттербиевого оптоволоконного лазера. В разработанном технологическом комплексе для лазерной поверхностной обработки высокое качество, вплоть до возможности применения операции лазерного поверхностного упрочнения в качестве чистовой обработки, обеспечивается за счет использования не имеющей аналогов в мире адаптивной оптической системы. Такая система позволяет регулировать распределение энергии по сечению пятна лазерного воздействия на поверхности заготовки.

Генерируемый в оптоволоконном лазере луч (рис. 6) транспортируется через оптоволокно в специальную оптическую головку. Проходя через коллиматор, он преобразуется в параллельный пучок диаметром 10 мм, а затем направляется на два зеркала, которые встроены в сканирующие однокоординатные системы, обеспечивающие согласованное сканирование во взаимно перпендикулярных направлениях. Управляющая программа движения зеркал встроена в управляющую программу лазерного технологического комплекса. Далее луч через фокусирующую и поворотную оптику транспортируется в зону обработки.

Учитывая тот факт, что твердотельные лазеры имеют высокую частоту модуляции излучения, то есть позволяют менять мощность излучения с очень высокой частотой, появляется вариант программного изменения мощности в течение каждого цикла сканирования, что обеспечивает возможность сканирования «псевдопятна» с требуемым распределением энергии по его площади.

Так как тепловые процессы обладают определенной степенью инерционности, существует минимальная частота сканирования, выше которой нарисованное «псевдопятно» можно с определенной степенью точности рассматривать как стационарное (рис. 7). При этом следует учитывать, что инерционностью также обладает меха-

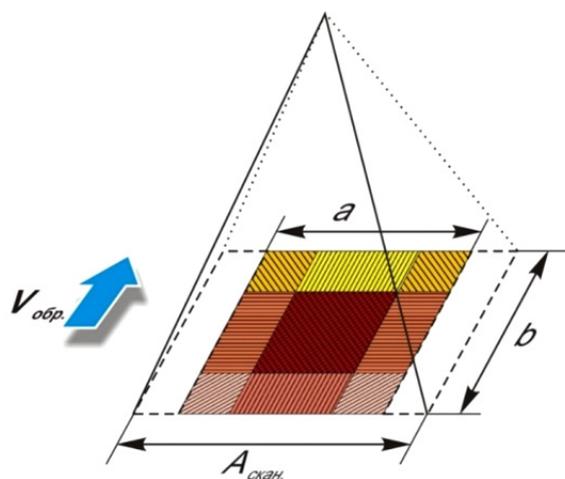


Рис. 7. Схема сформированного на поверхности заготовки «псевдопятна» лазерного воздействия; a и b – геометрические размеры пятна, $V_{обп}$ – скорость сканирования, $A_{скан}$ – амплитуда сканирования [12]
Fig. 7. Scheme of the “pseudo-spot” of laser action formed on the surface of the workpiece; a and b – the geometric dimensions of the spot, $V_{обп}$ – the scanning speed, $A_{скан}$ – the scanning amplitude [12]

нический привод зеркал, поэтому возникает ограничение по максимальной частоте сканирования. Исходя из приведенных ограничений в установке использовались частоты сканирования в пределах 200–230 Гц.

Для удобства управления энергетическими параметрами лазерной обработки в производственных условиях «псевдопятно» зоны лазерного воздействия представляло собой прямоугольник с девятью зонами, размерами которых можно было варьировать. В данных зонах устанавливались требуемые уровни плотности мощности путем изменения мощности излучения с использованием управляющей программы технологического комплекса. Указанное распределение энергии описывалось с помощью 14 параметров на диалоговом окне управляющего компьютера.

Оптимизация параметров упрочнения проводилась путем моделирования тепловых полей с последующей экспериментальной верификацией итоговых значений. Важным условием получения корректных расчетных результатов при решении тепловых задач, вызывающим большие затруднения, является адекватное задание исходного распределения энергии по сечению пятна лазерной обработки.

В результате численной реализации тепловых моделей для разных распределений энергии по сечению «псевдопятна» устанавливали характер распределения тепловых полей в процессе лазерного воздействия, а затем – геометрические размеры зон лазерной закалки [12].

Примеры расчетов тепловых полей и зон лазерной закалки при различных распределениях энергии по сечению пятна приведены на рис. 8, 9. В верхней части рис. 8 показаны характер рас-

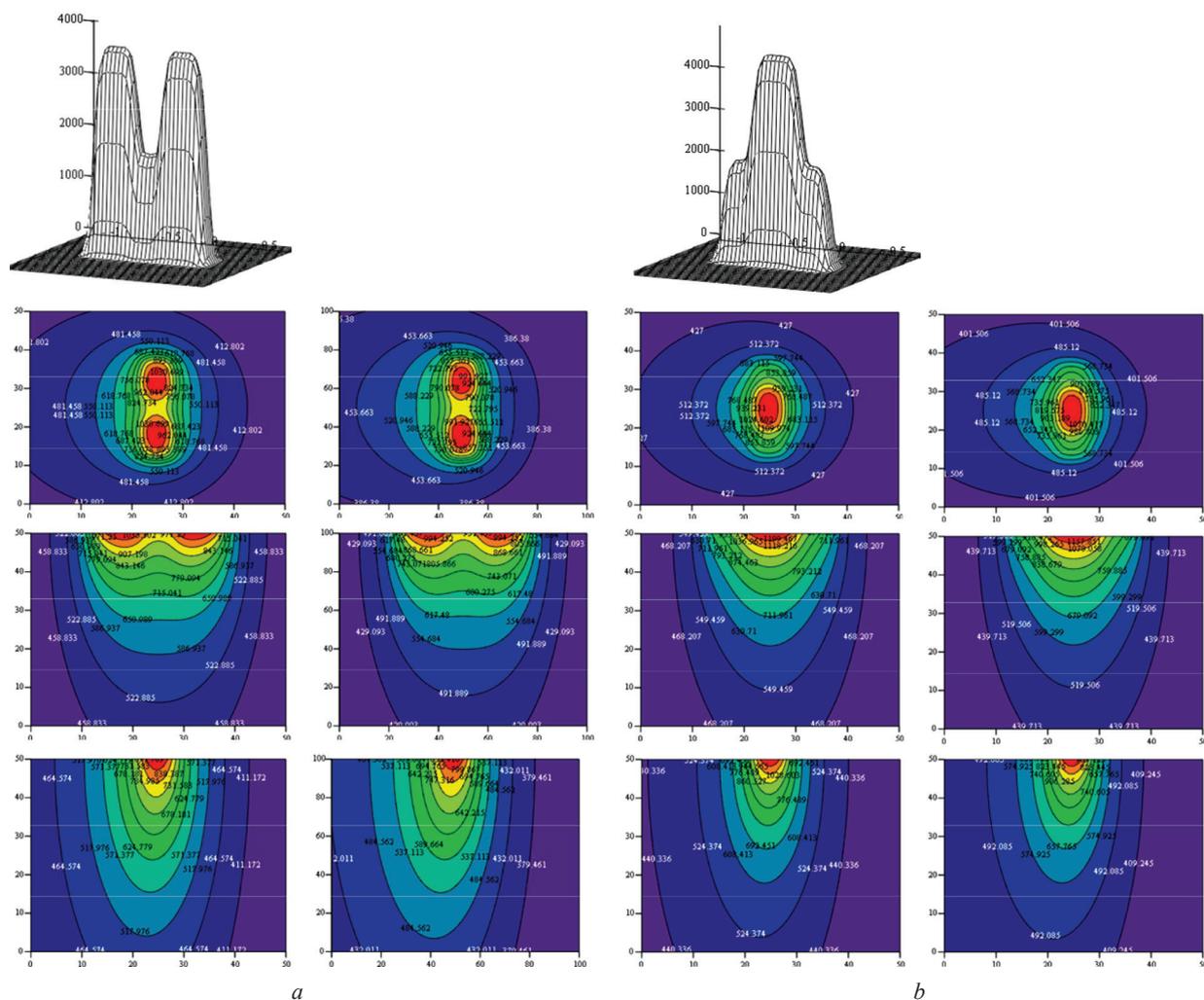


Рис. 8. Результаты расчета тепловых полей при различных распределениях энергии по сечению лазерного пятна: *a* – с энергетическими максимумами по периферии пятна, *b* – с максимумом энергии в центре; $Q = 1 \text{ кВт}$, $v = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ м/с}$

Fig. 8. Results of calculation of thermal fields at different energy distributions over the cross section of the laser spot: *a* – with energy maxima on the periphery of the spot, *b* – with a maximum of energy in the center; $Q = 1 \text{ kW}$, $v = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$

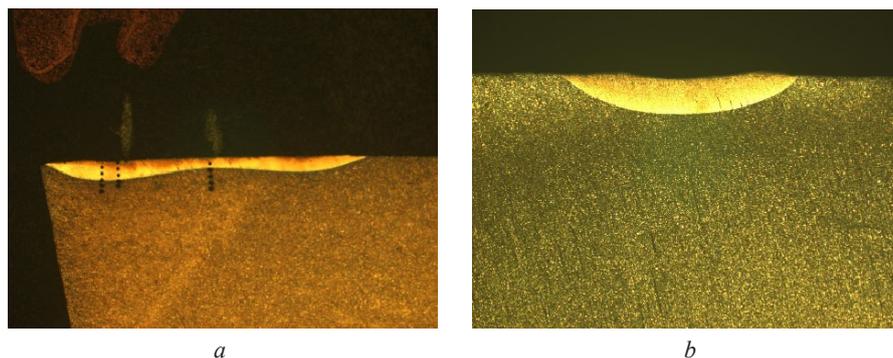


Рис. 9. Примеры различной геометрии зон закалки различных распределениях энергии по сечению лазерного пятна

Fig. 9. Examples of different geometry of quenching zones with different energy distributions over the cross section of the laser spot

пределений энергии по сечению пятна, под ними – соответствующие им распределения тепловых полей в различных проекциях при мощности излучения $Q = 1$ кВт и скорости перемещения луча $v = 1,1 \cdot 10^{-2}$ м/с.

Приведенные на рис. 9 макроструктуры зон лазерной закалки для описанных условий лазерной обработки (см. рис. 8) показывают соответствие их геометрии характеру распределения энергии по сечению пятна. Это подтверждает возможность эффективного управления параметрами упрочненных слоев за счет варьирования распределением энергии по сечению лазерного пятна.

В результате выполненных расчетов [13] и экспериментальных исследований была сформирована база данных по влиянию параметров лазерной обработки на геометрические параметры пятна и физико-механические свойства упрочненных зон для разных марок сталей и чугунов. Данные результаты легли в основу создания разработки уникального лазерного комплекса MLS-20-3DF-A для упрочнения деталей «корпус мотор редуктора» и «водило» автомобилей семейства БЕЛАЗ (рис. 10).

Комплекс имеет базовое сварное основание, изготовленное из стального проката, и координатную систему на базе четырех линейных модулей, на которой установлена оптическая головка со сменными поворотными тубусами для вращения луча. Подача обрабатываемых деталей в рабочую зону установки осуществляется на платформе, которая по рельсам с помощью электрического привода закатывается внутрь установки. В качестве источника лазерного излучения

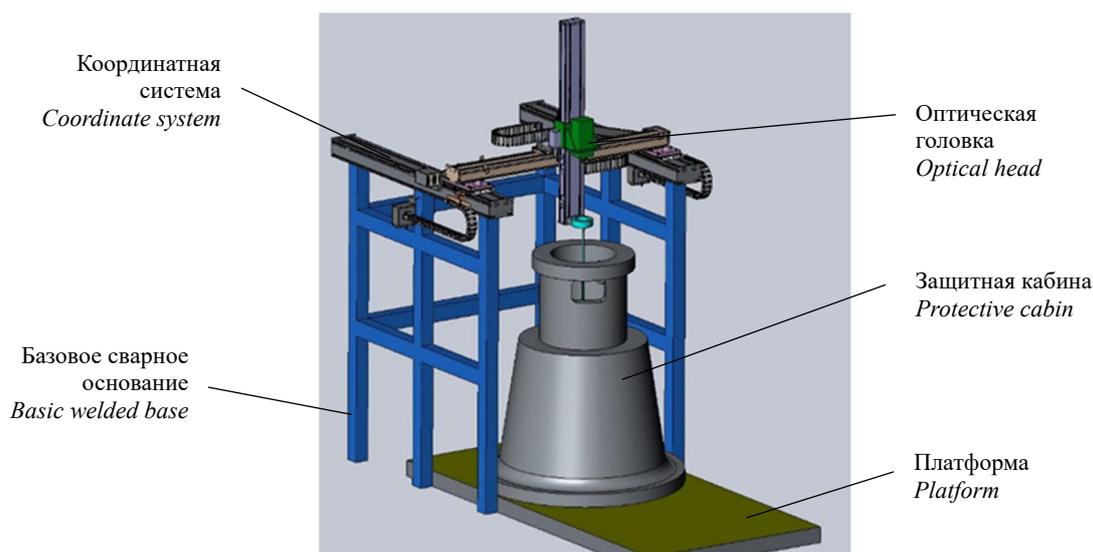


Рис. 10. Кинематическая схема комплекса MLS-20-3DF-A
Fig. 10. Kinematic diagram of the MLS-20-3DF-A complex

использован иттербиевый волоконный лазер ЛС-2 мощностью 2 кВт. Зона обработки детали закрыта защитной кабиной. С боковых сторон кабины применяются защитные экраны. Окна для наблюдения за процессом обработки выполнены из стекла с интерферометрическим покрытием, что обеспечивает необходимую защиту от воздействия лазерного излучения.

Оборудование укомплектовано полуавтоматической системой технического зрения для точного определения положения конструктивных элементов заготовок после их подачи в зону обработки. Технологический комплекс оснащен адаптивной системой настройки станка на геометрию заготовки и лазерным инструментом, позволяющим настраивать в широком диапазоне параметры термической обработки деталей, начиная от щадящих финишных режимов поверхностного упрочнения посадок и заканчивая процессами с высокой удельной энергией (например, наплавка и сварка). Наличие системы цифровой подготовки рабочих программ обработки посадок по модели заготовки позволяет встраивать оборудование в полностью оцифрованные технологические линии с удаленным онлайн-контролем параметров процесса производства.

После обработки деталей, изготовленных из стали 40Л (ГОСТ 977-880 «Отливки стальные. Общие технические условия») на данном оборудовании, были получены следующие свойства внутренней поверхности:

при скорости сканирования 700 мм/с: твердость дорожки лазерного упрочнения – 460–530 НV, глубина дорожки – 0,4 мм, ширина дорожки – 3,7–4,0 мм;

при скорости сканирования 900 мм/с: твердость дорожки лазерного упрочнения – 480–550 НV, глубина дорожки – 0,5 мм, ширина дорожки – 4,7–4,8 мм.

Качество полученных упрочненных слоев полностью соответствует требованиям документации и позволяет увеличить износостойкость поверхности в несколько раз.

Заключение. Методами компьютерного моделирования температурных полей и распределения электромагнитного поля в пространстве и на поверхности детали разработаны и обоснованы две технологии поверхностного упрочнения ответственных деталей подвески тяжелонагруженных машин – индукционного нагрева и лазерного упрочнения.

Полученные результаты могут быть использованы при решении задач упрочнения внутренних поверхностей внешним полем и обеспечения высокого качества и однородности упрочнения поверхностей. Разработанные технологии реализованы на специально разработанном оборудовании и внедрены в производство ОАО «БЕЛАЗ».

Список использованных источников

1. Обработка изделий машиностроения с применением индукционного нагрева / А. И. Гордиенко [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2009. – 287 с.
2. Структура и свойства износостойких покрытий: монография / П. А. Витязь [и др.]; под общ. ред. П. А. Витязя. – Минск: БГАТУ, 2006. – 327 с.
3. Инженерия поверхностей конструкционных материалов с использованием плазменных и пучковых технологий / А. В. Белый [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2017. – 457 с.
4. Слухоцкий, А. Е. Индукторы для индукционного нагрева / А. Е. Слухоцкий, С. Е. Рыскин. – Л.: Энергия, 1974. – 264 с.
5. Николаев, Е. Н. Термическая обработка металлов токами высокой частоты / Е. Н. Николаев, И. М. Коротин. – М.: Высш. шк., 1977. – 207 с.
6. Особенности технологии нагрева при индукционной термообработке внешним электромагнитным полем / И. И. Вегера [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2020. – № 1. – С. 54–61. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2020-65-1-54-61>
7. Специальные магнитные материалы и практика их применения при высокочастотном индукционном нагреве / А. К. Вечер [и др.] // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сб. науч. тр.: в 2 кн. / редкол.: В. Г. Залеский [и др.]. – Минск: ФТИ НАН Беларусі, 2021. – Кн. 2: Электротехнологии. – С. 59–72.
8. Перспективные материалы и технологии / под общ. ред. В. В. Рубаника. – Минск: Изд. центр БГУ, 2021. – Гл. 43: Моделирование, расчет и разработка процессов высокочастотной термообработки шлицевых поверхностей. – С. 638–652.
9. Effect of laser-discrete-quenching on bonding properties of electroplated grinding wheel with AISI 1045 steel substrate and nickel bond / Cong Mao [et al.] // Chin. J. Aeronautics. – 2021. – Vol. 34, iss. 6. – P. 79–89. <https://doi.org/10.1016/j.cja.2020.09.010>
10. Sensitivity Analysis of Laser Quenching Parameters of ASTM 1045 of Disk Laser Based on Response Surface Method / Zhibin Yu [et al.] // Met. Mater. Int. – 2019. – Vol. 27, iss. 5. – P. 1236–1251. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00437-6>

11. Hung, T.-P. Investigation of Surface Residual Stress for Medium Carbon Steel Quenched by YAG Laser with Extended Cycloidal Motion / T.-P. Hung, H.-A. Tsai, A.-D. Lin // *Metals*. – 2022. – Vol. 12, iss. 11. – Art. ID 1903. <https://doi.org/10.3390/met12111903>
12. Девойно, О. Г. Моделирование поверхностной закалки с использованием сканирующего оптоволоконного лазера / О. Г. Девойно, В. В. Жарский, А. П. Пилипчук // *Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук.* – 2018. – Т. 63, № 4. – С. 435–443. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2018-63-4-435-443>

References

1. Gordienko A. I., Gurchenko P. S., Mikhlyuk A. I., Vegeera I. I. *Processing of Mechanical Engineering Products Using Induction Heating*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009. 287 p. (in Russian).
2. Vityaz' P. A., Kozhuro L. M., Il'yushchenko A. F., Devoino O. G., Kardapolova M. A. *Structure and Properties of Wear-Resistant Coatings*. Minsk, Belarusian State Agrarian Technical University, 2006. 327 p. (in Russian).
3. Belyi A. V., Kalinichenko A. S., Devoino O. G., Kukareko V. A. *Surface Engineering of Structural Materials Using Plasma and Beam Technologies*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2017. 457 p. (in Russian).
4. Slukhotskii A. E., Ryskin S. E. *Inductors for Induction Heating*. Leningrad, Energiya Publ., 1974. 264 p. (in Russian).
5. Nikolaev E. N., Korotin I. M. *Heat Treatment of Metals with High Frequency Currents*. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1977. 207 p. (in Russian).
6. Vegeera I. I., Zizika A. V., Tsykunou P. Y., Yakovich V. M. Features of heating technology at inductionthermal processing with external electromagnetic field. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2020, vol. 65, no. 1, pp. 54–61 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2020-65-1-54-61>
7. Vecher A. K., Govor G. A., Demidenko O. F., Vegeera I. I., Ziziko A. V. Special magnetic materials and the practice of their application in high-frequency induction heating. Zaleskii V. G. et al., eds. *Sovremennyye metody i tekhnologii sozdaniya i obrabotki materialov: sbornik nauchnykh trudov. Kniga 2: Elektrotekhnologii* [Modern Methods and Technologies of Creation and Processing of Materials: A Collection of Scientific Papers. Book 2: Electrical Technologies]. Minsk, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, 2021, pp. 59–72 (in Russian).
8. Rubanik V. V. (ed.). *Promising Materials and Technologies. Chapter 43: Modeling, Calculation and Development of Processes of High-Frequency Heat Treatment of Spline Surfaces*. Minsk, BSU Publishing Center, 2021, pp. 638–652 (in Russian).
9. Mao Cong, Cai Peihao, Hu Yongle, Zhong Yujie, Wei Jishuang, Bi Zhuming, Jiang Yifeng [et al.]. Effect of laser-discrete-quenching on bonding properties of electroplated grinding wheel with AISI 1045 steel substrate and nickel bond. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2021, vol. 34, iss. 6, pp. 79–89. <https://doi.org/10.1016/j.cja.2020.09.010>
10. Yu Zhibin, Li Chang, Chen Zhengwei, Li Yunfei, Han Xing. Sensitivity Analysis of Laser Quenching Parameters of ASTM 1045 of Disk Laser Based on Response Surface Method. *Metals and Materials International*, 2019, vol. 27, iss. 5, pp. 1236–1251. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00437-6>
11. Hung T.-P., Tsai H.-A., Lin A.-D. Investigation of Surface Residual Stress for Medium Carbon Steel Quenched by YAG Laser with Extended Cycloidal Motion. *Metals*, 2022, vol. 12, iss. 11, art. ID 1903. <https://doi.org/10.3390/met12111903>.
12. Devoino O. G., Zarski V. V., Pilipchuk A. P. Simulation of surface hardening using a fiber-optic laserscanning. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2018, vol. 63, no. 4, pp. 435–443 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2018-63-4-435-443>

ISSN 1561-8358 (Print)
ISSN 2524-244X (Online)**ЭНЕРГЕТИКА, ТЕПЛО- И МАССООБМЕН**
POWER ENGINEERING, HEAT AND MASS TRANSFER<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-3-220-233>
УДК 549.7+662.756Оригинальная статья**М. В. Малько^{1*}, С. В. Василевич², К. Б. Подболотов³, Д. В. Дегтеров¹, А. Н. Асадчий¹**¹*Институт энергетики Национальной академии наук Беларуси,
ул. Академическая, 15, корп. 2, 220072, Минск, Республика Беларусь*²*Белорусская государственная академия авиации,
ул. Уборевича, 77, 220072, Минск, Республика Беларусь*³*Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
ул. Академика Купревича, 10, 220084, Минск, Республика Беларусь***ПРИМЕНИМОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ
В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ТЕРМОКОНВЕРСИИ
ПЕРВИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА БИОМАССЫ**

Аннотация. Обсуждаются результаты экспериментального исследования термического разложения пиролизной смолы, выполненного в изотермических условиях при температурах 300, 350 и 400 °С с использованием никельсодержащих катализаторов системы Ni–Fe–Mo. Показано, что кинетику этого процесса можно описать с помощью уравнения Аврамы–Ерофеева с переменным показателем n , при этом область изменения этого показателя составляет от 0,415 до 1,238. Среднее значение показателя n , рассчитанное по всем вариантам исследования, равно 0,694 (95 % ДИ от 0,605 до 0,783), а медианное значение – 0,639. Как известно, уравнение Аврамы–Ерофеева описывает кинетику термического разложения вещества в конденсированном состоянии, которая определяется процессом зародышеобразования. Высказано предположение, что в случае термического разложения пиролизной смолы в интервале температур 300–400 °С данный процесс является лимитирующей стадией суммарного процесса. Обнаружено, что скорость разложения пиролизной смолы возрастает в случае внесения в реакционную зону частиц никельсодержащего катализатора, разработанного специалистами Физико-технического института Национальной академии наук Беларуси. На основании установленных данных сделан вывод о перспективности использования никельсодержащего катализатора в процессах термического разложения тяжелых углеводородов, образующихся в процессах термохимической конверсии биомассы.

Ключевые слова: пиролизные смолы, никелевый катализатор, кинетика разложения, энергия активации, предэкспоненциальный фактор

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского государственного фонда фундаментальных исследований (грант № T22KI-003).

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: Малько Михаил Владимирович* – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института энергетики Национальной академии наук Беларуси. E-mail: mikhailvm@bas-net.by; Василевич Сергей Владимирович – кандидат технических наук, заведующий лабораторией Белорусской государственной академии авиации. E-mail: svasilevich@yandex.ru; Подболотов Кирилл Борисович – кандидат технических наук, заведующий сектором структурного анализа Физико-технического института Национальной академии наук Беларуси. E-mail: kirilbor@gmail.com; Дегтеров Дмитрий Валентинович – старший научный сотрудник Института энергетики Национальной академии наук Беларуси. E-mail: ddegterov@mail.ru; Асадчий Андрей Николаевич – старший научный сотрудник Института энергетики Национальной академии наук Беларуси. E-mail: asadchyi@tut.by

Вклад авторов: Малько Михаил Владимирович – планирование исследования, сбор и систематизация данных, проведение сравнительного анализа, написание и оформление текста рукописи; Василевич Сергей Владимирович – обоснование концепции, разработка дизайна экспериментального исследования, редактирование текста рукописи;

*Автор, ответственный за переписку / Corresponding author.

Подболотов Кирилл Борисович – проведение инструментальных исследований, сбор и систематизация данных; *Дегтеров Дмитрий Валентинович* – проведение инструментальных исследований, интерпретация результатов исследования, редактирование текста рукописи; *Асадчий Андрей Николаевич* – проведение инструментальных исследований, обобщение результатов исследования, редактирование текста рукописи.

Для цитирования: Применимость соединений на основе никеля в качестве катализаторов термоконверсии первичных продуктов пиролиза биомассы / М. В. Малько [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2023. – Т. 68, № 3. – С. 220–233. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-3-220-233>

Поступила в редакцию: 28.02.2023

После доработки: 29.05.2023

Утверждена к публикации: 07.09.2023

Подписана в печать: 21.09.2023

Original article

Mikhail V. Malko^{1*}, Siarhei V. Vasilevich², Kirill B. Podbolotov³, Dmitry V. Degterov¹, Andrei N. Asadchyi¹

¹*Institute of Power Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus,
15, building 2, Academicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus*

²*Belarusian State Aviation Academy,
77, Uborevich Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus*

³*Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
10, Akademician Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus*

APPLICABILITY OF NICKEL-BASED COMPOUNDS AS CATALYSTS FOR THERMAL CONVERSION OF PRIMARY BIOMASS PYROLYSIS PRODUCTS

Abstract. The paper discusses the results of an experimental study of the thermal decomposition of pyrolytic tar carried out in isothermal conditions at temperatures of 300, 350 and 400 °C. It was found that the kinetics of this process can be described using the Avrami–Erofeev equation with a variable parameter n . Analysis of the established data showed that the area of variation of this index included values from 0.415 to 1.238. The mean value of the n parameter calculated for all variants of the study was 0.694 (95 % CI from 0.605 to 0.783), and the median value was 0.639. As is known, the Avrami–Erofeev equation describes the kinetics of thermal decomposition of matter in the condensed state, determined by the nucleation process. This suggests that in the case of thermal decomposition of pyrolytic tar in the temperature range 300–400 °C this process is the limiting stage of the total process. The pyrolytic tar decomposition rate was found to increase in the case of introduction of particles of nickel catalyst developed at the Physical and Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus into the reaction zone. However, only with respect to one sample, it can be confidently stated that this is the result of the catalytic effect of applied nickel catalyst. Based on the established data, it was concluded that it is promising to use a nickel-containing catalyst in the processes of thermal decomposition of heavy hydrocarbons formed in the processes of thermochemical conversion of biomass.

Keywords: pyrolysis tar, nickel catalyst, decomposition kinetics, activation energy, pre-exponential factor

Acknowledgements: the work was carried out with the financial support of the Belorussian Republican Foundation for Basic Research (grant no. T22KI-003).

Conflict of interest: the authors declare that there is no conflict of interest.

Information about the authors: *Mikhail V. Malko** – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Leading Researcher at Institute of Power Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: mikhailvm@bas-net.by; *Siarhei V. Vasilevich* – Cand. Sci. (Engineering), Head of the Laboratory at Belarusian State Aviation Academy. E-mail: vasilevich@yandex.ru; *Kirill B. Podbolotov* – Cand. Sci. (Engineering), Head of the Structural Analysis Sector at Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: kirilbor@gmail.com; *Dmitry V. Degterov* – Senior Researcher at Institute of Power Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: ddegterov@mail.ru; *Andrei N. Asadchyi* – Senior Researcher at Institute of Power Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: asadchyi@tut.by

Contribution of the authors: *Mikhail V. Malko* – research planning, data collection and systematization, comparative analysis, writing and formatting of the text of the manuscript; *Siarhei V. Vasilevich* – substantiation of the concept, design development of experimental research, editing of the text of the manuscript; *Kirill B. Podbolotov* – instrumental research, data collection and systematization; *Dmitry V. Degterov* – instrumental research, interpretation of research results, editing the manuscript text; *Andrei N. Asadchyi* – instrumental research, generalization of research results, editing the manuscript text.

For citation: Malko M. V., Vasilevich S. V., Podbolotov K. B., Degterov D. V., Asadchyi A. N. Applicability of nickel-based compounds as catalysts for thermal conversion of primary biomass pyrolysis products. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2023, vol. 68, no. 3, pp. 220–233 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-3-220-233>

Received: 28.02.2023

Revised: 29.05.2023

Approved for publication: 07.09.2023

Signed to the press: 21.09.2023

Введение. Изучение диверсификации энергоресурсов, в том числе за счет использования новых видов топлива и/или улучшения характеристик традиционных топлив, представляет значительный интерес для энергетики. Перспективным направлением исследований и разработок в этой области является развитие тепловых электростанций относительно небольшой мощности, использующих различные виды местного топлива [1–3]. Такие объекты малой энергетики, как правило, ориентируются на получение генераторного газа, а не на непосредственное сжигание топлива [3–5]. При этом их эффективность существенно ограничивается несовершенством процесса очистки от смол и охлаждения генераторного газа. По данным [3, 4], стоимость аппаратов кондиционирования генераторного газа, получаемого из местных видов топлива, составляет до 15–20 % от общей стоимости строительства теплоэлектростанций с парогазовыми установками (ТЭС с ПГУ).

Необходимость использования систем очистки продуктов термохимической конверсии биомассы и материалов органического происхождения обусловлена формированием в таких процессах органических веществ, образующих пиролизную смолу. В состав пиролитической смолы, как известно, входят различные полициклические соединения, имеющие высокую точку росы. Они отлагаются на поверхностях с температурой ниже точки росы [5]. Следствием этого является засорение фильтров и арматуры на линии перекачки смеси, образовавшейся в процессе термохимической конверсии вещества, что может привести к остановке всего рабочего процесса. Возможным путем решения этой проблемы является использование катализаторов, обеспечивающих ускоренный процесс разложения пиролизных смол при температурах порядка 700–800 °С. Применение каталитического метода очистки продуктов термохимической конверсии биомассы и отходов биологического происхождения не требует дополнительного подогрева для разложения нежелательных продуктов конверсии с целью повышения скорости гомогенных процессов разложения этих продуктов. И это указывает на преимущество каталитической очистки продуктов термохимической конверсии биомассы и материалов органического происхождения по сравнению с гомогенными процессами [6]. Применение катализаторов в специфических термохимических процессах, таких как термическое разложение смол, образующихся в процессе пиролиза биомассы, обсуждается, к примеру, в [7–10].

К настоящему времени выполнено большое количество работ по катализу в нефтехимии, окислительному катализу. Установлены достаточно четкие представления о механизмах катализа, структуре и составе оптимальных катализаторов (например, работы Института катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН [11]). При этом следует отметить, что для малых энергетических технологий, перспективных для промышленности Беларуси, важным фактором является дешевизна и доступность каталитических материалов. Это обуславливает поиск и исследование доступных материалов, которые можно использовать для каталитической очистки продуктов термохимической конверсии биомассы и отходов биологического происхождения. Решение этой задачи должно включать экспериментальное тестирование разнообразных минеральных материалов с целью выявления их каталитических свойств в отношении процесса разложения нежелательных продуктов термохимической конверсии биомассы и отходов биологического происхождения.

В [9, 10, 12–14] исследованы каталитические свойства доломита. Анализ данных [9, 10, 13, 14] показал, что хотя доломит по своим каталитическим свойствам не уступает таким катализаторам разложения углеводородов, как Ni, Ru, Rh, Pt, однако он имеет существенный недостаток – ухудшение механических свойств при нагреве, что приводит к сильной эрозии и снижению каталитической активности.

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований термической конверсии первичных продуктов пиролиза древесной биомассы в присутствии мелкодисперсного материала, в составе которого имеется никель, выполненных в изотермических условиях.

Цель исследования – определение каталитической активности никелевого катализатора по отношению к процессу термического разложения пиролитической смолы, образующейся в термохимической конверсии древесной биомассы.

Методика исследования. Изучение термохимических, в том числе каталитических, процессов может проводиться как в изотермических, так и в неизотермических условиях. В настоящей

работе приведены результаты экспериментов, выполненных в изотермических условиях. Такой выбор обусловлен тем, что изотермические условия позволяют сократить число показателей, подлежащих определению. Это упрощает анализ получаемых экспериментальных данных, что в итоге приводит к более точному установлению кинетических параметров термохимического процесса.

На базе Физико-технического института НАН Беларуси методом сжигания растворов был изготовлен никельсодержащий дисперсный материал системы Ni–Fe–Mo. Этот материал представляет собой темно-серый порошок с размером частиц около 0,3 мкм. Для исследований были подготовлены три образца, которые отличались химическим составом и структурой. Элементный состав образцов представлен в табл. 1.

Таблица 1. Элементный состав образцов
Table 1. Elemental composition of samples

Номер образца	Содержание элемента, %					
	C	N	O	Fe	Ni	Mo
1	7,7	–	2,35	19,26	65,52	5,18
2	8,79	–	5,62	16,3	65,4	3,89
3	35,85	10,59	8,26	8,72	34,3	2,28

Из данных табл. 1 видно, что элементные составы образцов 1 и 2 близки, при этом у образца 1 отмечалась более высокая пористость, что при наличии каталитических свойств образца может обеспечить увеличение скорости реакции разложения смол.

Каталитические свойства указанных образцов были изучены в процессе разложения жидкой пиролизной смолы, образовавшейся в термохимической конверсии березовой щепы, осуществленном при температуре 600 °С, и последующего быстрого охлаждения до 200 °С.

Плотность смолы составляла 0,9 г/см³, вязкость была равна 395 ± 4 сСт. Вязкость измеряли на ротационном вискозиметре Brookfield DV2T (США) при температуре 17,1 °С. Температура вспышки определялась с помощью автоматического аппарата ТВЗ-ЛАБ-11 (Российская Федерация) и составила 190 °С. Для выявления значения теплотворной способности смолы, которое составило 28 767 кДж/кг (6871 кКал/кг), применялся калориметр В-08МА«К».

Скорость термического гомогенного разложения пиролизной смолы определялась следующим образом. Образец смолы массой около 1 г наливался в лабораторную керамическую емкость и помещался в печь SNOL7,2/1300 (ОАО «Умега», Российская Федерация), позволяющую поддерживать постоянную температуры среды в интервале температур 50–1300 °С с точностью ± 2 °С. Образцы смол выдерживались при заданной постоянной температуре в воздушной атмосфере. После выдержки в течение установленного периода времени кювета извлекалась из печи и взвешивалась на электронных весах Pioneer PA214C 210/0.1mg (OHAUS Corporation) с дискретностью 0,1 мг. Так как длительность замера массы не более 5 с, а время непрерывной выдержки смолы в печи составляло от 5 до 20 мин, изменения температуры кюветы и смолы были незначительны и не учитывались в расчетах.

Опыты по термокаталитическому разложению пиролизной смолы выполнялись аналогичным образом. В лабораторную емкость с пиролизной смолой насыпался каталитический материал в виде порошка в массовом соотношении смола/катализатор равном 2.

Опыты выполнялись при температурах 300, 350 и 400 °С. При более высоких температурах эксперименты не проводились, так как смола начинала гореть, что усложняло проведение замеров.

Результаты исследования и их обсуждение. Значения степеней гомогенного разложения смолы, установленные в опытах, которые проводились при различных температурах и условиях, определялись следующим образом:

$$\alpha_t = \frac{m_0 - m_t}{m_0}, \quad (1)$$

где α_t – степень разложения смолы в момент времени t ; m_0 – исходная масса смолы, г; m_t – масса смолы в момент времени t , г.

Следует отметить, что в случае термокаталитического разложения смолы степень разложения не может быть определена по формуле (1), так как в процессе эксперимента проводится измерение общей массы смолы и катализатора (нет возможности измерять только массу смолы). В этом случае для определения степени конверсии смолы допустимо использовать следующее выражение:

$$\alpha_t = \frac{m_0^* - m_t^*}{m_0^*}, \quad (2)$$

где m_0^* – исходная общая масса смолы и катализатора, г; m_t^* – масса смолы и катализатора в момент времени t , г.

При определении степени конверсии смолы по формуле (2) результат расчета будет адекватным лишь при постоянной массе катализатора. В случае изменения массы катализатора рассчитанное по формуле (1) значение степени разложения смолы может быть > 1 .

На рис. 1 показано сравнение степени разложения пиролизической смолы, установленное в гомогенном процессе и в присутствии никельсодержащего материала при температуре 300 °С (а), 350 °С (b) и 400 °С (c). Как следует из приведенных на рисунке данных, разложение пиролизической смолы в изученном интервале температур является очень медленным процессом. В случае гомогенного процесса время достижения степени разложения 0,8 при температуре 300 °С составило ~ 300 мин (~ 5 ч).

Скорость разложения пиролизической смолы возрастает с увеличением температуры. Так, по данным рис. 1, степень разложения пиролизической смолы в гомогенном процессе, равная примерно 0,8 при температуре 400 °С, достигается за время < 20 мин. Видно, что все образцы катализатора ускоряют разложение пиролизической смолы при температурах порядка 300 °С и выше. Однако из рис. 1, b, c следует, что значение степени разложения смолы в присутствии образца 3 достигает 1,2, которое при том, что предельное значение степени конверсии равно 1, можно объяснить протеканием дополнительной реакции термического разложения образца катализатора. Расчет степени термокаталитической конверсии смолы проводился по формуле (2),

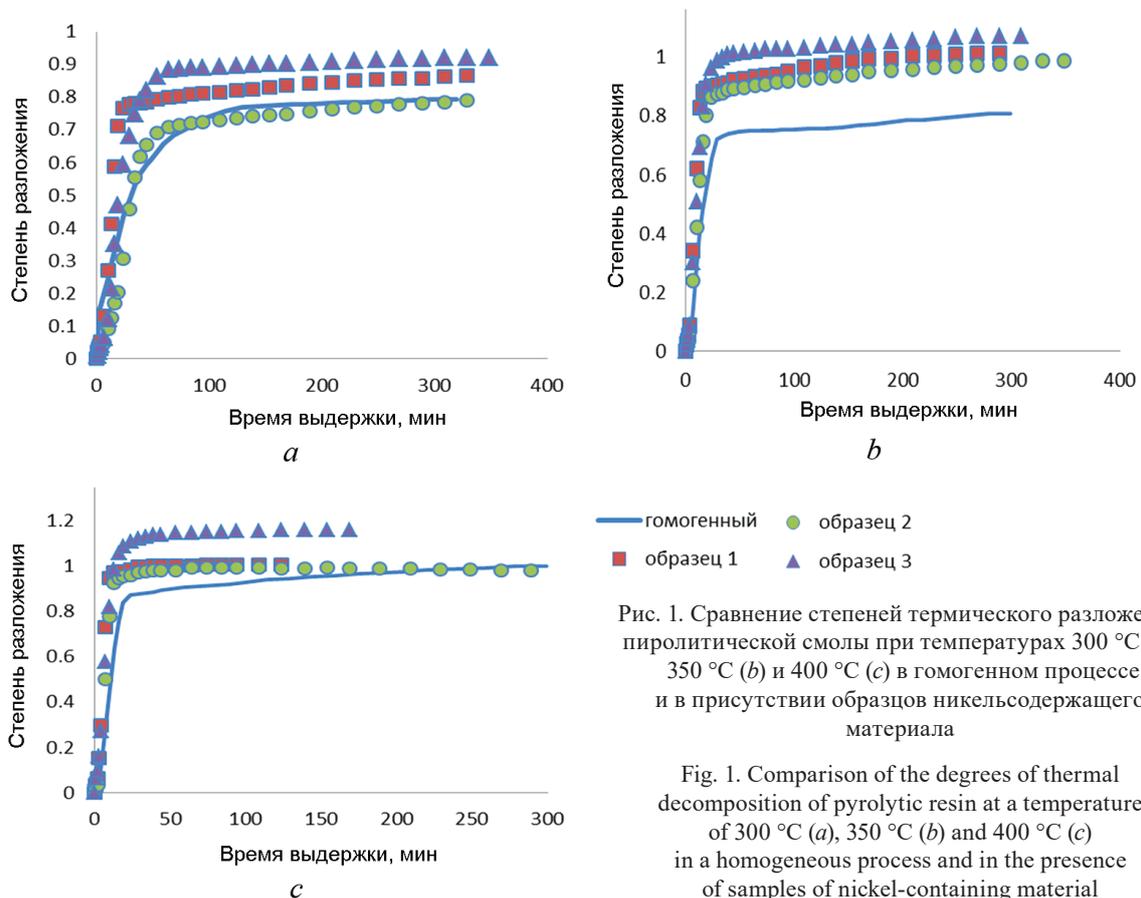


Рис. 1. Сравнение степеней термического разложения пиролизической смолы при температурах 300 °С (а), 350 °С (b) и 400 °С (c) в гомогенном процессе и в присутствии образцов никельсодержащего материала

Fig. 1. Comparison of the degrees of thermal decomposition of pyrolytic resin at a temperature of 300 °С (a), 350 °С (b) and 400 °С (c) in a homogeneous process and in the presence of samples of nickel-containing material

допускающей результат > 1 при снижении массы катализатора. Для подтверждения данного предположения был определен элементный состав всех исследуемых образцов катализатора после их отработки в реакции термокаталитического разложения пиролизной смолы при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч (табл. 2).

Таблица 2. Элементный состав образцов после отжига
 Table 2. Elemental composition of samples after annealing

Номер образца	Содержание элемента, %				
	C	O	Fe	Ni	Mo
1	3,73	4,11	21,33	68,27	2,83
2	7,29	14,7	15,38	59,64	2,99
3	14,87	23,12	11,85	47,04	3,12

Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что элементный состав образца 1 практически не меняется (отклонения от значений в табл. 1 не превышают 3 %, что ниже погрешности измерений). Исключением является углерод, содержание которого в образце 1 снизилось от 7,70 % (см. табл. 1) до 3,41 %. Это можно объяснить частичным окислением углерода с получением CO и CO₂, которые выводятся из образца. Также в составе образца 1 после отработки обнаружена сера как продукт термического разложения пиролизной смолы.

Кинетика разложения смолы. Как известно, основным уравнением кинетики термического разложения вещества в конденсированном состоянии является

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha), \quad (3)$$

где α – степень разложения вещества; $k(T)$ – константа скорости реакции; $f(\alpha)$ – функция, определяемая механизмом реакции.

Интегрирование уравнения (3) при постоянной температуре дает уравнение скорости реакции

$$g(\alpha) = kt, \quad (4)$$

где $g(\alpha)$ – интегральная функция кинетического уравнения.

В табл. 3 представлены функции $g(\alpha)$, соответствующие различным механизмам разложения различных типов твердого тела [15–21].

Таблица 3. Кинетические уравнения реакций разложения твердого тела [15–21]
 Table 3. Kinetic equations of solid decomposition reactions [15–21]

Модель реакции	Обозначение	$g(\alpha)$
Степенной закон	P ₁	α
Степенной закон	P _{3/2}	$\alpha^{3/2}$
Степенной закон	P ₂	$\alpha^{1/2}$
Степенной закон	P ₃	$\alpha^{1/3}$
Степенной закон	P ₄	$\alpha^{1/4}$
Аврами–Ерофеев	A _{3/2}	$[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$
Аврами–Ерофеев	A ₂	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Аврами–Ерофеев	A ₃	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
Аврами–Ерофеев	A ₄	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
Проут–Томкинс	B ₁	$\ln[\alpha / (1 - \alpha)]$
Поверхность	R ₂	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
Объем	R ₃	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
Одномерная диффузия	D ₁	α^2
Двумерная диффузия	D ₂	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$
Трехмерная диффузия	D ₃	$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$
Реакция 1-го порядка	F ₁	$-\ln(1 - \alpha)$
Реакция 2-го порядка	F ₂	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
Реакция 3-го порядка	F ₃	$[(1 - \alpha)^{-2} - 1]/2$

Анализ установленных в настоящей работе экспериментальных данных показал, что кинетика термического разложения пиролитической смолы в гомогенном процессе, а также в присутствии никелевого катализатора определяется уравнением Аврамы–Ерофеева

$$[-\ln(1 - \alpha)]^n = kt, \quad (5)$$

где n – некоторый показатель, k – константа скорости формальной реакции разложения вещества, мин^{-1} ; t – время выдержки образца при температуре разложения, мин.

В табл. 4 представлены значения показателя n , определенные с помощью итеративной методики для всех изученных вариантов экспериментального исследования.

Т а б л и ц а 4. Значения показателя n уравнения Аврамы–Ерофеева для процесса термического разложения пиролитической смолы
T a b l e 4. Values of the index n of the Avrami–Yerofeyev equation for the process of thermal decomposition of pyrolytic resin

Тип исследования	Температура		
	300 °C	350 °C	400 °C
Гомогенное разложение	1,465	0,715	0,501
Разложение в присутствии образца 1	0,490	0,434	0,425
Разложение в присутствии образца 2	0,740	0,755	0,516
Разложение в присутствии образца 3	0,551	0,590	0,519

Сущность итеративной методики объясним на примере кинетики гомогенного разложения пиролитической смолы при температуре 400 °C.

Уравнение (5) можно разрешить относительно константы скорости реакции:

$$k = (1/t) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^n. \quad (6)$$

Подстановка значений степени разложения α , соответствующих времени выдержки t (мин), и некоторого начального значения показателя n в выражение (6) позволяет получить набор значений константы скорости разложения пиролитической смолы, выраженных в мин^{-1} . Этот набор констант скорости необходимо аппроксимировать относительно времени выдержки в реакционной зоне линейным уравнением

$$k = A + Bt. \quad (7)$$

В случае ошибочного значения заданного показателя n линейная аппроксимация приводит к расчетным значениям константы скорости, изменяющимся с течением времени. Данное обстоятельство указывает на то, что заданное значение показателя n не соответствует кинетике процесса. Следовательно, требуется другое значение этого показателя. Такие расчеты повторяются до тех пор, пока не будет подобран такой показатель n , который приводит к значениям константы скорости, линейная аппроксимация которых позволяет получить расчетные значения константы скорости, не зависящие от времени протекания реакции.

Пример корректного выбора показателя n на основе описанной итеративной процедуры, представлен на рис. 2.

Точки на рис. 2 показывают экспериментальные значения константы скорости разложения пиролитической смолы, рассчитанные по выражению (6) с использованием показателя n , равного 0,501, а прямая линия на этом рисунке, параллельная оси абсцисс, дает усредненное значение константы скорости, которое определяется линейной аппроксимацией этих экспериментальных величин:

$$k = 0,0748 - 1,34122 \cdot 10^{-5}t, \quad r = -0,01071, \quad p = 0,02183, \quad (8)$$

где r – коэффициент корреляции; p – статистический параметр, определяющий вероятность того, что коэффициент, стоящий перед t отличен от нуля.

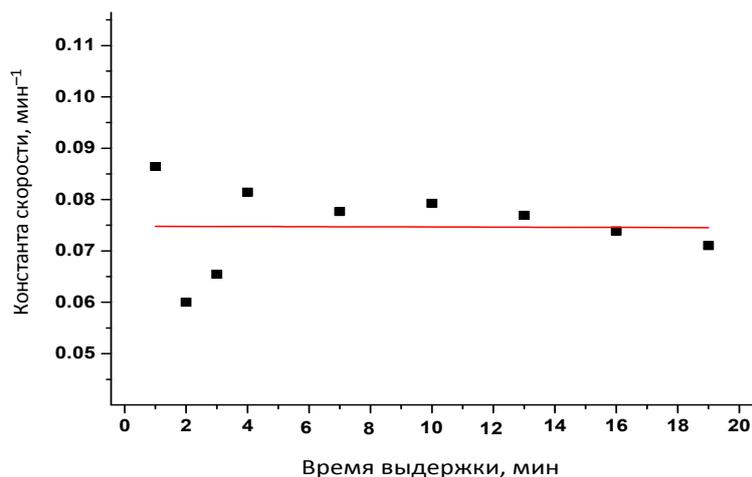


Рис. 2. Зависимость константы скорости гомогенного разложения пиролитической смолы от времени выдержки при температуре 400 °С

Fig. 2. Dependence of the rate constant of homogeneous decomposition of pyrolytic resin on the holding time at a temperature of 400 °C

Как следует из результатов линейной аппроксимации значений константы скорости, использование уравнения Авраами–Ерофеева с показателем n , равным 0,501, привело к практической независимости значений константы скорости от времени выдержки. На это указывает значение коэффициента корреляции r , близкое к нулю, а также значение статистического параметра $p \approx 0,02$. Как известно, последний параметр определяет вероятность отличия коэффициента, стоящего перед аргументом линейной аппроксимации, от нулевого значения. В рассматриваемом случае эта вероятность составляет $\sim 2\%$.

Данные табл. 4 показывают, что при термическом разложении пиролитической смолы каждый исследованный образец имеет свой индивидуальный показатель n . Это означает, что в случае разложения пиролитической смолы не существует такого универсального показателя n , который позволил бы получить корректные значения константы скорости данного процесса для других образцов и других температур.

Описанная процедура расчета показателя n позволяет также определить усредненное по всем экспериментальным точкам значение константы скорости. Оно дается первым членом в правой части линейной аппроксимации. Например, в случае гомогенного разложения пиролитической смолы при температуре 400 °С усредненное значение константы скорости, как следует из результатов линейной аппроксимации, составило $0,0748 \text{ мин}^{-1}$.

Более точное значение константы скорости можно рассчитать по формуле

$$\bar{k} = \frac{\sum_{i=1}^m k_i}{m}. \quad (9)$$

Здесь k_i – значение константы скорости в момент времени t_i , вычисленное по выражению (6); m – количество экспериментальных точек, шт.

В табл. 5 приведены усредненные значения константы скорости термического разложения пиролитической смолы, которые рассчитаны с использованием формулы (9) и данных табл. 4 на основании экспериментальных значений константы скорости, определенных по формуле (6).

Расчетные значения степени разложения пиролитической смолы (см. рис. 3–5) были определены по выражению

$$\alpha_t = 1 - \exp(-(k \cdot t)^{1/n}), \quad (10)$$

полученному путем преобразования уравнения (5).

На рис. 3–5 для сравнения представлены экспериментальные и расчетные значения степени гомогенного разложения пиролитической смолы.

Таблица 5. Усредненные значения константы скорости термического разложения пиролитической смолы, мин^{-1} Table 5. Averaged values of the rate constant of thermal decomposition of pyrolytic resin, min^{-1}

Тип исследования	Температура		
	300 °C	350 °C	400 °C
Гомогенное разложение	0,0185	0,0354	0,0747
Разложение в присутствии образца 1	0,0575	0,0942	0,1583
Разложение в присутствии образца 2	0,0211	0,0522	0,1173
Разложение в присутствии образца 3	0,0356	0,0848	0,1417

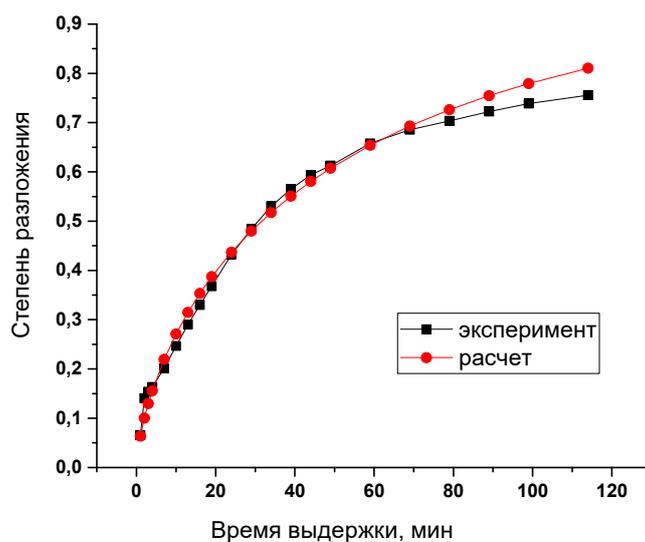


Рис. 3. Сравнение экспериментальных и расчетных значений степени разложения пиролитической смолы в гомогенном процессе при температуре 300 °C

Fig. 3. Comparison of experimental and calculated values of the degree of decomposition of pyrolytic resin in a homogeneous process at a temperature of 300 °C

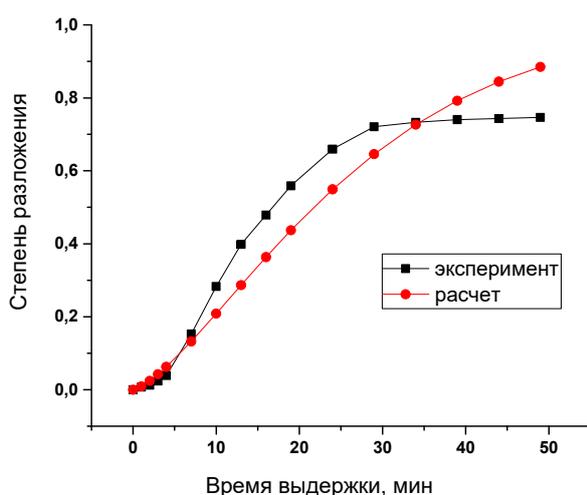


Рис. 4. Сравнение экспериментальных и расчетных значений степени разложения пиролитической смолы в гомогенном процессе при температуре 350 °C

Fig. 4. Comparison of experimental and calculated values of the degree of decomposition of pyrolytic resin in a homogeneous process at a temperature of 350 °C

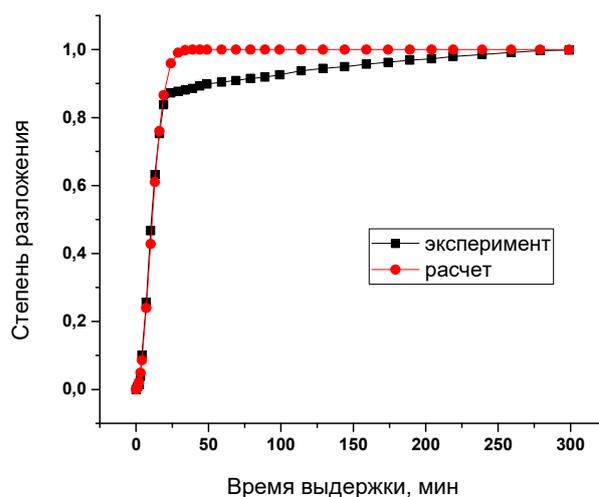


Рис. 5. Сравнение экспериментальных и расчетных значений степени разложения пиролитической смолы в гомогенном процессе при температуре 400 °C

Fig. 5. Comparison of experimental and calculated values of the degree of decomposition of pyrolytic resin in a homogeneous process at a temperature of 400 °C

Выполненные в настоящей работе расчеты показали, что усредненное расхождение в экспериментальных и расчетных значениях степени разложения пиролизической смолы при температуре 300 °С составило < 6 % для интервала времен выдержки до 120 мин включительно.

При расчете данных, представленных на рис. 4, были использованы значение показателя n , равное 0,715 (см. табл. 4), и усредненное значение константы скорости, равное 0,0354 мин⁻¹ (см. табл. 5). Усредненное расхождение в экспериментальных и расчетных значениях степени разложения пиролизической смолы составило порядка 16 % для интервала значений степени разложения пиролизической смолы 0,15–0,76.

При определении степени разложения пиролизической смолы в гомогенном процессе при температуре 400 °С (см. рис. 5) были использованы значение показателя n , равное 0,501 (см. табл. 4), и усредненное значение константы скорости, равное 0,0747 мин⁻¹ (см. табл. 5). Усредненное расхождение в экспериментальных и расчетных значениях степени разложения пиролизической смолы составило порядка 6,7 % для интервала значений степени разложения пиролизической смолы 0,1–1,0.

Обсуждаемое сравнение экспериментальных и расчетных степеней разложения пиролизической смолы указывает на то, что кинетика термического разложения пиролизической смолы в изученной области температур определяется уравнением Авраами–Ерофеева.

Как известно [22, 23], уравнение Авраами–Ерофеева описывает кинетику термического разложения вещества, лимитирующей стадией которого является зародышеобразование. Это позволяет предположить, что зародышеобразование выступает лимитирующей стадией разложения и древесной пиролизической смолы в изученных в настоящей работе условиях.

На рис. 6 представлена Аррениусовская зависимость констант скорости гомогенного разложения пиролизической смолы (a) и разложения в присутствии образцов 1–3 (b – d), определенные на основании данных, представленных в табл. 5.

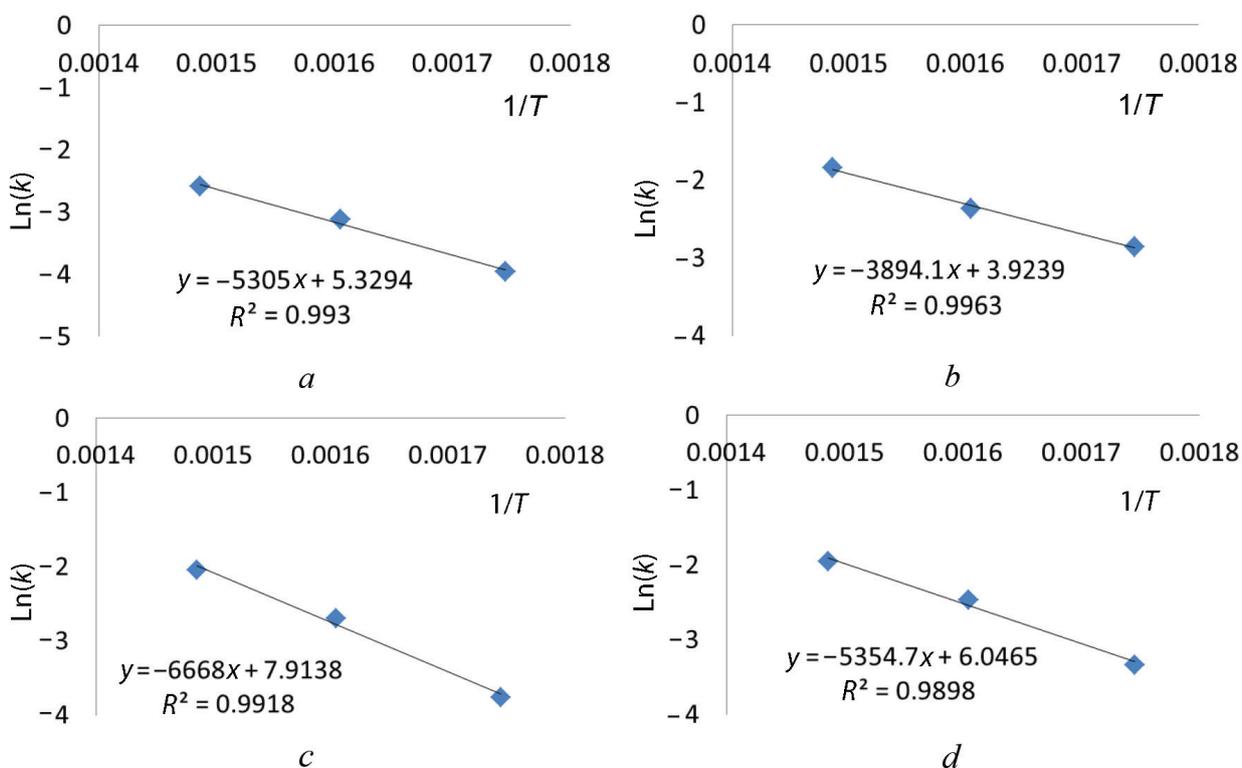


Рис. 6. Аррениусовские параметры константы скорости гомогенного разложения пиролизической смолы (a) и разложения в присутствии образцов 1 (b), 2 (c), 3 (d)

Fig. 6. Arrhenius parameters of the rate constants of homogeneous decomposition of pyrolytic resin (a) and decomposition in the presence of samples 1 (b), 2 (c), 3 (d)

Аппроксимация данных, представленных на рис. 6, приводит к следующим результатам: при гомогенном процессе разложения

$$\ln(k) = - (5360,7/T) + 5,3333, R^2 = 0,9925;$$

в присутствии образца 1

$$\ln(k) = - (3894,3/T) + 3,9241, R^2 = 0,9963;$$

в присутствии образца 2

$$\ln(k) = - (6611,0/T) + 7,6728, R^2 = 0,9998;$$

в присутствии образца 3

$$\ln(k) = - (5352,0/T) + 6,0422, R^2 = 0,9899.$$

Здесь R^2 – коэффициент детерминации Пирсона.

Умножение первого члена правой части линейной аппроксимации на значение универсальной газовой постоянной (8,314 Дж/(моль · К)) дает значение энергии активации реакции гомогенного разложения пиролизической смолы $E = 44,1$ кДж/моль. Второй член аппроксимации определяет значение предэкспоненциального фактора. Для гомогенного процесса он равен $2,06 \cdot 10^2$ мин⁻¹.

В соответствии с этими величинами Аррениусовское выражение для константы скорости разложения пиролизической смолы запишется в виде:

при гомогенном процессе разложения: $k = 2,06 \cdot 10^2 \cdot \exp(-44100/T)$;

в присутствии образца 1: $k = 5,06 \cdot 10^1 \cdot \exp(-32400/T)$;

в присутствии образца 2: $k = 2,73 \cdot 10^3 \cdot \exp(-55400/T)$;

в присутствии образца 3: $k = 4,22 \cdot 10^2 \cdot \exp(-44500/T)$.

Из приведенных уравнений видно, что энергия активации термokatалитического разложения пиролизной смолы в присутствии образца 1 на 11,7 кДж/моль ниже, чем при гомогенном разложении смолы, что указывает на каталитические свойства образца. Также каталитические свойства данного образца подтверждаются тем, что константа скорости разложения смолы в его присутствии в среднем в 2,5 раза больше, чем при гомогенном процессе (см. табл. 5), и элементный состав образца после обработки практически не меняется (см. табл. 1 и 2).

По данным табл. 5 константа скорости разложения смолы в присутствии образца 2 примерно в 1,3 раза превышает константу скорости гомогенного процесса, что могло бы указывать на каталитические свойства этого образца. Однако энергия активации разложения смолы в присутствии образца 2 на 11,3 кДж/моль выше, чем в случае гомогенного процесса. Данный факт указывает на отсутствие каталитических свойств у образца 2. Увеличение константы скорости может быть объяснено возникновением агломератов порошка, в порах которых находится смола, в связи с чем в процессе термoлиза увеличивается поверхность реакции, что повышает значение предэкспоненты в выражении константы скорости. Об этом свидетельствует то, что образец 1 после обработки представляет собой мелкодисперсный материал, в то время как образцы 2 и 3 – скопление агломератов.

Согласно установленным данным, энергия активации разложения пиролизной смолы в присутствии образца 3 практически не отличается от энергии активации гомогенного процесса разложения (ниже на 0,4 кДж/моль). Однако константа скорости разложения пиролизической смолы в присутствии образца 3 оказывается примерно в 2 раза выше, нежели константа скорости гомогенного процесса. Это различие также можно объяснить формированием агломератов, в результате чего повышается площадь поверхности, на которой происходит разложение пиролизической смолы. Также в отношении образца 3 следует отметить значительное изменение его элементного состава в процессе разложения смолы в его присутствии (см. табл. 1 и 2). Данное обстоятельство существенно усложняет выявление каталитических свойств данного образца.

Заключение. В результате экспериментального исследования термического разложения пиролизической смолы, выполненного в изотермических условиях при температурах 300, 350 и 400 °С, установлено, что кинетику этого процесса можно описать с помощью уравнения Авраами–Ерофеева с переменным показателем n . Анализ полученных данных показал, что область изменения

этого показателя включает величины от 0,415 до 1,238. Среднее значение показателя n , рассчитанное по всем вариантам исследования, составило 0,694 (95 % ДИ от 0,605 до 0,783), а медианное значение – 0,639. Как известно, уравнение Авраами–Ерофеева описывает кинетику термического разложения вещества в конденсируемом состоянии, определяемую процессом зародышеобразования. Это позволяет предположить, что в случае термического разложения пиролитической смолы в интервале температур 300–400 °С данный процесс является лимитирующей стадией суммарного процесса.

Обнаружено, что скорость разложения пиролитической смолы возрастает в случае внесения в реакционную зону частиц никельсодержащих соединений системы Ni–Fe–Mo. Однако только в отношении образца 1 можно с большой уверенностью утверждать, что это результат каталитического влияния никелевого катализатора, так как в присутствии данного образца снижается энергия активации реакции термического разложения смолы, а также данный образец практически не претерпевает химических превращений (в отличие от образцов 2 и 3).

Следует указать на то, что все полученные в настоящей работе результаты имеют определенное ограничение, обусловленное самим методом экспериментального исследования, которое было выполнено для смеси пиролитической смолы с изучаемыми веществами. Такой подход был обусловлен несколькими причинами. Во-первых, необходимостью отыскания доступных и дешевых материалов, которые оказывали бы положительное влияние на процесс термического разложения пиролитической смолы, с целью более детального изучения этих материалов в дальнейшем. Во-вторых, возможностями имеющейся экспериментальной базы, позволившей провести исследование в изотермических условиях только для пиролитической смолы, находящейся в жидком состоянии.

Отмеченные особенности работы не позволили найти ответ на ряд очень важных вопросов. В частности, какова область протекания процесса разложения пиролитической смолы в условиях выполненных экспериментов. Неясно, протекает ли это разложение в жидкой фазе или в газовой; какую роль играет кислород, присутствующий в реакционной зоне; как меняется вклад отдельных компонентов в суммарное разложение пиролитической смолы с изменением температуры. Для того чтобы ответить на эти вопросы, необходимо провести детальное исследование термического разложения отдельных компонентов пиролитической смолы, механизмы разложения которых в настоящее время изучены недостаточно, в присутствии различных катализаторов.

Данное обстоятельство и является самой серьезной причиной того, что результаты, установленные в настоящей работе, имеют ограниченное значение и, скорее, указывают на возможные материалы, использование которых позволило бы решить проблемы, связанные с термокаталитическим разложением пиролитической смолы с затратами, обоснованными при проведении процесса термохимической конверсии биомассы и отходов биологического происхождения.

Список использованных источников

1. Fortov, V. E. The current status of the development of renewable energy sources worldwide and in Russia / V. E. Fortov, O. S. Popel' // *Therm. Eng.* – 2014. – Vol. 61, № 6. – P. 389–398. <https://doi.org/10.1134/S0040601514060020>
2. *Coal and Biomass Gasification. Recent Advances and Future Challenges* / eds.: S. De [et al.]. – Springer Nature, Singapore Pte Ltd., 2018. – 521 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-7335-9>
3. Афанасьева, О. В. Оценка эффективности мини-ТЭС, работающих на твердом топливе / О. В. Афанасьева, Г. Р. Мингалеева // *Химия твердого топлива*. – 2009. – № 1. – С. 64–69.
4. Доброго, К. В. Макрокинетические модели термического разложения доломита для расчета сорбционных систем газогенераторов / К. В. Доброго // *Энергетика. Изв. высш. учеб. заведений и энергет. об-ний СНГ*. – 2015. – № 5. – С. 51–59.
5. Guoqing, Guan. Heterogeneous Catalysts from Natural Sources for Tar Removal: A Mini Review / Guoqing Guan, Xiaogang Hao, Abuliti Abudula // *J. Adv. Catal. Sci. Technol.* – 2014. – Vol. 1, № 1. – P. 20–28. <http://doi.org/10.15379/2408-9834.2014.01.01.4>
6. Sutton, D. Review of literature on catalysts for biomass gasification / D. Sutton, B. Kelleher, J. R. H. Ross // *Fuel Process. Technol.* – 2001. – Vol. 73, № 3. – P. 155–173. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00208-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00208-9)
7. Characterization and treatment of tars and biomass gasifiers / E. G. Baker [et al.] // *AIChE 1988: Summer National Meeting, Denver, Colorado. August 21–24, 1988.* – Denver, 1988. – P. 1–11.

8. Sutton, D. Review of Literature on Catalysts for Biomass Gasification / D. Sutton, B. Kelleher, J. R. H. Ross // *Fuel Process. Technol.* – 2001. – Vol. 73, № 3. – P. 155–173. [http://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00208-9](http://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00208-9)
9. Dayton, D. A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction. Milestone Completion Report [Electronic resource]: NREL/TP-510-32815 / D. Dayton. – National Renewable Energy Laboratory, 2002. – Mode of access: <https://www.nrel.gov/docs/fy03osti/32815.pdf>. – Date of access: 20.07.2022.
10. El-Rub, Z. A. Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification / Z. A. El-Rub, E. A. Bramer, G. Brem // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. – Vol. 43, № 22. – P. 6911–6919. <https://doi.org/10.1021/ie0498403>
11. Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук: хроника, 1958–2000 гг. / отв. ред. П. А. Буянов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 353 с.
12. Commercial Steam Reforming Catalysts To Improve Biomass Gasification with Steam–Oxygen Mixtures. 2. Catalytic Tar Removal / M. P. Azner [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1998. – Vol. 37, № 7. – P. 2668–2680. <https://doi.org/10.1021/ie9706727>
13. Milne, T. A. Biomass Gasifier “Tars”: Their Nature, Formation and Conversion [Electronic resource]: NREL/TP-570-25357 / T. A. Milne, N. Abatzoglou, R. J. Evans. – National Renewable Energy Laboratory, 1998. – Mode of access: <https://www.nrel.gov/docs/fy99osti/25357.pdf>. – Date of access: 20.07.2022.
14. Catalytic Cracking of Tars Derived from Rice Hull Gasification over Goethite and Palygorskite / Haibo Liu [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2012. – Vol. 70. – P. 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.006>
15. Kissinger, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis / H. E. Kissinger // *Anal. Chem.* – 1957. – Vol. 29, № 11. – P. 1702–1706. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
16. Akahira, T. Transactions of Joint Convention of Four Electrical Institutes: Paper No. 246, 1969 Research Report, Chiba Institute of Technology / T. Akahira, T. Sunose // *Sci. Technol.* – 1971. – Vol. 16. – P. 22–31.
17. Friedman, H. Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics From Thermogravimetry. Application to Phenolic Plastic / H. Friedman // *J. Polym. Sci. Part C: Polymer Symposia.* – 1964. – Vol. 6, № 1. – P. 183–195. <http://doi.org/10.1002/polc.5070060121>
18. Flynn, J. H. A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data / J. H. Flynn, L. A. Wall // *Polym. Lett.* – 1966. – Vol. 4. – P. 323–328. <http://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504>
19. Ozawa, T. A new method of analyzing thermogravimetric data / T. Ozawa // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1965. – Vol. 38, № 11. – P. 186–189. <http://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>
20. Coats, A. W. Kinetics Parameters from Thermogravimetric Data / A. W. Coats, J. P. Redfern // *Nature.* – 1964. – Vol. 201. – P. 68–69. <https://doi.org/10.1038/201068a0>
21. Criado, J. V. Kinetic analysis of DTA data from master curves / J. V. Criado // *Thermochim. Acta.* – 1978. – Vol. 24, № 1. – P. 186–189. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(78\)85151-x](https://doi.org/10.1016/0040-6031(78)85151-x)
22. Vyazovkin, S. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data / S. Vyazovkin, C. A. Wight // *Thermochim. Acta.* – 1999. – Vol. 340–341. – P. 53–68. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00253-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00253-1)
23. Han, Yunging. Theoretical Study of Thermal Analysis Kinetics [Electronic resource]: Thesis and Dissertations – Mechanical Engineering. – Lexington, University of Kentucky, 2014. – Mode of access: https://uknowledge.uky.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1036&context=me_etds. – Date of access: 20.07.2022.

References

1. Fortov V. E., Popel' O. S. The Current Status of the Development of Renewable Energy Sources Worldwide and in Russia. *Thermal Engineering*, 2014, vol. 61, no. 6, pp. 389–398. <https://doi.org/10.1134/S0040601514060020>
2. De S., Agarwal A. K., Moholkar V. S., Bhaskar T. (eds.). *Coal and Biomass Gasification. Recent Advances and Future Challenges*. Springer Nature, Singapore Pte Ltd., 2018. 521 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-7335-9>
3. Afanas'eva O. V., Mingaleeva G. R. Exergy efficiency of small coal-fired power plants as a criterion of their wide applicability. *Solid Fuel Chemistry*, 2009, vol. 43, no. 1, pp. 55–59. <https://doi.org/10.3103/S0361521909010121>
4. Dobrego K. V. Dolomite Thermal-Decomposition Macrokinetic Models for Evaluation of the Gasgenerators Sorbent Systems. *Energetika. Proceedings of CIS Higher Education Institutions and Power Engineering Associations*, 2015, no. 5, pp. 51–59 (in Russian).
5. Guoqing Guan, Xiaogang Hao, Abuliti Abudula. Heterogeneous Catalysts from Natural Sources for Tar Removal: A Mini Review. *Journal of Advanced Catalysis Science and Technology*, 2014, vol. 1, no. 1, pp. 20–28. <http://doi.org/10.15379/2408-9834.2014.01.01.4>
6. Sutton D., Kelleher B., Ross J. R. H. Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Processing Technology*, 2001, vol. 73, no. 3, pp. 155–173. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00208-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00208-9)
7. Baker E. G., Brown M. D., Elliott D. C., Mudge L. K. Characterization and Treatment of Tars from Biomass Gasifiers. *AICHE 1988: Summer National Meeting, Denver, Colorado. August 21–24, 1988*. Denver, 1988, pp. 1–11.
8. Sutton D., Kelleher B., Ross J. R. H. Review of Literature on Catalysts for Biomass Gasification. *Fuel Processing Technology*, 2001, vol. 73, no. 3, pp. 155–173. [http://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00208-9](http://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00208-9)
9. Dayton D. *A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction. Milestone Completion Report. NREL/TP-510-32815*. National Renewable Energy Laboratory, 2002. Available at: <https://www.nrel.gov/docs/fy03osti/32815.pdf> (accessed 20 July 2022).
10. El-Rub Z. A., Bramer E. A., Brem G. Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, vol. 43, no. 22, pp. 6911–6919. <https://doi.org/10.1021/ie0498403>

11. Buyanov R. A. (ed.). *Institute of Catalysis G.K. Borekov of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences: Chronicle, 1958–2000*. Novosibirsk, Publishing House of the Siberian Branch of RAS, 2005. 353 p. (in Russian).
12. Azner, M. P., Caballero M. F., Gil J., Martin J. A. Commercial Steam Reforming Catalysts To Improve Biomass Gasification with Steam–Oxygen Mixtures. 2. Catalytic Tar Removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, vol. 37, no. 7, pp. 2668–2680. <https://doi.org/10.1021/ie9706727>
13. Milne T. A., Abatzoglou N., Evans R. J. *Biomass Gasifier “Tars”: Their Nature, Formation and Conversion. NREL/TP-570-25357*. National Renewable Energy Laboratory, 1998. Available at: <https://www.nrel.gov/docs/fy99osti/25357.pdf> (accessed 20 July 2022).
14. Haibo Liu, Tianhu Chen, Donguin Change, Chen Dong, He Hongping, Frost R. Catalytic Cracking of Tars Derived from Rice Hull Gasification over Goethite and Palygorskite. *Applied Clay Science*, 2012, vol. 70, pp. 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.006>
15. Kissinger H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, 1957, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
16. Akahira T., Sunose T. Transactions of Joint Convention of Four Electrical Institutes. Paper No. 246, 1969 Research Report Chiba Institute of Technology. *Science Technology*, 1971, vol. 16, pp. 22–31.
17. Friedman H. Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics From Thermogravimetry. Application to Phenolic Plastic. *Journal of Polymer Science. Part C: Polymer Symposia*, 1964, vol. 6, no. 1, pp. 183–195. <http://doi.org/10.1002/polc.5070060121>
18. Flynn J. H., Wall L. A. A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data. *Polymer Letters*, 1966, vol. 4, pp. 323–328. <http://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504>
19. Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, vol. 38, no. 11, pp. 186–189. <http://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>
20. Coats A. W., Redfern J. P. Kinetics Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature*, 1964, vol. 201, pp. 68–69. <https://doi.org/10.1038/201068a0>
21. Criado J. V. Kinetic analysis of DTA data from master curves. *Thermochimica Acta*, 1978, vol. 24, no. 1, pp. 186–189. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(78\)85151-x](https://doi.org/10.1016/0040-6031(78)85151-x)
22. Vyazovkin S., Wight C. A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica Acta*, 1999, vol. 340–341, pp. 53–68. <https://doi.org/10.1016/S0040-6031%2899%2900253-1>
23. Han Yunging. *Theoretical Study of Thermal Analysis Kinetics: Thesis and Dissertations – Mechanical Engineering*. Lexington, University of Kentucky, 2014. Available at: https://uknowledge.uky.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1036&context=me_etds (accessed 20 July 2022).

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-3-234-241>

UDC 678



Original article

**Galina B. Melnikova^{1,3*}, Aliaxander E. Salamianski², Tatyana N. Tolstaya¹,
Victorya M. Akulova², Sergei A. Chizhik¹, Ilya V. Korolkov^{3,4,5}, Indira B. Muslimova^{3,4},
Nurdaulet N. Zhumanazar^{3,4}, Maxim V. Zdorovets^{3,4,5}**

¹*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus*

²*Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus,
36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus*

³*L. N. Gumilyov Eurasian National University,
2, Satbaev Str., 1000, Astana, Republic of Kazakhstan*

⁴*The Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan,
1, Ibragimov Str., 050032 Almaty, Republic of Kazakhstan*

⁵*Ural Federal University,
19, Mira Str., 620002, Ekaterinburg, Russian Federation*

HYDROPHOBIZATION OF PETF-SURFACES FOR WATER-IN-OIL EMULSIONS SEPARATIONS

Abstract. The technique of poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes (PETF TMs) modification to increase of water-in-oil emulsions separations is developed. The water-in-oil emulsions separations by using PETF TMs with regular pore geometry and pore sizes 200 and 350 nm is described in the article. PETF TMs were modified with octadecyltrichlorosilane by spin-coating method to increase their hydrophobic properties. The results of changes in the pore diameters and the contact angle after PETF TMs modification are presented. The obtained samples were characterized by AFM, SEM and gas-permeability test. Chloroform–water and n-hexadecane–water emulsions have been used as a test liquid for water-in-oil emulsions separations. At an operating vacuum of 700 mbar, the specific filtration performance of chloroform: water emulsions were 51.5 and 932.0 l/(m² · h), hexadecane: water were 46.1 and 203.4 l/(m² · h) for PETF-200 / OTS and PETF-350 / OTS, respectively. The degree of purification of emulsions by modified membranes according to the refractive index is of 100 %. Obtained membranes can be used to separate oil-water emulsions in order to prevent the corrosion of pipelines and changes of crude oil viscosity, as well as the treatment of water purification from oil industry waste.

Keywords: track-etched membranes, octadecyltrichlorosilane, atomic force microscopy, contact angle, free surface energy, hydrophobicity

Acknowledgements: the work was carried out within the framework of the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant no. T22MS-029) and the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (grant no. AP09057934).

Conflict of interest: the authors declare that there is no conflict of interest.

Information about the authors: Galina B. Melnikova* – Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor, Senior Researcher at A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0000-0003-4891-7523>. E-mail: galachkax@gmail.com; Aliaxander E. Salamianski – Cand. Sci. (Chemistry), Leading Researcher at Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0000-0001-8355-8867>. E-mail: solasy@gmail.com; Tatyana N. Tolstaya – Researcher at A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: tolstaya.tn@yandex.ru; Victorya M. Akulova – Junior Researcher at Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0000-0003-3883-2921>. E-mail: SinSagi@outlook.com; Sergei A. Chizhik – Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, Dr. Sci. (Engineering), Professor, Chief of the Laboratory of Nanoprocesses and Technologies at A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0000-0002-5301-0195>. E-mail: chizhik_sa@tut.by; Ilya V. Korolkov – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Senior Researcher of the Technological Laboratory of Track-Etched Membrane at Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan. <https://orcid.org/0000-0002-0766-2803>. E-mail: i.korolkov@inp.kz; Indira B. Muslimova – Master of Chemistry, Researcher of the Technological Laboratory of Track-Etched Membrane at Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan. <https://orcid.org/0000-0002-0923-5506>. E-mail: bazarbaykyzy@list.ru; Nurdaulet N. Zhumanazar – Master of Chemistry, Engineer of the Technological Laboratory of Track-Etched Membrane at Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan. E-mail: nurdauletzhumanazar@gmail.com;

* Corresponding author / Автор, ответственный за переписку.

Maxim V. Zdorovets – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Director of the Astana Branch at Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan. <https://orcid.org/0000-0003-2992-1375>. E-mail: mzdorovets@inp.kz

Contribution of the authors: *Galina B. Melnikova* – concept description, experimental research design, research planning, data collection and systematization, comparative analysis, manuscript text writing; *Aliaxander E. Salamianski* – prepare the techniques of modification membranes; *Tatyana N. Tolstaya* – analysis and synthesis of literature data; *Victorya M. Akulova* – prepare samples of modification; *Sergei A. Chizhik* – interpretation of research results, manuscript text editing; *Ilya V. Korolkov* – instrumental research, data collection and systematization, manuscript text editing; *Indira B. Muslimova* – prepare of PERT TMs; *Nurdaulet N. Zhumanazar* – work with graphic material; *Maxim V. Zdorovets* – formulation of conclusions.

For citations: Melnikova G. B., Salamianski A. E., Tolstaya T. N., Akulova V. M., Chizhik S. A., Korolkov I. V., Muslimova I. B., Zhumanazar N. N., Zdorovets M. V. Hydrophobization of PETF-surfaces for water-in-oil emulsions separations. *Vesti Natsyuanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-tekhnichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2023, vol. 68, no. 2, pp. 234–241. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-2-234-241>

Received: 02.05.2023

Approved for publication: 07.09.2023

Signed to the press: 21.09.2023

Оригинальная статья

Г. Б. Мельникова^{1,3*}, А. Е. Соломянский², Т. Н. Толстая¹, В. М. Акулова², С. А. Чижик¹,
И. В. Корольков^{3,4,5}, И. Б. Муслимова^{3,4}, Н. Н. Жуманазар^{3,4}, М. В. Здоровец^{3,4,5}

¹Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь

²Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси,
ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь

³Евразийский национальный университет имени Н. Гумилева,
ул. Сатбаева, 2, 1000, Астана, Республика Казахстан,

⁴Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан,
ул. Ибрагимова, 1, 050032, Алматы, Республика Казахстан

⁵Уральский федеральный университет,
ул. Мира, 19, 620002, Екатеринбург, Российская Федерация

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПЭТФ-ПОВЕРХНОСТЕЙ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭМУЛЬСИЙ ТИПА «ВОДА В МАСЛЕ»

Аннотация. Разработана модификация поли(этилентерефталатных) трековых мембран (ПЭТФ ТМ) для увеличения разделения водомасляных эмульсий. Описано разделение эмульсий типа «вода в масле» с использованием ПЭТФ ТМ с правильной геометрией пор и размером пор 200 и 350 нм. Мембраны модифицированы октадецилтрихлорсиланом методом спин-коатинга для повышения их гидрофобных свойств. Представлены результаты изменения диаметров пор и угла смачивания после модификации ПЭТФ ТМ. Структура образцов изучена методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии. Методом газопроницаемости определен размер пор мембран. Эмульсии хлороформ–вода и n-гексадекан–вода использовали в качестве тестовой жидкости для разделения эмульсий типа «вода в масле». При вакууме 700 мбар удельные показатели фильтрации эмульсий хлороформ : вода составляли 51,5 и 932,0 л/(м²·ч), гексадекан : вода – 46,1 и 203,4 л/(м²·ч) для ПЭТФ-200/ОТС и ПЭТФ-350/ОТС соответственно. Степень очистки эмульсий модифицированными мембранами по показателю преломления составила 100 %. Полученные трековые мембраны могут применяться для разделения водонефтяных эмульсий с целью предотвращения коррозии трубопроводов и изменения вязкости нефти, а также при очистке воды от отходов нефтяной промышленности.

Ключевые слова: трековые мембраны, октадецилтрихлорсилан, атомно-силовая микроскопия, угол смачивания, свободная поверхностная энергия, гидрофобность

Благодарности: работа выполнена в рамках гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Т22МС-029) и гранта Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № АР09057934).

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: *Мельникова Галина Борисовна** – кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси. <https://orcid.org/0000-0003-4891-7523>. E-mail: galachkax@gmail.com; *Соломянский Александр Ефимович* – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Института химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси. <https://orcid.org/0000-0001-8355-8867>. E-mail: solasy@gmail.com; *Толстая Татьяна Николаевна* – научный сотрудник Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси. E-mail: tolstaya.tn@yandex.ru; *Акулова Виктория Максимовна* – младший научный сотрудник Института химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси. <https://orcid.org/0000-0003-3883-2921>. E-mail:

look.com; *Чижик Сергей Антонович* – академик Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией нанопроцессов и технологий Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси. <https://orcid.org/0000-0002-5301-0195>. E-mail: chizhik_sa@tut.by; *Корольков Илья Владимирович* – кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник технологической лаборатории трековых мембран Института ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан. E-mail: i.korolkov@inr.kz; *Муслимова Индира Базарбаевна* – магистр химических наук, научный сотрудник технологической лаборатории трековых мембран Института ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан. <https://orcid.org/0000-0002-0923-5506>. E-mail: bazarbaykyzy@list.ru; *Жуманазар Нурдаулет Нуртайулы* – магистр химических наук, инженер технологической лаборатории трековых мембран Института ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан. E-mail: nurdaulethumanazar@gmail.com; *Здоровец Максим Владимирович* – кандидат физико-математических наук, профессор, директор филиала в г. Астана Института ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан. <https://orcid.org/0000-0003-2992-1375>. E-mail: mzdorovets@inr.kz

Вклад авторов: *Мельникова Галина Борисовна* – обоснование концепции, разработка дизайна экспериментального исследования, написание текста рукописи; *Соломянский Александр Ефимович* – разработка методики модификации мембран; *Толстая Татьяна Николаевна* – анализ и обобщение данных литератур; *Чижик Сергей Антонович* – интерпретация результатов исследования, редактирование текста рукописи; *Корольков Илья Владимирович* – проведение инструментальных исследований, сбор и систематизация данных, редактирование текста рукописи; *Акулова Виктория Максимовна* – проведение модификации образцов; *Муслимова Индира Базарбаевна* – подготовка ПЭТФ трековых мембран; *Жуманазар Нурдаулет Нуртайулы* – работа с графическим материалом; *Здоровец Максим Владимирович* – формулировка выводов.

Для цитирования: Гидрофобизация ПЭТФ-поверхностей для разделения эмульсий типа «вода в масле» / Г. Б. Мельникова [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2023. – Т. 68, № 3. – С. 234–241. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-3-234-241>

Поступила в редакцию: 02.05.2023

Утверждена к публикации: 07.09.2023

Подписана в печать: 21.09.2023

Introduction. According to UNESCO data the pollution of wastewater with oil products is the ten numbers of dangerous. The separation of water-in-oil emulsions is also important in particular for prevention the corrosion of pipelines and changes of crude oil viscosity [1]. The wettability of membranes is a key property that determines the separation of an oil/water emulsion. The membrane performances in contact with liquid depend on surface energy, pore size, pore density and roughness [2]. Track-etched membranes (TMs) have a record narrow pore size distribution. Modification of their surface in order to regulate wettability can improve properties of separation water/oil emulsions or gases [3]. The most of the above polymers, membranes have oleophilic properties [4], but the actual problem is their modification in order to form surfaces with controlled wettability. Regulation of the membrane surface wettability is achieved both by physical methods, by modifying the surface layer, and by chemical methods, at the stage of obtaining membranes [5]. The modification of TMs surfaces allows formation of hydrophobic properties and significantly expands the area of their possible application due to a significant change in the surface characteristics of membranes, hydrophilic properties and the possibility of changing the pore size under the influence of external conditions.

Superhydrophobic-superoleophilic membranes allow oil droplets from an oil/water emulsion to wet the membrane surface and pass through the pores without passing water. However, the surfaces of membranes intended for the separation of water/oil emulsions are easily polluted and the pores are clogged with oils, since it is not yet possible to achieve the limiting requirements for oleophilic properties. Oil contaminants due to the high viscosity are difficult to remove and affect the separation performance of the membranes when they are reused. Currently, to clean water sources from accidental oil spills, membranes are used that separate oil pollution in the aqueous phase (membranes operating under water) [6]. The use of materials with low surface energy and hierarchical micro/nanostructure can contribute to the formation of superhydrophobic surfaces [7–9]. In addition, it is possible to change the properties of the medium (pH, temperature, exposure to light, the influence of electric and magnetic fields) to expand the spectrum of separable impurities [8]. Janus membranes are an emerging class of materials with opposite properties at the interface. Most of them are asymmetric in terms of wettability: one side has superhydrophilic properties (to protect against oil fouling), while the other side has superhydrophobic properties (self-cleaning) [10]. Polymeric materials (for example, polyacrylonitrile, polyvinylidene fluoride, polyethersulfone, polyvinyl alcohol, polyvinyl chloride, polyethylene, polypropylene, polyamide, chitosan, etc.) [2, 10, 11] are of the most interest in the field of filtration and separation membranes due to their mechanical strength, chemical stability and elasticity.

Existing methods used to fabricate PTFE membranes and PTFE-modified materials are either limited by complex manufacturing equipment or relatively expensive, and are also not applicable to modifying substrates. To solve these problems, *Asadi et al.* [12] used the Layer-by-Layer method: this is an inexpensive method that allows the formation of multifunctional coatings of controlled thickness at the nanoscale on almost any substrate.

Another method for the production of superhydrophobic-superoleophilic or superoleophobic-superhydrophilic porous materials for separation of oil and water emulsions is the laser ablation method, which forms micro-/nano-sized structures with a certain roughness and increases the contact angle to $155.5^\circ \pm 1.5^\circ$ without chemical modification [13].

One of the widely used methods for the formation of hydrophobic and superhydrophobic nanoscale coatings on the surface of a porous substrate is the method of electron beam dispersion of polymers in vacuum [14].

For water filtration PETF TMs membranes are often used. The resistance to oil population is an important criterion for membranes used for oil/water emulsion separation, since oil can easily accumulate on the top surface of the membranes, resulting in a significant reduction in flow.

In addition, there is a limited number of studies in the literature devoted to establishing a relationship between the membrane morphology and physicochemical phenomena occurring on the membrane surface [15]. A correlation was established between membrane surface roughness factors, pore diameters, and membranes with high surface porosity, low microroughness, relatively high tortuosity and a small radius of pore curvature in depth, wide and relatively dense and evenly distributed density surface features, “defects” (understood as fibers, knots or even pores) are most preferred in the formation of hydrophilic/oleophobic membranes [16, 17].

In this article, we present the results of PETF TMs hydrophobization by octadecyltrichlorosilane via simple spin coating method. Prepared hydrophobic PETF TMs were tested in separation of chloroform–water and hexadecane–water emulsions.

Materials and Methods. In the work, polyethylene terephthalate track-etched membranes (PETF TMs) were obtained by the Astana branch of the Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan. To obtain membranes, a PETF film of the trademark Hostaphan® RNK-12 was used, which was irradiated with $^{84}\text{Kr}^{15+}$ ions with an energy of 1.75 MeV/nucleon at a DC-60 heavy ion accelerator; the irradiation density was $1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. After chemical etching in 2.2 M NaOH at 85 °C [18], membranes with pore diameters 200 (PET-200) and 350 nm (PET-350) were obtained.

Preparation of the coating. OTS coating (Sigma-Aldrich, 98 % purity) was formed on PETF TMs (square of the sample is of 4.9 cm^2) and silicon monocrystalline substrates (size of the sample is of 2.5 to 2.5 cm) from solution of OTS in hexane (Sigma-Aldrich, ≥ 97.0 % purity) with a concentration of 1 mM by spin-coating method. All reagents were used without additional purification.

OTS solution of volume of 1 ml was applied on substrates during 10 minutes they were centrifuged at a speed of 3000 rpm for 2 min. Then OTS-modified substrates were sequentially washed with hexane and isopropyl alcohol for 1 min to remove excess OTS inside the pores.

Silicon monocrystalline substrates (111) were previously hydrophilized in water solution of hydrogen peroxide and ammonium solution during 10 min at 80 °C. The volume ratio of mixture NH_3 (26.9 % water solution) : H_2O_2 (30.8 % water solution) : distilled water is of 1 : 1 : 5 respectively.

In these experiments all reagents were used without additional purification.

Study of the surface structure and mechanical properties of PETF TM. The structure of the membrane surface was studied using an atomic force microscope (NT-206, ALC “Microtestmashiny”, Belarus) using standard FMG 01_SS silicon cantilevers (TipsNano, Estonia) with average rigidity of 3 N/m (accordingly passport data) and a curvature radius of no more than 10 nm. Changes in the pore diameter of PETF membranes before and after modification were estimated from the surface topography by constructing a surface profile along the image scanning line. The average value was calculated for 15 randomly selected pores.

The structure was studied by SEM using a JEOL JSM-7500F high resolution electron microscope (Jeol, Germany) with a cold (field emission) cathode. Before the study, the samples were sputtered with gold 15–20 nm thick on a JFC-1600 magnetron.

Surface wettability analysis. The contact angles were measured using a DSA 100E (KRUSS, Germany) by the sessile drop method. Distilled water and diiodomethane (Sigma-Aldrich, 99 % pure) were used as test liquids. Based on the CA values, the free surface energy was calculated according the OWRK method, according to which the energy of the surface layer of a solid includes two components: dispersive and polar.

Filtration characteristics. The pore size (r , m) was measured by the gas permeability method at a vacuum difference of 20 kPa [18]. The effective pore sizes of the membranes were estimated by gas permeability using equation:

$$r^3 = \frac{Q \cdot 3l}{\sqrt{\frac{2\pi}{R \cdot T \cdot M} \cdot \Delta p \cdot 4n}},$$

Q – air permeability, $\text{m}^3/(\text{c} \cdot \text{m}^2)$; l – film thickness, m; Δp – applied vacuum, Pa; R – universal gas constant, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; M – molar mass of air, g/mol; n – irradiation density, J/m^3 ; T – temperature, K.

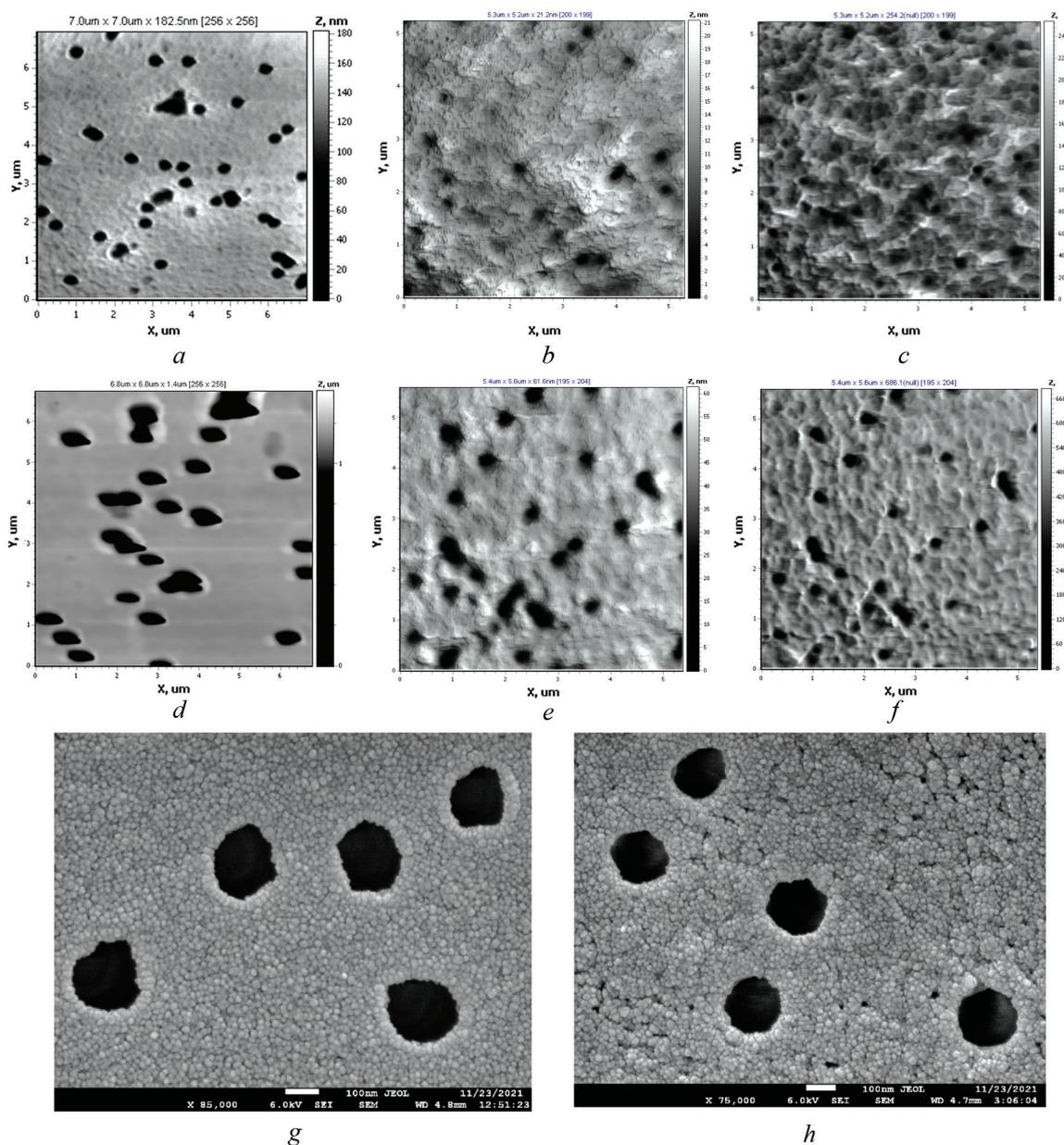


Figure 1. AFM (a–f) and SEM (g, h) images of the morphology of PETF TMs (a, d) and modified with OTS (b, c, e, f, g, h). PETF TMs with pore diameters 200 nm (a–c, g) and 350 nm (d–f, h), AFM Topography (a, b, d, e) and Torsion (c, f) regimes

Membrane specific performance (J) for water, chloroform, o-xylene and hexadecane were determined by solvent filtration at an overpressure created using an LVS 210 T vacuum pump operating vacuum of 700–900 mbar. An emulsion of chloroform (Merck, $\geq 99.9\%$ purity) – distilled water was prepared in a volume ratio of 9 : 1, n-hexadecane (Merck) – water in a ratio of 100 to 1. Mixing was carried out using IKA T 18 digital ULTRA-TURRAX dispersant for 3–4 min. The emulsion is a cloudy stable liquid for 2 h. Immediately after dispersion, the emulsion was passed through the membranes. The performance measurement was determined under vacuum from 900 to 700 mbar. After filtration, the refractive index of the solvent was evaluated on refractometer (Isolab GmbH).

Results and Discussion. According to AFM analyze, the differences in the structure of the modified membranes with OTS were established (Figure 1).

In the case of modifying the surface of OTS membranes, the pore diameter for PETF-200 membranes does not change, for PETF-350 – it decreases by 1.5–2 times. The arithmetic mean roughness, R_a , decreased by 2 and 1.5 times for PETF-200 and for PETF-350, consequently (Table 1), the root mean-square roughness values change more significantly: R_q decreased by 3.6 and 1.8 times for PETF-200 and for PETF-350, consequently.

Table 1. The values of roughness of the modified TM surfaces

Roughness, nm	PETF-200		PETF-350	
	initial	OTS	initial	OTS
R_a	7.5	3.1	6.2	4.3
R_q	14.2	3.9	11.4	6.8

Gas permeability results and changes of pore size also confirm formation of OTS coating on PETF TMs surfaces (Table 2). Based on this, it can be concluded that the main contribution to the formation of the hydrophobic properties of the surface is made by the nature of modifier layer on PETF TM surface.

Table 2. Gas permeability results

Sample	Average effective pore diameter by gas permeability, nm	Diameter of the largest pore, nm
PETF-200	201 ± 9	695 ± 63
PETF-350	354 ± 13	821 ± 73
PETF-200/OTS	127 ± 10	737 ± 15
PETF-350/OTS	286 ± 10	900 ± 50

The changes of the above parameters after modification indicated the formation of a uniform coating, as well as enveloping the membrane pore boundaries with a layer of modifier. The results of hydrophilic properties are presented in Table 3.

Table 3. Contact angle (CA), specific surface energy (w) and polar component of surface energy (γ^p) for hydrophobized membranes

Sample	Water CA	w , mJ/m ²	γ^p , mJ/m ²
PETF-200 (350)	51.0°	63.2	15.86
PETF-200/OTS	99.0°	45.9	0.02
PETF-350/OTS	100.0°	45.1	0.10

Accordingly, the OTS formed more hydrophobic layer on silicon substrate. The diiodomethane CA for PETF TM modified with OTS changed from 49° to 9° within 1 min, which was due to the passage of a liquid drop through the membrane pores. The low values (γ^p) of the polar component of the specific surface energy for the PETF-200/OTS samples should be noted, which indicates an increase in the oleophilicity of the surface.

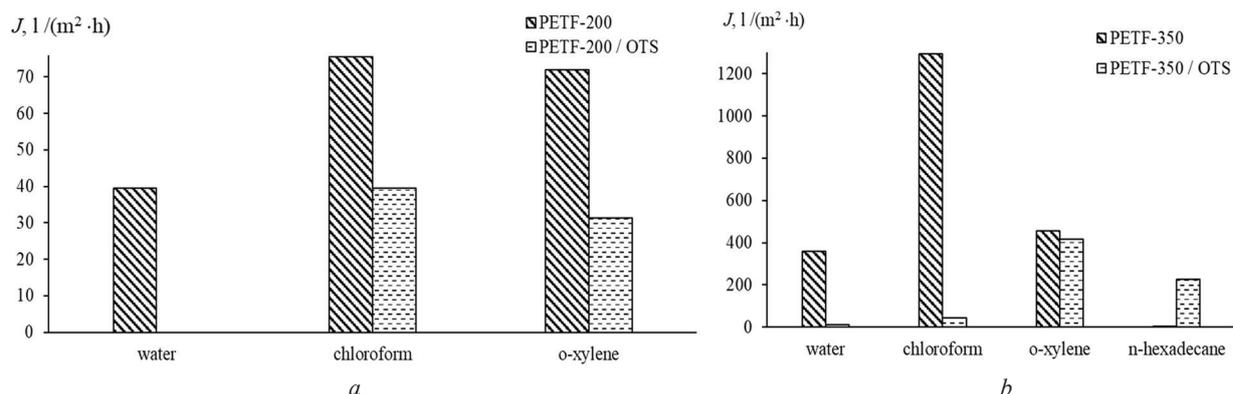


Figure 2. The performance values (J) for water, o-xylene and chloroform and n-hexadecane of initial and modified PETF TMs with OTS at operating vacuum 900 mbar; diameters of pores: a – 200 nm, b – 350 nm

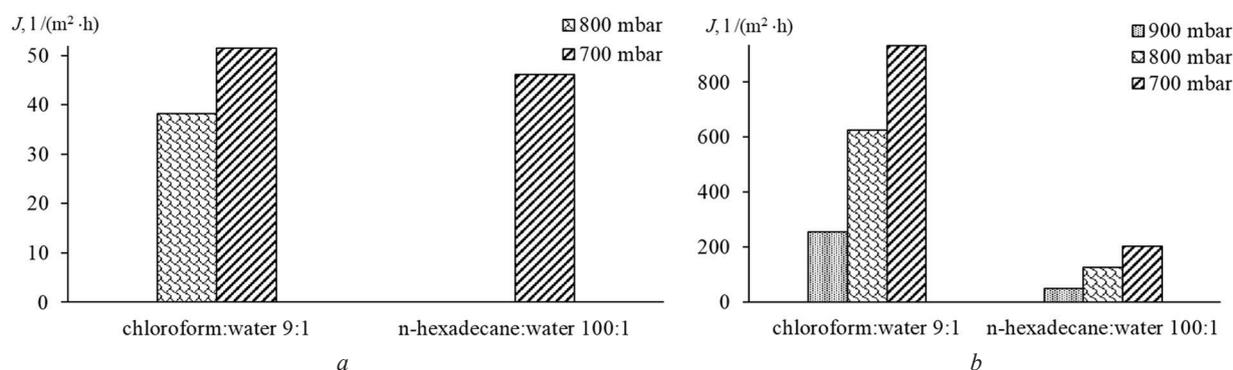


Figure 3. Results of filtration performance of chloroform and hexadecane emulsions in water with PETF-200/OTS (a) and PETF-350/OTS (b) membranes at difference operating vacuum

PETF TMs performance results. For PETF TMs with a pore diameter of 350 nm the performance values (J) for water, o-xylene and chloroform and n-hexadecane are significantly higher (Figure 2, b) compared to membranes with a pore diameter of 200 nm (Figure 2, a), which is due to the larger pore diameters. For hexadecane, the J values for PETF-200 are close to zero.

It should be noted that a change in vacuum to 800 mbar makes it possible to increase the performance for water of PETF-200 membranes from 0 to $7.9 l/(m^2 \cdot h)$.

The performance of n-hexadecane (n-hexadecane is a non-polar liquid, the surface tension of which is less than that of most technical oils) for the original membranes is close to zero. The modified membranes filter this solvent, the values J of the membranes modified with OTS are found in the range from 38.2 to $51.5 l/(m^2 \cdot h)$ at a vacuum of 900 to 600 mbar, respectively. These coatings are promising for the separation of water-oil emulsions.

Chloroform emulsions were used as test solutions and hexadecane in water at volume ratios of 9 and 100 to 1 (Figure 3), respectively. For the original unmodified membrane with a pore diameter of 350 nm (by gas permeability) separation of the emulsion is established, but after the chloroform is filtered out, water also seeps through the pores. Performance is of $716.4 l/(m^2 \cdot h)$.

An increase in filtration flow with increasing operating vacuum has been established. At a vacuum of 700 mbar, the specific filtration performance of chloroform: water emulsions were 51.5 and $932.0 l/(m^2 \cdot h)$, hexadecane: water was 46.1 and $203.4 l/(m^2 \cdot h)$ for PETF-200/OTS and PETF-350/OTS, respectively. The degree of purification of emulsions by modified membranes according to the refractive index is of 100 %. It has been established that for PET-350 membranes, the performance values do not change for five filtration cycles, for PETF-200 – for one cycle.

Conclusions. In this study, we have shown simple and technologically convenient method of PETF TMs hydrophobization with octadecyltrichlorosilane. Thus, the application of spin-coating meth-

od for modifying the surface of polymeric membranes, the complex of studies of surface characterization and the study of their separation selectivity and productivity made it possible to develop new membranes with improved performance properties for the separation of water-in-oil emulsions.

References

1. Xiaoming Luo, Haiyang Gong, Juhang Cao, Haoran Yin, Yaipeng Yan, Limin He. Enhanced separation of water-in-oil emulsions using ultrasonic standing waves. *Chemical Engineering Science*, 2019, vol. 203, pp. 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.04.002>
2. Qing W. Robust superhydrophobic-superoleophilic polytetrafluoroethylene nanofibrous membrane for oil/water separation. *Journal of Membrane Science*, 2017, vol. 540, pp. 354–361. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.060>
3. Korolkov I. V., Narmukhamedova A. R., Melnikova G. B., Muslimova I. B., Yeszhanov A. B., Zhatkanbayeva Zh. K., Chizhik S. A., Zdorovets M. V. Preparation of Hydrophobic PET Track-Etched Membranes for Separation of Oil–Water Emulsion. *Membranes*, 2021, vol. 11, no. 8, p. 637. <https://doi.org/10.3390/membranes11080637>
4. Yuzhang Zhu, Dong Wang, Lei Jiang, Jian Jin Recent progress in developing advanced membranes for emulsified oil/water and gas separation. *NPG Asia Materials*, 2014, vol. 6, no. 5, p. e101 (11). <https://doi.org/10.1038/am.2014.23>
5. Chao-Hua Xue, Peng-Ting Ji, Ping Zhang, Ya-Ru Li, Shun-Tian Jia Fabrication of superhydrophobic and superoleophilic textiles for oil-water separation. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 284, pp. 464–471. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.120>
6. Zhongxin Xue, Shutao Wang, Ling Lin, Li Chen, Mingjie Liu, Lin Feng, Lei Jiang. A novel superhydrophilic and underwater superoleophobic hydrogel-coated mesh for oil/water separation. *Advanced Materials*, 2011, vol. 23, no. 37, pp. 4270–4273. <https://doi.org/10.1002/adma.201102616>
7. Padaki M., Murali R. S., Abdullah M. S., Misdan N., Moslehyani A., Kassim M. A., Hilal N., Ismail A. F. Membrane technology enhancement in oil-water separation: A review. *Desalination*, 2015, vol. 357, pp. 197–207. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.11.023>
8. Hao-Cheng Yang, Jingwei Hou, Vicki Chen, Zhi-Kang Xu. Janus membranes: exploring duality for advanced separation. *Angewandte Chemie. International Edition*, 2016, vol. 55, no. 43, pp. 13398–13407. <https://doi.org/10.1002/anie.201601589>
9. Mimi Tao, Lixin Xue, Fu Liu, Lei Jiang. An intelligent superwetting PVDF membrane showing switchable transport performance for oil/water separation. *Advanced Materials*, 2014, vol. 26, no. 18, pp. 2943–2948. <https://doi.org/10.1002/adma.201305112>
10. Yibin Wei, Hong Qi, Xiao Gong, Shuaifei Zhao. Specially wettable membranes for oil-water separation. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, vol. 5, no. 23, pp. 1800576 (27). <https://doi.org/10.1002/admi.201800576>
11. Bassyouni M., Abdel-Aziz M. H., Zoromba M. Sh., Abdel-Hamid S. M. S. A review of polymeric nanocomposite membranes for water purification. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, vol. 73, pp. 19–46. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.01.045>
12. Asadi A., Zinatizadeh A. A., Loosdrecht M. V. Hygienic water production in an innovative air lift bioreactor followed by high antifouling ultrafiltration membranes modified by layer-by-layer assembly. *Journal of Cleaner Production*, 2018, vol. 182, pp. 27–37. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.037>
13. Jiale Yong, Yao Fanf, Feng Chen, Jinglan Huo, Qing Yang, Hao Bian, Guangqing Du, Xun Hou. Femtosecond laser ablated durable superhydrophobic PTFE films with micro-through-holes for oil/water separation: separating oil from water and corrosive solutions. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 389, pp. 1148–1155. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.075>
14. Kravets L. I., Yarmolenko M. A., Rogachev A. V., Gainutdinov R. V., Altynov V. A., Lizunov N. E. Formation of hydrophobic and superhydrophobic coatings on the surface of track membranes to create composite membranes for water desalination. *Colloid Journal*, 2022, vol. 84, no. 4, pp. 433–452. <https://doi.org/10.31857/S0023291222040085>
15. Ho Chia-Chi C., Zydney A. L. Theoretical analysis of the effect of membrane morphology on fouling during microfiltration. *Separation Science and Technology*, 1999, vol. 34, iss. 13, pp. 2461–2483. <https://doi.org/10.1081/SS-100100785>
16. Guillen-Burrieza E., Servi A., Boor S. L., Hassan A. A. Membrane structure and surface morphology impact on the wetting of MD membranes. *Journal of Membrane Science*, 2015, vol. 483, pp. 94–103. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.024>
17. Korolkov I. V., Mashentseva A. A., Guven O., Niyazova D. T., Barsbay M., Zdorovets M. V. The effect of oxidizing agents / systems on the properties of track-etched PET Membranes. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, vol. 107, pp. 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.008>
18. Kaniukov E. Yu., Shumskaya E. E., Yakimchuk D. V., Kozlovskiy A. L., Ibragimova M. A., Zdorovets M. V. Evolution of the polyethylene terephthalate track membranes parameters at the etching process. *Journal of Contemporary Physics*, 2017, vol. 52, no. 2, pp. 155–160. <https://doi.org/10.103103/S1068337217020098>

ISSN 1561-8358 (Print)
ISSN 2524-244X (Online)**ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И СИСТЕМЫ**
INFORMATION TECHNOLOGIES AND SYSTEMS<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-3-242-251>
UDC 620.179.15Original article**Sergei A. Zolotarev^{1*}, Ahmed Talat Taufik Taruat², Eduard G. Bilenko³**¹*Institute of Applied Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
16, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus*²*Belarusian National Technical University,**65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus*³*Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
10, Academician Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus***TAKING INTO ACCOUNT A PRIORI INFORMATION IN THE ITERATIVE
RECONSTRUCTION OF IMAGES OF FOUNDRY PRODUCTS**

Abstract. Methods of restoring images and properties of non-destructive testing objects based on solving inverse problems (problems of restoring distribution functions of unknown characteristics of an object based on the results of indirect measurements) are considered. Management methods are based on solving inverse problems and allow you to get the most complete information about the distributed properties of an object. The need to attract additional information imposes serious restrictions on the development of universal applied algorithms for solving incorrectly set tasks. As a rule, individual additional information is available for each specific non-destructive testing task. An effective numerical algorithm for solving an incorrectly posed problem should be focused on taking this information into account at each stage of the solution search. When solving an applied problem, it is also necessary that the algorithm corresponds to both the measuring capabilities and the capabilities of available computing tools. The problem of low-projection X-ray tomography is always associated with a lack of initial data and can only be solved using a priori information. To introduce the necessary additional information into the numerical algorithm, the methods of iterative reconstruction of tomographic images are identified as the most suitable. One of the approaches to the presentation of this kind of information is described. A practical solution to this problem will expand the scope of the X-ray tomography method.

Keywords: iterative methods, image reconstruction, tomography

Conflict of interest: the authors declare that there is no conflict of interest.

Information about the authors: *Sergei A. Zolotarev*^{*} – Dr. Sci. (Engineering), Chief Researcher at Institute of Applied Physics of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0000-0002-1498-0658>. E-mail: sergei.zolotarev@gmail.com; *Taruat Ahmed Talat Taufik* – Post-Graduate Student, Belarusian National Technical University. E-mail: ahmedtharwat6773@gmail.com; *Eduard G. Bilenko* – Researcher, Deputy Head of the Laboratory of Precision Stamping at Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: vmo_bilenko@tut.by

Contribution of the authors: *Sergei A. Zolotarev* – concept description, experimental research design, manuscript text writing; *Ahmed Talat Taufik Taruat* – research planning, data collection and systematization, comparative analysis; *Eduard G. Bilenko* – instrumental research, data collection and systematization, manuscript text editing.

For citation: Zolotarev S. A., Ahmed Talat Taufik Taruat, Bilenko E. G. Taking into account a priori information in the iterative reconstruction of images of foundry products. *Vesti Natsyynal'noi akademii navuk Belarusi. Seriya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2023, vol. 68, no. 3, pp. 242–251. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-3-242-251>

Received: 02.12.2022

Revised: 25.07.2023

Approved for publication: 07.09.2023

Signed to the press: 21.09.2023

Оригинальная статья

С. А. Золотарев^{1*}, Таруат Ахмед Талат Тауфик², Э. Г. Биленко³

¹Институт прикладной физики Национальной академии наук Беларуси,
ул. Академическая, 16, 220072, Минск, Республика Беларусь

²Белорусский национальный технический университет,
пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь

³Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
ул. Академика Купревича, 10, 220141, Минск, Республика Беларусь

**УЧЕТ АПРИОРНОЙ ИНФОРМАЦИИ ПРИ ИТЕРАЦИОННОЙ РЕКОНСТРУКЦИИ ИЗОБРАЖЕНИЙ
ЛИТЕЙНЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Аннотация. Рассматриваются методы восстановления изображений и свойств объектов неразрушающего контроля, основанные на решении обратных задач (задач восстановления функций распределения неизвестных характеристик объекта по результатам косвенных измерений). Методы управления основаны на решении обратных задач и позволяют получить наиболее полную информацию о распределенных свойствах объекта. Необходимость привлечения дополнительной информации накладывает серьезные ограничения на разработку универсальных прикладных алгоритмов решения некорректно поставленных задач. Для каждой конкретной задачи неразрушающего контроля, как правило, имеется индивидуальная дополнительная информация. Эффективный численный алгоритм решения некорректно поставленной задачи должен быть ориентирован на учет этой информации на каждом этапе поиска решения. При решении прикладной задачи также необходимо, чтобы алгоритм соответствовал как измерительным возможностям, так и возможностям доступных вычислительных средств. Проблема низкопроекционной рентгеновской томографии всегда связана с недостатком исходных данных и может быть решена только с использованием априорной информации. Для введения необходимой дополнительной информации в численный алгоритм в качестве наиболее подходящих определены методы итеративной реконструкции томографических изображений. Описан один из подходов к представлению такого рода информации. Практическое решение указанной проблемы расширит область применения метода рентгеновской томографии.

Ключевые слова: итерационные методы, реконструкция изображений, томография

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: Золотарев Сергей Алексеевич* – доктор технических наук, главный научный сотрудник Института прикладной физики Национальной академии наук Беларуси. <https://orcid.org/0000-0002-1498-0658>. E-mail: sergei.zolotarev@gmail.com; Таруат Ахмед Талат Тауфик – аспирант, Белорусский национальный технический университет. E-mail: ahmedtharwat6773@gmail.com; Биленко Эдуард Григорьевич – бакалавр технических наук, научный сотрудник, заместитель заведующего лабораторией точной штамповки Физико-технического института Национальной академии наук Беларуси. E-mail: vmo_bilenko@tut.by

Вклад авторов: Золотарев Сергей Алексеевич – разработка концепции, дизайн экспериментального исследования, написание текста рукописи; Ахмед Талат Тауфик Таруат – планирование исследований, сбор и систематизация данных, сравнительный анализ; Биленко Эдуард Григорьевич – инструментальные исследования, сбор и систематизация данных, редактирование текста рукописи.

Для цитирования: Золотарев, С. А. Учет априорной информации при итерационной реконструкции изображений литейных изделий / С. А. Золотарев, Таруат Ахмед Талат Тауфик, Э. Г. Биленко // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2023. – Т. 68, № 3. – С. 242–251. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-3-242-251>

Поступила в редакцию: 02.12.2022

Доработанный вариант: 25.07.2023

Утверждена к публикации: 07.09.2023

Подписана в печать: 21.09.2023

Introduction. Recently, a number of new directions have emerged in the field of iterative image reconstruction, for example. in [1], the method of iterative reconstruction is considered, which uses graphics processors to speed up calculations. At the bottom, a method based on model iterative reconstruction (Model-Based Iterative Reconstruction) is also used, including all influencing factors: the geometric scheme of data collection, taking into account different types of a priori information about the object, regularization of the reconstruction process using total variation. All the improvements proposed by the authors are intended for breast image reconstruction, but can also be applied to industrial tomography. The aim of this paper [2] was to propose a new TV-based optimization framework for the reconstruction of DBT images. The framework, described in a rigorous numerical setting, includes both constrained and unconstrained models, thus it is a flexible tool easily enabling the use of different data-fitting or regularization terms as well as the addition of further box constraints, to reconstruct reliable volumes from

subsampled noisy data. They are also interested in finding an automatic strategy to set the regularization parameter, which strongly affects the quality of the reconstructions, in order to avoid its manually tuning (which is infeasible in a clinical setting). Recently [3], an extended family of power-divergence measures with two parameters was proposed together with an iterative reconstruction algorithm based on minimization of the divergence measure as an objective function of the reconstructed images for computed tomography. Numerical experiments on the reconstruction algorithm illustrated that it has advantages over conventional iterative methods from noisy measured projections by setting appropriate values of the parameters. In this paper, they present a novel neural network architecture for determining the most appropriate parameters depending on the noise level of the projections and the shape of the target image. Through experiments, they show that the algorithm of the architecture, which has an optimization sub-network with multiplicative connections rather than additive ones, works well.

Let's take into account that, among the methods of non-destructive testing, a special place is occupied by the method of X-ray tomography. The advantage of this method is that its information content about each elementary volume of the object under study is many times higher than in other known methods. High efficiency of X-ray tomography method was first demonstrated on examples of its use in medicine and biology.

Technical implementation and scope of the X-ray tomography method are rigidly connected with the mathematical apparatus, which is used to reconstruct the spatial distribution of the coefficient of linear attenuation of X-ray radiation from X-ray projections, and the capabilities of computer technology. The first X-ray tomographs were based on a two-dimensional inverse Radon transformation, which showed that the distribution of the linear attenuation coefficient $\mu(x, y)$ in an infinitely thin layer of an object is determined by the totality of all linear integrals [4]:

$$\mu(x, y) = \frac{1}{2\pi^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\varepsilon}^{\infty} \frac{1}{q} \int_0^{2\pi} \frac{\partial}{\partial l} p(x \cos \theta + y \sin \theta + q, \theta) d\theta dq, \quad (1)$$

where $p(l, \theta)$ is the integral of the function $\mu(x, y)$ along the line, which is at a distance l from the origin, and its perpendicular makes an angle θ with the axis x .

Based on transformation (1), the principle of modern computed tomography is as follows. The object under study is irradiated at various angles, the recorded results of measurements of the characteristics of radiation passing through a thin layer of the object are converted into numerical codes. These codes are entered into a computer, where the spatial distribution of the linear attenuation coefficient is determined by numerical inverse Radon transformation, which is then visualized using appropriate devices [5, p. 12]. It should be noted that, on the one hand, the use of reverse Radon conversion is most effective when using narrowly collimated radiation sources (in this case, the nonlinear contribution of scattered photons is small) and electronic radiation detectors (due to the large volume of measured data), on the other hand, it requires a strictly defined viewing scheme of the object, requiring a significant number of angles (usually several hundred) for a satisfactory approximation of the function $p(l, \theta)$ when the detector–source system moves relative to the object at an angle of 180 degrees or 360 degrees.

Further improvement of X-ray tomographs due to the development and use of the mathematical apparatus of three-dimensional generalizations of the Radon transformation [6, 7] allowed the use of a conical radiation source and a two-dimensional matrix detector, which significantly increased the speed of information collection for three-dimensional reconstruction. But practical applications have been found by tomographs that use some approximate three-dimensional transformations.

Iterative Algebraic Methods for Reconstructing Images of Objects. Small amount of projection data, which is typical for industrial low-projection tomography systems, makes it necessary to develop reconstruction algorithms that allow the use of additional a priori information about the reconstructed object and are easily adaptable to various non-traditional scanning schemes. The choice of a specific reconstruction algorithm is determined, first of all, by the features of the tomography system, more precisely, by the features of the projection data recorded in the system.

There are situations when, due to the features of the registration system, either the number of projections is very small, or they are not fully known, or obtained in a limited range of angles. Restoration

problems with such a specification of projection data become strongly ill-posed and the uniqueness and stability theorems are violated for them. Therefore, the direct application of analytical algorithms to solve them does not give acceptable results, and it is necessary to develop other, more suitable algorithms. In these cases, the most preferable methods are expansions into finite series of orthogonal functions.

Restoring images from their projections using methods of decomposition into finite series differs fundamentally from the methods of integral transformations. The fact is that the methods of integral transformations use operators acting on a set of functions that are given on the entire continuum of real numbers. And only to implement the solution on computers and workstations, continuous operators are replaced by discrete operators that act on functions defined on finite sets, but this is done at the very end of the recovery algorithm execution procedure.

Decomposition methods into finite series imply image discretization prior to the start of the restoration algorithm, which reduces the main restoration problem to solving systems of linear (or non-linear) algebraic equations, i.e. to problems of computational linear algebra. It is known that the system of linear algebraic equations (SLAE) can be solved using both direct and iterative methods. For medium-sized systems, direct methods are often the most preferable. Iterative methods are used mainly for problems of very large dimensions, which, as a rule, are problems of computed tomography.

To apply finite series expansion algorithms to solving problems of reconstructive computed tomography, it is first necessary to construct a complete discrete model of the restoration problem. To do this, we choose a system of basis functions $b_j(\mathbf{x}), j = 1, 2, \dots, J$ and consider the discretized form \tilde{f} of the function f with respect to this system:

$$\tilde{f}(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^J f_j \cdot b_j(\mathbf{x}), \quad (2)$$

where $f_j = \text{const}$. Let $R_i, i = 1, 2, \dots, I$ be a set of linear continuous functionals, each of which associates the function $f(\mathbf{x})$ with a real number $R_i f$, which we denote by p_i . Then, applying the operators R_i – to equality (2), taking into account their continuity and linearity, and denoting

$$a_{ij} = R_i \cdot b_j(\mathbf{x}), \quad (3)$$

we get the desired SLAE

$$\mathbf{A} \mathbf{f} = \mathbf{p}, \quad (4)$$

where $\mathbf{A} = (a_{ij})$ – projection matrix, $\mathbf{f} = \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ f_j \end{bmatrix}$ is the image vector, $\mathbf{p} = (p_1, \dots, p_I)$ – projection vector. Thus,

the solution of the main problem of restoring an image from a given set of projections p_i reduces to solving the SLAE of the form (4), while the vector \mathbf{p} is known to be given with some error.

There are several different sources of noise for the vector \mathbf{p} : 1) instead of the function $f(\mathbf{x})$, we consider its approximate expression as a discretized function $\tilde{f}(\mathbf{x})$; 2) the projection vector \mathbf{p} is obtained in practice from experimental or practical physical measurements, which are inevitably noisy; 3) when calculating elements a_{ij} of matrix \mathbf{A} , we assume the idealization of natural rays, as will be discussed below.

Assume that the function $f(\mathbf{x})$ is given in the spatial domain V . Let's divide the region V into some finite number of sub-regions, which we will call voxels. (Voxel is a 3D image element.) Let's renumber all voxels in some convenient way from 1 to N . We will assume that the restored function $f(\mathbf{x})$ takes a constant value f_j inside the j -th voxel, i.e. the function $f(\mathbf{x})$ is replaced by its discretized expression:

$$\tilde{f}(\mathbf{x}) = f_j, \text{ if } (\mathbf{x}) \in j\text{-th voxel}; \quad (5)$$

$$0, \text{ otherwise.}$$

Let $\{b_j(\mathbf{x})\}_{j=1}^n$ be a system of basis functions defined as follows:

$$\begin{aligned} b_j(\mathbf{x}) &= 1, \text{ if } (\mathbf{x}) \in j\text{-th voxel;} \\ &0, \text{ otherwise.} \end{aligned} \quad (6)$$

Let us assume that as linear functionals \mathbf{R} choose the direct Radon transform along a set of some lines L_s :

$$R_i \mathbf{f} = \int_{L_s} f(\mathbf{x}) ds.$$

Then

$$R_i b_j(\mathbf{x}) = \int_{L_s} b_j(\mathbf{x}) ds = a_{ij} \quad (7)$$

geometrically represents the length of the intersection of the i -th ray with the j -th voxel.

From the foregoing, the flexibility of the proposed algebraic approach to solving restoration problems is obvious. First, it should be noted the freedom of choice of basis functions, which is associated with the choice of the partition grid of the domain D (in addition to the Cartesian square grid, one can choose a polar grid in the two-dimensional case and, in general, a grid of arbitrary geometric configuration).

Moreover, the formulation of the problem does not depend on the geometry of the rays. In this case, only the elements a_{ij} change, which, as a rule, are calculated in advance. It should also be noted that all of the above can be transferred to the three-dimensional case.

Thus, the algebraic method for a fixed choice of continuous linear operators R_i and basis functions b_j reduces the recovery problem to the solution of SLAE (4), i.e., it would seem, to a standard problem of computational linear algebra. However, as applied to the problem of image reconstruction, this problem has a number of characteristic features: the dimension of the system is extremely large: as a rule, the number of equations and unknowns is on the order of 10^7 – 10^{10} ; the projection matrix $\mathbf{A} = (a_{ij})$ is very sparse, since each ray intersects a very small number of pixels, so the overwhelming number of its elements is zero (approximately only 1 % of the matrix \mathbf{A} coefficients are non-zero). In this case, the non-zero elements of the matrix \mathbf{A} , as a rule, do not form any specific ordered structure in order to be able to apply any of the known methods for solving systems of linear algebraic equations with sparse matrices; matrix \mathbf{A} is a rectangular matrix $m \times n$, as a rule, $m < n$ (here m is the number of equations, n is the number of unknowns). In the latter case, the system is underdetermined; the system of equations (4) is unstable with respect to the initial data, i.e. small changes in the vector $\mathbf{p} = (p_1, \dots, p_m)$ can

respond to arbitrarily large changes in the vector of unknowns $\mathbf{f} = \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ f_n \end{bmatrix}$.

These characteristic features turn a seemingly simple problem of computational linear algebra into a computational procedure that is very difficult to implement. In this case, for each specific problem, it is necessary to select the appropriate reconstruction algorithm.

Classical Algorithm for Algebraic Reconstruction. Here we consider the solution of the problem of reconstructive computational tomography using classical iterative algebraic restoration methods based on expansion into finite orthogonal series [8]. For the case of specifying systems of basis functions in the form of formulas (6), this leads to the need to solve the SLAE of the form

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{p}, \tag{8}$$

where $\mathbf{A} = (a_{ij})$ – projection matrix, $\mathbf{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ x_n \end{bmatrix}$ – image vector, $\mathbf{p} = (p_1, \dots, p_m)$ – projection vector. For the

first time, the application of an iterative algebraic algorithm for computed tomography was described in 1970 in [9]. In this algorithm, an arbitrary value $\mathbf{x}^{(0)}$ is chosen as the initial approximation of the image vector R^n , if the system is joint, the $(k+1)$ -st iteration is obtained from the k -th iteration in some additive way. In this case, only one ray, for example, the i -th ray, is considered sequentially in the enumeration order, and only those components of the vector $\mathbf{x}^{(k)}$ that correspond to the pixels intersected by this ray are subject to change. The value of the discrepancy between the measured value p_i and the approximate value of the projection $\sum_j a_{ij} x_j^{(k)}$ obtained by substituting the k -th iteration $x^{(k)}$ is redistributed between the pixels located along the i -th beam in proportion to their weights a_{ij} in the beam. Thus, in one cycle of the k -th iteration, the values of only those pixels that are along the given i -th ray are changed, and the remaining values of the function remain unchanged. This algorithm is known in the literature as ART and can be defined as follows:

- 1) Initial approximation $x^{(0)}$ of R^n is chosen arbitrarily;
- 2) $(k+1)$ -st iteration is calculated by the formula

$$\mathbf{x}^{(k+1)} = \mathbf{x}^{(k)} + \lambda^{(k)} \left(\left(p_i - (\mathbf{a}^i, \mathbf{x}^{(k)}) \right) / \|\mathbf{a}^i\|^2 \right) \mathbf{a}^i, \tag{9}$$

where $\mathbf{a}^i = (a_{ij})_{j=1}^n$ is the i -th row of the matrix \mathbf{A} , the relaxation parameters $\lambda^{(k)}$ are a sequence of real numbers, and $i = i_k = k(\text{mod}_m) + 1$, i.e. rays move cyclically. This algorithm is characterized by efficient use of memory, since the n – dimensional vector $\mathbf{x}^{(k+1)}$ can be stored in the same block of RAM as the vector $\mathbf{x}^{(k)}$, the need to store which disappears after the k -th iteration. Researchers have proven that it belongs to the class of iterative algorithms based on the method of projecting onto convex sets.

Image Reconstruction Algorithms with Using a Priori Information. As noted above, in practice it is often necessary to solve the so-called restoration problems with an incomplete data set. This data set is usually not enough to solve the recovery problem. However, for many of these problems, in particular for the problems of studying physical processes, it happens that some additional information about the original object being restored is known. This various a priori information can be effectively taken into account in algebraic iterative algorithms. The use of this a priori additional information often provides a significant improvement in the rate of convergence of iterative processes. In this subsection, various combinations of iterative algebraic reconstruction algorithms considered in the previous sections are considered, using the most important and available a priori information about the object being restored, and the convergence properties of such algorithms are established.

Let us assume that the iterative algebraic algorithm for solving SLAE (4) is given in the form of the following recurrent formula

$$\mathbf{x}^{(k+1)} = Q\mathbf{x}^{(k)}, \tag{10}$$

where $Q : R^n \rightarrow R^n$ is some operator. Additional information about the object in the general case can also be specified using some operator $S : R^n \rightarrow R^n$ as

$$\mathbf{x}^{(k+1)} = S\mathbf{x}^{(k)}, \tag{11}$$

then the general iterative process will be represented as a superposition of these two operators:

$$\mathbf{x}^{(k+1)} = SQ\mathbf{x}^{(k)}. \tag{12}$$

It should be noted that the convergence of sequence (10) to the solution of system (4) does not always imply the convergence of sequence (12) and vice versa. The operators Q and S must satisfy certain properties in order to guarantee this convergence. Suppose it is known a priori that the desired solution \mathbf{x} belongs to some subspace $L \subset R^n$. Then as the operator S we can take the operator of orthogonal projection $P = P_L$, onto the subspace L . For example, if the boundaries of the values of the desired solution vector \mathbf{x} are known a priori, i.e. it is known that the i -th component of x_i is in the interval $[\alpha_i, \beta_i]$, then as the set L the direct product of these intervals can be taken:

$$L = [\alpha_1, \beta_1] \times [\alpha_2, \beta_2] \times \dots \times [\alpha_n, \beta_n].$$

In this case, the orthogonal projection operator P_L is given in the form

$$P_L(x_i) = \begin{cases} \alpha_i, & \text{if } x_i < \alpha_i \\ x_i, & \text{if } \alpha_i \leq x_i \leq \beta_i \\ \beta_i, & \text{if } x_i > \beta_i \end{cases}. \quad (13)$$

As a priori knowledge about an object, the boundaries of its extent can also be known in advance, i.e. known set $S \subset R^n$, outside of which the restored function is equal to 0. In this case, the projection operator onto the subset S defined as

$$P_S \mathbf{x} = \begin{cases} x, & \text{if } x \in S \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}. \quad (14)$$

We will apply the principle (13) described above of introducing a priori information into an iterative process for the reconstruction of images of aluminum cases.

The first set of 32 X-ray projections (problem for low angle tomography) was provided by M. Simon [10]. All these projections were obtained in the angular range of 180 degrees, that is, with one-sided access to the reconstruction object. The number of projection views was several dozen, and all of them were located in an incomplete angular range of less than 360 degrees.

Construction of the Initial Approximation for Calculating the Image of an Aluminum Case.

To reduce the number of voxels for which it is necessary to estimate the approximate value of the linear attenuation coefficient, it is advisable to reduce their number, based on the principle of observability of the reconstructed object in all projections.

Define the three-dimensional area of the estimated position of the object

$$Volume = \left\{ j : \sum_{n=1}^N \eta \left(\frac{Pixel_{jn}}{\varepsilon_{jn}} \right) = N \right\}, \quad (15)$$

where $\eta(x)$ is the threshold function:

$$\eta(x) = \begin{cases} 1, & x > 1; \\ 0, & x \leq 1. \end{cases}$$

This means that the voxel j belongs to *Volume* if the values of its corresponding pixels $Pixel_{jn}$, into which it is projected, are greater than some minimum value on all projections.

According to (15) voxel j belongs to *Volume* if the values of the corresponding pixels exceed the measurement error ε_{jn} on all N projections.

Perspective images of the reconstructed object for a different number of iterations, when the entire reconstruction area is taken as an initial approximation, as well as the volume of the area constructed in accordance with rule (15), are given in [11].

Volume region is taken as the initial approximation. It is clear that in this case we take into account a priori information about the spatial position of the reconstruction object. The role of subset S in relations (14) plays a subset of the reconstruction zone *Volume*. It can be seen that when using the second method of choosing the initial approximation, we more accurately and efficiently restore the shape and internal structure of the object (Figure 1).

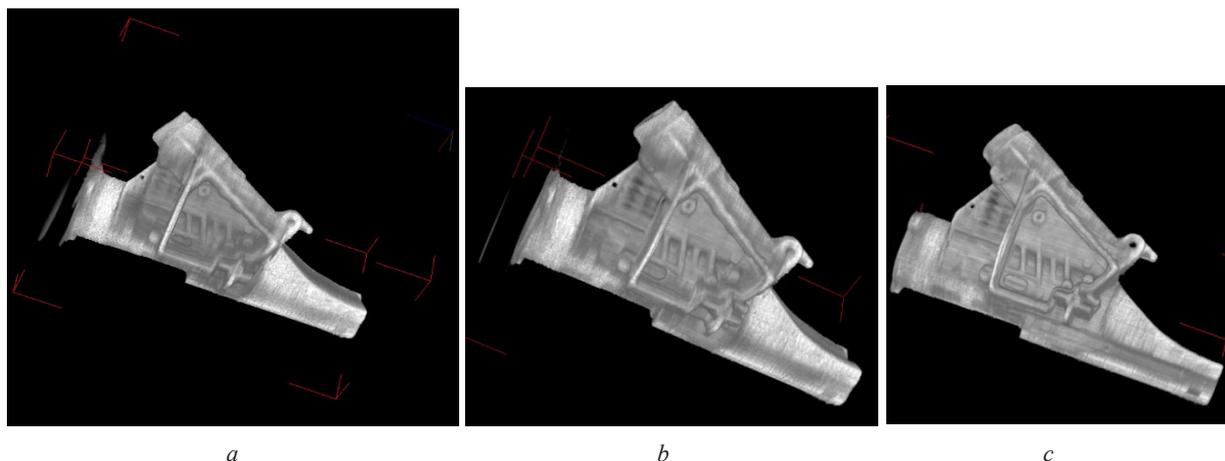


Figure 1. Perspective views of the aluminum case for 5 (a), 10 (b), and 30 (c) iterations. Initial guess: *Volume area*

Image Reconstruction with Using a Priori Information about the Boundaries of the Solution Values. Since the attenuation coefficient of the aluminum body is uniform, we can use condition (13) to improve the quality of the image reconstruction. By multiplying all projections by some constant coefficient, one can calibrate them so that the density of the reconstructed object becomes equal to one. Yu. B. Denkevich in [12] to improve the fulfillment of conditions (13) for voxel values whose boundaries belong to the segment $0 < x_j < 1, j = 1 \dots N$ suggested simultaneously minimizing the functional $B(x) = (4.0 * x * x - 6.0 * x + 2.0)$. A numerical algorithm for solving our problem can be constructed using the variational problem of minimizing the functional:

$$\tilde{x} = \arg \min_{x \in Volume} \{ \|Ax - p\|^2 + \alpha B(x) \}, \quad (16)$$

where \tilde{x} is an approximate solution of the equation $\hat{A}x = p$, $\|Ax - p\|^2$ is the discrepancy, $B(x)$ is the stabilizing functional, α is the regularization parameter.

Figure 2 shows an image of an aluminum block, which is obtained by solving the variational problem (16).

The second set of 2,000 X-ray projections was provided by I. Georgiev, Research Fellow at the Institute of Information and Communication Technologies (IICT) of the Bulgarian Academy of Sciences. They were obtained on an industrial tomograph XT H 225 from Nikon Metrology. The angular step between projections was 0.18 degrees. The pixel size is 0.127 mm. The resolution of the detector matrix

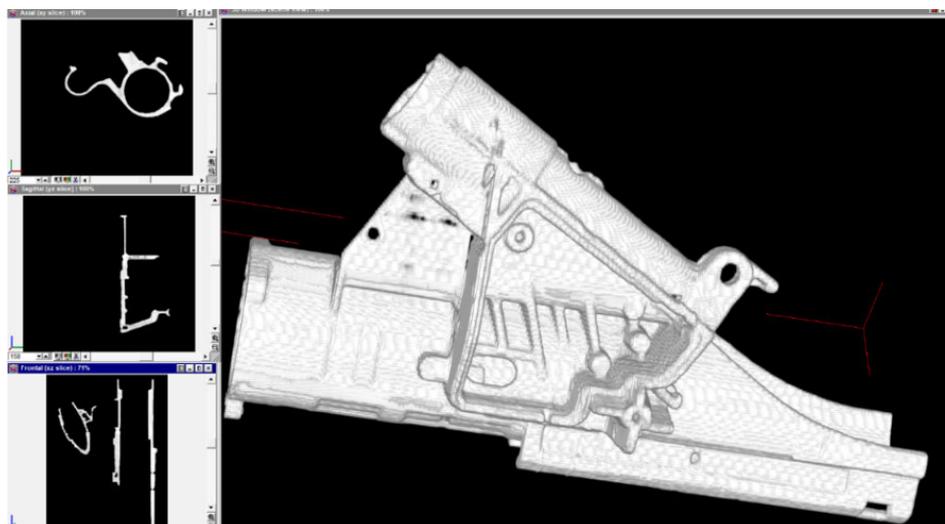


Figure 2. The image of an aluminum block, which is obtained by taking into account a priori information by solving the variational problem (16). On the left, the central orthogonal sections of the object are shown

is 1840×1446 pixels. Source-detector distance = 1009.603 mm, source-object distance = 579.452 mm. Voltage = 225 kV, anode current = 0.95 microamperes

Figure 3 shows X-ray projections of an aluminum part for angles of 0 degrees, 45 degrees and 90 degrees. First, a virtual space was built according to relations (15), shown in Figure 4.

Figure 5 shows a 3D perspective view of an aluminum part. The image reconstruction was carried out by the iterative SART method using a GPU [5], which made it possible to carry out several high-dimensional reconstructions with areas of both $512 \times 512 \times 512$ voxels and $1024 \times 1024 \times 1024$ voxels.

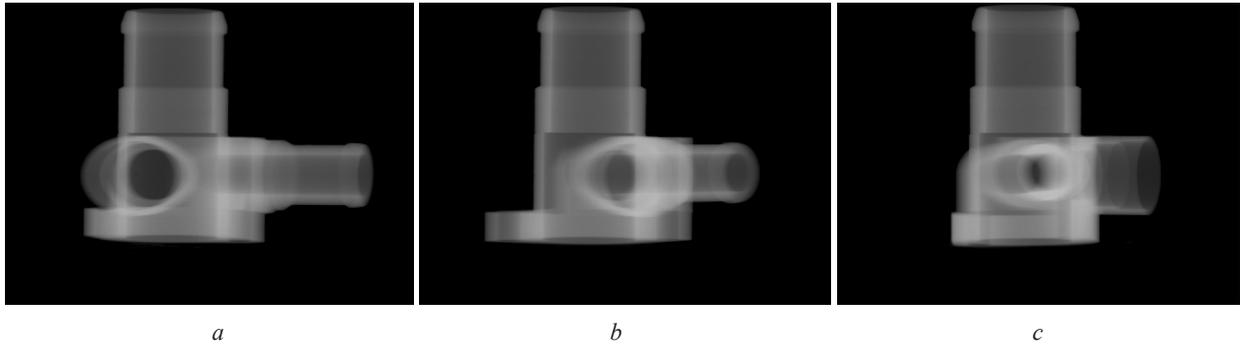


Figure 3. X-ray projections of the part for angles of 0 degrees (a), 45 degrees (b) and 90 degrees (c)

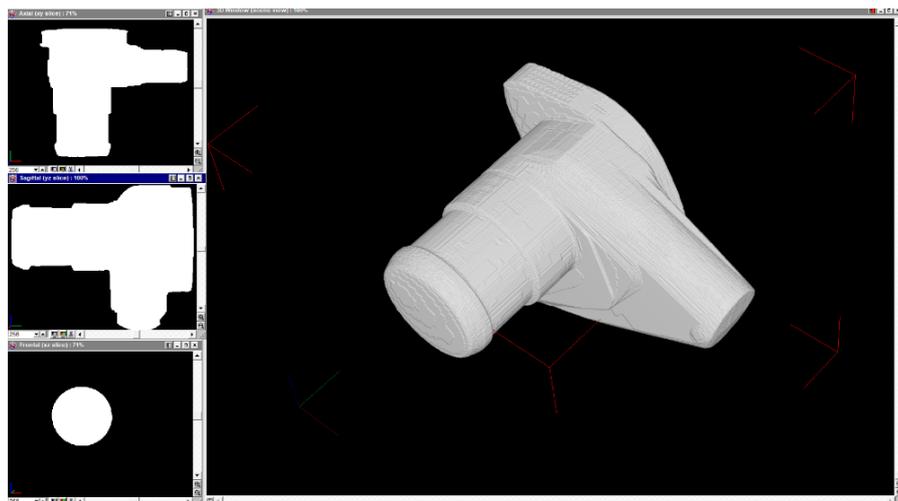


Figure 4. Virtual area *Volume* spatial position of the part

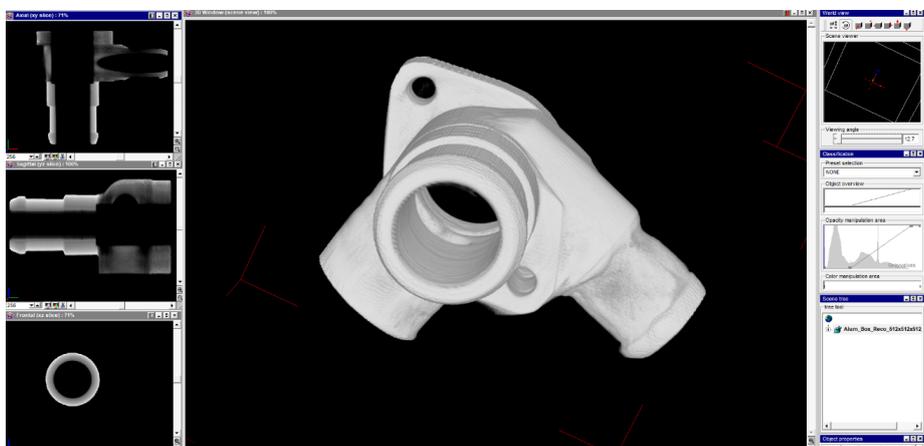


Figure 5. Image of a composite aluminum part made of two grades of aluminum. On the left, the central orthogonal sections of the part are shown, where the different material densities of the part are clearly visible

Results and Conclusions. The result of the conducted experimental studies is the confirmation of the possibility of solving the problem low angle X-ray for a specific class of aluminum casting objects. Development applied numerical solution algorithms tasks low angle X-ray tomography for this class objects, will allow expand region applications method X-ray tomography for non-destructive control products, containing such common defects, how pores, inclusions, bundles, cracks, shells and so on.

References

1. Cavicchioli R., Hu J. C., Loli Piccolomini E., Morotti E., Zanni L. GPU acceleration of a model-based iterative method for Digital Breast Tomosynthesis. *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, art. no. 43. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-56920-y>
2. Loli Piccolomini E., Morotti E. A Model-Based Optimization Framework for Iterative Digital Breast Tomosynthesis Image Reconstruction. *Journal of Imaging*, 2021, vol. 7, no. 2, p. 36. <https://doi.org/10.3390/jimaging7020036>
3. Kojima T., Yoshinaga, T. Iterative Image Reconstruction Algorithm with Parameter Estimation by Neural Network for Computed Tomography. *Algorithms*, 2023, vol. 16, no. 1, p. 60. <https://doi.org/10.3390/a16010060>
4. Radon J. Über die Bestimmung von Funktionen durch ihre Integralwerte längs gewisser Mannigfaltigkeiten. Berichte über die Verhandlungen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig. *Journal of Mathematical Physics*, 1917, no. 69, pp. 262–277 (in German).
5. Tikhonov A. N., Arsenin V. Ya., Timonov A. A. *Mathematical Tasks Computer Tomography*. Moscow, Nauka Publ., 1987. 160 p. (in Russian).
6. Smith B. Cone-beam imaging: recent advances and a tutorial review. *Optical Engineering*, 1990, vol. 29, no. 5, pp. 524–534. <http://dx.doi.org/10.1117/12.55621>
7. Reimers P., Goebbels J. History of computerized tomography at BAM. *International Symposium on Computerized Tomography for Industrial Applications*, Berlin, Juni 1994, pp. 13–22.
8. Vengrinovich V. L., Zolotarev S. A. *Iterative Methods of Tomography*. Minsk, Belorusskaya nauka Publ., 2009. 227 p. (in Russian).
9. Gordon R., Bender R., Herman G. T. Algebraic techniques (ART) for three-dimensional electron microscopy and X-ray photography. *Journal of Theoretical Biology*, 1970, vol. 29, iss. 3, pp. 471–476, IN1–IN2, 477–481. [https://doi.org/10.1016/0022-5193\(70\)90109-8](https://doi.org/10.1016/0022-5193(70)90109-8)
10. Tiseanu I., Sauerwein C., Simon M., Misawa M. High-Resolution X-Ray Tomography for Nuclear Applications and Research. *14th National Conference on Physics, Bucharest (Romania); 13–17 Sept. 2005. Volume 2*. Available at: https://www.ifa-mg.ro/ifa-old/docs/Seminar_IFA_Dec_2008.pdf
11. Zolotarev S. A., Ahmed Talat Taufik Taruat, Bilenko E. G. Iterative reconstruction of images of aluminum parts, taking into account a priori information. *Nerazrushayushchii kontrol' i diagnostika* [Non-Destructive Testing and Diagnostics], 2023, vol. 1, pp. 46–52 (in Russian).
12. Denkevich Yu. B. *Restoring Images and Object Properties by Solving Inverse Problems of Low-Projection X-ray Tomography and Magnetic Noise Structuroscopy*. Minsk, 2000. 138 p. (in Russian).

ISSN 1561-8358 (Print)
ISSN 2524-244X (Online)

**ДИАГНОСТИКА И БЕЗОПАСНОСТЬ ТЕХНИЧЕСКИХ
И ПРИРОДНЫХ СИСТЕМ**
DIAGNOSTICS AND SAFETY OF TECHNICAL AND ENVIRONMENT SYSTEMS

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-3-252-264>
УДК 621.039.7



Оригинальная статья

Н. А. Маковская*, Т. Г. Леонтьева, А. А. Баклай

*Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны
Национальной академии наук Беларуси,
а/я 119, 220109, Минск, Республика Беларусь*

**ГЛИНЫ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ В КАЧЕСТВЕ ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ
ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

Аннотация. Определены критерии, на соответствие которым проведена оценка свойств и характеристик глин из промышленно эксплуатируемых месторождений Республики Беларусь с целью определения возможности их дальнейшего использования в составе подстилающего экрана пункта захоронения радиоактивных отходов (ПЗРО) Белорусской АЭС. Выполненный экспериментальный анализ образцов глин 12 месторождений Республики Беларусь показал, что оптимальными показателями по качеству для использования в составе инженерного барьера ПЗРО (подстилающий экран) обладают глины месторождений «Городное» Брестской области и «Марковское» Гомельской области. Установлено, что данные образцы глин обладают высокими сорбционными свойствами в отношении радионуклидов ^{137}Cs и ^{85}Sr . Значения степени сорбции радионуклидов ^{137}Cs и ^{85}Sr из водного раствора для перечисленных образцов глин составляют около 99 %, а значения коэффициента распределения радионуклидов (количественный показатель сорбции) – порядка 10^4 л/кг. С течением времени фиксация ^{137}Cs на исследованных образцах глин увеличивается, то есть в составе подстилающего экрана ПЗРО данные глины будут являться эффективным барьером для предотвращения миграции радионуклидов в окружающую среду в случае разгерметизации упаковок с радиоактивными отходами.

Ключевые слова: глинистые материалы, инженерные барьеры, сорбция радионуклидов, коэффициент распределения, цезий, стронций

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: *Маковская Наталья Александровна** – кандидат биологических наук, доцент, заведующий лабораторией радиохимических исследований природных сред и экспертизы радиоактивных материалов Объединенного института энергетических и ядерных исследований – Сосны Национальной академии наук Беларуси. E-mail: nata.mak@sosny.bas-net.by; *Леонтьева Татьяна Геннадьевна* – старший научный сотрудник лаборатории радиохимических исследований природных сред и экспертизы радиоактивных материалов Объединенного института энергетических и ядерных исследований – Сосны Национальной академии наук Беларуси. E-mail: t.leontieva@tut.by; *Баклай Анатолий Анатольевич* – старший научный сотрудник лаборатории радиохимических исследований природных сред и экспертизы радиоактивных материалов Объединенного института энергетических и ядерных исследований – Сосны Национальной академии наук Беларуси. E-mail: a.baklay@tut.by

Вклад авторов: *Маковская Наталья Александровна* – обоснование концепции исследования (формулирование идеи, исследовательских целей и задач), анализ и обобщение данных литературы, планирование исследований (подбор месторождений глин, определение показателей и методов исследований глин), сбор и систематизация данных, формулировка выводов, написание текста рукописи; *Леонтьева Татьяна Геннадьевна* – сбор данных литературы, пробоподготовка образцов глин для исследований, проведение исследований сорбционных свойств глин в отношении радионуклидов ^{137}Cs и ^{85}Sr , анализ и систематизация экспериментальных данных, обобщение результатов исследований, редактирование текста рукописи, оформление рукописи, работа с графическим материалом; *Баклай Анатолий Анатольевич* – разработка методологии исследования, анализ и обобщение данных литературы,

проведение радиометрических измерений удельной активности радионуклидов ^{137}Cs и ^{85}Sr в растворах, обобщение и интерпретация результатов исследования, формулировка выводов, написание текста рукописи.

Для цитирования: Маковская, Н. А. Глины Республики Беларусь в качестве инженерных барьеров при захоронении радиоактивных отходов / Н. А. Маковская, Т. Г. Леонтьева, А. А. Баклай // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2023. – Т. 68, № 3. – С. 252–264. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-3-252-264>

Поступила в редакцию: 13.04.2023

Доработанный вариант: 16.08.2023

Утверждена к публикации: 07.09.2023

Подписана в печать: 21.09.2023

Original article

Natalia A. Makovskaya*, Tatiana G. Leontieva, Anatoly A. Baklay

The Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny
of the National Academy of Sciences of Belarus,
PO Box 119, 220109, Minsk, Republic of Belarus

CLAYS OF THE REPUBLIC OF BELARUS AS ENGINEERING BARRIERS FOR DISPOSAL OF RADIOACTIVE WASTE

Abstract. The criteria for compliance with which the properties and characteristics of clays from industrially exploited deposits of the Republic of Belarus were assessed in order to determine the possibility of their further use as part of the underlying screen of the radioactive waste disposal facility (RWDF) of the Belarusian NPP are defined. The performed experimental analysis of clay samples from 12 deposits of the Republic of Belarus showed that clays from the “Gorodnoye” deposits of the Brest region and the “Markovskoye” deposits of the Gomel region have optimal quality indicators for use as part of the RWDF engineering barrier (underlying screen). It has been established that these clay samples have high sorption properties for ^{137}Cs and ^{85}Sr radionuclides. The values of the degree of sorption of ^{137}Cs and ^{85}Sr radionuclides from an aqueous solution for the above clay samples are about 99 %, and the values of the quantitative indicator of sorption the coefficient of distribution of radionuclides – are about 10^4 l/kg. Over time, the fixation of ^{137}Cs on the studied clay samples increases; as part of the underlying RWDF screen, these clays will be an effective anti-migration barrier to prevent the migration of radionuclides into the environment in the event of depressurization of radioactive waste packages.

Keywords: clay materials, engineering barriers, sorption of radionuclides, distribution coefficient, cesium, strontium

Conflict of interest: the authors declare that there is no conflict of interest.

Information about authors: *Natalia A. Makovskaya** – Cand. Sci. (Biologics), Associate Professor, Head of the Laboratory for Radiochemical Research of Natural Environments and Examination of Radioactive Materials at Join Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: nata.mak@sosny.bas-net.by; *Tatiana G. Leontieva* – Senior Researcher, Laboratory for Radiochemical Research of Natural Environments and Examination of Radioactive Materials at Join Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: t.leontieva@tut.by; *Anatoly A. Baklay* – Senior Researcher, Laboratory for Radiochemical Research of Natural Environments and Examination of Radioactive Materials at Join Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: a.baklay@tut.by

Contribution of the authors: *Natalia A. Makovskaya* – substantiation of the research concept (formulation of the idea, research goals and objectives), analysis and generalization of literature data, research planning (selection of clay deposits, determination of indicators and methods for clay research), collection and systematization of data, formulation of conclusions, writing the text of the manuscript; *Tatiana G. Leontieva* – collection of literature data, sample preparation of clay samples for research, research on the sorption properties of clays in relation to ^{137}Cs and ^{85}Sr radionuclides, analysis and systematization of experimental data, summarizing research results, editing the text of the manuscript, designing the manuscript, working with graphic material; *Anatoly A. Baklay* – development of research methodology, analysis and generalization of literature data, radiometric measurements of the specific activity of ^{137}Cs and ^{85}Sr radionuclides in solutions, generalization and interpretation of research results, formulation of conclusions, writing the text of the manuscript.

For citation: Makovskaya N. A., Leontieva T. G., Baklay A. A. Clays of the Republic of Belarus as engineering barriers for disposal of radioactive waste. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2023, vol. 68, no. 3, pp. 252–264 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-3-252-264>

Received: 13.04.2023

Modified version: 16.08.2023

Approved for publication: 07.09.2023

Signed to the press: 21.09.2023

Введение. Использование глинистых материалов для нужд атомной отрасли представляет собой весьма перспективное, но пока недостаточно проработанное поле научно-практической деятельности, которое ориентировано, в частности, на создание новых технологий и материалов на основе глин, обеспечивающих надежную изоляцию радиоактивных отходов (РАО). Значительная

роль при решении проблем долгосрочной изоляции и захоронения РАО отводится инженерным барьерам безопасности (ИББ), материалы и конструкция которых должны обладать свойствами, обеспечивающими безопасные условия захоронения РАО на долгосрочную перспективу (сотни и тысячи лет). В течение этого времени их свойства и характеристики должны быть надежно предсказуемы и поддаваться оценке [1].

Благодаря своим уникальным свойствам глинистые материалы особенно перспективны для применения в качестве материалов ИББ при захоронении РАО [2]. Несмотря на широкое распространение глин в природе, при выборе глинистых материалов для инженерных барьеров еще на проектной стадии разработки пункта захоронения радиоактивных отходов (ПЗРО) следует проводить аналитическую работу по оценке и отбору месторождений, подходящих по запасам, логистике и качеству материала. При отсутствии аналитической проработки изученных свойств глин для применения при захоронении РАО существует вероятность принятия недостаточно обоснованных проектных решений, поскольку в проект могут быть заложены характеристики материалов, которых невозможно достичь или проконтролировать, а излишний консерватизм проектных решений приведет к удорожанию создаваемого объекта. Проектировщик, как правило, не имеет точной информации о характеристиках применяемых материалов, поэтому при расчетах использует литературные данные, не всегда отражающие свойства заданного материала. В результате подрядчик, не получивший в проектной документации требований к материалу ИББ, при закупке будет ориентироваться на поставщиков, предложивших более низкие цены на материал. Данная проблема в разработке и испытании глинистых материалов в качестве ИББ является комплексной и обусловлена несовершенством нормативно-технической базы по применению глинистых материалов на объектах атомной отрасли как в Российской Федерации [1, 3, 4], так и в Республике Беларусь. Следует отметить, что в НП-055-14 Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Захоронение радиоактивных отходов. Принципы, критерии и основные требования безопасности» (утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору Российской Федерации от 22.08.2014 № 379), нормах и правилах по обеспечению ядерной и радиационной безопасности «Захоронение радиоактивных отходов. Принципы, критерии и основные требования безопасности» (утверждены постановлением Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь от 20.01.2012 № 7) и в других нормативных документах отсутствуют конкретные требования и рекомендации по выбору барьерных материалов и их характеристикам. Рассмотрим на примерах выбор барьерных материалов в Российской Федерации с учетом этих требований.

В открытом доступе на официальном ресурсе ФГУП «Национальный оператор по обращению с радиоактивными отходами» (URL: <https://www.norao.ru/ecology/mol/>) находятся материалы обоснования лицензий на строительство и эксплуатацию приповерхностных пунктов захоронения радиоактивных отходов (ППЗРО), строительство которых выполнено или планируется в различных городах Российской Федерации [1, 3]. В табл. 1 представлены материалы, планируемые к использованию в составе подстилающего и покрывающего экранов при строительстве ППЗРО в России (города Новоуральск, Озерск, Северск) и Беларуси [5]. Расположение слоев различных материалов приведено снизу вверх. Согласно НП-055-14, подстилающий экран – инженерное устройство, располагающееся ниже ячеек захоронения РАО, а покрывающий экран – выше ячеек захоронения РАО, которые служат для гидроизоляции, предотвращения распространения радионуклидов в несущие горные породы, защиты ячеек захоронения РАО от проникновения животных и корней растений.

Видно, что в состав подстилающего и покрывающего экранов ППЗРО обязательно входит глина. Проведенный анализ материалов обоснования лицензий на строительство и эксплуатацию ППЗРО в России показал, что зачастую в них не приводятся требования к свойствам и характеристикам глинистых материалов, которые планируется использовать при устройстве подстилающего экрана. Так, отсутствуют требования к минеральному составу глины, коэффициенту уплотнения, сорбционным свойствам в отношении различных радионуклидов и др., что может повлиять на выбор глинистого материала для использования в составе ИББ [1, 3].

Т а б л и ц а 1. Выбор глинистых материалов в проектах ПЗРО [1, 3]
 T a b l e 1. Choice of clay materials in near-surface RWDF projects [1, 3]

Инженерный барьер безопасности	Новоуральск 1-я очередь	Новоуральск 2-я очередь	Озерск	Северск	ПЗРО Белорусской АЭС
Подстилающий экран	Нет данных	Глиняный экран (толщина 0,5 м) и бентонитовые маты	Глиняный экран (толщина 0,5 м) и бентонитовые маты	Жирная мятая глина (толщина 0,5 м)	Песок, сорбционный слой из уплотненной глины (толщина 0,5 м), сорбционный слой из суглинка (для ОНАО) защитный слой из песка, бетон
Покрывающий экран	Глина (толщина 1,0 м), песчано-гравийная смесь, дробленый камень, почвенно-растительный покров			Бентонитовые маты, песок, слой уплотненной глины или суглинка (толщина 0,5 м), бентонитовые маты, дренажный слой, почвенно-растительный слой	Песок, бентонитовое покрывало (BFG 5000), полиэтилен высокой плотности, бентонитовое покрывало (BFG 5000), песок, щебень, песчаногравийная смесь, плодородный слой земли

Как уже было отмечено, в Республике Беларусь отсутствуют показатели (критерии) для глинистых материалов, позволяющие оценить возможность их использования в составе инженерных барьеров ПЗРО. Анализ европейского и российского опыта использования глин в качестве глиняного экрана при захоронении РАО 3-го и 4-го классов опасности для проектируемых в настоящее время ПЗРО в г. Северск и г. Озерск (Россия) позволил определить основные требования к глинам в составе подстилающего экрана ПЗРО [1, 3, 6]. Выработаны критерии для оценки качества глин, пригодных для использования в составе подстилающего экрана ПЗРО, которые должны иметь:

низкую гидравлическую проводимость (коэффициент фильтрации в уплотненном состоянии – не менее 10^{-5} м/сут);

способность сорбировать радионуклиды, то есть иметь достаточную сорбционную емкость (емкость катионного обмена (ЕКО) – не менее 20 мг-экв/100 г; содержание глинистой фракции (размер частиц < 0,005 мм) – не менее 50 %; содержание минерала монтмориллонита – не менее 30 %, содержание карбонатных минералов – не более 2 %);

способность набухать и иметь пластичность, что способствует герметизации (самозалечивание) трещин (число пластичности – не менее 20);

долговечность, то есть сохранять свойства в течение предусмотренного времени под действием давления и геохимических условий во вмещающей окружающей среде.

Выполнение каждой из указанных функций является важным качеством глинистых материалов как инженерных барьеров для надежной изоляции РАО.

На основании анализа геологической информации в перечень месторождений глин Республики Беларусь с запасами полезного ископаемого не менее 300 тыс. м³ вошли 12 разрабатываемых месторождений глинистых материалов, используемых в настоящее время для кирпичного, черепичного и цементного производства. После отбора глинистых материалов из данных месторождений дальнейшим шагом являлся анализ их физико-химических свойств на соответствие установленным выше критериям качества, а также определение среди них наилучших в отношении сорбции радионуклидов ¹³⁷Cs и ⁸⁵Sr, поскольку в составе РАО средней и низкой активности основными долгоживущими радионуклидами являются ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr. Соответствие полученных значений физико-химических показателей установленным критериям качества и наличие высоких сорбционных свойств в отношении радионуклидов ¹³⁷Cs и ⁸⁵Sr обосновывает возможность использования глинистых материалов в составе подстилающего экрана ПЗРО 3-го и 4-го классов опасности Белорусской АЭС.

Цель работы – установление перечня ключевых критериев качества глин, добываемых в Республике Беларусь, и оценка возможности их использования в составе подстилающего экрана ПЗРО Белорусской АЭС.

Материалы и методы исследований. Объектами исследований стали 12 образцов глинистых материалов, отобранных из эксплуатируемых месторождений Республики Беларусь. Для сравнения в исследованиях использовался образец бентонитовой глины из месторождения «10-й Хутор» (Хакасия, Российская Федерация), которая применяется группой компаний «Бентонит» при изготовлении бентонитосодержащих смесей, буферных засыпок, бентонитовых матов и др., предназначенных для приповерхностного и глубинного захоронения РАО.

Зависимость сорбции ^{137}Cs и ^{85}Sr от времени образцами глин изучали в условиях ограниченного объема при температуре 20 ± 2 °С и концентрации глины в растворе 10 г/л. Растворы ^{137}Cs и ^{85}Sr готовили на основе дистиллированной воды (рН = 6,4). Навеску образца глины перемешивали с радиоактивными растворами ^{137}Cs или ^{85}Sr , удельная активность которых составляла соответственно $1,5 \cdot 10^6$ Бк/л ($3,5 \cdot 10^{-9}$ моль/л) или $1,7 \cdot 10^6$ Бк/л ($2,3 \cdot 10^{-11}$ моль/л). Имитацию высокой концентрации цезия осуществляли с использованием CsNO_3 , а стронция – SrCl_2 . Концентрация стабильного цезия (Cs^+) в водном растворе составляла 10^{-3} моль/л, что эквивалентно $4,4 \cdot 10^{11}$ Бк/л, а стронция (Sr^{2+}) – 10^{-3} моль/л, что эквивалентно $7,4 \cdot 10^{13}$ Бк/л. Через заданные промежутки времени в интервале от 1 ч до 30 сут жидкую и твердую фазы разделяли центрифугированием (10 000 об/мин, 10 мин) и фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента». В полученном фильтрате определяли удельную активность ^{137}Cs и ^{85}Sr прямым спектрометрическим методом по линиям $E_\gamma = 662$ кэВ (^{137}Cs) и $E_\gamma = 514$ кэВ (^{85}Sr) с использованием универсального спектрометрического комплекса РУС-91М. Повторность опытов трехкратная. Степень сорбции (S , %) радионуклидов ^{137}Cs и ^{85}Sr рассчитывали по формуле

$$S = \frac{A_0 - A_p}{A_0} 100 \%, \quad (1)$$

где A_0 и A_p – исходная и равновесная активности радионуклидов ^{137}Cs или ^{85}Sr в растворе соответственно, Бк/л.

Изменение содержания подвижных (водорастворимая и обменная) и фиксированных (кислоторастворимая и остаточная) форм ^{137}Cs и ^{85}Sr в глинах с течением времени определяли с использованием метода последовательной десорбции ^{137}Cs и ^{85}Sr различными реагентами (дистиллированная вода, 1М NH_4COOH и 1М HCl). Изучение влияния рН раствора и концентрации катионов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} на сорбционные характеристики образцов глин осуществляли с использованием микроколичеств радионуклидов ^{137}Cs ($3,5 \cdot 10^{-9}$ моль/л) и ^{85}Sr ($2,3 \cdot 10^{-11}$ моль/л) в статических условиях при соотношении фаз твердое : жидкое равном 1 : 100 в течение 3 сут (достаточно для установления сорбционного равновесия). Для количественной характеристики распределения радионуклидов ^{137}Cs и ^{85}Sr в системе твердая фаза – раствор широко используемым параметром является коэффициент распределения (K_d , л/кг), равный отношению равновесных концентраций радионуклида ^{137}Cs или ^{85}Sr в твердой и жидкой фазах глин. Коэффициент распределения ^{137}Cs или ^{85}Sr определяли по формуле

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \frac{V}{m}, \quad (2)$$

где V – объем раствора, л; m – масса образца, кг.

Коэффициент распределения является основным параметром, который экспериментально определяет задерживающие (барьерные) свойства глинистых материалов и широко используется в расчетных формулах и моделях миграции радионуклидов. В качестве инженерных барьеров применяются глины, которые имеют максимальную способность удерживать и поглощать радионуклиды. К глинам, обладающим такими свойствами, относятся бентонитовые глины, а также глины, содержащие значительное количество глинистых минералов группы монтмориллонита [1, 2].

Результаты и их обсуждение. Анализ «плеча доставки» глин к месту предполагаемого строительства ПЗРО (Островецкий район, Гродненская область) показал, что ни одно из эксплуатируемых месторождений глин не попадает в 70-километровую зону Белорусской АЭС. Они расположены в Брестской, Витебской, Гомельской и Минской областях. На основании определенного

для 12 образцов глин числа пластичности, которое в соответствии с установленным критерием должно быть не менее 20, выбраны 6 образцов глин, удовлетворяющих данному критерию. Далее в результате определения ЕКО, содержания монтмориллонита и карбонатных минералов в образцах глин установлено, что выбранным критериям удовлетворяют только три образца глины, отобранные из месторождений «Городное» (Брестская область), «Марковское» (Гомельская область) и «10-й Хутор» (Хакасия, Российская Федерация). Характеристика физико-химических свойств образцов глин приведена в табл. 2.

Таблица 2. Физико-химические свойства глин месторождений Республики Беларусь
 Table 2. Physical and chemical properties of clay deposits of the Republic of Belarus

Наименование месторождения	ЕКО, мг-экв/100 г	Число пластичности, %	Коэффициент фильтрации, м/сут	Содержание		
				глинистой фракции (< 0,005 мм), %	монтмориллонита, мас. %	карбонатных минералов, %
Значение критерия	не менее 20	не менее 20	не более 10^{-5}	не менее 50	не менее 30	не более 2
«Кустиха»	28,9	27,9	$4,0 \cdot 10^{-6}$	78,2	28,5	0
«Городное»	20,3	23,4	$8,0 \cdot 10^{-6}$	59,1	36,3	0
«Михайловка»	15,6	21,7	–	71,5	8,7	14,4
«Щебрин»	13,3	23,7	–	66,6	11,1	27,0
«Марковское»	24,2	24,1	$9,0 \cdot 10^{-6}$	55,7	37,6	0
«Лукомль-1»	19,5	23,9	–	71,7	10,1	8,2
«10-й Хутор»	45,6	36,1*	$2,2 \cdot 10^{-5*}$	70,5*	58,8*	1,9

* Данные предоставлены ООО «Бентонит Хакасии».

Таким образом, после изучения комплекса физико-химических свойств отбор прошли глины месторождений «Городное» и «Марковское», а также бентонитовая глина месторождения «10-й Хутор», которые полностью соответствовали всем установленным критериям качества глинистого сырья и далее использовались для радиохимических исследований в отношении сорбции радионуклидов ^{137}Cs и ^{85}Sr .

Сорбционная активность глинистых материалов напрямую связана с наличием в их составе таких глинистых минералов, как монтмориллонит, иллит и смешаннослойные минералы монтмориллонит-иллит. Основными минералами, входящими в состав образца глины месторождения «Городное», являются: монтмориллонит и смешаннослойные минералы монтмориллонит-иллит (36,3 %), иллит и смешаннослойные минералы иллит-монтмориллонит (4,8 %), каолинит/7Å галлуазит (7 %), кварц (43,9 %), калиевый полевой шпат (микроклин) (2,8 %), а также незначительные количества хлорита, амфиболов и анатаза. Для образца глины месторождения «Марковское» основные минералы следующие: монтмориллонит и смешаннослойные минералы монтмориллонит-иллит (37,6 %), иллит и смешаннослойные минералы иллит-монтмориллонит (3,6 %), каолинит/7Å галлуазит (14,7 %), кварц (34,3 %), калиевый полевой шпат (микроклин) (6,7 %), плагиоклаз (альбит) (2,3 %), а также незначительное количество анатаза. Таким образом, в глинах месторождений «Городное» и «Марковское» наблюдается преобладание набухающих минералов (монтмориллонита и смешаннослойных минералов ряда иллит-монтмориллонит со значительным преобладанием монтмориллонитовых межслоев), что будет способствовать эффективной сорбции радионуклидов ^{137}Cs и ^{85}Sr .

В ходе исследований образцы глин подвергались многофакторному анализу и использовались в экспериментах с моделированием различных условий, влияющих на процесс сорбции радионуклидов ^{137}Cs и ^{85}Sr (концентрация радионуклидов и конкурирующих в растворе катионов, pH раствора). Катионообменные свойства глинистых минералов в составе природных глин используются в основном для извлечения ионных форм радионуклидов, прежде всего цезия и стронция. Степень извлечения (сорбции) радионуклидов ^{137}Cs и ^{85}Sr глинистыми минералами зависит от концентрации радионуклидов в водных растворах (макроколичество – 10^{-3} моль/л или микроколичество – 10^{-6} – 10^{-9} моль/л).

Сорбция ^{137}Cs . Коэффициент распределения ^{137}Cs для глинистых минералов (монтмориллонит и иллит) зависит от концентрации цезия в водном растворе, что связано с наличием в них двух типов сорбционных центров, отличающихся по емкости и прочности связывания цезия [7]. Проведенные исследования влияния малых и больших концентраций катионов $^{137}\text{Cs}^+$ и Cs^+ в водном растворе на сорбцию образцами глин с течением времени (от 1 ч до 30 сут) показали, что процесс сорбции как радиоактивного ($^{137}\text{Cs}^+$), так и стабильного цезия (Cs^+) глинистыми материалами состоит из двух стадий: быстрой, при которой сорбируется более 90 % цезия ($[\text{Cs}^+] = 3,5 \cdot 10^{-9}$ моль/л) в течение 1 сут и более 50 % цезия ($[\text{Cs}^+] = 10^{-3}$ моль/л) – в течение 1 ч и медленной, включающей проникновение (диффузию) цезия в микропоры частиц глинистых минералов. Время установления сорбционного равновесия не превышает 3 сут. Полученные значения степени сорбции ^{137}Cs (S , %) и коэффициента распределения ^{137}Cs (K_d , л/кг) для равновесных условий представлены в табл. 3.

Таблица 3. Сорбционные характеристики образцов глин в отношении ^{137}Cs при различной концентрации
Table 3. Sorption characteristics of clay samples with respect to ^{137}Cs at different concentrations

Наименование месторождения	Степень сорбции, %		Коэффициент распределения, л/кг	
	$[\text{Cs}^+] = 3,5 \cdot 10^{-9}$ моль/л	$[\text{Cs}^+] = 10^{-3}$ моль/л	$[\text{Cs}^+] = 3,5 \cdot 10^{-9}$ моль/л	$[\text{Cs}^+] = 10^{-3}$ моль/л
«Городное»	99,6	73,3	$2,6 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^2$
«Марковское»	99,3	68,3	$1,5 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^2$
«10-й Хутор»	92,2	91,1	$1,2 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^3$

Определение K_d показало, что в порядке уменьшения его значения при следовых (низких) концентрациях $^{137}\text{Cs}^+$ ($3,5 \cdot 10^{-9}$ моль/л) в водном растворе глины располагаются следующим образом: «Городное» > «Марковское» > «10-й Хутор»; при высоких концентрациях $^{137}\text{Cs}^+$ и Cs^+ (10^{-3} моль/л) в водном растворе: «10-й Хутор» > «Городное» > «Марковское». При увеличении концентрации ^{137}Cs в водном растворе наблюдается снижение его сорбции для исследованных глин, что объясняется постепенным насыщением высокоселективных сорбционных центров в образце. При следовых концентрациях $^{137}\text{Cs}^+$ происходит его связывание с высокоселективными сорбционными центрами, а с последующим ростом концентрации катиона Cs^+ – насыщение данных центров, и в процессе сорбции начинают участвовать менее селективные центры, количество которых в структуре минералов на несколько порядков выше [7]. Благодаря высокому содержанию монтмориллонита и большой ЕКО бентонитовая глина месторождения «10-й Хутор» способна сорбировать большое количество цезия, который преимущественно будет удерживаться в межслоевом промежутке без существенного изменения физико-механических свойств глины.

Основными механизмами миграции радионуклидов в профиле глинистого материала (подстилающий экран) являются конвективный перенос потоком влаги и диффузия, которые тесно связаны с сорбцией и прочностью закрепления (фиксации) радионуклидов в твердой фазе глинистого материала. Способность радионуклидов переходить в водную среду, а соответственно, и их потенциальная способность к миграции определяются начальными физико-химическими формами нахождения радионуклидов в глинистых материалах. Поэтому при изучении сорбции ^{137}Cs глинами от времени с использованием метода последовательной десорбции ^{137}Cs различными реагентами выделены подвижные (водорастворимая и обменная) и фиксированные (кислоторастворимая и остаточная) формы ^{137}Cs . Результаты проведенных исследований показали, что для образцов глин при продолжительном контакте с раствором ^{137}Cs происходит перераспределение между подвижными и фиксированными формами ^{137}Cs с постепенным увеличением доли последних в решетке глинистых минералов (рис. 1). Установлено, что наибольшей фиксирующей способностью по отношению к ^{137}Cs после 30 сут взаимодействия с радиоактивным раствором ^{137}Cs обладает глина месторождения «Марковское» (содержание фиксированной формы ^{137}Cs составляет 95,3 % от сорбированного ^{137}Cs), а наименьшей – бентонитовая глина месторождения «10-й Хутор» (см. рис. 1). Из полученных данных видно, что ^{137}Cs сорбируется в глинах необратимо, то есть происходит его фиксация в глинистых минералах.

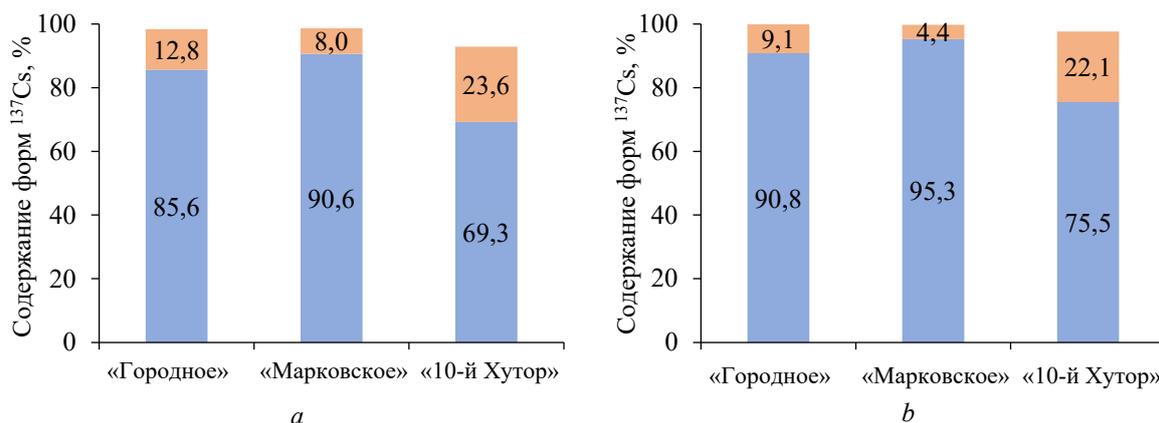


Рис. 1. Содержание форм ^{137}Cs в образцах глин после 1 сут (a) и 30 сут (b) взаимодействия с раствором ^{137}Cs :
 ■ подвижные формы, ■ фиксированные формы

Fig 1. The content of ^{137}Cs forms in clay samples after 1 day (a) and 30 days (b) of interaction with ^{137}Cs solution:
 ■ movable forms, ■ fixed forms

На рис. 2 приведены зависимости сорбции ^{137}Cs ($\lg K_d$) образцами глин месторождений «Городное» и «Марковское» в сравнении с образцом бентонитовой глины месторождения «10-й Хутор» от значений pH (кислотности) раствора. При этом концентрация радионуклида ^{137}Cs в водном растворе составляла $3,5 \cdot 10^{-9}$ моль/л, содержание глины – 10 г/л, а pH водного раствора изменялся от 2,6 до 11,8.

Как видно из рис. 2 зависимости сорбции ^{137}Cs от pH раствора для обоих образцов глин носят схожий характер. Проведенные исследования показали, что сорбция ^{137}Cs в области значений pH от 5 до 10 практически не изменяется, а при pH < 5 заметно снижается. При pH > 10 происходит снижение сорбции ^{137}Cs образцом глины месторождения «Городное». Такой характер сорбции ^{137}Cs на глинистых материалах в области pH от 5 до 10 подтверждает тот факт, что взаимодействие происходит по механизму ионного обмена [8].

Для количественной оценки влияния различных концентраций катионов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , присутствующих в природных водных средах, на сорбцию ^{137}Cs образцами глин использовали K_d . Концентрация K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в растворе изменялась в интервале от 0,001 до 0,1 моль/л. На рис. 3 представлена зависимость $\lg K_d$ ^{137}Cs для образцов глин от логарифма концентраций катионов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , присутствующих в модельном растворе. Видно, что присутствие в растворе указанных катионов снижает сорбцию ^{137}Cs образцами глин. Наиболее существенно на сорбцию влияет присутствие в водном растворе катиона K^+ , особенно при его высоких

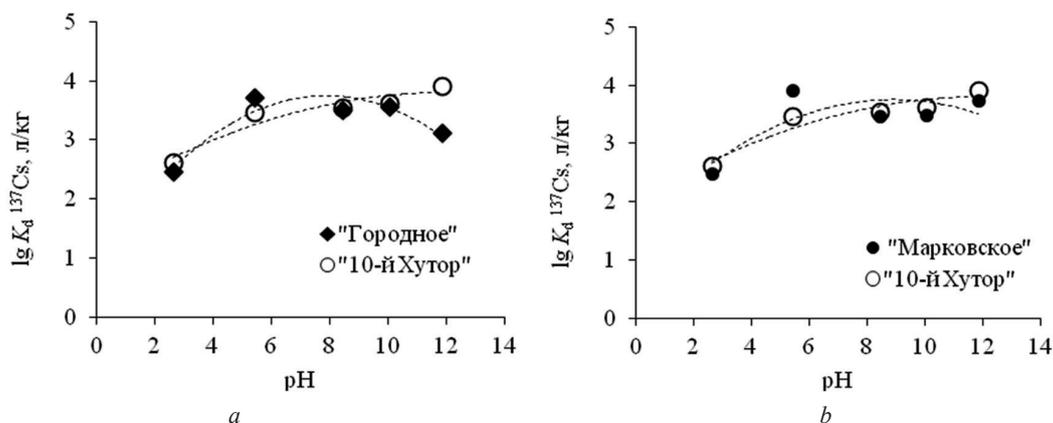
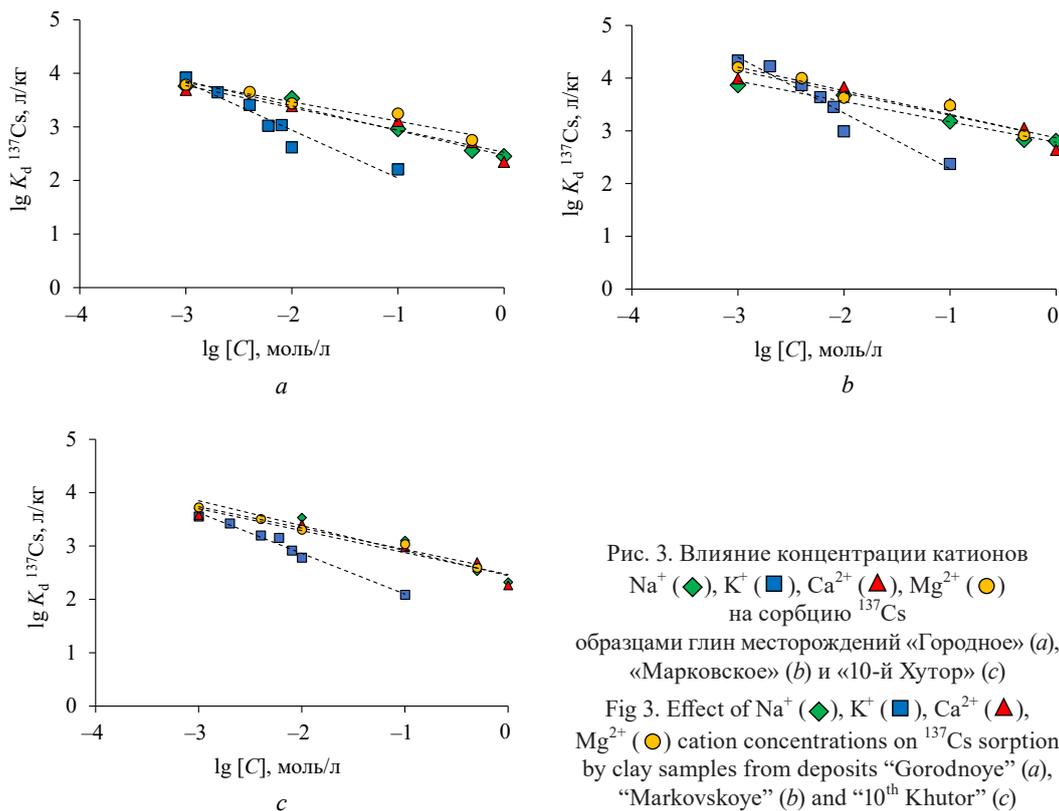


Рис. 2. Зависимость сорбции ^{137}Cs от pH водного раствора для образцов глин месторождений «Городное» (a) и «Марковское» (b) в сравнении с бентонитовой глиной «10-й Хутор»

Fig 2. Dependence of ^{137}Cs sorption on aqueous solution pH for clay samples from the “Gorodnoye” (a) and “Markovskoye” (b) deposits in comparison with bentonite clay from “10th Khutor”



концентрациях (более 0,01 моль/л), поскольку K^+ является геохимическим аналогом ^{137}Cs и создает ему конкуренцию за места сорбции на глинистых минералах. При концентрации Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в растворе до 0,1 моль/л значение K_d ^{137}Cs составляет более 10^3 л/кг, а при концентрации K^+ равной 0,1 моль/л – порядка 10^2 л/кг. Таким образом, катионы Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в широком диапазоне концентраций (до 0,1 моль/л) практически не оказывают значимого влияния на сорбцию ^{137}Cs образцами исследованных глин. По способности подавлять (снижать) сорбцию ^{137}Cs на глинах макрокатионы можно расположить в порядке: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.

Сорбция ^{85}Sr . Проведенные исследования влияния малых (следовых) и больших концентраций катионов $^{85}\text{Sr}^{2+}$ и Sr^{2+} в водном растворе на сорбцию образцами глин с течением времени (от 1 ч до 30 сут) показали, что кинетические кривые для образцов глин носят схожий характер. Установлено, что, как и для ^{137}Cs , процесс сорбции ^{85}Sr состоит из двух стадий: быстрой, при которой сорбируется более 90 % стронция ($[\text{Sr}^{2+}] = 2,3 \cdot 10^{-11}$ моль/л) в течение 1 сут и более 62 % стронция ($^{85}\text{Sr}^{2+}$ и $\text{Sr}^{2+} = 10^{-3}$ моль/л) – в течение 1 ч, и медленной, включающей проникновение (диффузию) ^{85}Sr в частицы глинистых материалов. Время установления сорбционного равновесия не превышает 3 сут. Полученные значения S и K_d для равновесных условий представлены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4. Сорбционные характеристики образцов глин в отношении ^{85}Sr при различной концентрации
T a b l e 4. Sorption characteristics of clay samples with respect to ^{85}Sr at different concentrations

Наименование месторождения	Степень сорбции, %		Коэффициент распределения, л/кг	
	$[\text{Sr}^{2+}] = 2,3 \cdot 10^{-11}$ моль/л	$[\text{Sr}^{2+} \text{ и } \text{Sr}^{2+}] = 10^{-3}$ моль/л	$[\text{Sr}^{2+}] = 2,3 \cdot 10^{-11}$ моль/л	$[\text{Sr}^{2+} \text{ и } \text{Sr}^{2+}] = 10^{-3}$ моль/л
«Городное»	99,5	70,9	$2,4 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^2$
«Марковское»	99,7	70,0	$4,1 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^2$
«10-й Хутор»	96,7	98,2	$3,0 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^3$

Согласно полученным данным, в порядке уменьшения значений K_d при следовых (низких) концентрациях $^{85}\text{Sr}^{2+}$ ($2,3 \cdot 10^{-11}$ моль/л) в водном растворе образцы глин располагаются следующим образом: «Марковское» > «Городное» > «10-й Хутор»; при высоких концентрациях $^{85}\text{Sr}^{2+}$ и Sr^{2+} (10^{-3} моль/л) в водном растворе: «10-й Хутор» > «Городное» > «Марковское». При увеличении

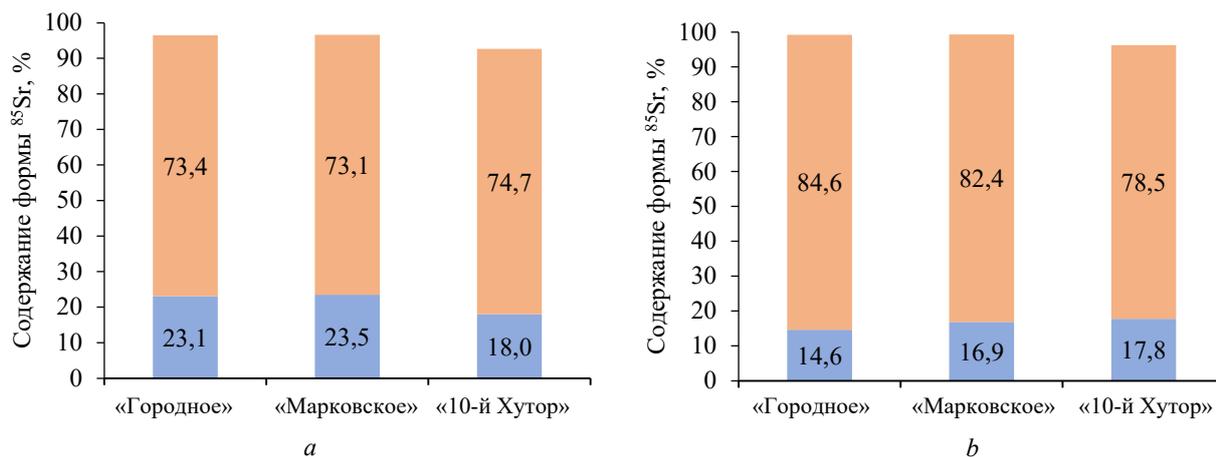


Рис. 4. Содержание форм ^{85}Sr в образцах глин после 1 сут (а) и 30 сут (б) взаимодействия с раствором ^{85}Sr :
 ■ подвижные формы, ■ фиксированные формы

Fig 4. The content of ^{85}Sr forms in clay samples after 1 day (a) and 30 days (b) of interaction with ^{85}Sr solution
 ■ movable forms, ■ fixed forms

концентрации стронция в растворе наблюдается снижение его сорбции образцами глин. Благодаря высокому содержанию монтмориллонита и большой ЕКО бентонитовая глина месторождения «10-й Хутор» эффективно сорбирует стронций при увеличении его концентрации в растворе до 10^{-3} моль/л.

При оценке сорбционной способности глин как потенциального материала системы инженерных барьеров ПЗРО важно учитывать наличие двух основных механизмов сорбции ^{85}Sr – ионообменной сорбции, когда поглощенные радионуклиды находятся в состоянии динамического равновесия с водорастворимыми и обменными формами радионуклидов, и необменной сорбции, в результате которой ^{85}Sr фиксируется глинами. Полученные результаты по распределению подвижных и фиксированных форм ^{85}Sr от времени (рис. 4) показывают, что преобладающим механизмом сорбции ^{85}Sr на образцах глин является ионный обмен (содержание подвижных форм ^{85}Sr после 1 сут взаимодействия со ^{85}Sr составляет 73–75 %, на долю фиксированных форм ^{85}Sr приходится 18–24 %).

С увеличением времени взаимодействия раствора ^{85}Sr и глин до 30 сут содержание фиксированных форм ^{85}Sr снижается, что связано с особенностями поведения ^{85}Sr . По данным [9], процесс трансформации радионуклида ^{85}Sr в фиксированную форму достаточно долгий и обратимый. Наибольшей фиксирующей способностью по отношению к ^{85}Sr среди исследованных образцов глин обладает бентонитовая глина месторождения «10-й Хутор» (содержание фиксированной формы ^{85}Sr после 30 сут взаимодействия с раствором ^{85}Sr составляет 17,8 % от сорбированного ^{85}Sr). Относительное изменение содержания подвижных и неподвижных форм ^{85}Sr в глинах с течением времени может рассматриваться как динамический показатель геохимической миграционной способности ^{85}Sr .

На рис. 5 приведены зависимости сорбции ^{85}Sr ($\lg K_d$) образцами глин месторождений «Городное» и «Марковское» в сравнении с образцом бентонитовой глины месторождения «10-й Хутор» от значений pH раствора. При этом концентрация радионуклида ^{85}Sr в водном растворе составляла $2,3 \cdot 10^{-11}$ моль/л, содержание глины – 10 г/л, а pH водного раствора изменялся от 2,5 до 12,3.

Как видно из рис. 5, зависимость сорбции ^{85}Sr от pH раствора для исследованных образцов глин носит схожий характер с поведением ^{137}Cs для этих же образцов глин. Установлено, что ^{85}Sr максимально сорбируется на белорусских глинах при значениях pH от 8 до 11, а при значениях pH < 8 и pH > 11 сорбция ^{85}Sr снижается. Сорбция ^{85}Sr в области $6 < \text{pH} \leq 11$ для глин месторождений «Городное» и «Марковское» выше, чем для бентонитовой глины месторождения «10-й Хутор». Отметим, что при меньшем содержании в белорусских глинах монтмориллонита по сравнению с бентонитовой глиной «10-й Хутор» в них наблюдается более высокая степень

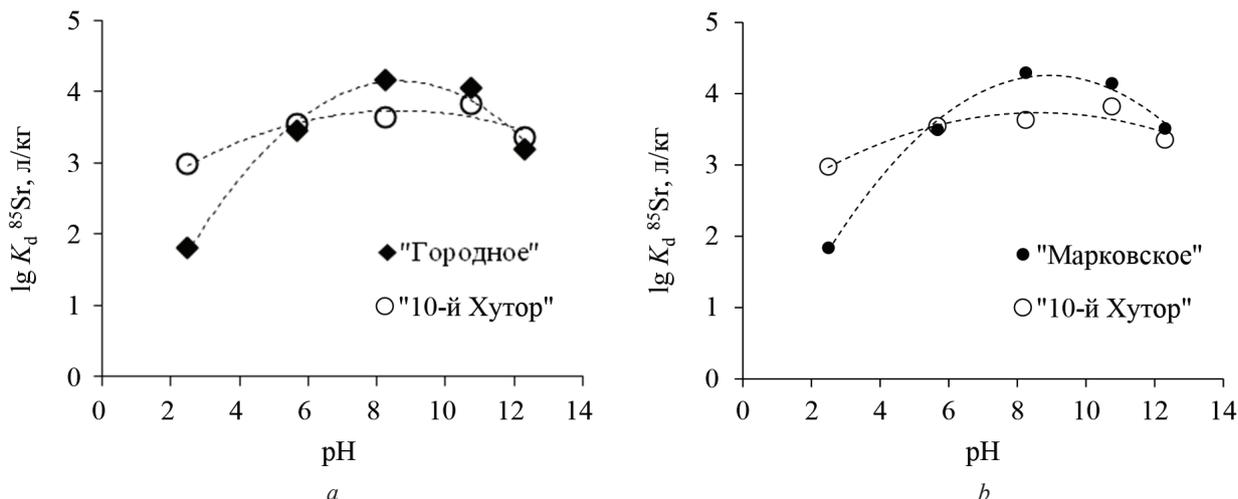


Рис. 5. Зависимость сорбции ^{85}Sr от pH водного раствора для образцов глин месторождений «Городное» (a) и «Марковское» (b) в сравнении с бентонитовой глиной «10-й Хутор»

Fig 5. Dependence of ^{85}Sr sorption on the pH of the aqueous solution for clay samples from the “Gorodnoye” (a) and “Markovskoye” (b) deposits in comparison with bentonite clay from “10th Khutor”

сорбции радионуклида ^{85}Sr , что связано с особенностями состава глин месторождений «Городное» и «Марковское» и наличием значительного количества железистых пленок на поверхности частиц глин и смешаннослойного минерала монтмориллонит-иллит. Согласно экспериментальным данным сорбция ^{85}Sr глинами в области pH от 5 до 8 незначительно увеличивается, что свидетельствует о взаимодействии между глинистым материалом и радионуклидом ^{85}Sr по механизму ионного обмена. При повышении pH > 8 сорбция ^{85}Sr на глинистых материалах возрастает, достигая максимума при pH равном 10–11 за счет механизма поверхностного комплексообразования. Подобное сорбционное поведение радиостронция при различных значениях pH раствора наблюдалось для глин, содержащих глинистые минералы типа 2 : 1 (монтмориллонит, иллит, смешаннослойный минерал монтмориллонит-иллит) [10].

На рис. 6 представлена зависимость логарифма K_d ^{85}Sr для образцов глин от логарифма концентраций катионов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , присутствующих в модельном растворе. Концентрация K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в растворе изменялась в интервале от 0,001 до 0,1 моль/л.

Видно, что влияние катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} на сорбцию ^{85}Sr образцами глин месторождений «Городное» и «Марковское» носит схожий характер. В [11] показано, что ионный обмен является определяющим механизмом сорбции ^{85}Sr глинистыми минералами. На поведение ^{85}Sr влияют кислотность (pH) и ионная сила раствора, а сам ^{85}Sr доминирует при сорбции над большинством щелочных и щелочноземельных металлов при конкуренции за обменные позиции: $\text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. Для исследованных образцов глин сорбция ^{85}Sr носит преимущественно ионообменный характер, и значения K_d ^{85}Sr закономерно уменьшаются с увеличением концентрации катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в растворе. Из полученных данных следует, что на сорбцию ^{85}Sr образцами глин наиболее существенное влияние оказывают катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} по сравнению с катионами Na^+ и K^+ , поскольку данные макрокатионы по своим химическим свойствам близки к ^{85}Sr .

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что глины месторождений «Городное» и «Марковское» эффективно сорбируют ^{137}Cs и ^{85}Sr в микроконцентрациях, при этом значения степени сорбции составляют около 99 %, а коэффициенты распределения – 10^4 л/кг. Наиболее сильно радионуклиды ^{137}Cs и ^{85}Sr сорбируются глинами в средах от слабокислой до щелочной и слабо сорбируются в сильнокислых и сильнощелочных средах. Ключевыми факторами, влияющими на поглощение ^{137}Cs глинистыми минералами, являются: количество высоко-селективных сорбционных центров и концентрация макроэлемента K^+ в растворе. Основными параметрами, влияющими на сорбцию ^{85}Sr , являются: емкость катионного обмена глин и состав ее обменных катионов, а также концентрация катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворе.

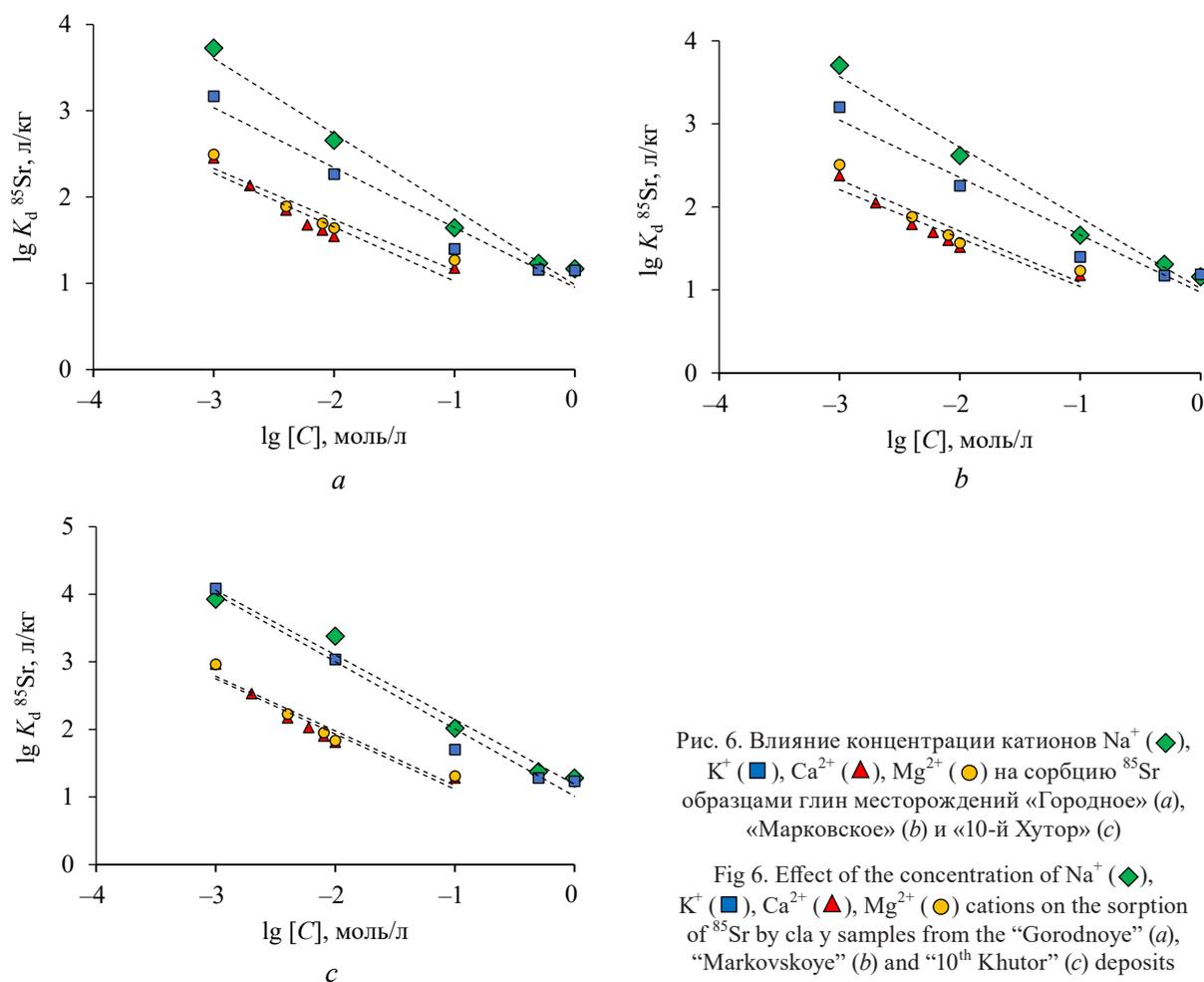


Рис. 6. Влияние концентрации катионов Na^+ (◆), K^+ (■), Ca^{2+} (▲), Mg^{2+} (●) на сорбцию ^{85}Sr образцами глин месторождений «Городное» (а), «Марковское» (b) и «10-й Хутор» (c)

Fig 6. Effect of the concentration of Na^+ (◆), K^+ (■), Ca^{2+} (▲), Mg^{2+} (●) cations on the sorption of ^{85}Sr by clay samples from the “Gorodnoye” (a), “Markovskoye” (b) and “10th Khutor” (c) deposits

Заклучение. В соответствии с определенными критериями для оценки возможного использования глин Республики Беларусь в составе подстилающего экрана ПЗРО Белорусской АЭС установлено, что по физико-химическим показателям им соответствуют глины из эксплуатируемых в настоящее время месторождений «Городное» (Брестская область) и «Марковское» (Гомельская область). Показано, что данные образцы белорусских глин обладают высокими сорбционными свойствами в отношении ^{137}Cs и ^{85}Sr . Значения степени сорбции ^{137}Cs и ^{85}Sr из водного раствора составляют около 99 %, а значения количественного показателя сорбции (коэффициента распределения радионуклидов) – порядка 10^4 л/кг. С течением времени фиксация ^{137}Cs на глинах увеличивается, то есть в составе подстилающего экрана данные глины будут являться эффективным противомиграционным барьером на пути распространения радионуклидов в окружающую среду в случае разгерметизации упаковок с радиоактивными отходами.

По совокупности проведенных исследований выбранные глины из месторождений «Городное» и «Марковское» могут быть рекомендованы в качестве перспективных глинистых материалов для использования в составе подстилающего экрана (сорбционный слой глины) приповерхностного ПЗРО Белорусской АЭС.

Список использованных источников

1. Современное состояние в разработках и использовании глинистых материалов в качестве инженерных барьеров безопасности на объектах консервации и захоронения радиоактивных отходов в России / О. А. Ильина [и др.] // Радиоактивные отходы. – 2019. – № 4(9). – С. 71–84. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2019-4-71-84>
2. Применение природных глинистых материалов для повышения уровня ядерной и радиационной безопасности объектов ядерного наследия / В. В. Крупская [и др.] // Радиоактивные отходы. – 2018. – № 2(3). – С. 30–43.
3. Линге, И. И. О системных мерах по расширению применения материалов на основе глин на объектах атомной отрасли / И. И. Линге, А. Ю. Иванов, К. С. Казаков // Радиоактивные отходы. – 2018. – № 4(5). – С. 33–41.

4. Савоненков, В. Г. Глины как геологическая среда для изоляции радиоактивных отходов / В. Г. Савоненков, Е. Б. Андерсон, С. И. Шабалев. – СПб.: ИД «Инфо Ол», 2012. – 216 с.
5. Жемжуров, М. Л. Техническая концепция захоронения очень низкоактивных, низкоактивных и короткоживущих среднеактивных радиоактивных отходов Белорусской АЭС / М. Л. Жемжуров, Н. Д. Кузьмина // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2022. – Т. 67, № 1. – С. 105–118. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2022-67-1-105-118>
6. Обзор зарубежных практик захоронения ОЯТ и РАО / Н. С. Цебаковская [и др.]; под ред. И. И. Линге, Ю. Д. Полякова. – М.: Комтехпринт, 2015. – 208 с.
7. Poinssot, C. Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite / C. Poinssot, B. Baeyens, M. H. Bradbury // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. – 1999. – Vol. 63, № 19/20. – P. 3217–3227. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00246-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00246-X)
8. Cs⁺ sorption onto Kutch clays: Influence of competing ions // A. S. Semenkova [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2019. – Vol. 166. – P. 88–93. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.09.010>
9. Булгаков, А. А. Моделирование долговременной трансформации форм нахождения ⁹⁰Sr в почвах / А. А. Булгаков, А. В. Коноплев // *Почвоведение*. – 2005. – № 7. – С. 825–831.
10. Путилина, В. С. Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами. Стронций: анализ. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова. – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2013. – 95 с.
11. Белицкий, А. С. Охрана подземных вод от радиоактивных загрязнений / А. С. Белицкий, Е. И. Орлова. – М.: Медицина, 1968. – 209 с.

References

1. Pina O. A., Krupskaya V. V., Vinokurov S. E., Kalmykov S. N. State-of-Art in the Development and Use of Clay Materials as Engineered Safety Barriers at Radioactive Waste Conservation and Disposal Facilities in Russia. *Radioaktivnye otkhody = Radioactive Waste*, 2019, no. 4 (9), pp. 71–84 (in Russian). <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2019-4-71-84>
2. Krupskaya V. V., Biryukov D. V., Belousov P. E., Lekhov V. A., Romanchuk A. Yu., Kalmykov S. N. The use of natural clay materials to increase the nuclear and radiation safety level of nuclear legacy facilities. *Radioaktivnye otkhody = Radioactive Waste*, 2018, no. 2 (3), pp. 30–43 (in Russian).
3. Linde I. I., Ivanov A. Yu., Kazakov K. S. On comprehensive approach to use clay materials as nuclear facilities safety barriers. *Radioaktivnye otkhody = Radioactive Waste*, 2018, no. 4 (5), pp. 33–41 (in Russian).
4. Savonenkov V. G., Anderson E. B., Shabalev S. I. *Clays as a Geological Environment for the Isolation of Radioactive Waste*. St. Petersburg, Info OI Publ., 2012. 216 p. (in Russian).
5. Zhemzhurov M. L., Kuzmina N. D. Technical concept of disposal for very low-level, low-level and short-lived intermediate-level radioactive waste of the Belarusian NPP. *Vesti Natsyonal'nai akademii nauk Belarusi. Seriya fizika-technichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2022, vol. 67, no. 1, pp. 105–118 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2022-67-1-105-118>
6. Tsebakovskaya N. S., Utkin S. S., Kapyrin I. V., Medyantsev N. V., Shamina A. V. *Review of Foreign Practices of SNF and RW Disposal*. Moscow, Komtekhprint Publ., 2015. 208 p. (in Russian).
7. Poinssot C., Baeyens B., Bradbury M. H. Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, vol. 63, no. 19–20, pp. 3217–3227. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00246-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00246-X)
8. Semenkova A. S., Evsiunina M. V., Verma P. K., Mohapatra P. K., Petrov V. G., Seregina I. F., Bolshov M. A., Krupskaya V. V., Romanchuk A. Yu., Kalmykov S. N. Cs⁺ sorption onto Kutch clays: Influence of competing ions. *Applied Clay Science*, 2019, vol. 166, pp. 88–93. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.09.010>
9. Bulgakov A. A., Konoplev A. V. Modeling of long-term transformation of ⁹⁰Sr forms in soils. *Pochvovedenie = Eurasian Soil Science*, 2005, no. 7, pp. 825–831 (in Russian).
10. Putilina V. S., Galitskaya I. V., Yuganova T. I. *Sorption Processes in Groundwater Pollution with Heavy Metals and Radioactive Elements. Strontium: Analytical Review*. Novosibirsk, State Public Scientific and Technical Library of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 2013. 95 p. (in Russian).
11. Belitskii A. S., Orlova E. I. *Protection of Groundwater from Radioactive Contamination*. Moscow, Medicina Publ., 1968. 209 p. (in Russian).