

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

MINISTRY OF EDUCATION AND
SCIENCE OF UKRAINE

National Technical University
“Kharkiv Polytechnic Institute”

**Вісник
Національного технічного
університету «ХПІ»**

**Серія:
Хімія, хімічна технологія
та екологія**

№ 2(10)'2023

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

**Bulletin
of the National Technical
University “KhPI”**

**Series:
Chemistry, Chemical
Technology and Ecology**

№ 2(10)'2023

Collection of Scientific papers

The edition was founded in 1961

Харків
НТУ «ХПІ», 2023

Kharkiv
NTU “KhPI”, 2023

Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія = Bulletin of the National Technical University «KhPI». Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology : зб. наук.пр. / Нац. техн. ун-т «Харків. політехн. ін-т». – Харків : НТУ «ХПІ», 2023. – № 2(10) 2023. – 70 с. – ISSN 2079-0821(print) та ISSN 2708-5252(Online).

У збірнику представлені результати теоретичних та експериментальних досліджень в галузі органічної та неорганічної хімії, хімічної технології та інженерії з різних спеціалізацій, промислової біотехнології, екології, ресурсозбереження та захисту навколишнього середовища.

The collection presents the results of theoretical and experimental research in the field of organic and inorganic chemistry, chemical technology and engineering from different specializations, industrial biotechnology, ecology, resource saving and environmental protection.

Ідентифікатор медіа R30-01537 згідно з рішенням Національної ради України з питань телебачення і радіомовлення від 16.10.2023 р. № 1075.

Мова статей – українська та англійська.

«Вісник національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія» включено до категорії Б «Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора наук, кандидата наук та ступеня доктора філософії», затвердженого Наказом МОН України № 409 від 17.03.2020 р. за спеціальностями: Екологія – 101; Хімічні технології та інженерія – 161; Біотехнологія та біоінженерія – 162; Харчові технології – 181; Нафтогазова інженерія та технологія – 185.

«Вісник національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія» включений до зовнішніх інформаційних систем, у тому числі в наукометричну базу даних Index Copernicus (Польща), індексується пошуковими системами Google Scholar i Crossref; зареєстрований у світовому каталозі періодичних видань бази даних Ulrich's Periodicals Directory (New Jersey, USA).

Офіційний сайт видання: <http://ccte.kpi.edu.ua/>

Засновник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».

Редакційна колегія серії:

Відповідальний редактор:

Рищенко І. М., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна.

Відповідальний секретар:

Гапонова О. О., к-т техн. наук, доц., НТУ «ХПІ», Україна.

Члени редколегії:

Авраменко В. Л., к-т техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Арсеньєва О. П., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Білецький В. С., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Близнюк О. М., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Ведь В. С., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Гринь Г. І., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Крамаренко В. Ю., д-р хім. наук, доц., НТУ «ХПІ», Україна;

Краснопольський Ю. М., д-р фарм. наук, доц., НТУ «ХПІ», Україна;

Лісачук Г. В., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Мірошніченко Д. В., д-р техн. наук, с.н.с., НТУ «ХПІ», Україна;

Некрасов П. О., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Посохов С. О., д-р хім. наук, НТУ «ХПІ», Україна;

Россихін В. В., д-р мед. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Сахненко М. Д., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Товажнянський Л. Л., д-р техн. наук, чл.-кор. НАН України, НТУ «ХПІ», Україна;

Тулський Г. Г., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Циганков О. В., д-р хім. наук, НТУ «ХПІ», Україна;

Шабанова Г. М., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Fischer, Hans-Bertram, Dr.-Ing., Professor Werkstoffe des Bauens-Betriebsleiter, Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bundesrepublik Deutschland;

Ciak Marek J., Dr. hab. Inż., Prof. UWM, Zakład Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych, UWM w Olsztynie, Polska;

Rusu Ion Vladimir, Doctor habilitat în Științe tehnice, Profesor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Republica Moldova;

Denafas Gintaras, Dr., Profesor, Associate Prof., Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology, Lithuania;

Volker Hesse, Dr., Geschäftsführer bei Saint-Gobain Ceramic Materials, Germany.

Рекомендовано до друку Вченою Радою НТУ «ХПІ»

Протокол № 9 від 31 жовтня 2023 р.

Founder National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”.

Editorial staff:

Associate editor:

Ryshchenko Igor, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine.

Executive secretary:

Gaponova Olena, Ph.D., cd. tech. sc. prof., NTU “KhPI”, Ukraine.

Editorial staff members:

Avramenko Vyacheslav, cd. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Arsenyeva Olga, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Biletskyy Volodymyr, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Bliznjuk Olga, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Ved' Valeriy, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Gryn Grigoriy, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Kramarenko Viktor, dr. chem., asst. prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Krasnopolsky Yuriy, dr. Pharm. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Lisachuk Georgiy, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Miroshnichenko Denis, dr. tech. sc., NTU “KhPI”, Ukraine;

Nekrasov Pavlo, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Posokhov Yevgen, dr. chem. sc., asst. prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Rosikhin Vasil, dr. med. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Sakhnenko Mykola, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Tovazhnyansky Leonid, dr. tech. sc., member-cor. of National Academy of Science of Ukraine, NTU “KhPI”, Ukraine ;

Tulskiy Hennadii, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Tsygankov Alexander, dr. chem. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine

Shabanova Galina, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Fischer, Hans-Bertram, Dr.-Ing., Professor Werkstoffe des Bauens-Betriebsleiter, Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bundesrepublik Deutschland;

Ciak Marek J., Dr. hab. Inż., Prof. UWM, Zakład Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych, UWM w Olsztynie, Polska;

Rusu Ion Vladimir, Doctor habilitat în Științe tehnice, Profesor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Republica Moldova;

Denafas Gintaras, Dr., Professor, Associate Prof., Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology, Lithuania;

Volker Hesse, Dr., Geschäftsführer bei Saint-Gobain Ceramic Materials, Germany.

**I. I. СТЕПАНОВА, М. Д. САХНЕНКО, Н. Б. МАРКОВА, А. М. КОРОГОДСЬКА, Г. В. КАРАКУРКЧИ,
С. М. ІНДИКОВ**

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПАРАМЕТРІВ ПЛАЗМО-ЕЛЕКТРОЛІТНОГО ОКСИДУВАННЯ
НА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРООКСИДНИХ ПОКРИВІВ**

Наведено результати досліджень впливу параметрів плазмо-електролітного оксидування в розчинах дифосфатного електроліту металевих платформ зі сплавів титану, як основи для формування гетерооксидних покриттів з фотокаталітичною активністю, на рівень їх функціональних властивостей. Встановлено, що отримані в режимах ПЕО на платформах зі сплавів титану гетерооксидні покриття, до складу яких було інкорпоровано в ролі допантів сполуки цинку та вольфраму, демонструють фотокаталітичну активність в процесах деградації азобарвника під дією УФ опромінення. Підвищення концентрації оксигенвмісних сполук допантів в розчинах електролітів позитивно впливає на їх інкорпорацію до складу монооксидної матриці композиту та морфологію і каталітичні властивості отриманих покриттів. За результатами визначення морфологічних особливостей структури покриттів доведено, що порівняно з монооксидом титану, як матеріалу фотокаталітичної платформи, гетерооксидні покриття мають більш розвинену глобулярну мікроструктуру поверхні, що позитивно впливає на рівень їх функціональних показників. Доведено симбатну залежність між вмістом інкорпорованих допантів і питомою площею поверхні покриттів та їх фотокаталітичною активністю. Зазначено, що зміна фазової структури поверхневих шарів в процесі плазмо-електролітного формування покриття $\text{TiO}/\text{ZnO}-\text{WO}_3$ на поверхні металу-носія обумовлює і підвищення механічних характеристик отриманих покриттів, зокрема мікротвердості майже вдвічі. Отримані результати можуть стати підґрунтям створення функціональних матеріалів для каталітичного знешкодження природних, синтетичних і техногенних токсикантів, що призведе до вирішення низки екологічних проблем як під час воєнної кризи, так і у період поствоєнного відновлення країни.

Ключові слова: гетерооксидні композити, оксигенвмісні допанти, дифосфатний електроліт, сплави титану, морфологія поверхні, фотокаталітична активність.

**I. I. STEPANOVA, M. D. SAKHNENKO, N. B. MARKOVA, A. M. KOROHODSKA,
H. V. KARAKURKCHI, S. M. INDYKOV**

**STUDY OF THE INFLUENCE OF PLASMA-ELECTROLYTICE OXIDATION PARAMETERS
ON THE FUNCTIONAL PROPERTIES OF HETEROOXIDE COATINGS**

The results of a study of the influence of the parameters of plasma-electrolytic oxidation in diphosphate electrolyte solutions of metal platforms made of titanium alloys, as the basis for the formation of heterooxide coatings with photocatalytic activity, on the level of their functional properties are presented. It has been established that heterooxide coatings obtained in PEO modes on titanium alloy platforms, in which zinc and tungsten compounds were incorporated as dopants, demonstrate photocatalytic activity in the processes of azo dye degradation under UV irradiation. An increase in the concentration of oxygen-containing compounds of dopants in electrolyte solutions has a positive effect on their incorporation into the composition of the monoxide matrix of the composite, morphology and catalytic properties of the obtained coatings. Based on the results of determining the morphological features of the structure of the coatings, it was proved that, compared with titanium monoxide, as a material for a photocatalytic platform, heterooxide coatings have a more developed globular surface microstructure, which positively affects the level of their functional performance. A symbatic dependence between the content of incorporated dopants and the specific surface area of coatings, as well as their photocatalytic activity, has been proven. It is noted that the change in the phase structure of the surface layers in the process of plasma-electrolytic formation of the $\text{TiO}/\text{ZnO}-\text{WO}_3$ coating on the surface of the carrier metal causes an increase in the mechanical characteristics of the resulting coatings, in particular, the microhardness almost doubles. The obtained results can become the basis for the creation of functional materials for the catalytic neutralization of natural, synthetic and man-made toxicants, which will lead to the solution of a number of environmental problems both during the war crisis and during the post-war reconstruction of the country.

Keywords: heterooxide composites, oxygen-containing dopants, diphosphate electrolyte, titanium alloys, surface morphology, photocatalytic activity.

**И. И. СТЕПАНОВА, Н. Д. САХНЕНКО, Н. Б. МАРКОВА, А. Н. КОРОГОДСКАЯ,
А. В. КАРАКУРКЧИ, С. Н. ИНДЫКОВ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТНОГО
ОКСИДОВАНИЯ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРООКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Представлены результаты исследований влияния параметров плазмо-электролитного оксидирования в растворах дифосфатного электролита металлических платформ из сплавов титана как основы для формирования гетерооксидных покрытий с фотокаталитической активностью на уровень их функциональных свойств. Установлено, что полученные в режимах ПЭО на платформах из титановых сплавов гетерооксидные покрытия, в состав которых были инкорпорированы в качестве допантов соединения цинка и вольфрама, демонстрируют фотокаталитическую активность в процессах деградации азокрасителя под действием УФ облучения. Повышение концентрации кислородсодержащих соединений допантов в растворах электролитов оказывает положительное влияние на их инкорпорацию в состав монооксидной матрицы композита, а также морфологию и каталитические свойства полученных покрытий. По результатам определения морфологических особенностей структуры покрытий доказано, что по сравнению с монооксидом титана как материала фотокаталитической платформы гетерооксидные покрытия имеют более развитую глобулярную микроструктуру поверхности, что положительно влияет на уровень их функциональных показателей. Доказана симбатная зависимость между содержанием инкорпорированных допантов и удельной площадью поверхности покрытий и их фотокаталитической активностью. Отмечено, что изменение фазовой структуры поверхностных слоев в процессе плазмо-электролитного формирования покрытия $\text{TiO}/\text{ZnO}-\text{WO}_3$ на поверхности металла-носителя обуславливает также повышение механических характеристик полученных покрытий, в частности, микротвердости, почти вдвое. Полученные результаты могут стать основой для создания функциональных материалов для каталитического обезвреживания природных, синтетических и техногенных токсикантов, что приведет к решению ряда экологических проблем как во время воєнного кризиса, так и в период поствоєнного восстановления страны.

Ключевые слова: гетерооксидные композиты, кислородсодержащие допанты, дифосфатный электролит, сплавы титана, морфология поверхности, фотокаталитическая активность.

Вступ. Сучасний стан наукових досліджень в Україні відбиває потребу у створенні інноваційних технологій та новітніх матеріалів для задоволення потреб промислових підприємств та, особливо, військово-промислового комплексу. До спектру таких матеріалів певним чином можна віднести і композиційні матеріали за участю оксидів d-елементів завдяки широкому спектру їх функціональних властивостей: висока адгезійна та механічна міцність, корозійна стійкість, електро- та фотокаталітична активність. Для створення таких матеріалів, головним чином їх зміцнювальної фази, використовують широкий спектр технологій, зокрема золь-гель методи, співосадження, гідротермальний, темплатний синтез та ін. Але в теперішній час більш практичним та менш витратним вважаються електрохімічні методи [1, 2], зокрема метод плазмо-електролітного оксидування (ПЕО), сенс якого полягає у формуванні гетерооксидних та наноструктурованих шарів на металах, головним чином вентиляльних, та їх сплавах у розчинах електролітів під дією електричних іскрових та (або) мікродугових розрядів [3]. Під дією таких розрядів на поверхні оброблених матеріалів перебігають електрохімічні та термолітичні реакції за участю компонентів електроліту та їх взаємодія з оксидами металу, наслідком яких є перетворення поверхневих шарів на відповідні гетерооксидні композити. Характерною особливістю цього процесу є формування покриттів, до складу яких інкорпуються компоненти електроліту [4]. У зв'язку з цим важливим аспектом технологічного процесу є обґрунтований вибір складу електроліту, компоненти якого беруть участь в формуванні покриттів та забезпечують певний рівень функціональних властивостей. Відомим є той факт, що останнім часом майже по всій території нашої країни суттєво загострився екологічний стан довкілля, а серед головних причин є руйнування промислових підприємств і об'єктів інфраструктури, зумовлених російською навалою, викиди автотранспорту, витоки значної кількості хімічних речовин із зруйнованих сховищ, складських приміщень і т.і. За таких обставин суттєво зросла затребуваність як засобів знешкодження токсичних речовин в рідкому і газоподібному станах [5], так і ефективних фільтро-вентиляційних систем кондиціонування повітря для облаштування стаціонарних і мобільних об'єктів авто- та бронетехніки. Серед найбільш перспективних безреагентних способів знешкодження токсикантів природного та техногенного походження значну увагу привертають фотокаталітичні, головними перевагами яких є доволі висока ефективність, незначна собівартість обладнання та енергоефективність в реалізації [6]. Саме цими обставинами зумовлена доцільність їх подальшого удосконалення саме в царині розробки фотокаталітичних матеріалів. Також відомо, що одним з найбільш розповсюджених з означеного класу матеріалів є титан (IV) оксид, але нагальною потребою залишається підвищення його

ефективності, головним чином, за рахунок легування [7]. Тому цілком істотним виглядає сучасний тренд електрохімічного матеріалознавства, який полягає у створенні моно- та гетерооксидних покриттів на сплавах титану за технологією ПЕО [8]. Метою даної роботи стало дослідження впливу режимів формування плазмо-електролітних покриттів на титані, допованих оксидами перехідних металів (W, Zn), та природи допантів на морфологію і фотокаталітичні властивості отриманих покриттів.

Методика експерименту. Пластини титанового сплаву ВТ1-0 розміром $10 \times 10 \times 1,0$ мм знежирювали у розчині карбонату натрію та травили у суміші нітратної та фторидної кислот (1:3) з промиванням у проточній воді. Покриття наносили в електроліті, який складався з суміші розчинів дифосфату лужного металу концентрацією $0,5$ моль/дм³, оксиду цинку (II) – з концентрацією у діапазоні $0,05 - 0,1$ моль/дм³ та натрію вольфрамату з концентрацією $0,01 - 0,2$ моль/дм³. Фосфатний розчин такої концентрації є сильнолужним ($pH \approx 12,5$) за рахунок гідролізу фосфат-іонів. Додавання натрію вольфрамату до дифосфатного електроліту призводить до значного збільшення електропровідності ($42,0$ мСм/см замість $23,4$ мСм/см) без значних змін pH, що сприяє підвищенню розсіювальної здатності.

Розчин оксиду цинку готували окремо при постійному перемішуванні до отримання суспензії з дисперсними частинками. Для отримання робочого електроліту, водні розчини оксиду цинку та солі вольфраму послідовно додавали до розчину дифосфату лужного металу, що призводило до утворення колоїдного розчину білого кольору. Поляризацію здійснювали від джерела постійного струму Б5-50 в гальваностатичному режимі одностадійно при густині струму $2,0 - 7,0$ А/дм² протягом 30 хв. при постійному перемішуванні та охолодженні електроліту. Напруга початку іскріння залежала від складу електроліту та густини струму.

Фотокаталітичну активність гетерооксидних плівок ZnO-WO₃/TiO₂ тестували в модельній реакції розкладання водного розчину барвника метилового жовтогарячого (МЖ) при ультрафіолетовому опроміненні (УФ). Експерименти проводили у скляному реакторі об'ємом 50 мл, облаштованому магнітною мішалкою (швидкість обертання 100 об/хв), при кімнатній температурі за присутності кисню повітря. Опромінення проводили УФ лампою ДРТ-125-1 (діапазон випромінювання 230-400 нм, потужність 125 Вт), яку розміщували безпосередньо над розчином на відстані 5 см від зразка. Ступінь окиснення МЖ визначали за зміною концентрації реактанта C_0 і C_t – тобто концентрації МЖ у початковий момент і у момент часу t , відповідно, а за отриманими значеннями будували хронограми розкладання.

Вагову частку покриттів у досліджених системах розраховували за результатами вимірів ваги зразків до і після ПЕО. Морфологію поверхні зразків досліджували сканівним електронним мікроскопом

ZEISS EVO 40XVP. Аналіз фазового складу та структури отриманих покривів проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2.0.

Фізико-механічні властивості отриманих електролітичних покривів досліджували з використанням мікротвердоміра ПМТ-2 з навантаженням 0,1 кг та металографічного мікроскопу НЕОРНОТ-21 (збільшення в 100 разів) на обмежених за площею зразках. Значення кислотності електролітів вимірювали за допомогою приладу рН-150М.

Результати експерименту та їх обговорення.

Сенс роботи полягав у дослідженні впливу складу електроліту та режимів ПЕО на фотокаталітичні властивості бінарних та тернарних оксидних систем, оскільки саме такі аспекти досліджень мають створювати інформаційну базу для подальшого удосконалення багатокомпонентних гетерооксидних систем, як інноваційного напрямку створення новітніх матеріалів. Зауважимо, що бінарні системи є базовими для визначення тренду, а подальші напрацювання мають їх розвивати. Окрім цього, саме в багатокомпонентних системах імовірно очікувати прояв ефекту синергізму [9], який може призводити до суттєвого зростання кількісного рівня функціональних властивостей, хоча не виключається і реалізація зворотного ефекту, що може провокувати інгібування.

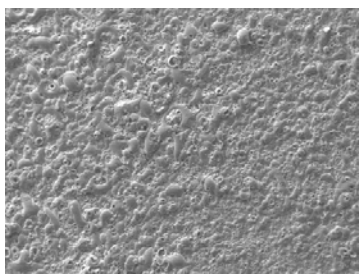
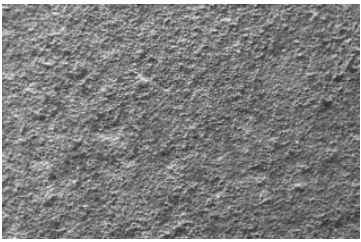
Досліджувані в роботі сполуки є відомими фотокаталітичними матеріалами [10 – 12], опрацьовано і ряд бінарних композицій, але справа полягає в застосуванні системного підходу до

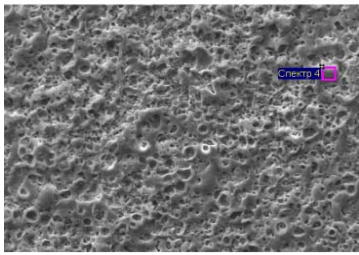

вирішення поставленого завдання. Як основу для формування базового електроліту взято дифосфат калію з подальшим додаванням розчинів вольфрамату лужного металу та оксиду цинку варійованих концентрацій. Якщо взяти до уваги той факт, що сполука Na_2WO_4 утворена сильним лугом та кислотою середньої сили ($K_d(\text{WO}_4^{2-}) = 6,3 \cdot 10^{-3}$), то її гідроліз у лужному середовищі не відбувається, а рН розчинів не виходить за межі 10 – 12. За таких умов оксидування сплавів титану в дифосфатних розчинах відбувається саме в режимі ПЕО, а вольфрамат-іони знаходяться переважно у вигляді аніонів WO_4^{2-} , тому отримані покриви будуть прогнозовано мати аморфну структуру з включеннями кристалічних фаз нестехіометричних оксидів вольфраму, титану та цинку.

За результатами попередніх досліджень було встановлено [6, 8], що найкращі за функціональними характеристиками покриви були отримані в розчині натрію дифосфату концентрацією 0,5 моль/дм³, тому подальші досліді проводили в електролітах за незмінного вмісту дифосфату при варіюванні концентрацій оксиду цинку та натрію вольфрамату. У процесі досліджень змінювали концентрацію компонентів досліджували зміни у морфології поверхні та каталітичні властивості покривів.

За результатами досліджень встановлено (табл. 1), що при підвищенні концентрації компоненту електроліту, у складі якого є оксигенвмісні частинки, вміст оксидів металу в складі покривів прогнозовано зростає.

Таблиця 1. – Режими формування, склад і морфологія поверхні оксидних покривів $\text{ZnO-WO}_3/\text{TiO}_2$ на титані

№ зразка	Параметри ПЕО		Склад покриву, ат.%	Морфологія поверхні
	Склад електроліту, моль/дм ³	Густина струму i , напруга початку іскріння U_s / напруга формування U_f		
1	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,5 Na_2WO_4 0,01 ZnO 0,1	$i = 6,0 \text{ A/дм}^2$ $U = 80/120 \text{ В}$	O – 60,76 P – 18,62 Ti – 13,73 W – 2,9 Zn – 3,98	
2	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,5 Na_2WO_4 0,05 ZnO 0,05	$i = 6 \text{ A/дм}^2$ $U = 90/140 \text{ В}$	O – 44,29 P – 11,9 Ti – 17,54 W – 2,25 Zn – 3,23	

3	$K_4P_2O_7$ 0,5 Na_2WO_4 0,1 ZnO 0,1	$i = 6,0 \text{ A/дм}^2$ $U = 60/120 \text{ В}$	$O - 46,30$ $P - 23,75$ $Ti - 22,44$ $W - 3,83$ $Zn - 4,67$	
4	$K_4P_2O_7$ 0,5 Na_2WO_4 0,2 ZnO 0,1	$i = 4,0 \text{ A/дм}^2$ $U = 80/130 \text{ В}$	$O - 55,3$ $P - 13,45$ $Ti - 15,34$ $W - 3,36$ $Zn - 3,55$	

Так, при співвідношенні концентрацій ZnO/Na_2WO_4 (зразок 1) як 1:10, метали інкорпоровались до складу покриття у співвідношенні Zn/W як 1,3:1. При мінімальній концентрації солі вольфраму на рівні 0,01 моль/дм³ у покриття інкорпорується незначна його кількість - до 2 атомних відсотків W . Відзначимо, що при збільшенні напруги формування вміст вольфраму зростає майже до 3,0 атомних відсотків. Отриманий покриття був компактним, дрібно-глобулярним. Із збільшенням концентрації Na_2WO_4 до 0,1 моль/дм³ і співвідношенні концентрацій ZnO/Na_2WO_4 як 1:1 (зразок 3) до складу покриття інкорпорується до 3,8 атомних відсотків W , що призводить до зміни морфології поверхні. Як можна бачити з фото, поверхня має високорозвинену глобулярну мікроструктуру. Таке збільшення питомої площі поверхні прогнозовано має сприяти зростанню каталітичної активності синтезованих матеріалів.

Дійсно, дослідження фотокаталітичної активності означених зразків, сформованих при густині струму 6,0 А/дм², свідчить про зростання ступені фотодеструкції до 25,73 атомних відсотків за 60 хв. У електроліті з найнижчою концентрацією компонентів (зразок 2) сформовані покриття містять незначну кількість інкорпорованих елементів: $W - 2,25\%$ та $Zn - 3,23\%$ та найменш розвинену поверхню.

При порівнянні залежності напруги початку іскріння та напруги формування в режимах ПЕО від складу електроліту такий взаємозв'язок стає цілком прозорим. Як видно з таблиці, обидва типи напруг зростають із розведенням електроліту та збільшенням густини струму поляризації. Означені чинники зумовлюють кінетику формування гетерооксидних покриттів на поверхні титанової платформи, відбитком якої є еволюція морфології поверхні покриттів. Так, напруга початку іскріння U_i змінюється від 60 В до 90 В, а кінцева напруга формування U_f - від 110 до 140 В. Фотокаталітична активність покриттів, отриманих із розведеного електроліту, знижується і за 80 хвилин становить лише 17,3% ат.

Ранжування за фотокаталітичною активністю η покриттів (табл. 1) можна надати у вигляді ряду

$$\eta_2 < \eta_1 < \eta_4 < \eta_3 \quad (1)$$

Передумови формування наведеної послідовності (1) відбивають декілька важливих з практичної точки зору особливостей поведінки гетерооксидних композитів системи $TiO/ZnO-WO_3$ при їх формуванні в режимі ПЕО, а саме :

- підвищення вмісту сполук допантів в розчинах електролітів сприяє зростанню вмісту означених елементів, інкорпорованих до складу матриці композиту;
- зниження вмісту сполук допантів у розчинах електролітів при електролізі за незмінної густини струму призводить до підвищення напруги формування покриттів;
- існує симбатна залежність між вмістом інкорпорованих допантів і питомою площею поверхні фотокаталітичних покриттів;
- підвищення вмісту допантів у складі означеної гетерооксидної системи закономірно підвищує її фотокаталітичну активність.

Зазначимо, що зміна фазової структури поверхневих шарів в процесі плазмо-електролітного формування оксидної матриці $TiO/ZnO-WO_3$ на поверхні металу-носія обумовлює і підвищення механічних характеристик отриманих покриттів, зокрема мікротвердості. У порівнянні з означеним параметром монооксидних шарів на поверхні титану, значення мікротвердості гетерооксидних композицій зросли майже вдвічі. Однак результати вимірювання мікротвердості гетерооксидних композитів мають значне розсіювання, оскільки коректне визначення цих показників ускладнюється особливостями морфології поверхні, а саме високим ступенем розвинення поверхневого шару.

Висновки. Встановлено, що отримані в режимах ПЕО на платформах зі сплавів титану гетерооксидні покриття, до складу яких було інкорпоровано в ролі

допантив сполуки цинку та вольфраму, демонструють фотокаталітичну активність в процесах деградації азобарвника під дією УФ опромінення. Підвищення концентрації оксигенвмісних сполук допантив в розчинах електролітів позитивно впливає на їх інкорпорацію до складу монооксидної матриці композиту та морфологію і каталітичні властивості отриманих покриттів.

За результатами визначення морфологічних особливостей структури покриттів доведено, що порівняно з монооксидом титану, як матеріалу фотокаталітичної платформи, гетерооксидні покриття мають більш розвинену поверхню, що позитивно позначається на їх функціональних властивостях. Доведено симбатну залежність між вмістом інкорпорованих допантив і питомою площею поверхні покриттів та їх фотокаталітичною активністю.

Список літератури

1. Сахненко М. Д. Ода електрохімії: від гальванохімічних пелюшок до електрохімічного дизайну. *Вісник НТУ «ХПІ»*. Серія Хімія, хімічні технології та екологія. Харків: НТУ «ХПІ», 2010. № 30. С. 36-43

2. Ведь М. В., Сахненко М. Д. *Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей*: Монографія. Харків: НТУ „ХПІ”, 2010. 272 с.

3. Karakurkchi H. V., Sakhnenko N. D., Korohodska A. N., Yar-Mukhamedova G. S., Stepanova I. I., Zyubanova S. I. Features of Plasma-Electrolyte Synthesis of Heterooxide Nanocomposites on Multicomponent Alloys of Valve Metals. In: Fesenko, O., Yatsenko, L. (eds) *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications. Springer Proceedings in Physics*. 2023, Vol 280. P. 123-147.

4. Sikdar S., Menezes P. V., Maccione R., Jacob T., Menezes P. L. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process – Processing, Properties, and Applications. *Nanomaterials*. 2021, Vol. 11. P. 1375-1415.

5. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved' M., Galak A., Petrukhin S. Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 5, Iss. 10. P. 12-18.

6. Сахненко М. Д., Ведь М. В., Маркова Н. Б., Степанова І. І., Галак О. В., Меньшов С. М., Матикін О. В. Металоксидні композити для фотокаталітичної дезинтеграції токсикантів. *Вісник НТУ «ХПІ»*. Серія Хімія, хімічні технології та екологія. Харків: НТУ «ХПІ», 2020. №2(4). С. 28-35.

7. Khairy M., Zakaria W. Effect of metal-doping of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2014. Vol. 23. P. 419–426.

8. Sakhnenko M., Stepanova I., Korogodskaya A., Karakurkchi A., Skrypnuk O., Dzheniuk A., Halak O.

Patterns in the electrochemical synthesis of thin-film photocatalytic materials based on titanium heterooxide compounds. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2022, Vol. 6/12 (120). P. 30–39.

9. Сахненко М. Д., Ведь М. В. Гальванічні сплави: філософія синергізму. *Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво*: збірник наукових праць. Харків: НТУ «ХПІ», 2015. С. 17–20.

10. Keelin K. N., Rudnev V. S., Lukiyanchuk I. V., Vasilyeva M. S., Kaidalova T. A. Thermal transformation of the surface of Mn-, W-containing plasma electrolytic oxide coatings on titanium. *Journal of Applied Chemistry*. 2019. Vol. 92, Iss. 12. P. 1561–1565.

11. Petrović S., Stojadinović S., Rožić Lj., Radić N., Grbić B., Vasilic R. Process modelling and analysis of plasma electrolytic oxidation of titanium for TiO₂/WO₃ thin film photocatalysts by response surface methodology. *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 269. P. 250–257.

12. Fang-Xing Xiao. Construction of highly ordered ZnO-TiO₂ nanotube arrays (ZnO/TNTs) heterostructure for photocatalytic application. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012. Vol. 4, Iss.12. P. 7055-7063.

References

1. Sakhnenko M.D. Oda elektrokhemii: vid halvanokhimichnykh peliushok do elektrokhemichnogo dizainu [Ode to Electrochemistry: From Electrochemical Diapers to Electrochemical Design]. *Visnyk NTU «KhPI»*. Seriya Khimiia, khimichni tekhnologii ta ekolohiia [Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technologies and ecology]. Kharkiv: NTU «KhPI», 2010. № 30. P. 36-43

2. Ved' M. V., Sakhnenko M. D. *Katalitychni ta zakhysni pokryttia splavamy i skladnymy oksydamy: elektrokhemichniy syntez, prohnozuvannia vlastyvostei [Catalytic and protective coatings with alloys and complex oxides: electrochemical synthesis, prediction of properties]*: Monograph. Kharkiv: NTU „KhPI”, 2010. 272 p.

3. Karakurkchi H. V., Sakhnenko N. D., Korohodska A. N., Yar-Mukhamedova G. S., Stepanova I. I., Zyubanova S. I. Features of Plasma-Electrolyte Synthesis of Heterooxide Nanocomposites on Multicomponent Alloys of Valve Metals. In: Fesenko, O., Yatsenko, L. (eds) *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications. Springer Proceedings in Physics*. 2023, Vol 280. P. 123-147.

4. Sikdar S., Menezes P. V., Maccione R., Jacob T., Menezes P. L. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process – Processing, Properties, and Applications. *Nanomaterials*. 2021, Vol. 11. P. 1375-1415

5. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved' M., Galak A., Petrukhin S. Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 5, Iss. 10. P. 12-18.

6. Sakhnenko M. D., Ved' M. V., Markova N. B., Stepanova I. I., Galak O. V., Men'shov S. M., Matykin O. V. Metaloksydni kompozyty dlia fotokatalychnoi dezyntehratsii toksykantiv [Metal oxide composites for photocatalytic disintegration of toxicants]. *Visnyk NTU «KhPI». Seriya Khimiia, khimichni tekhnologii ta ekolohiia [Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technologies and ecology]*. Kharkiv: NTU «KhPI», 2020. №2(4). С. 28-35.

7. Khairy M., Zakaria W. Effect of metal-doping of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2014. Vol. 23. P. 419–426.

8. Sakhnenko M., Stepanova I., Korogodskaya A., Karakurkchi A., Skrypnyk O., Dzheniuk A., Halak O. Patterns in the electrochemical synthesis of thin-film photocatalytic materials based on titanium heterooxide compounds. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2022, Vol. 6/12 (120). P. 30–39.

9. Sakhnenko M. D., Ved' M. V. Halvaninchi splavy: filosofiiia synerhyzmu [Galvanic alloys:

philosophy of synergism]. *Suchasni problemy elektrokhimii: osvita, nauka, vyrobnytstvo: zbirnyk naukovykh prats [Modern problems of electrochemistry: education, science, production: a collection of scientific papers]*. Kharkiv: NTU «KhPI», 2015. P. 17–20.

10. Keelin K. N., Rudnev V. S., Lukiyanchuk I. V., Vasilyeva M. S., Kaidalova T. A. Thermal transformation of the surface of Mn-, W-containing plasma electrolytic oxide coatings on titanium. *Journal of Applied Chemistry*. 2019. Vol. 92, Iss. 12. P. 1561–1565.

11. Petrović S., Stojadinović S., Rožić Lj., Radić N., Grbić B., Vasilić R. Process modelling and analysis of plasma electrolytic oxidation of titanium for TiO₂/WO₃ thin film photocatalysts by response surface methodology. *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 269. P. 250–257.

12. Fang-Xing Xiao. Construction of highly ordered ZnO-TiO₂ nanotube arrays (ZnO/TNTs) heterostructure for photocatalytic application. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012. Vol. 4, Iss.12. P. 7055-7063.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Степанова Ірина Ігорівна (Stepanova Irina) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків; Україна, ORCID: 0000-0001-7465-868X, E-mail: Iryna.Stepanova@khp.edu.ua

Сахненко Микола Дмитрович (Sakhnenko Mykola) – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0002-5525-9525; E-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Маркова Наталія Борисівна (Markova Natalia) – науковий співробітник кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-9676-1968; e-mail: nmarkova58@ukr.net

Корогодська Алла Миколаївна (Korohodska Alla) – доктор технічних наук, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0002-1534-2180, E-mail: Alla.Korohodska@khp.edu.ua

Каракуркчі Ганна Володимирівна (Karakurkchi Hanna) – доктор технічних наук, старший дослідник, начальник науково-методичного відділу, Національний університет оборони України імені Івана Черняхівського, м. Київ, Україна; ORCID: 0000-0002-1287-3859; E-mail: anutykukr@gmail.com

Індигов Сергій Миколайович (Indykov Sergey) – аспірант кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-9156-3324; E-mail: serj86483@gmail.com

Надійшла (received) 28.08.2023

V.I. BULAVIN, I.N. VYUNNIK, A.V. KRAMARENKO, A.I. RUSINOV

ION-PAIR CONVERSION THERMODYNAMICS IN ALCOHOL SOLUTIONS OF HYDROGEN HALIDES

The calculation of thermodynamic characteristics of dissociation of contact and solvent-separated ion pairs into ions, conversion of contact ion pairs into solvent-separated ion pairs of ionogens HCl, HBr and HI in *n*-alcohols from methyl alcohol to *n*-octyl alcohol by the method described earlier for the systems HCl – *n*-alcohol in the same solvents at the same temperatures was carried out. The following regularities were established in this work: a) positive values of the change in the Gibbs energy of dissociation ($\Delta_{\text{dis}}G^\circ$) of contact and solvent-separated ion pairs increase in the case of increasing temperature and the number of carbon atoms in the *n*-alcohol molecule and decreasing radius of the halide ion, and their sign and magnitude are determined by the entropic component ($-T\Delta_{\text{dis}}S^\circ$). In this case, the values of $\Delta_{\text{dis}}G^\circ$ of contact ion pairs exceed the same values for ion pairs separated by solvent; b) the values of the Gibbs energy change ($\Delta_{\text{conv}}G^\circ$) for the studied ionogens HCl, HBr, and HI are also positive, except for the values of $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$ of ionogens in methanol and HBr solutions in ethanol. In these cases, the $\Delta_{\text{dis}}G^\circ$ values for solvent-separated ion pairs exceed the same values for contact ion pairs, and the $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$ values are negative. With increasing temperature and radius of the halide ion, $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$ become more negative, and vice versa with increasing hydrocarbon radical; c) the concentration of contact ion pairs increases in the methanol – *n*-octanol series for all ionogens, decreases slightly with increasing temperature and radius of the anion, and varies from ~30% (methanol) to ~95% (*n*-octanol). In methanol, solvent-separated ion pairs predominate; in alcohols from *n*-propyl to *n*-octyl, contact ion pairs predominate, i.e., deconversion of ion pairs occurs.

Keywords: ionic pair, proton, conversion, hydrogen halide, *n*-alcohols, acid ionization

В. І. БУЛАВІН, І. М. В'ЮНИК, А. В. КРАМАРЕНКО, О. І. РУСИНОВ

ТЕРМОДИНАМІКА КОНВЕРСІЇ ІОННИХ ПАР У СПИРТОВИХ РОЗЧИНАХ ГІДРОГЕНГАЛОГЕНІВ

Проведено розрахунок термодинамічних характеристик дисоціації контактних і розділених розчинником іонних пар на іони, конверсії контактних іонних пар у розділені розчинником іонні пари іоногенів HCl, HBr і HI у *n*-спиртах від метилового до *n*-октилового за методикою, викладеною нами раніше для систем HCl – *n*-спирт у тих самих розчинниках при тих же температурах. У роботі встановлено такі закономірності: а) позитивні значення зміни енергії Гіббса дисоціації ($\Delta_{\text{дис}}G^\circ$) контактних і розділених розчинником іонних пар зростають у разі збільшення температури, числа атомів карбону в молекулі *n*-спирту, зменшення радіуса галогенід-іону, а їхній знак і величина визначаються ентропійною складовою ($-T\Delta_{\text{дис}}S^\circ$). При цьому значення $\Delta_{\text{дис}}G^\circ$ контактних іонних пар перевищують ті самі величини для розділених розчинником іонних пар; б) значення зміни енергії Гіббса конверсії ($\Delta_{\text{конв}}G^\circ$) для вивчених іоногенів HCl, HBr і HI також позитивні, за винятком величин $\Delta_{\text{конв}}G^\circ$ іоногенів у метанолі і розчинів HBr в етанолі. У цих випадках величини $\Delta_{\text{дис}}G^\circ$ для розділених розчинником іонних пар перевищують ті ж самі значення для контактних іонних пар, а значення $\Delta_{\text{конв}}G^\circ$ – негативні. Зі зростанням температури та радіусу галогенід-іону $\Delta_{\text{конв}}G^\circ$ стають більш від'ємними, а зі зростанням вуглеводневого радикалу – навпаки; в) концентрація контактних іонних пар зростає в ряді метанол – *n*-октанол для всіх іоногенів, незначно зменшується зі збільшенням температури й радіуса аніона та змінюється в межах від ~30% (метанол) до ~95% (*n*-октанол). У метанолі переважають розділені розчинником іонні пари, у спиртах від *n*-пропілового до *n*-октилового переважають контактні іонні пари, тобто відбувається деконверсія іонних пар.

Ключові слова: іонні пари, протон, конверсія, гідрогенгалогени, *n*-спирти, іонізація кислот

В. И. БУЛАВИН, И. Н. ВЬЮНИК, А. В. КРАМАРЕНКО, О. И. РУСИНОВ

ТЕРМОДИНАМИКА КОНВЕРСИИ ИОННЫХ ПАР В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ

Проведен расчет термодинамических характеристик диссоциации контактных и разделенных растворителем ионных пар на ионы, конверсии контактных ионных пар в разделенные растворителем ионные пары ионогенов HCl, HBr и HI в *n*-спиртах от метилового до *n*-октилового по методике, изложенной нами ранее для систем HCl – *n*-спирт в тех же растворителях при тех же температурах. В работе установлены такие закономерности: а) положительные значения изменения энергии Гиббса диссоциации ($\Delta_{\text{дис}}G^\circ$) контактных и разделенных растворителем ионных пар возрастают в случае увеличения температуры и числа атомов углерода в молекуле *n*-спирта, уменьшения радиуса галогенид-иона, а их знак и величина определяются энтропийной составляющей ($-T\Delta_{\text{дис}}S^\circ$). При этом значения $\Delta_{\text{дис}}G^\circ$ контактных ионных пар превышают те же величины для разделенных растворителем ионных пар; б) значения изменения энергии Гиббса ($\Delta_{\text{конв}}G^\circ$) для изученных ионогенов HCl, HBr и HI также положительны, за исключением величин $\Delta_{\text{конв}}G^\circ$ ионогенов в метаноле и растворов HBr в этаноле. В этих случаях величины $\Delta_{\text{дис}}G^\circ$ для разделенных растворителем ионных пар превышают те же значения для контактных ионных пар, а значения $\Delta_{\text{конв}}G^\circ$ – отрицательные. С ростом температуры и радиуса галогенид-иона $\Delta_{\text{конв}}G^\circ$ становятся более отрицательными, а с ростом углеводородного радикала – наоборот; в) концентрация контактных ионных пар возрастает в ряду метанол – *n*-октанол для всех ионогенов, незначительно уменьшается с увеличением температуры и радиуса аниона и изменяется в пределах от ~30% (метанол) до ~95% (*n*-октанол). В метаноле преобладают разделенные растворителем ионные пары, в спиртах от *n*-пропилового до *n*-октилового преобладают контактные ионные пары, то есть происходит деконверсия ионных пар.

Ключевые слова: ионные пары, протон, конверсия, галогеноводороды, *n*-спирты, ионизация кислот

Introduction. One of the fundamental processes of physical chemistry that attract the attention of researchers is the ionization of acids both in water and non-aqueous solvents. It is very important to identify the molecular-level mechanism of acid ionization, proton solvates and ionic pairs (IP) formation. This information gives a key to understanding elementary chemical processes in non-aqueous acid solutions, in biological processes, etc.

Previously [1] we considered the multistep process of hydrogen chloride ionization using the ionization scheme of N.A. Izmailov [2] in *n*-alcohols from methanol to *n*-octanol, including 10 interrelated equilibria. The special place among these equilibria belong to the conversion of contact ion pairs (CIP) into solvent-separated ion pairs (SSIP). However, from our point of view, the equilibrium of CIP to SSIP conversion in the scientific literature is described insufficiently. Practically no experimental data on the conversion constants of CIPs to SSIPs for acids in non-aqueous solvents are available. In our opinion, it is related to the problem of choosing the primary stable particle in which the proton exists in solution and, consequently, the identification of the ion pair by various experimental methods.

In our works [3,4], the calculation of the thermodynamic characteristics of the stages of dissociation of contact ion pairs (CIP) and solvent-separated ion pairs (SSIP) into ions, conversion of CIP into SSIP of the process of ionization of HCl and HBr in *n*-alcohols from methyl to *n*-octanol at 278.15 – 328.15 K. In this work, a systematic study of the process of thermodynamics of the conversion of ion pairs in alcohol solutions of HI is carried out, compatible with the previously considered similar solutions of HCl and HBr.

Despite the same electron configuration, these ionogens differ in physical and chemical properties. Thus, in the series HCl – HBr – HI, the length of the chemical bond increases, the enthalpy of formation decreases (~ by 3 times), solubility in polar solvents increases. The ionization constants of HBr and HI in water exceed the ionization constant of HCl by ~ 800 and ~ 4000 times, respectively: $pK_i(\text{HCl}) = -5.9$; $pK_i(\text{HBr}) = -8.8$; $pK_i(\text{HI}) = -9.5$ [5]. So, these ionogens, HCl, HBr and HI are fully ionized into solvated ions in dilute aqueous solutions.

When passing to non-aqueous solvents, for example to primary alcohols, the pK_i values are positive and the difference between them for HBr and HCl does not exceed 0.3 pK_i units [3, 4, 6]. This indicates that in alcohol solutions they form ion pairs along with solvated ions.

The structure and stability of ion pairs depend on the structural quantities of the solvent and ions. In the case of ionogens, the IP can be considered an intermediate between ions and ionogen molecules.

The most commonly used experimental method for characterizing ionic associates (CIP and SSIP) is vibrational spectroscopy: infrared and Raman spectroscopy [7]. The vibrational frequency of the anion is “shifted” during the formation of ion pairs and other associates, and the degree of shift provides

information about the nature of ion pair varieties. However, as noted in [7], the ion pairs of single-atom anions containing halide ions cannot be studied by this method. NMR spectroscopy is also inefficient, since the association/dissociation equilibria are rather fast on the NMR time scale. As a result, time-averaged cation and/or anion signals are obtained [7]. In this connection, the modern scientific literature favors theoretical approaches when studying the properties of ionic associates containing halide ions [8 – 11].

The formation mechanism and structure of IPs in protic solvents with proton participation differ from those for ordinary ions. The ion-ion and ion-molecule interactions of the proton are peculiar due to its small size and specific structure [12]. In contrast to the usual cations, the proton does not contain electrons near the nucleus, but it has a significant charge density. This leads to a strong polarizing effect on the solvent molecules, and as a result, the proton in solution exists exclusively in the form of solvates [12]. The specifics of its behavior in liquid solutions are largely related to the molecular structure of the solvent [12]. Thus, in protolytic solvents, the proton forms charged clusters of the composition $\text{H}(\text{M})_n^+$ (M is a solvent molecule). The simplest of these in composition are the products of the primary solvation of the proton at $n = 1, 2$ – lyonium MH^+ and Zundel M_2H^+ cations. As a rule, in model problems of physical chemistry, the simplest in composition lyonium ion (MH^+) has been considered as a specific solvate. However, [13] rather convincingly argues that the most stable cluster is the Zundel cation, and the lyonium ion is formed only in concentrated solutions at an equimolar ratio of H^+ ions and solvent molecules. The lyonium ion is a component of the Zundel ($n = 2$) and Eigen ($n = 4$) cations. This raises many questions regarding the state of the proton and the transformation of its indicated clusters as the temperature increases.

It seems to us that the specific behavior of the proton in protolytic solvents also determines its state in IPs (CIPs and SSIPs). Obviously, the structure of ion pairs and, consequently, the mechanism of their formation should include (take into account) the simplest products of primary proton solvation [1, 3].

The CIP in alcohol solutions of hydrogen halides can be represented as a neutral particle consisting of a lyonium ion (alkoxonium) and a halogenide ion: $\text{ROH}_2^+ \dots \text{Hal}^-$. Such a representation of the CIP is in agreement with the generally accepted one [14, 15]. In this case, the H-bond in such a formation is asymmetric. The electron cloud density is shifted toward the Hal^- ion [15]. SSIP can be viewed as a formation consisting of a Zundel cation and a H-bonded halide ion: $(\text{ROH})_2 \text{H}^+ \dots \text{Hal}^-$.

Methods. The electrostatic and non-Coulomb interactions act between ions in protolytic solvents [16]. Taking the latter into account is fraught with difficulties in describing the discrete structure of the solvent and with strong ion-molecule interactions at short distances.

In connection with the above, we used the Ebeling equation [17] (1) to calculate the dissociation constants of CIP:

$$K_{\text{dis}}^{\text{CIP}} = \frac{1000}{8\pi N_A a^3} \cdot \left(\sum_{m \geq 2}^{\infty} \frac{b^{2m}}{(2m)!(2m-3)} \right)^{-1} \quad (1)$$

According to [18], equation (1) implicitly takes into account the short-range repulsive forces between the ions in the IP and the dispersion interactions between the solvent molecules. Among the known equations of this type, it is the most acceptable for describing such systems at different temperatures.

We calculated $K_{\text{dis}}(\text{SSIP})$ according to the method described in [19] using equation (2)

$$-\ln K_{\text{dis}}^{\text{SSIP}} = \left[\left(\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon a R T} \right) \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial \ln T} \right) + \left(\frac{1}{2} + \frac{\partial \ln V_f}{\partial \ln T} \right) \right] - \left[\left(\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon a R} \right) \cdot \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right) \right] \quad (2)$$

where ϵ_0 is the dielectric constant of vacuum; R is the molar gas constant; for the SSIP $\text{MH}^+_{\text{sol}} \parallel \Gamma_{\text{sol}}$ the three radii of the solvent molecule ($r(\text{S})$) $a = r(\Gamma) + 3r(\text{S})$ were added to the crystallographic radius of the Γ ion. In equation (2), the first term is equal to $\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{SSIP})/RT$, the second one is $\Delta_{\text{dis}}S^\circ(\text{SSIP})/R$.

The dielectric permittivity of alcohols is taken from [20]. The radius of the alcohol molecules was calculated from the solvent density data given in the monograph [21]. The free volume (V_f) was calculated by the Prigozhin formula [22]:

$$V_f = \frac{R\beta_T}{\alpha_p}$$

where β_T is the isothermal compressibility, α_p is the thermal expansion. These values are also taken from the monograph [21].

The choice of equation (2) to calculate $K_{\text{dis}}(\text{SSIP})$ is due to the fact that the ions in the ion pair are bound together predominantly by Coulomb forces. In addition, taking into account the free volume of the solvent and its isothermal compressibility reflects the structural features of n -alcohols under the influence of temperature and dielectric permittivity.

The conversion constants (K_{conv}) [1], the values of which are given in Table 1, were calculated from the data on the dissociation constants of the CIP and SSIP by the relationship (3):

$$K_{\text{conv}} = \frac{K_{\text{dis}}(\text{CIP})}{K_{\text{dis}}(\text{SSIP})} \quad (3)$$

From the ion pair dissociation constants (IP) data of the CIP and SSIP, their thermodynamic quantities (thermodynamic quantities) ($\Delta G_{\text{dis}}^\circ(\text{IP})$, $\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{IP})$,

$\Delta_{\text{dis}}S^\circ(\text{IP})$) were determined from equations (4), (5) and (6) (see Tables 2 and 3).

$$\Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{IP}) = -RT \ln K_{\text{dis}}(\text{IP}) \quad (4)$$

$$\Delta_{\text{dis}}S^\circ(\text{IP}) = -\frac{\partial \Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{IP})}{\partial T} \quad (5)$$

$$\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{IP}) = \Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{IP}) + T\Delta_{\text{dis}}S^\circ(\text{IP}) \quad (6)$$

The thermodynamic quantities of CIP to SSIP conversion were calculated using expression (7) derived from the thermodynamic cycle

$$\Delta_{\text{conv}}Y^\circ = \Delta_{\text{dis}}Y^\circ(\text{CIP}) - \Delta_{\text{dis}}Y^\circ(\text{SSIP}) \quad (7)$$

Here $Y = G, H, S$.

The values of $\Delta_{\text{conv}}H^\circ$ and $\Delta_{\text{conv}}S^\circ$ are shown in Table 4.

Results and discussion. From the analysis of the obtained data on the thermodynamic quantities of the stages of CIP dissociation, SSIP dissociation and CIP to SSIP conversion of HCl [3], HBr [4], HI (Tables 1-5) ionization process in n -alcohols from methanol to n -octanol at 278.15 – 328.15 K the following regularities were established:

1. The values of $\Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{CIP})$ and $\Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{SSIP})$ (Tables 2 and 3) are positive, increasing with increasing temperature and the number of carbon atoms in the n -alcohol molecule. In this case $\Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{CIP}) > \Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{SSIP})$.

2. The values of $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$ are also positive, except for the values of $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$ in methanol at 278.15 – 328.15 K and HBr solutions at 298.15 – 328.15 K in ethanol. For these cases, $\Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{SSIP}) > \Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{CIP})$ and $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$ are negative. As the temperature increases, $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$ become more exothermic, and vice versa as the hydrocarbon radical increases.

3. The values of $\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{CIP})$, $\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{SSIP})$, $\Delta_{\text{conv}}H^\circ$, $\Delta_{\text{dis}}S^\circ(\text{CIP})$, $\Delta_{\text{dis}}S^\circ(\text{SSIP})$, $\Delta_{\text{conv}}S^\circ$ of three ionogens are negative, except the values of $\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{SSIP})$ in methanol. As the length of the alkyl group of n -alcohol increases, the enthalpy quantities of the above processes become more exothermic, while the opposite is true as the radius of Hal^- increases.

4. The values and sign of the change in G° for the dissociation stages of CIP and SSIP into ions and the conversion of CIP into SSIP are determined by the entropic component ($-T\Delta S^\circ$), except for those cases for which $\Delta G_{\text{conv}}^\circ < 0$ (methanol, ethanol). In these cases, the value and sign of $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$ are determined by the enthalpic component.

The conversion process of CIP and SSIP for in methanol and partially in ethanol proceeds spontaneously. The differences in the signs of $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$ in methanol and ethanol and other n -alcohols are due to the opposite sign contribution from the short-acting

Table 1 – Conversion constants (K_{conv}) CIP to SSIP for HI

T, K	$K_{\text{conv}}, \text{mol/dm}^3$							
	methanol	ethanol	n -propanol	n -butanol	n -pentanol	n -hexanol	n -heptanol	n -octanol
278.15	2.24	0.99	0.48	0.27	0.165	0.105	0.067	0.041
288.15	2.31	1.04	0.52	0.30	0.188	0.119	0.078	0.048
298.15	2.37	1.10	0.56	0.32	0.207	0.133	0.093	0.057
308.15	2.49	1.18	0.59	0.35	0.227	0.160	0.104	0.065
318.15	2.53	1.26	0.66	0.39	0.266	0.197	0.130	0.079
328.15	2.72	1.39	0.72	0.46	0.310	0.215	0.154	0.096

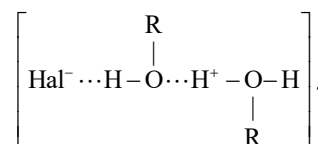
component of the ion-molecule interaction to the non-Coulomb ion-ion potential d_{ij} [23]. In the case of methanol and ethanol $\Delta_{im}G^* < 0$, and for other n -alcohols $\Delta_{im}G^* > 0$. The contribution of $\Delta_{im}G^* < 0$ to $\Delta_{ij}G^*$ seems to prevent the formation of ion pairs, while at $\Delta_{im}G^* > 0$ it promotes their formation.

The exothermicity of the dissociation of CIP and SSIP into ions ($\Delta_{dis}H^\circ < 0$) is due to the excess of the exothermic contribution from the solvation of ions formed in solution compared to the energy required for the separation of charges in the ion pairs. In this case, despite the increase in the number of particles due to the formation of two ions from one IP, the entropy of the system decreases due to the decrease in mobility and polarization of the solvent molecules during the formation of the solvation shells of ions.

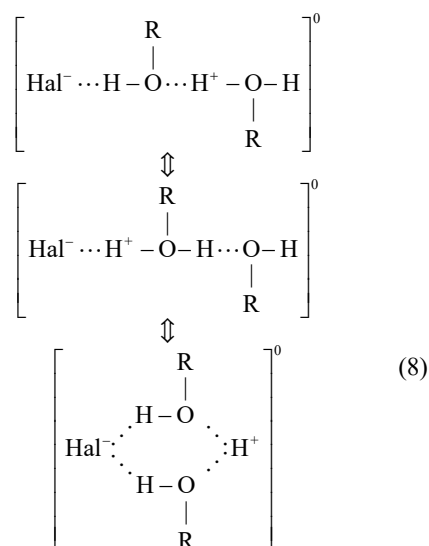
The negative sign of the change $\Delta_{conv}S^\circ$ indicates, apparently, the ordering of the structure during the conversion of CIP to SSIP, which is due to the strong coordinating effect of ROH_2^+ cations and $(ROH)_2H^+$ cations. The latter is explained by additional solvation with energy release ($\Delta_{conv}H^\circ < 0$). However, the sign of $\Delta_{conv}G^\circ$, except for methanol and ethanol, is determined by the entropic component, which indicates a structural rearrangement in the conversion process of CIP to SSIP under the influence of the solvent. Since in the process of structural rearrangement in all alcohols the proton can form no more than two bonds as a coordinating center, $\Delta_{conv}H^\circ$ will vary depending on the alcohol and the halide-ion. The same electron configuration and slight differences in anion size have little effect on $\Delta_{conv}H^\circ$. As the radius of the anion increases, the exothermicity of $\Delta_{conv}H^\circ$ decreases slightly.

The increase in exothermicity $\Delta_{conv}H^\circ$ and $\Delta_{conv}S^\circ$ in the series of n -alcohols is more significant: $\Delta_{conv}H^\circ \approx 2$ times, and $\Delta_{conv}S^\circ \approx 3.5$ times. The latter is associated with an increase in the electron-donating ability of alcohol molecules with the growth of the alkyl group. The enthalpic component ($\Delta_{conv}H^\circ$) in all alcohols promotes, and the entropic component ($-T\Delta_{conv}S^\circ$) hinders conversion. The change in the entropic component indicates that the ordering in the system increases as the alkyl group of the alcohol increases and as the temperature increases. This effect of solvent and temperature can be attributed to the stability of both types of IPs. Their dissociation depends on those factors that affect ion-molecule and ion-ion interactions. The drop in relative permittivity contributes to the ion-ion interaction, i.e., the stability of the IP. The increase in the size of the alkyl radical sterically prevents solvation, thus, the above factors as if promote the formation of an IP. It seems that the energy of attraction between oppositely charged ROH_2^+ ions, $(ROH)_2H^+$ and Hal^- is largely influenced by their specific structure and solvation [24]. ROH_2^+ cations and $(ROH)_2H^+$ are solvated negatively, indicating that the solvent molecules easily exchange the primary solvate shell [24]. The dynamic instability of these cations is due to the internal features of their structure and the of a proton presence in their composition as very reactive particle. The presence of "free" solvent molecules in hydroxyl-containing solvents [24, 25] causes negative solvation, which is one of the reasons for the anomalous

proton mobility in such solvents. It can be assumed that not only the "free" solvent molecules, but also the anions influence the stability of the above cations. Under certain conditions, the latter can exchange with the molecules of the primary solvate shell of the proton, i.e., participate in the re-solvation of the negatively solvated Zundel cation as the most stable proton particle in the solution [24, 25]. When one solvent (alcohol) molecule is replaced with a Hal^- anion in the primary solvation shell of the proton, a CIP is formed: $ROH_2^+ \dots Hal^-$. The factors listed above will contribute to the stability of such a particle. SSIP formation can be viewed as the addition of Hal^- to the Zundel cation:



We hypothesize that with an appropriate value of relative permittivity and dynamic mobility of solvent molecules and under the influence of external conditions (thermal motion of molecules, external environment of the solvate) the given structure will undergo a transformation resulting in the formation of a more stable structure:



For some time it will behave as a kinetically stable formation, the stability of which depends on the factors mentioned above. In addition to the conversion of CIPs to SSIPs, ionic pairs can undergo dissociation into free ions. The concentration of the latter is also determined by many factors and is quantitatively described, like the concentration of IP, by the usual ionogen total ionization process constant [2]. Conducting particles are formed as a result of IP dissociation.

The K_{conv} CIP in SSIP values we calculated were used to estimate the ratio of CIP and SSIP concentrations in alcoholic solutions of halogenated hydrocarbons at 278.15–328.15 K. From the analysis of the data obtained on the concentrations of CIP and SSIP the following regularities were established:

1. The concentration of CIP (SSIP) in alcohol solutions depends on the temperature, the length of the alkyl radical of the alcohol, and the radius of the Hal^- anion.

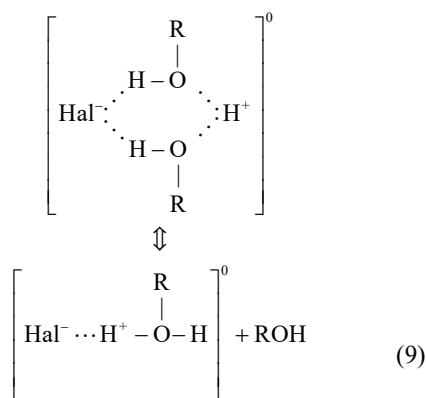
2. In methanol, SSIPs are predominant among IPs, in ethanol the concentration of SSIPs and SSIPs is approximately the same, and in other alcohols, SSIPs predominate (Table 5). The concentration of CIPs increases from methanol to *n*-octanol from 30 to 95 %, respectively, as the alkyl radical of the alcohol increases.

3. The ratio of enthalpic ($\Delta_{\text{conv}}H^\circ$) and entropic ($-\Delta_{\text{conv}}S^\circ$) factors in methanol and ethanol ensures the spontaneous conversion of the CIP to SSIP, while in other alcohols there is deconversion. The latter is largely due to a decrease in the relative permittivity in the series of alcohols (from 32.6 to 9.7), which increases the attraction between oppositely charged ions and enhances their association.

The formation of IPs and the increase in their stability is also influenced by the solvatability of the ions. ROH_2^+ cations and $(\text{ROH})_2\text{H}^+$ are negatively solvated, and their negative solvation increases as the alkyl group of the alcohol increases [3,4]. The latter indicates a weaker proton retention of the solvent molecule. Among Cl^- and Br^- -ions (both solvated positively in alcohols), the most solvated is Cl^- , which contributes to SSIP stabilization and gives a lower K_{conv} value for the smaller anion. As the radius of the anion increases, the translational motion of the alcohol molecules near the ion will increase, which leads to an increase in K_{conv} . The strengthening of the Coulomb interaction between the counterions in the SSIP under the influence of the solvent will certainly lead to the reorganization of the solvent near the IP, i.e., the Hal^- accession product to the Zundel cation. The resulting SSIP can dissociate into Hal^- ions and $(\text{ROH})_2\text{H}^+$ (or ROH_2^+).

This process is facilitated by high relative permittivity and solvatability of the ions.

When the dielectric constant of the solvent is low, the SSIP can turn into a CIP:



Thus, as a result of deconversion (conversion of RIPs to CIPs), CIPs predominate in higher *n*-alcohols.

References

1. Булавин В.И., Вьюнник И.Н. //Укр. хим. журн. – 2005. – Том 71. – № 2. – С. 84–89.

2. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Изд. 3-е, испр., М.: Химия, 1976.- 488 с.
3. Bulavin V.I., Vyunnik I.N., Kramarenko A.V., Rusinov A.I. Thermodynamics of ion pair conversion in alcohol solutions of hydrogen chloride // Bull. Nation. Technical Un-ty “KhPI”. Series: Chemistry, Chem. Technology and Ecology. – 2022. -№ 2(8)2022. – P.3-10.
4. Bulavin V.I., Vyunnik I.N., Kramarenko A.V., Rusinov A.I. Thermodynamics of ion pair conversion in alcohol solutions of hydrogen bromide//Bulletin of the National Technical University “KhPI”. Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology. - № 1(7)2023. - P. 49-55.
5. Trummal A., Lipping L., Kaljurand I, Koppel I.A., Leito I. Acidity of strong acids in ater and dimethyl sulfoxide // J. Phys. Chem. A, 2016. – V. 120. - № 20. -P. 3663-3669.
6. Булавин В.И., Вьюнник И.Н., Береговая Н.П., Крамаренко А.В. //Вопр. химии и хим. технологии. – 2007. – № 3, с. 22–26.
7. Шварц М. Ионы и ионные пары в органической химии – М.: Мир, 1975.– 424 с.
8. Wick C.D. A comparison of sodium and hydrogen halides at the air-water interface // J. Chem. Phys. – 2017. -V. 147. - № 16. -P. 161703-8
9. Feng G., Chen M., Bi S., Goodwin Z.H.N., Postnikov E.B., Brilliantov N., Urbakh M., Kornyshev A.A. Free and bound states of ions in ionic liquids, conductivity, and underscreening paradox// Phys. Rev. X. – 2019. - № 2. – P. 021024-22
10. Sin J-S. Effect of Bjerrum pairs on the electrostatic properties of an electrolyte solution near charged surfaces: a mean-field approach // Phys. Chem. Chem. Phys., 2021. – V. 23. № 21. – P. 12296-12308.
11. Artemov V., Ryzhov A., Ouerdane H., Stevenson K.J. Ionization difference between weak and strong electrolytes as perturbed by conductivity spectra analysis // J. Phys. Chem. B, 2023. -V.127. - № 1. – P. 261–268.
12. Булавин В.И., Вьюнник И.Н. // Укр. хим. журн., – 2012. – Том 78.– № 8. – С.82–91.
13. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Майоров В.Д., Либрович Н.Б. //Успехи химии, – 1995. – Том 64(10). – С. 963–974
14. Walewski L., Forbert H., Marx D. // J. Phys. Chem. Lett., – 2011. – V. 2. – P. 3069–3074
15. Fulton J.L., Balasubramanian M. //J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132 – P. 12597–12604.
16. Юхновский И.Р., Курьяк И.И. Электролиты. К.: Наукова думка, 1988. – 168 с.
17. Ebeling W., Grigo M. //Ann. Phys. – 1980. – B. 37, Н. 1 – S. 21–30.
18. Krienke H., Barthel J., Holovko M. //J. Mol. Liq., – 2000. – V. 87. – P. 191–216.
19. Шварц М. Анионная полимеризация. Карбанионы, живущие полимеры и процессы с переносом электрона – М.: Мир, 1971. – 642 с.
20. Булавин В.И. Физико-химические свойства предельных одноатомных спиртов нормального строения// Вестн. Харьк. гос. политехн. ун-та. Сб. научн. трудов. Вып.26. с.37-44. – Харьков ХГПУ, 1999
21. Хасаншин Т.С.: Теплофизические свойства предельных одноатомных спиртов при атмосферном давлении. – Минск.: Наука і тэхніка, 1992.-256с.
22. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика – М., Наука, 1966. – 501 с.
23. Булавин В.И., Вьюнник И.Н. Межионные взаимодействия в спиртовых растворах электролитов// Ж. физ. химии, 2008. – Т.82, № 9. – С. 1681 – 1684.
24. V.I. Bulavin, I.N. Vyunnik, A.V. Kramarenko, V.A. Minakov Kinetic Solvation of Singly Charged Ions in Infinitely Dilute Solutions in Ethylene Glycol: Effect of Temperature// J. Solut. Chem., 2022. № 11. – P.1334-1352.
25. Hills G.J., Ovenden P.J., Whitehouse D.R.//Disc. Faraday Soc., – 1965. – V. 39. – P. 207–215.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Булавін Віктор Іванович (Bulavin Viktor) – кандидат хімічних наук, професор кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ «ХПІ», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3451-1613>; e-mail: viktor.bulavin@kpi.edu.ua

В'юнник Іван Миколайович (Vyunnik Ivan) – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії ХНУ імені В. Н. Каразіна, м. Харків, Україна; e-mail: inchem@karazin.ua

Русінов Олександр Іванович (Rusinov Alexander) – кандидат технічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ «ХПІ», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6744-1298>; e-mail: oleksandr.rusinov@kpi.edu.ua

Крамаренко Андрій Вікторович (Kramarenko Andrii) – старший викладач кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ «ХПІ», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5479-7532>; e-mail: andrii.kramarenko@kpi.edu.ua

Надійшла (received) 16.10.2023

В.М. ГУНЬКА, М.М. БРАТИЧАК, Ю.М. ГРИНЧУК, Ю.В. ПРИСЯЖНИЙ, Ю.В. СІДУН, Ю.Я ДЕМЧУК

ХІМІЧНЕ МОДИФІКУВАННЯ ДОРОЖНІХ НАФТОВИХ БІТУМІВ МАЛЕЇНОВИМ АНГІДРИДОМ І ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЯМИ

При виробництві і застосуванні дорожніх бітумів виникає ряд проблем. Одна з них – це незадовільні експлуатаційні характеристики, в основному теплостійкість, еластичність та адгезія між в'язучим та заповнювачем. При збільшенні інтенсивності дорожнього руху, зростанні обсягів великовантажних перевезень, маси автомобілів, разом із впливом на конструкцію погодно-кліматичних факторів це призводить до руйнування дорожнього покриття. У роботі описано результати з вивчення процесу хімічного модифікування дорожніх нафтових бітумів малеїновим ангідридом і поліетиленгліколями (ПЕГ) з одержанням бітум-полімерних сумішей, які окрім хорошої теплостійкості також володіють високою еластичністю. При модифікуванні дорожнього бітуму малеїновим ангідридом, останній виступає певною звужуючою ланкою, яка містить з одного боку подвійний зв'язок, що взаємодіє із бітумом, а з іншого боку ангідридну групу, яка може взаємодіяти із різними полімерами, що містять функційні групи (гідроксильну, епоксидну та інші). Далі, додаючи до малеїнізованого бітуму (бітуму, модифікованого малеїновим ангідридом) полімер, одержаним бітум-полімерним сумішам можна надавати різних властивостей (теплостійкості, еластичності, адгезійності та інших). Дешевими полімерами, який здатний по гідроксильній групі взаємодіяти з ангідридною групою малеїнового ангідриду в бітумі є поліетиленгліколи. Встановлено, що характер впливу малеїнового ангідриду і малеїнового ангідриду разом з ПЕГ на теплостійкі характеристики бітуму є однаковий незалежно від умов модифікування. Отримані БПС, порівняно з вихідним бітумом, характеризуються вищою температурою розм'якшення, нижчою пенетрацією і дуктильністю. Температура крихкості не стрімко, але зростає. Вплив використовуваних модифікаторів на еластичність бітуму є суттєвим і залежить від умов модифікування. Встановлено, що оптимальним ПЕГ для модифікування малеїнізованого бітуму, з позиції забезпечення хорошої еластичності бітуму, є ПЕГ 2000.

Ключові слова: дорожній бітум; хімічне модифікування; малеїновий ангідрид; поліетиленгліколь.

V.M. GUNKA, M.M. BRATYCHAK, Yu.M. HRYNCHUK, Yu.V. PRYSIAZHNYI, Iu.V. SIDUN, Yu.Ia. DEMCHUK

CHEMICAL MODIFICATION OF ROAD PETROLEUM BITUMEN WITH MALEIC ANHYDRIDE AND POLYETHYLENE GLYCOLS

A number of problems arise in the production and application of road bitumen. One of them is unsatisfactory operational characteristics, mainly heat resistance, elasticity and adhesion between the binder and aggregate. With an increase in the intensity of traffic, an increase in the volume of heavy goods transportation, the mass of cars, together with the influence of weather and climate factors on the structure, this leads to the destruction of the road surface. The work describes the results of the study of the process of chemical modification of road petroleum bitumen with maleic anhydride and polyethylene glycols (PEG) to obtain bitumen-polymer mixtures, which, in addition to good heat resistance, also have high elasticity. When modifying road bitumen with maleic anhydride, the latter acts as a certain narrowing link, which contains on the one hand a double bond that interacts with bitumen, and on the other hand an anhydride group that can interact with various polymers containing functional groups (hydroxyl, epoxy and other). Further, by adding a polymer to maleinized bitumen (bitumen modified with maleic anhydride), the resulting bitumen-polymer mixtures can be given various properties (heat resistance, elasticity, adhesion, and others). Polyethylene glycol is a cheap polymer capable of interacting with the anhydride group of maleic anhydride in bitumen on the hydroxyl group. It was established that the effect of maleic anhydride and maleic anhydride together with PEG on the heat-resistant characteristics of bitumen is the same regardless of the modification conditions. Compared to the original bitumen, the obtained BPS is characterized by a higher softening temperature, lower penetration and ductility. The temperature of brittleness is not rapid, but it is increasing. The influence of the used modifiers on bitumen elasticity is significant and depends on the modification conditions. It was established that PEG 2000 is the optimal PEG for modifying maleinized bitumen, from the point of view of ensuring good bitumen elasticity.

Keywords: road bitumen; chemical modification; maleic anhydride; polyethylene glycol.

В.М. ГУНЬКА, М.М. БРАТИЧАК, Ю.М. ГРИНЧУК, Ю.В. ПРИСЯЖНИЙ, Ю.В. СІДУН, Ю.Я ДЕМЧУК

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДОРОЖНЫХ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯМИ

При производстве и применении дорожных битумов возникает ряд проблем. Одна из них – неудовлетворительные эксплуатационные характеристики, в основном теплостойкость, эластичность и адгезия между вяжущим и заполнителем. При увеличении интенсивности дорожного движения, росте объемов большегрузных перевозок, массы автомобилей вместе с влиянием на конструкцию погодно-климатических факторов это приводит к разрушению дорожного покрытия. В работе

описаны результаты изучения процесса химической модификации дорожных нефтяных битумов малеиновым ангидридом и полиэтиленгликолями (ПЭГ) с получением битум-полимерных смесей, которые кроме хорошей теплостойкости также обладают высокой эластичностью. При модифицировании дорожного битума малеиновым ангидридом последний выступает определенным сужающим звеном, содержащим с одной стороны двойную связь, взаимодействующую с битумом, а с другой стороны ангидридную группу, которая может взаимодействовать с различными полимерами, содержащими функциональные группы (гидроксильную, и др.). Далее, добавляя к малеинизированному битуму (битуму, модифицированному малеиновым ангидридом) полимер, полученным битум-полимерным смесям можно придавать различные свойства (теплостойкость, эластичность, адгезионность и другие). Дешевым полимером, способным по гидроксильной группе взаимодействовать с ангидридной группой малеинового ангидрида в битуме являются полиэтиленгликоли. Установлено, что характер воздействия малеинового ангидрида и малеинового ангидрида вместе с ПЭГ на теплостойкие характеристики битума одинаков одинаково независимо от условий модификации. Полученные БПС по сравнению с исходным битумом характеризуются более высокой температурой размягчения, более низкой пенетрацией и дуктильностью. Температура хрупкости не быстро, но растет. Влияние используемых модификаторов на эластичность битума существенно и зависит от условий модификации. Установлено, что оптимальным ПЭГ для модификации малеинизированного битума, с позиции обеспечения хорошей эластичности битума, является ПЭГ 2000.

Ключевые слова: дорожный битум; химическая модификация; малеиновый ангидрид; полиэтиленгликоль.

Вступ. Битум має понад 250 відомих застосувань, більшість з яких використовуються в дорожньому та покрівельному будівництві. За оцінками близько 85 % всього бітуму використовується як в'язучий матеріал в різних видах асфальтових покриттів. При цьому понад 90 % глобальної мережі доріг – це «бітумні» дороги. Бітумні матеріали міцніші та безпечніші у використанні, а також принаймні в 2-2,5 рази дешевші, ніж цемент та інші дорожні матеріали [1-3].

Попри таку важливість і широке використання дорожніх бітумів при їх одержанні і застосуванні виникає ряд проблем. Одна з них – це незадовільні експлуатаційні характеристики, в основному теплостійкість, еластичність та адгезія між в'язучим та заповнювачем, що при збільшенні інтенсивності дорожнього руху, зростанні обсягів великовантажних перевезень, маси автомобілів, разом із впливом на конструкцію погодно-кліматичних факторів, призводить до руйнування дорожнього покриття. У зв'язку з цим для покращення характеристик дорожніх бітумів до них необхідно додавати модифікатори.

На даний час основною групою модифікаторів дорожніх бітумів є полімерні речовини, а традиційним методом їх поєднання з бітумом є фізичне змішування (тому даний спосіб модифікування називається фізичним) [4-6].

Проте у сфері фізичного модифікування дорожніх бітум також не без труднощів. Зокрема, загально відомо, що традиційні товарні полімери (не виключенням цього є чи не найбільш використовуваний у всьому світі стирол-бутадієн-стирол (SBS)) володіють поганою сумісністю з бітумами, особливо при зберіганні. Такі бітум-полімерні суміші (БПС) здатні розшаруватися. Цей аспект є основним недоліком використання полімерів у фізичному модифікуванні бітумів. Його можна уникнути, якщо використовувати хімічне модифікування. Воно позбавлене цього недоліку,

оскільки в процесі модифікування утворюються міцні хімічні зв'язки між бітумом та полімером. Тут слід зауважити, що самі по собі бітуми не здатні взаємодіяти із полімерами. Тому для хімічного поєднання з модифікатором їх попередньо потрібно «підготувати».

З огляду на вище сказане в роботах [7, 8] було вивчено і описано додавання малеїнового ангідриду до дорожнього бітуму і поведінку такої суміші. Зокрема, було встановлено, що малеїновий ангідрид (МА) виступає певною звужуючою ланкою, яка містить з одного боку подвійний зв'язок, що взаємодіє із бітумом, а з іншого боку ангидридную групу, яка може взаємодіяти із різними полімерами, які містять функційні групи (гидроксильну, епоксидну та інші).

Можна припустити, що надалі, додаючи до малеїнізованого бітуму полімер, одержаним бітум-полімерним сумішам можна надавати різних властивостей (теплостійкості, еластичності, адгезійності та інших). При цьому вони будуть стабільними до розшарування.

Згідно із [9] БПС повинні володіти високою еластичністю (вище 55 %), що дозволяє дорожнім покриттям із використанням таких матеріалів деформуватися під дією зовнішніх сил, а після припинення їх дії повертатися в попередній стан. Тому в цій роботі зроблено спробу одержати БПС, які окрім хорошої теплостійкості володіли б необхідною еластичністю. Останню забезпечують, як правило довгі гнучкі аліфатичні ланки у поєднанні із жорсткими ланками сконденсованих аренів. Жорстким фрагментом може бути висококонденсована молекула бітуму (смоли та асфальтени). Дешевим полімером, який здатний по гидроксильній групі взаємодіяти з ангидридною групою малеїнового ангідриду є поліетиленгликолі. Тобто МА пропонується використовувати як зв'язуючий компонент у БПС (Бітум←МА→ПЕГ) при її одержанні методом хімічного модифікування.

Мета роботи

Встановити можливість хімічного модифікування малеїнованих дорожніх бітумів поліетиленгліколями з одержанням бітум-полімерних сумішей, які окрім хорошої теплостійкості також володіли б високою еластичністю.

Виклад основного матеріалу

Як сировину модифікування використовували окиснений дорожній нафтовий бітум марки БНД 70/100, відібраний на ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук, Україна). Його характеристики наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Характеристики дорожнього нафтового бітуму марки БНД 70/100

Показник	Значення
Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С, 0,1 мм	82
Температура розм'якшення, °С	47,2
Температура крижкості за Фраасом, °С	-12
Розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С, см	>150
Еластичність за температури 25 °С, %	10,5

Як модифікатори використовували:

- малеїновий ангідрид: порошок білого кольору; температура кипіння – 202,0 °С; температура плавлення – 52,8 °С; густина при 20 °С – 1,48 г/см³; номер CAS – 108-31-6.

- поліетиленгліколі (ПЕГи): ПЕГ-200 (молекулярна маса близько 200), ПЕГ-400 (молекулярна маса близько 400), ПЕГ-2000 (молекулярна маса близько 2000); номер CAS – 25322-68-3.

Модифікування дорожнього бітуму малеїновим ангідридом та поліетиленгліколями здійснювали на лабораторній установці, схема якої наведена на рис. 1.

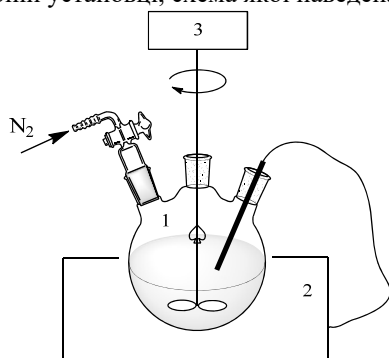


Рис. 1. Схема лабораторної установки хімічного модифікування бітуму малеїновим ангідридом та поліетиленгліколями

1 – тригорла колба; 2 – колбонагрівач із термопарою; 3 – мішалка

Процес хімічного модифікування проводили у два етапи:

- перший етап – модифікування дорожнього бітуму малеїновим ангідридом (одержання малеїнованого бітуму);

- другий етап – модифікування малеїнозаваного бітуму ПЕГ (одержання бітум / МА / ПЕГ суміші).

Для унеможливлення побічних реакцій (окиснення) перший етап модифікування дорожнього бітуму МА проводили у атмосфері інертного газу – азоту.

В табл. 2 подано умови модифікування і склад БПС.

Таблиця 2 – Умови модифікування і склад бітум-полімерних сумішей

Зразок, №	Склад БПС			Умови модифікування	
	Вміст МА, % мас. на бітум	Тип ПЕГ	Вміст ПЕГ, % мас. на бітум	Тривалість (МА / ПЕГ), год	Температура (МА / ПЕГ), °С
Вихідний бітум	-	-	-	-	-
1	2,0	-	-	1,0	130
2	2,0	-	-	1,0	180
3	2,0	ПЕГ-200	4,0	1 / 2	130 / 130
4	2,0	ПЕГ-400	4,0	1 / 2	130 / 130
5	2,0	ПЕГ-2000	4,0	1 / 2	130 / 130
6	2,0	ПЕГ-200	4,0	1 / 2	130 / 180
7	2,0	ПЕГ-400	4,0	1 / 2	130 / 180
8	2,0	ПЕГ-2000	4,0	1 / 2	130 / 180
9	2,0	ПЕГ-200	4,0	1 / 4	130 / 180
10	2,0	ПЕГ-2000	4,0	1 / 4	130 / 180
11	2,0	ПЕГ-2000	4,0	1 / 4	180 / 180

Вихідний і модифіковані бітуми аналізували згідно стандартизованих методик відповідних нормативних документів, зокрема:

- пенетрація за температури 25 °С – [10];
- температура розм'якшення – [11];
- дуктильність за температури 25 °С – [12];
- температура крижкості за Фраасом – [13];
- еластичність за температури 25 °С – [14].

Слід зауважити, що для порівняння результатів й максимально повної оцінки впливу як малеїнового ангідриду, так і поліетиленгліколів на характеристики досліджуваного бітуму, був зроблений якісний аналіз бітуму, модифікованого МА і бітуму, модифікованого МА й ПЕГ.

Обговорення результатів

В табл. 3 та 4 наведено результати модифікування дорожнього нафтового бітуму малеїновим ангідридом і поліетиленгліколями.

Таблиця 3 – Теплостійкі характеристики дорожнього нафтового бітуму, модифікованого МА і ПЕГ

Зразок, №	Характеристика			
	Температура розм'якшення, °С	Пенетрація за 25 °С, 0,1 мм	Дуктильність за 25 °С, см	Температура крижкості за Фраасом, °С
Вихідний бітум	47,2	82	>150	-12
1	56,2	42	19,0	-11
2	53,2	36	12,4	-8
3	53,8	52	8,4	-9
4	53,5	43	41,6	-10
5	55,1	38	40,2	-13
6	52,2	45	52,5	-10
7	53,3	51	35,0	-10
8	53,5	43	82,9	-12
9	55,2	30	36,1	-9
10	54,4	37	29,7	-11
11	55,6	32	27,9	-9

Таблиця 4 – Еластичність нафтового бітуму, модифікованого МА і ПЕГ

Зразок, №	Еластичність за температури 25 °С, %
Вихідний бітум	10,5
1	37,3
2	19,6
3	58,8 ¹
4	32,2
5	25,1
6	28,6
7	33,7
8	35,8
9	22,7
10	44,2
11	32,3

¹ - визначали після визначення дуктильності.

Аналіз даних табл. 3 показав, що загальний характер впливу малеїнового ангідриду і малеїнового ангідриду разом з ПЕГ на теплостійкі характеристики бітуму є однаковий незалежно від умов модифікування. Так, отримані БПС, порівняно з вихідним бітумом, характеризуються вищою температурою розм'якшення, нижчою пенетрацією і дуктильністю (зразки № 1-11). Температура крижкості не стрімко, але зростає (зразки № 1-11).

Зовсім інша картина спостерігається у значеннях еластичності (табл. 4). Як показали результати досліджень для цього показника умови модифікування відіграють суттєве значення. Так, збільшення молекулярної маси ПЕГ (із 200 до 2000) при модифікуванні малеїнованого бітуму за 130 °С показник еластичності зменшується із 58,8 до 25,1 % (зразки №3-5). У попередніх дослідженнях описаних у роботах [7, 8] встановлено, що у присутності МА у бітумі за 130 °С домінує утворення π - π комплексів, а за 170 °С проходження хімічної взаємодії за реакцією Дільса-Альдера. На думку авторів за 130 °С ПЕГ

практично не взаємодіє із МА. Утворення стабільного полімеру Бітум / МА / ПЕГ за 130 °С малоімовірно.

Оптимальною сировиною другої стадії модифікування є малеїнований бітум одержаний за 130 °С, оскільки після модифікування ПЕГ-2000 одержується продукт (зразок №10) з більшою еластичністю (44,2 %). Для порівняння БПС, одержана за 180 °С (зразок 11) є гіршою сировиною другої стадії модифікування оскільки після модифікування ПЕГ-2000 одержується продукт з меншою еластичністю (32,3 %). Тому можна стверджувати, що значень чинників першого етапу модифікування повинні становити: вміст МА – 2,0 % мас. на бітум; температура – 130 °С; тривалість – 1,0 год.

Збільшення температури до 180 °С другого етапу (модифікування малеїнованого бітуму ПЕГ) призводить до інтенсифікації хімічних реакцій (порівняно зі 130 °С), основна з яких відбувається за схемою, поданою на рис. 2. Імовірно, ПЕГ взаємодіє з ангідридною групою МА по гідроксильній групі.

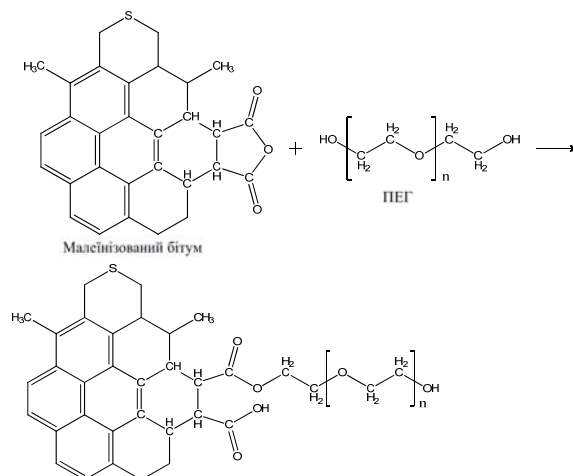


Рис. 2. Взаємодія малеїнованого бітуму з ПЕГ

Із збільшенням молекулярної маси ПЕГ за 180 °С еластичність збільшується із 28,6 до 35,8 % (зразки № 6-8). При цьому при використанні ПЕГ-2000 одержується БПС з найвищим значенням дуктильності. Тому було зроблено висновок, що оптимальним ПЕГ для модифікування малеїнованого бітуму, з позиції забезпечення хорошої еластичності бітуму, є ПЕГ-2000.

Висновки

Проведено хімічне модифікування дорожніх нафтових бітумів малеїновим ангідридом і поліетиленгліколями.

Характер впливу малеїнового ангідриду і малеїнового ангідриду разом з ПЕГ на теплостійкі характеристики бітуму є однаковий незалежно від

умов модифікування. Отримані БПС, порівняно з вихідним бітумом, характеризуються вищою температурою розм'якшення, нижчою пенетрацією і дуктильністю. Температура крихкості не стрімко, але зростає.

Вплив малеїнового ангідриду і малеїнового ангідриду разом з ПЕГ на еластичність бітуму є суттєвим і залежить від умов модифікування. Встановлено, що оптимальним ПЕГ для модифікування малеїнізованого бітуму, з позиції забезпечення хорошої еластичності бітуму, є ПЕГ-2000. При цьому умови модифікування повинні бути наступними: температура – 130 °С для першого етапу і 180 °С для другого; тривалість – 1,0 год для першого етапу і 2,0 год для другого; вміст МА в БПС – 2,0 % на бітум; вміст ПЕГ-2000 в БПС – 4,0 % на бітум.

Список літератури

- Anupam K., Akinmade D., Kasbergen C., Erkens S., & Adebisi, F. A state-of-the-art review of Natural bitumen in pavement: Underlining challenges and the way forward. *Journal of Cleaner Production*. 2022, 134957. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134957>
- Gautam P. K., Kalla P., Jethoo A. S., Agrawal R., & Singh H. Sustainable use of waste in flexible pavement: A review. *Construction and Building Materials*. 2018, № 180, P. 239-253. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.067>
- Revuelta M. B. Construction Materials: Geology, Production and Applications. *Springer Nature*, 2021. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-65207-4>
- Johan Philip Pfeiffer. The Properties of Asphaltic Bitumen: With Reference to Its Technical Applications. *Literary Licensing, LLC*, 2013, 300 p.
- Солодкий С.Й. Дорожні одяги. *Видавництво Львівської політехніки*, 2020, 220 с.
- Michele Porto, Paolino Caputo, Valeria Loise, Shahin Eskandarsefat, Bagdat Teltayev and Cesare Oliviero Rossi. Bitumen and Bitumen Modification: A Review on Latest Advances. *Applied Sciences*. 2019, №9, P. 742. <https://doi.org/10.3390/app9040742>
- Volodymyr Gunka, Yuriy Prysiaznyi, Yurii Hrynychuk, Iurii Sidun, Yuriy Demchuk, Volodymyr Bidos, Volodymyr Reutsky and Michael Bratychak. Investigation of the process of modification of petroleum road bitumen by maleic anhydride. *Theory and Building Practice*, 2021, Vol. 3, №2. p. 39-45. <https://doi.org/10.23939/jtbp2021.02.039>
- Volodymyr Gunka, Yuriy Prysiaznyi, Yurii Hrynychuk, Yurii Sidun, Yurii Demchuk, Olena Shyshchak, Michael Bratychak. Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 2. Bitumen Modified with Maleic Anhydride // *Chemistry and Chemical Technology*, 2021, Vol. 15, №3, p. 443–449. <https://doi.org/10.23939/chcht15.03.443>
- ДСТУ 9116:2021. Бітум та бітумні в'язучі. Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови, 2021.
- ДСТУ EN 1426:2018. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення глибини проникності голки (пенетрації) (EN 1426:2015, IDT), 2018.
- ДСТУ EN 1427:2018. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури розм'якшеності за методом кільця і кулі (EN 1427:2015, IDT), 2018.
- ДСТУ 8825:2019. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення розтяжності, 2019.
- ДСТУ EN 12593:2018. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури крихкості за методом Фрааса (EN 12593:2015, IDT), 2018.
- ДСТУ EN 13398:2018. Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення еластичності (EN 13398:2017, IDT), 2018.
11. Anupam K., Akinmade D., Kasbergen C., Erkens S., & Adebisi, F. A state-of-the-art review of Natural bitumen in pavement: Underlining challenges and the way forward. *Journal of Cleaner Production*. 2022, 134957. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134957>
12. Gautam P. K., Kalla P., Jethoo A. S., Agrawal R., & Singh H. Sustainable use of waste in flexible pavement: A review. *Construction and Building Materials*. 2018, № 180, P. 239-253. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.067>
13. Revuelta M. B. Construction Materials: Geology, Production and Applications. *Springer Nature*, 2021. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-65207-4>
14. Johan Philip Pfeiffer. The Properties of Asphaltic Bitumen: With Reference to Its Technical Applications. *Literary Licensing, LLC*, 2013, 300 p.
15. Solodkyi S.Io. Dorozhni odiahy. *Vydavnytstvo Lvivskoi politehniky*, 2020, 220 p.
16. Michele Porto, Paolino Caputo, Valeria Loise, Shahin Eskandarsefat, Bagdat Teltayev and Cesare Oliviero Rossi. Bitumen and Bitumen Modification: A Review on Latest Advances. *Applied Sciences*. 2019, №9, P. 742. <https://doi.org/10.3390/app9040742>
17. Volodymyr Gunka, Yuriy Prysiaznyi, Yurii Hrynychuk, Iurii Sidun, Yuriy Demchuk, Volodymyr Bidos, Volodymyr Reutsky and Michael Bratychak. Investigation of the process of modification of petroleum road bitumen by maleic anhydride. *Theory and Building Practice*, 2021, Vol. 3, №2. p. 39-45. <https://doi.org/10.23939/jtbp2021.02.039>
18. Volodymyr Gunka, Yuriy Prysiaznyi, Yurii Hrynychuk, Yurii Sidun, Yurii Demchuk, Olena Shyshchak, Michael Bratychak. Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 2. Bitumen Modified with Maleic Anhydride // *Chemistry and Chemical Technology*, 2021, Vol. 15, №3, p. 443–449. <https://doi.org/10.23939/chcht15.03.443>
19. ДСТУ 9116:2021. Бітум та бітумні в'язучі. Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови, 2021.
20. DSTU EN 1426:2018. Bitum ta bitumni viazhuchi. Vyznachennia glybyny pronynknennia golky (penetracii) (EN 1426:2015, IDT), 2018.
21. DSTU EN 1427:2018. Bitum ta bitumni viazhuchi. Vyznachennia temperatury rozmiakshenosti za metodom kilcia i kuli (EN 1427:2015, IDT), 2018.
22. DSTU 8825:2019. Bitum ta bitumni viazhuchi. Vyznachennia roztiashnosti, 2019.
23. DSTU EN 12593:2018. Bitum ta bitumni viazhuchi. Vyznachennia temperatury kryhkosti za metodom Fraasa (EN 12593:2015, IDT), 2018.
24. DSTU EN 13398:2018. Bitum ta bitumni viazhuchi. Metod vyznachennia elastychnosti (EN 13398:2017, IDT), 2018.

References (transliterated)

Відомості про авторів (About authors)

Гунька Володимир Мирославович (Gunka Volodymyr) – кандидат технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», доцент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу; м. Львів, Україна; ORCID: 0000-0002-3480-0693; e-mail: volodymyr.m.hunka@lpnu.ua.

Братичак Михайло Миколайович (Bratychak Michael) – доктор хімічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», професор кафедри хімічної технології переробки нафти та газу; м. Львів, Україна; ORCID: 0000-0002-4920-8940; e-mail: mykhailo.m.bratychak@lpnu.ua.

Гринчук Юрій Миколайович (Hrynychuk Yurii) – кандидат технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», доцент кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії; м. Львів, Україна; ORCID: 0000-0001-9023-5900; e-mail: yurii.m.hrynychuk@lpnu.ua.

Присяжний Юрій Володимирович (Prysiazhnyi Yuriy) – кандидат технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», доцент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу; м. Львів, Україна; ORCID: 0000-0003-1881-7900; e-mail: yurii.v.prysiazhnyi@lpnu.ua.

Сідун Юрій Володимирович (Sidun Iurii) – кандидат технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», доцент кафедри автомобільних доріг та мостів; м. Львів, Україна; ORCID: 0000-0003-3606-6899; e-mail: yurii.v.sidun@lpnu.ua.

Демчук Юрій Ярославович (Yuriy Demchuk) – доктор філософії, Національний університет «Львівська політехніка», асистент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу; м. Львів, Україна; Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького, асистент кафедри загальної, біонеорганічної, фізикоїдної хімії; м. Львів, Україна; ORCID: 0000-0001-7983-5067; e-mail: yuriy_demchuk@ukr.net.

Надійшла (received) 30.08.2023

В.М. ГУНЬКА, Ю.М. ГРИНЧУК, Ю.В. ПРИСЯЖНИЙ, Ю.В. СІДУН, Ю.Я ДЕМЧУК, М.Ю. ВОЛИНЕЦЬ

АСФАЛЬТОБЕТОННІ СУМІШІ ТА АСФАЛЬТОБЕТОНИ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ НАФТОВИХ ЗАЛИШКІВ І БІТУМІВ, МОДИФІКОВАНИХ МАЛЕЇНОВИМ АНГІДРИДОМ ТА ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЯМИ

Під час виробництва та застосування нафтових дорожніх бітумів виникає ряд проблем. Наприклад, незадовільні експлуатаційні характеристики, в основному теплостійкість, пластичність, еластичність та адгезія між в'язучим та поверхнею мінерального матеріалу. При збільшенні інтенсивності дорожнього руху, зростанні обсягів великовантажних перевезень, маси автомобілів, разом із впливом на конструкцію погодно-кліматичних факторів, це призводить до руйнування дорожнього покриття. Одним з найперспективніших напрямків в підвищенні якості в'язучих для одержання дорожніх покриттів з покращеними експлуатаційними характеристиками є їх модифікування полімерними матеріалами. Однак, використання модифікаторів обмежується внаслідок значної їх вартості. Тому важливим є пошук недорогих речовин, які б покращували експлуатаційні характеристики бітумів. Робота присвячена абсолютно новому в'язучому для асфальтобетонних сумішей, зокрема і щебеневомо-мастикових. Як в'язучий матеріал використовували сировину для виробництва бітумів – гудрону, що модифіковані малеїновим ангідридом та поліетиленгліколем. Проведено проектування щебеневомо-мастикових асфальтобетонних сумішей із використанням одержаних в'язучих матеріалів та формування із них зразків щебеневомо-мастикових асфальтобетонів та їх випробування. Встановлено, що при одержанні в'язучих матеріалів із гудрону, внаслідок модифікування його послідовно малеїновим ангідридом та поліетиленгліколем, одержано щебеневомо-мастикові суміші із нижчими показниками міцності у порівнянні із в'язучими матеріалами отриманими модифікуванням окисненого бітуму. Порівняння щебеневомо-мастикових сумішей одержаних із використанням бітумів, модифікованих SBS та досліджуваних в'язучих показало, що досліджувані в'язучі матеріали (окиснений бітум, модифікований малеїновим ангідридом та малеїнований окиснений бітум, модифікований поліетиленгліколем) характеризуються меншим водонасиченням та міцністю у порівнянні із використанням окисненого бітуму, модифікованого SBS.

Ключові слова: дорожній бітум; малеїновий ангідрид; поліетиленгліколь; адгезія; асфальтобетон

V. M. GUNKA, Yu. M. HRYNCHUK, Yu. V. PRYSIAZHNYI, Iu. V. SIDUN, Yu. Y. DEMCHUK, M. Y. VOLYNETS

ASPHALT MIXTURES AND ASPHALT CONCRETE USING OIL RESIDUES AND BITUMEN MODIFIED WITH MALEIC ANHYDRIDE AND POLYETHYLENE GLYCOLS

A number of problems arise during the production and use of petroleum road bitumen. One of them is unsatisfactory performance characteristics, mainly heat resistance, plasticity, elasticity, and adhesion between the binder and the surface of the mineral material. With the increase in traffic intensity, the growth of heavy traffic volumes, the weight of cars, along with the impact of weather and climatic factors on the structure, this leads to the destruction of the road surface. One of the most promising areas in improving the quality of binders to obtain pavements with improved performance characteristics is their modification with polymeric materials. However, the use of modifiers is limited due to their high cost. Therefore, it is important to find inexpensive substances that would improve the performance characteristics of bitumen. This work is devoted to a completely new binder for asphalt mixtures, including crushed stone mastic mixtures. As a binder, we used raw materials for the production of bitumen - tar, modified with maleic anhydride and polyethylene glycol. The design of crushed stone and mastic asphalt mixtures using the obtained binders was carried out, and samples of crushed stone and mastic asphalt concrete were formed from them and tested. It was found that when binders were obtained from tar by modifying it with maleic anhydride and polyethylene glycol, crushed stone mastic mixtures with lower strength values were obtained compared to binders obtained by modifying oxidized bitumen. Comparison of crushed stone and mastic mixtures obtained using SBS modified bitumen and the studied binders showed that the use of the studied binders (oxidized bitumen modified with maleic anhydride and maleinized oxidized bitumen modified with polyethylene glycol) is characterized by lower water saturation and strength compared to the use of oxidized bitumen modified with SBS.

Keywords: road bitumen; maleic anhydride; polyethylene glycol; adhesion; asphalt concrete

В.М. ГУНЬКА, Ю.М. ГРИНЧУК, Ю.В. ПРИСЯЖНИЙ, Ю.В. СІДУН, Ю.Я ДЕМЧУК, М.Ю. ВОЛИНЕЦЬ

АСФАЛЬТОБЕТОННЫЕ СМЕСИ И АСФАЛЬТОБЕТОНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ И БИТУМОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯМИ

При производстве и применении нефтяных дорожных битумов возникает ряд проблем. Например, неудовлетворительные эксплуатационные характеристики, в основном теплостойкость, пластичность, эластичность и адгезия между вяжущим и поверхностью минерального материала. При увеличении интенсивности дорожного движения, росте объемов большегрузных перевозок, массы автомобилей, вместе с воздействием на конструкцию погодно-климатических факторов, это приводит к разрушению дорожного покрытия. Одним из самых перспективных направлений в повышении качества вяжущих для получения дорожных покрытий с улучшенными эксплуатационными характеристиками является их модифицирование полимерными материалами. Однако, использование модификаторов ограничивается вследствие значительной их стоимости. Поэтому важным является поиск недорогих веществ, которые бы улучшали эксплуатационные характеристики битумов. Работа посвящена совершенно новому вяжущему для асфальтобетонных смесей, в том числе и щебеночно-мастичных. В качестве вяжущего материала использовали сырье для производства битумов - гудроны, модифицированные малеиновым ангидридом и полиетиленглицолем. Проведено проектирование щебеночно-мастичных асфальтобетонных смесей с использованием полученных вяжущих материалов и формирование из них образцов щебеночно-мастичных асфальтобетонных смесей и их испытания. Установлено, что при получении вяжущих материалов из гудрона, в результате модифицирования его последовательно малеиновым ангидридом и полиетиленглицолем, получены щебеночно-мастичные смеси с более низкими показателями прочности по сравнению с вяжущими материалами полученными модифицированием окисленного битума. Сравнение щебеночно-мастичных смесей полученных с использованием битумов, модифицированных SBS и исследуемых вяжущих показало, что исследуемые вяжущие материалы (окисленный битум, модифицированный малеиновым ангидридом и малеинизированный окисленный битум, модифицированный полиетиленглицолем) характеризуются меньшим водонасыщением и прочностью по сравнению с использованием окисленного битума, модифицированного SBS.

Ключевые слова: дорожний бітум; малеїновий ангідрид; поліетиленгліколь; адгезія; асфальтобетон

Вступ. Традиційні асфальтобетони, на основі немодифікованих бітумів, не можуть забезпечити необхідні фізико-механічні характеристики дорожніх покриттів та їх тривалу службу. Тому є необхідність у покращенні якості матеріалів та надійності експлуатації шарів дорожнього одягу. Один із ефективних способів вирішення цієї проблеми полягає у поліпшенні структури та властивостей бітумів шляхом використання доступних за ціною модифікаторів різних видів [1-3].

Процеси модифікації нафтових залишків можна поділити на фізичні та хімічні. Фізична модифікація нафтових залишків передбачає додавання різних компонентів для покращення експлуатаційних характеристик, при цьому хімічна структура залишків залишається незмінною [4, 5]. Використання модифікаторів фізичної дії має свої недоліки, такі як низька термічна стабільність та проблеми з однорідністю бітум-полімерних сумішей, тому перевагу слід віддавати хімічній модифікації. Хімічна модифікація нафтових залишків включає в себе зміну їх хімічної структури за допомогою модифікатора, зазвичай у присутності каталізатора чи ініціатора. В результаті отримують продукти з покращеними експлуатаційними властивостями в порівнянні з вихідними нафтовими залишками. Хімічна модифікація нафтових залишків, загалом, та бітумів, зокрема, менше досліджена та використовується в менших масштабах, ніж фізична модифікація. Проте досить часто завдяки хімічному модифікуванню вдавалося отримувати результати, які є не гіршими, а іноді навіть кращими з точки зору експлуатаційних характеристик продуктів модифікування [6-9].

Серед хімічних модифікаторів, які в даний час активно використовуються для поліпшення та збереження вихідних властивостей нафтових бітумів, важливе місце належить класу реактопластів. Зокрема, найширше використовуються реактивні терполімери (РЕТ) [10], епоксидні смоли [11], феноло-формальдегідні [12] та поліефірні смоли [13].

Також відомо, що серед ефективних модифікаторів нафтових бітумів виступають малеїновий ангідрид та поліетиленгліколь. В попередніх дослідженнях було встановлено, що вплив малеїнового ангідриду та малеїнового ангідриду разом з ПЕГ на еластичність бітуму є ключовим і залежить від умов модифікації. Дослідження підтвердило, що найоптимальнішим ПЕГ для модифікації малеїнованого бітуму, з точки зору забезпечення високої еластичності бітуму, є ПЕГ 2000. При цьому оптимальні умови модифікації включають наступне: перший етап проводиться при температурі 130 °С і тривалості 1,0 год; другий етап – при температурі 180 °С і тривалості 2,0 год; вміст МА в бітумі складає 2,0% від загальної маси бітуму, а вміст ПЕГ-2000 – 4,0%.

Дана стаття також описує продовження проведених досліджень, зокрема процес отримання та тестування асфальтобетонних сумішей і в результаті отримання модифікованих бітумних в'язучих матеріалів, які використовуються у складі кінцевого

асфальтобетонного покриття.

Отже, метою даної роботи є встановлення можливості застосування малеїнованих дорожніх бітумів поліетиленгліколями з одержанням асфальтобетонів, які володітимуть меншою водонасиченістю та міцністю за 20 та 50 °С.

Методика дослідження. Для формування асфальтобетонів використовували дорожній нафтовий бітум, модифікований малеїновим ангідридом і поліетиленгліколями. Поширений опис процесу отримання таких модифікованих бітумів можна знайти в літературних джерелах [14].

У таблиці 1 представлені результати модифікування дорожнього нафтового бітуму малеїновим ангідридом і поліетиленгліколями.

Під час модифікації гудрону (Г1) за допомогою малеїнового ангідриду був отриманий в'язкий бітум, який відповідає марці БНД 70/100 згідно з ДСТУ 4044:2019, з температурою розм'якшення 47,6 °С та вищим показником Е25 порівняно з окисненим бітумом БО2 (25,5 %). Іншими словами, технологія модифікації гудрону за допомогою малеїнового ангідриду може бути альтернативою традиційному методу отримання в'язких нафтових бітумів шляхом окиснення.

Таблиця 1 – Теплостійкі характеристики дорожнього нафтового бітуму, модифікованого МА і ПЕГ

Показник	БО2	Г1	БОМА-130-3	БОМА-160	БОМА/ПЕГ-400-160	БОМА/ПЕГ-2000-160	ГМА-160	ГМА/ПЕГ-400-160	ГМА/ПЕГ-2000-160	Вимоти згідно ДСТУ 9161:2021 та ДСТУ 9133:2021
П25, дмм	82	247	37	48	46	57	95	86	78	–
ТР, °С	47,2	39,0	62,2	56,2	57,8	58,0	47,6	46,2	46,8	–
*Д25, см	>150	58,1	18,5	22,0	26,5	17,1	26,3	66,4	49,6	–
ТК, °С	-12	-18	-11	-10	-11	-14	-17	-18	-20	–
Е25, %	10,5	–	36,1	28,1	40,8	46,2	25,5	36,4	39,1	≥ 55
П, °С	59,2	57,0	73,2	66,2	68,8	72,0	64,6	64,2	66,8	–
Індекс пенетрації	– 0,71	0,62	0,73	-0,39	0,37	0,95	– 0,16	– 0,87	– 0,97	–
Адгезія з поверхню скла, %	29	42	92	87	94	90	77	96	93	≥ 75
Адгезія з поверхню щебеню (Щ1), балів	3,0	2,5	5,0	5,0	4,5	5,0	4,5	5,0	4,5	≥ 4,5

* При Д25 < 20 см показник Е25 визначали відразу після Д25.

Для визначення зчеплення нафтових залишків і бітумів з поверхнею кам'яного мінерального матеріалу, згідно з ДСТУ 8787:2018 та ДСТУ EN 12697-11:2018, було використано гранітний щебінь (Щ1), який був видобутий з природного каменю та відповідав необхідним фракціям. Цей щебінь був отриманий від ТОВ «Новоград-Волинський каменедробильний завод».

Результати дослідження. За допомогою гранулометричних кривих щільних непереривчастих сумішей було підібрано зерновий скелет АБС, який проектували згідно ДСТУ Б В.2.7-119:2011 виходячи з наступних характеристик: асфальтобетон гарячий дрібнозернистий щільний із залишковою пористістю від 2 до 5 % мас., з кількістю зерен більше ніж 5 мм – 45-55 % мас. та максимальним розміром зерен до 20 мм. Підібрані склади ЩМАС-15 та ЩМАС-20 наведені в таблиці 2.

Таблиця 2 – Склад ЩМАС-15 та ЩМАС-20

Матеріал	Вміст, % мас.	
	ЩМАС-15	ЩМАС-20
Щебінь, фракція 10-20 мм	–	57,0
Щебінь, фракція 10-15 мм	50,0	–
Щебінь, фракція 5-10 мм	20,0	21,0
Щебневий відсів, фракція 0,071-5 мм	15,0	11,0
Вапняковий мінеральний порошок марки МП І згідно ДСТУ Б В.2.7-121:2014	15,0	11,0
Разом	100,0	100,0
Целюлозна стабілізуюча добавка Celbit згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015	0,4	0,3
Бітум	6,5	5,3

В складі ЩМАС-15 та ЩМАС-20, які вказані у таблиці 2, є змінними лише типи бітумних матеріалів, згідно з таблицями 3 та 4. Вміст в'язкого компонента в ЩМАС-15 був постійним при різних варіантах використання в'язкого компонента.

Температурні режими для виготовлення і ущільнення ЩМАС-15 відповідали вимогам, вказаним у таблиці 5 ДСТУ Б В.2.7-127:2015 та таблиці 2 ДСТУ Б В.2.7-319:2016.

Ущільнення ЩМА-20 здійснювалося за допомогою гіраторного компактора В041М (Matest, Італія) відповідно до ДСТУ EN 12697-31:2021. Температура виготовлення була постійною для всіх досліджених сумішей і становила 160 °С, ущільнення

виконувалося протягом 200 обертів для кожного зразка.

Фізико-механічні властивості ущільнених зразків ЩМА-15 та ЩМА-20 з різними видами бітумів представлені в таблицях 3 та 4. Всі склади в'язкого компонента для ЩМАС-15 та ЩМАС-20 відповідали вимогам до показника стікання в'язкого компонента, який не перевищує 0,20% за масою, відповідно до ДСТУ Б В.2.7-127:2015. Вимоги до фізико-технічних показників ЩМА-15 та ЩМА-20, відповідно до ДСТУ Б В.2.7-127:2015, встановлені для кліматичного району А-2, який включає в себе Львівську область.

Таблиця 3 – Фізико-механічні властивості ЩМА-15

Показник	ЩМА-15							ЩМА-15 та ЩМА-20 згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015
	БО2	БОМА-160 (БО2 + 2 % мас. МА)	БОМА/ПЕГ-400-160 (БО2 + 2 % мас. МА + 2 % мас. ПЕГ-400)	БОМА/ПЕГ-2000-160 (БО2 + 2 % мас. МА + 2 % мас. ПЕГ-2000)	ГМА-160 (Г1 + 2 % мас. МА)	ГМА/ПЕГ-400-160 (Г1 + 2 % мас. МА + 2 % мас. ПЕГ-400)	ГМА/ПЕГ-2000-160 (Г1 + 2 % мас. МА + 2 % мас. ПЕГ-2000)	
Середня густина, г/см ³	2,4 1	2,47	2,48	2,49	2,46	2,46	2,48	–
Водонасичення, % об.	1,5	2,6	1,3	0,9	0,9	1,4	1,6	1,0 - 3,0
Границя міцності при стиску (МПа) за температури :								
20 °С	2,7	2,8	2,5	2,4	2,1	2,6	2,5	≥ 2,1
50 °С	1,7	1,3	1,7	1,2	0,7	0,6	0,7	≥ 0,6

Таблиця 4 – Фізико-механічні властивості ЦЦМА-20

Показник	ЦЦМА-20					ЦЦМА-15 та ЦЦМА-20 згідно ДСТУ Б В.2.7-127:2015
	БО4	БО4 + 2 % мас. МА (180 °С; 1 год)	БО4 + 2 % мас. ПЕГ-2000 (180 °С; 3 год)	БО4 + 2 % мас. Саlprene 501 М (SBS) (180 °С; 3 год)	БО4 + 2 % мас. Саlprene 501 М (SBS) (180 °С; 3 год)	
Середня густина, г/см ³	2,3 9	2,3 9	2,45	2,41	2,4 3	–
Водонасичення, % об.	3,3	3,9	1,7	2,8	2,3	1,0 -3,0
Границя міцності при стиску (МПа) за температури:						
20 °С	4,4	4,0	3,5	3,7	4,3	≥ 2,1
50 °С	0,8	1,0	0,8	0,6	0,9	≥ 0,6

Аналіз таблиць 3 та 4 показує, що більшість ЦЦМА-15 та ЦЦМА-20, виготовлених з використанням розглянутих в'язучих матеріалів, відповідають вимогам, встановленим ДСТУ Б В.2.7-127:2015.

При отриманні в'язучих матеріалів із гудрону (Г1), модифікованого послідовно МА та ПЕГ-400 чи ПЕГ-2000, були одержані ЦЦМА-15, які мають нижчі показники міцності, особливо при температурі 50 °С, у порівнянні з в'язучими матеріалами, отриманими шляхом модифікації окисненого бітуму (БО2).

Також було проведено порівняння ЦЦМА-20, отриманих з використанням бітумів, модифікованих SBS, та досліджуваних в'язучих матеріалів. ЦЦМА-20, виготовлені з використанням досліджуваних в'язучих матеріалів (окисненого бітуму, модифікованого МА, та малеїнізованого окисненого бітуму, модифікованого ПЕГ-2000), відрізняються меншим водонасиченням та міцністю при 20 та 50 °С, порівняно з використанням окисненого бітуму, модифікованого SBS.

Для підтвердження цих результатів, було проведено дослідження відшарування в'язучого матеріалу під впливом води від традиційних кислих наповнювачів (Щ1) за методом RBT. Випробування RBT були проведені згідно з ДСТУ EN 12697-11:2018 і тривали 6, 12, 24, 48 та 78 годин. Результати цих випробувань представлені на рис. 1.

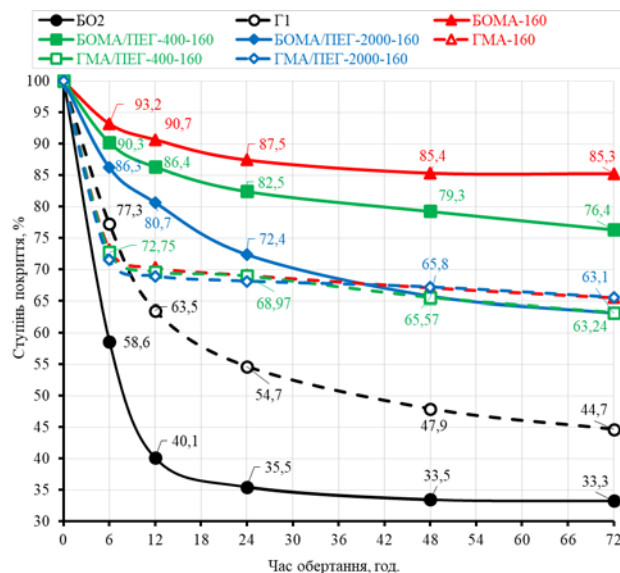


Рис. 1. – Результати тестів на відокремлення бітуму від кам'яного щебеню (фіксувалися за допомогою методу RBT).

З аналізу рисунку 1 випливають нижченаведені висновки. Окиснений бітум (БО2) проявляє найнижчу стійкість до відшарування від традиційних кислих наповнювачів асфальтобетону під дією води, тоді як модифікований окиснений бітум МА за 160 °С (БОМА-160) виявляє виняткову стійкість до відшарування. Трохи гіршою стійкістю до відшарування володіють зразки БОМА/ПЕГ-400-160 та БОМА/ПЕГ-2000-160, що, на нашу думку, може бути пов'язано з високою розчинністю ПЕГ-400 та ПЕГ-2000 у воді, і вони, імовірно, не вступають в хімічну реакцію естерифікації. Для отримання бітумного матеріалу з кращою адгезією до кислих мінеральних матеріалів, рекомендується використовувати малеїнізовані бітуми, модифіковані ПЕГ з меншою молекулярною масою (ПЕГ-400).

Також варто відзначити, що БОМА та ГМА проявляють відмінну поведінку під час випробування на відшарування. Протягом перших 6 годин тесту зразки, отримані з використанням гудрону (ГМА-160, ГМА/ПЕГ-400-160 та ГМА/ПЕГ-2000-160), значно відшаровуються від кислих мінеральних матеріалів, але після 6 годин відшарування практично припиняється. При використанні окисненого бітуму (БО2) як сировини для процесу модифікації, такого аномального збору не спостерігається.

Висновки. Встановлено, що при одержанні в'язучих матеріалів із гудрону (Г1) внаслідок

модифікування його послідовно малеїновим ангідридом та поліетиленгліколем (ПЕГ-400 чи ПЕГ-2000) одержано щелевно-мастиковий асфальтобетон (ЩМА-15) із нижчими показниками міцності, особливо за 50 °С, у порівнянні із в'язкими матеріалами отриманими модифікуванням окисненого бітуму (БО2).

Порівняння ЩМА-20 одержаних із використанням бітумів, модифікованих стирен-бутадієн-стиреном та досліджуваних в'язких показало, що використання досліджуваних в'язких матеріалів (окисненого бітуму, модифікованого малеїновим ангідридом та малеїнізованого окисненого бітуму, модифікованого ПЕГ-2000) характеризуються меншим водонасиченням та міцністю за 20 та 50 °С у порівнянні із використанням окисненого бітуму модифікованого стирен-бутадієн-стиреном.

Список літератури

- Porto M., Caputo P., Loise V., Eskandarsefat S., Teltayev B., & Oliviero Rossi C. Bitumen and bitumen modification: A review on latest advances. *Appl. Sci.* 2019. №9(4). P. 742. <https://doi.org/10.3390/app9040742>.
- Zhu J. Birgisson B. and Kringos N. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges. *Eur. Polym. J.* 2014. №54. P. 18-38. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.02.005>.
- Nykypanchuk M., Hrynchuk Y., and Olchovyk M. Effect of Modified Bitumen on Physico-mechanical Properties of Asphalt Concrete. *Chem. Chem. Technol.* 2013. №7 (4). P. 467-470. <https://doi.org/10.23939/chcht07.04.467>.
- Li M., Zhang M., Rong H., Zhang X., He L., Han P., Tong M. Transport and deposition of plastic particles in porous media during seawater intrusion and groundwater-seawater displacement processes. *Sci. Total Environ.* 2021. №781. P. 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146752>.
- Nizamuddin S., Boom Y. J., Giustozzi F. Sustainable polymers from recycled waste plastics and their virgin counterparts as bitumen modifiers: A comprehensive review. *Polymers.* 2021. №13(19). P. 1-51. <https://doi.org/10.3390/polym13193242>.
- Peng C., Chen P., You Z., Lv S., Zhang R., Xu F., ... & Chen H. Effect of silane coupling agent on improving the adhesive properties between asphalt binder and aggregates. *Constr. Build. Mater.* 2018. №169. P. 591-600. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.186>.
- Cuadri A. A., Partal P., Navarro F. J., García-Morales M., & Gallegos C. Bitumen chemical modification by thiourea dioxide. *Fuel.* 2011. №90(6). P. 2294-2300. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.02.035>.
- Ortega F. J., Navarro F. J., & García-Morales M. Dodecylbenzenesulfonic acid as a Bitumen modifier: A novel approach to enhance rheological properties of bitumen. *Energy Fuels.* 2017. №31(5). P. 5003-5010. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00419>.
- Kang Y., Wang F., & Chen Z. Reaction of asphalt and maleic anhydride: Kinetics and mechanism *J. Chem. Eng.* 2010. №164(1). P.230-237. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2010.08.020>.
- Geckil T., Seloglu M. Performance Properties Of Asphalt Modified With Reactive Terpolymer. *Constr Build Mater.*

2018. №173. P. 262-271.

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.036>

- Ivashkiv O., Astakhova O., Shyshchak O., Plonska-Brzezinska M., Bratychak M. Structure And Application of ED-20 Epoxy Resin Hydroxy-Containing Derivatives in Bitumen-Polymeric Blends. *Chem. Chem. Technol.* 2015. №9(1). P. 69-76. <https://doi.org/10.23939/chcht09.01.069>.
- Çubuk M., Gürü M., Çubuk M. K., Arslan D. Rheological Properties and Performance Evaluation of Phenol Formaldehyde Modified Bitumen. *J. Mater. Civ. Eng.* 2014. №26(6). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000889](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000889).
- Zhang H., Su C., Bu X., Zhang Y., Gao Y., Huang M. Laboratory investigation on the properties of polyurethane/unsaturated polyester resin modified bituminous mixture. *Constr. Build. Mater.* 2020. №260. P. 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119865>.
- Gunka V., Hrynchuk Y., Sidun I., Demchuk Y., Prysiaznyi, Y., & Bratychak M. Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 6. Temperature Effect on the Chemical Modification of Bitumen with Maleic Anhydride. *Chem. Chem. Technol.* 2022. №16. P. 475-483. <https://doi.org/10.23939/chcht16.03.475>.

References (transliterated)

- Porto M., Caputo P., Loise V., Eskandarsefat S., Teltayev B., & Oliviero Rossi C. Bitumen and bitumen modification: A review on latest advances. *Appl. Sci.* 2019. №9(4). P. 742. <https://doi.org/10.3390/app9040742>.
- Zhu J. Birgisson B. and Kringos N. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges. *Eur. Polym. J.* 2014. №54. P. 18-38. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.02.005>.
- Nykypanchuk M., Hrynchuk Y., and Olchovyk M. Effect of Modified Bitumen on Physico-mechanical Properties of Asphalt Concrete. *Chem. Chem. Technol.* 2013. №7 (4). P. 467-470. <https://doi.org/10.23939/chcht07.04.467>.
- Li M., Zhang M., Rong H., Zhang X., He L., Han P., Tong M. Transport and deposition of plastic particles in porous media during seawater intrusion and groundwater-seawater displacement processes. *Sci. Total Environ.* 2021. №781. P. 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146752>.
- Nizamuddin S., Boom Y. J., Giustozzi F. Sustainable polymers from recycled waste plastics and their virgin counterparts as bitumen modifiers: A comprehensive review. *Polymers.* 2021. №13(19). P. 1-51. <https://doi.org/10.3390/polym13193242>.
- Peng C., Chen P., You Z., Lv S., Zhang R., Xu F., ... & Chen H. Effect of silane coupling agent on improving the adhesive properties between asphalt binder and aggregates. *Constr. Build. Mater.* 2018. №169. P. 591-600. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.186>.
- Cuadri A. A., Partal P., Navarro F. J., García-Morales M., & Gallegos C. Bitumen chemical modification by thiourea dioxide. *Fuel.* 2011. №90(6). P. 2294-2300. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.02.035>.
- Ortega F. J., Navarro F. J., & García-Morales M. Dodecylbenzenesulfonic acid as a Bitumen modifier: A novel approach to enhance rheological properties of bitumen. *Energy Fuels.* 2017. №31(5). P. 5003-5010. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00419>.
- Kang Y., Wang F., & Chen Z. Reaction of asphalt and maleic anhydride: Kinetics and mechanism *J. Chem. Eng.*

2010. №164(1). P.230-237.
<https://doi.org/10.1016/j.ccej.2010.08.020>
10. Geckil T., Seloglu M. Performance Properties Of Asphalt Modified With Reactive Terpolymer. *Constr. Build. Mater.* 2018. №173. P. 262-271.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.036>
 11. Ivashkiv O., Astakhova O., Shyshchak O., Plonska-Brzezinska M., Bratychak M. Structure And Application of ED-20 Epoxy Resin Hydroxy-Containing Derivatives in Bitumen-Polymeric Blends. *Chem. Chem. Technol.* 2015. №9(1). P. 69-76. <https://doi.org/10.23939/chcht09.01.069>
 12. Çubuk M., Gürü M., Çubuk M. K., Arslan D. Rheological Properties and Performance Evaluation of Phenol Formaldehyde Modified Bitumen. *J. Mater. Civ. Eng.* 2014. №26(6). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000889](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000889)
 13. Zhang H., Su C., Bu X., Zhang Y., Gao Y., Huang M. Laboratory investigation on the properties of polyurethane/unsaturated polyester resin modified bituminous mixture. *Constr. Build. Mater.* 2020. №260. P. 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119865>
 14. Gunka V., Hrynychuk Y., Sidun I., Demchuk Y., Prysiazhnyi, Y., & Bratychak M. Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 6. Temperature Effect on the Chemical Modification of Bitumen with Maleic Anhydride. *Chem. Chem. Technol.* 2022. №16. P. 475-483. <https://doi.org/10.23939/chcht16.03.475>

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Гунька Володимир Мирославович (Volodymyr Gunka) – кандидат технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», доцент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу; м. Львів, Україна; ORCID: 0000-0002-3480-0693; e-mail: volodymyr.m.hunka@lpnu.ua.

Гринчук Юрій Миколайович (Yurii Hrynychuk) – кандидат технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», доцент кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії; м. Львів, Україна; ORCID: 0000-0001-9023-5900; e-mail: yurii.m.hrynychuk@lpnu.ua.

Присяжний Юрій Володимирович (Yuriy Prysiazhnyi) – кандидат технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», доцент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу; м. Львів, Україна; ORCID: 0000-0003-1881-7900; e-mail: yurii.v.prysiashnyi@lpnu.ua.

Сідун Юрій Володимирович (Iurii Sidun) – кандидат технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», доцент кафедри автомобільних доріг та мостів; м. Львів, Україна; ORCID: 0000-0003-3606-6899; e-mail: yurii.v.sidun@lpnu.ua.

Демчук Юрій Ярославович (Yuriy Demchuk) – доктор філософії, Національний університет «Львівська політехніка», асистент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу; м. Львів, Україна; Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького, асистент кафедри загальної, біонеорганічної, фізикоїдної хімії; м. Львів, Україна; ORCID: 0000-0001-7983-5067; e-mail: yuriy_demchuk@ukr.net.

Волинець Марина Юрївна (Maryna Volynets) – Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького, студентка кафедри загальної, біонеорганічної, фізикоїдної хімії; м. Львів, Україна; e-mail: maryna.volynets@ukr.net.

Надійшла (received) 30.09.2023

М.Т. МАЛАФАЄВ, О.О. ГАПОНОВА, Т.В. ШКОЛЬНИКОВА

ОБГОВОРЕННЯ МЕХАНІЗМУ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ЧИСТОЇ ВОДИ В РАМКАХ МОДЕЛІ Б'ЄРРУМУ

Розглянуто альтернативний механізм електропровідності та іонізації молекул у чистій воді. Розрахунок температурної залежності енергії активації іонізації молекул води проведено за даними величини його іонного добутку. Розраховані енергії активації для процесів іонізації та течії показують наявність між ними певної пропорційності. Це дозволяє припустити, що іонізація води викликана міжмолекулярними силами, а не внутрішньомолекулярними. Відповідно, електропровідність води пов'язана з появою та переміщенням у ній L і D дефектів водневих зв'язків між молекулами води, які мають значні електричні псевдозаряди та розглянуті у моделі Б'єррума для льоду. У цій роботі запропоновано нову інтерпретацію механізму іонізації (псевдоіонізації) молекул та генерації L і D дефектів у воді. Розглядається обертання не для однієї, а для двох її молекул у протилежних напрямках з частковою компенсацією їх моментів імпульсів, і розривом не трьох зв'язків однієї молекули, а чотирьох зв'язків із сусідами для двох молекул. При цьому в число цих чотирьох сусідів не включаються молекули з водних кластерів, які мають сильніші зв'язки, оскільки для процесу активації обертання можна знайти сусідні молекули з більш слабкими зв'язками. Відповідно, в енергії активації іонізації відсутній або малий експоненційний внесок, який надають молекули з водних кластерів. Цим енергія активації для течії, що відбувається у всьому об'ємі рідини та автоматично включає й молекули з кластерів, відрізняється від енергії активації електропровідності, яка відбувається для окремих молекул у ланцюжках зв'язків, вздовж яких рухаються псевдозаряди. Наявність максимуму іонного добутку води поблизу 250 °C можна пояснити наслідком швидкого зменшення часу життя L і D дефектів з нагріванням, що перешкоджає застосуванню стандартного рівняння для точного розрахунку енергії активації іонізації вище 100...200 °C. Водночас наявність цього максимуму також суперечить загальноприйнятій моделі перескоків протонів між сусідніми молекулами гідроксонію та води в механізмі її електропровідності.

Ключові слова: електропровідність, іонний добуток води, енергія активації, модель Б'єррума, L та D дефекти зв'язків

N.T. MALAFAYEV, O.O. GAPONOVA, T.V. SHKOLNIKOVA

DISCUSSION OF THE MECHANISM OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF PURE WATER IN THE FRAMEWORK OF THE BJERRUM MODEL

An alternative mechanism of electrical conductivity and ionization of molecules in pure water is considered. Calculation of the temperature dependence for the activation energy of ionization of water molecules was carried out using data on the value of its ionic product. The calculated activation energies for the ionization and flow processes show the presence of a certain proportionality between them. This suggests that the ionization of water is caused by intermolecular forces rather than intramolecular forces. Accordingly, the electrical conductivity of water is associated with the appearance and movement in it of L and D defects of hydrogen bonds between water molecules, which have significant electrical pseudo charges and are considered in the Bjerrum model for ice. This work proposes a new interpretation of the mechanism of ionization (pseudoionization) of molecules and generation of L and D defects in water. Rotation is considered not for one, but for two of its molecules in opposite directions with partial compensation of their angular momentum, and the breaking of not three bonds for one molecule, but four bonds with neighbors for two molecules. Moreover, these four neighbors do not include molecules from water clusters that have stronger bonds, since neighboring molecules with weaker bonds can be found for the process of rotation activation. Accordingly, the exponential contribution made by molecules from water clusters is absent or small in the ionization activation energy. In this way, the activation energy for the flow, which occurs throughout the entire volume of the liquid and automatically includes molecules from clusters, differs from the activation energy of electrical conductivity, which occurs for individual molecules in chains of bonds. The presence of a maximum in the ionic product of water near 250 °C can be explained by the rapid decrease in the lifetime of L and D defects with heating, which prevents the use of the standard equation for accurate calculation of the ionization activation energy above 100...200 °C. However, the presence of this maximum contradicts the generally accepted model of proton hopping between neighboring hydronium and water molecules in the mechanism of its electrical conductivity.

Keywords: electrical conductivity, ionic product of water, activation energy, Bjerrum model, L and D bond defects

ОБСУЖДЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОПРОВЕДНОСТИ ЧИСТОЙ ВОДЫ В РАМКАХ МОДЕЛИ БЬЕРРУМА

N.T. MALAFAYEV, E.A. GAPONOVA, T.V. SHKOLNIKOVA

Рассмотрен альтернативный механизм электропроводности в чистой воде вследствие псевдоионизации молекул воды с помощью L и D дефектов водородных связей модели Бьеррума. Расчет энергии активации ионизации молекул воды проведен по ее ионному произведению. Предложена новая интерпретация механизма генерации дефектов вследствие вращения двух соседних молекул в противоположных направлениях и разрывами их четырех связей с соседями. В энергии активации ионизации наблюдается учетверение энергии активации течения, но отсутствует экспоненциальный вклад, который дают молекулы из водных кластеров.

Ключевые слова: электропроводность, энергия активации, модель Бьеррума, L и D дефекты связей

Вступ. Електропровідність льоду добре пояснюється моделлю Б'єррума [1] та появою структурних L та D дефектів водневих зв'язків (ВЗ), які мають значні подвійні локальні заряди. Внаслідок зменшення енергій зв'язку у воді порівняно з льодом цей механізм повинен працювати у воді ще більш ефективно. Однак у літературі майже немає обговорення застосування цієї моделі до чистої води, і вважається, що її електропровідність обумовлена наявністю іонів гідронію та гідроксонію, переміщенням протонів між молекулами води та іонами гідроксонію по ланцюжкам зв'язків [2]. Однак деякі особливості електропровідності чистої дистильованої води свідчать про ймовірність наявності в ній структурних L і D дефектів ВЗ Б'єррума.

У попередній роботі [3] обговорювався даний механізм електропровідності, проте в ній є ряд нестыковок та протиріч і тому є необхідність для нового його обговорення та уточнення можливого механізму електропровідності в чистій воді більш детально.

Літературний огляд.

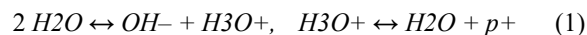
Молекула води є полярною і має чотири значні локальні некомпенсовані заряди в молекули величиною $\pm(0,3\dots 0,5)e$ (де e – заряд електрона) у її атомів водню (протонів) та двох електронних орбіталей у кисню [2, 4]. Відсутність електронних оболонок у протонів веде до його найменших міжатомних та міжмолекулярних відстаней. Ці значні локальні заряди та малі міжмолекулярні відстані призводять до сильних спрямованих зв'язків як усередині молекули, так і між молекулами у воді порівняно з іншими рідинами. Спрямованість зв'язків, малі міжмолекулярні відстані та перекриття електронних орбіталей молекул можуть свідчити про наявність не лише великого електростатичного вкладу, а й також значного внеску ковалентності, з її спрямованими силами зв'язків.

Електропровідність льоду згідно з моделлю Б'єррума [1] пов'язана з порушенням правила Полінга про наявність лише одного атома водню на лінії ВЗ. Це веде до появи структурних L і D дефектів ВЗ – (нуль або два протони між атомами кисню двох сусідніх молекул), що веде до появи подвоєних некомпенсованих локальних зарядів на лініях ВЗ молекул величиною $\pm(0,6\dots 1)e$, тобто зарядів, близьких за величиною до протонного.

Поява (генерація), рекомбінація та переміщення зарядів дефектів у льоду [1-4] обумовлені проворотом молекули навколо однієї з її осей ВЗ щодо сусідів на приблизно 120° . Для появи таких зарядів не потрібна дисоціація молекули води, тобто тут задіяні не значні внутрішньомолекулярні сили, а більш слабкіші міжмолекулярні. Оскільки ближній порядок для молекул у рідкій воді зберігається, механізм електропровідності Б'єррума повинен працювати і в ній, а ослаблення міжмолекулярних зв'язків у ній має лише полегшувати роботу цього механізму. Він, наприклад, може краще пояснити аномально високу рухливість протонів у воді [4], або те, що ми розуміємо під цим. У воді через її високу

розчинну здатність електропровідність значно зростає внаслідок наявності солей, які у льоді відсутні.

Електропровідність у воді стандартно пояснюють дисоціацією молекул води на іони гідронію і гідроксонію [2, 4], де далі гідроксоній може легко віддавати протон $p+$ молекулі води:



Далі протон $p+$ може передаватися естафетою по ланцюжку ВЗ. Але збудження гідроксонію вимагає значного зростання внутрішньомолекулярної енергії. Розроблено моделі таких ланцюжків [2]. Однак у них часто вважається, що ланцюжок є лінійним і задля передачі протона ним досить йому зовнішнього електричного поля, що запускає солітонний чи інший механізм. У воді молекули мають тетрагональну симетрію зв'язків, а також теплові коливання всіх молекул. Тому при кожній взаємодії молекул повинні з'являтися додаткові імпульси в молекул для зміни напрямку руху протона вздовж ланцюжка ВЗ.

Якісно модель передачі заряду протона ланцюжком молекул часто не відрізняється від моделі передачі псевдозарядів L і D дефектів ланцюжками ВЗ в рамках солітонних моделей [2]. Проте автори схиляються до моделі руху протона, чи навіть всіх протонів, по одновимірним ланцюжкам – ниткам Бернала–Фаулера з міжмолекулярним перескоком протонів, а не до варіанта переміщення L і D дефектів ВЗ з допомогою обертання молекул. Однак енергетично все ж таки вірогідніша естафетна передача зарядів по ланцюжку дефектами, а не, зокрема, кооперативним одночасним перескоком для всіх протонів у ланцюжку. Кооперативна дальнюдія та перескок всіх протонів у ланцюжку в воді, яка на відміну від льоду, є структурно неупорядкованою у рідкому стані, навряд чи можливі.

Головною особливістю рідкої води, порівняно з льодом, є поява в ній вигинів ВЗ між молекулами [4]. Модель Попла випадкових вигинів ВЗ молекул води не дає пояснення цьому явищу. Фундаментально на це питання відповідає теорія ефекту Яна-Теллера (ЕЯТ) [5]. Згідно з динамічним випадком теорії ЕЯТ, поява вигинів ВЗ при плавленні льоду викликані появою у воді нових кооперативних обертальних («лібраційних») [4] коливань молекул [6], що призводять до появи динамічно вигнутих ВЗ у рідкій фазі води. Це відбувається внаслідок більш слабого загасання амплітуд нових типів коливань молекул у воді та їх стійкості у часі. При цьому відбувається ослаблення спрямованих сил міжмолекулярних взаємодій, обнулення модуля зсуву під час переходу води в рідкий стан. Поява нових типів коливань (мод, ступенів свободи) молекул веде до аномально високої величини теплоємності води та до її подвоєння порівняно з льодом та парою [4].

Середню енергію міжмолекулярної взаємодії у рідкій звичайно визначають за величиною енергії активації її течії з температурної залежності в'язкості згідно з моделлю Арреніуса – Френкеля [7, 8]. У

роботі [6] було обґрунтовано уточнення рівняння Арреніуса - Френкеля для мольної енергії активації течії рідини через мольну, а не динамічну, в'язкість або, що теж можливе, через кінематичну в'язкість (в'язкості для 1 кг рідини та, відповідно, також для постійного числа молекул). Проведено розрахунки енергії активації течії E_a у воді за температурною залежністю кінематичної в'язкості ν на лінії насичення за точними стандартними даними [9]. Апроксимація результатів розрахунків в області температур 0...230 °C показала наявність для енергії активації течії води двох вкладів: лінійного, який зменшується до нуля в критичній точці води (374 °C) та експоненційного поблизу точки плавлення (див. рис. 1, крива 2 для $3 \cdot E_a$) [6]:

$$E_a = E_a(\nu) = 15,25(1 - t/374) + 6,37 \exp(-t/26,4) \quad [\text{кДж/моль}]. \quad (2)$$

Лінійний внесок є обумовленим зменшенням висоти бар'єру у потенційній ямі для молекули [6] внаслідок зростання її енергії в процесі нагрівання, а експоненційний – з руйнуванням під час нагріву води зв'язків у молекул з водних кластерів [10]. У роботі [11] для енергії активації дифузії також спостерігали наявність експоненційного внеску від водних кластерів, навіть дещо більшого.

У роботі [3] було проведено розрахунки енергії активації електропровідності (іонізації) EI за іонним добутком у воді KI за даними [12]. Апроксимація енергії активації EI в області температур 0...200 °C (рис. 1, крива 1) прямою дала вираз:

$$EI = EI(KI) = 63,0(1 - t/273) \quad [\text{кДж/моль}]. \quad (3)$$

Величина енергії активації за іонним добутком $EI(KI)$ втричі більша за енергію активації течії за в'язкістю E_a (2) при 0 °C [7], має якісно подібну температурну залежність та менша за енергію іонізації молекули з утворенням іонів гідронію та гідроксонію (1) [4]. Лінійний хід енергії активації до нуля при 273 °C (рис. 1, крива 1) повинен би говорити про можливість масової дисоціації молекул води поблизу цієї температури, тоді як її молекули стабільні та дисоціюють лише близько 2000 °C. Тому це свідчить про наявність інших механізмів для процесів іонізації або псевдоіонізації молекул у воді.

В рамках механізму Б'єрруму для води в роботі [3] припущено, що енергія активації іонізації обумовлена обертанням молекули води на 120° навколо однієї з осей зв'язку та розриву при цьому трьох зв'язків, а тому вона буде пропорційна потрійній енергії активації течії (2), що узгоджується з розрахунками при 0 °C. З цього факту та якісної подібності залежностей енергій активації в області температур 0...200 °C (рис. 1, криві 1 і 2) в [3] було зроблено висновок про те, що тут задіяні міжмолекулярні сили із збудженням L і D дефектів ВЗ, а не внутрішньомолекулярні. Дані для KI [12], на відміну від в'язкості [9], експериментальні і, мабуть тому, мають помітніші похибки при вимірюваннях її температурної залежності, які під час розрахунку

енергії активації зростають відносно апроксимуючої прямої ще на 1...2 порядки (рис. 1, крива 1).

Розрахунки енергії активації іонізації EI_0 за міжнародною таблицею нових більш точних розрахункових даних [13] для іонного добутку води на лінії насичення (рис. 1, крива 3) дають більш стабільний хід, ніж по [12]. Бачимо, що нижче 200 °C обидві криві 1 та 3 на рис. 1 досить близькі, а на ділянці 0...150 °C крива 3 лінійно зменшується до нулевого значення за температури 310 °C.

Головною особливістю іонного добутку KI води на лінії насичення за даними [13] є наявність максимуму його величини поблизу 250 °C і подальше його швидке зменшення вище критичної точки на лінії насичення (майже на 40 порядків для пари при 400 °C). Це говорить про реальні значні сили зв'язків у молекул води. Відповідно, при стандартному розрахунку енергії активації електропровідності на лінії насичення за даними [13] отримуємо, що поблизу 250 °C в неї спостерігається зміна знака її величини (рис. 1, крива 3), що суперечить фізичному сенсу цієї величини. Це вказує на кардинальні зміни у механізмах іонізації (псевдоіонізації) води поблизу та вище 250 °C і, відповідно, на неправомірність застосування при цьому стандартного рівняння для точного розрахунку енергії активації іонізації у воді вище 100...200 °C.

Головне при цьому – у наявності протиріччя для моделі дисоціації молекул води на іони гідроксонію та гідронію (1), кількість яких з нагріванням повинна тільки зростати, а не зменшуватись вище 250 °C. Не можна виключити, що процеси у воді поблизу 250 °C та вище можуть сприяти і швидкому зростанню похибок апроксимації енергій активації для течії (2) [6] та дифузії [11] вище 230 °C.

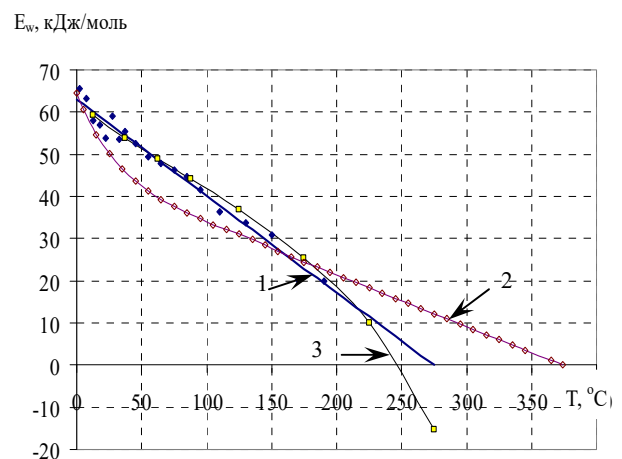


Рис. 1. Температурні залежності енергії активації іонізації у воді та потрійної енергії активації течії [3]. Криві: 1 – $EI = E_w$ по [12] – крапки та їх лінійна апроксимація (3), 2 – $3 \cdot E_a$ для течії – (2), [6] та 3 – EI_0 по [13].

Не всі результати роботи [3] та її обговорення добре узгоджуються між собою. Хоча близько 0 °C і 160 °C криві для енергій активації перетинаються (рис. 1), далі бачимо аномально швидке зменшення енергії активації електропровідності до нуля поблизу

250 °C. Також у розрахунках енергії активації електропровідності по даним [12, 13] явно не бачимо наявності експоненційного вкладу, який для течії становить близько 30% при 0 °C. Це веде до розходження розрахункових точок EI і EIO з потрібною величиною енергії активації течії в області температур 10... 120 °C (до 23%, рис. 1, криві 1, 2 і 3). Величини цих розходжень помітно перевищують величини похибок апроксимації для розрахункових точок цих енергій активації [0,6% для Ea (2) та 13,3% для EI (3)].

Швидке переміщення псевдозарядів дефектів ВЗ у воді можливе лише за їх наявності у системі, а не за їх збудження щоразу. Оскільки L і D дефекти ВЗ енергетично не вигідні, їх наявність буде збільшувати енергію молекули і, фактично під час обертання такої молекули треба розірвати лише дві з трьох її зв'язків із сусідами. Поворот лише однієї молекули води веде до збереження в системі молекул великого протидіючого моменту імпульсу, що, мабуть, вимагатиме продовження процесу. Поворот двох молекул у протилежних напрямках обертання може вести до значної компенсації цих моментів імпульсів та завершення процесу активації. Тому необхідно обговорити, як основний варіант, одночасний поворот двох сусідніх молекул, а не однієї, як у [3]. Також треба обговорити, чому не спостерігаємо наявності експоненційних вкладів для енергій активації електропровідності EI та EIO , а також чому екстраполяція температурних ходів для енергій активації іонізації для кривих 1 і 3, рис. 1 прямими лініями до нуля дає температури (273 та 310 °C), які помітно менші за величину критичної температури води (374 °C), лише за якої сили міжмолекулярних взаємодій обнуляються.

Зіставлення в обговоренні енергій активації електропровідності та течії разом можливе, оскільки обидва ці процеси відбуваються під дією зовнішніх сил, хоч і різних за своєю природою.

Мета та завдання роботи.

Метою роботи є альтернативне пояснення природи електропровідності чистої води як міжмолекулярного механізму та пропозиція нової інтерпретації результатів розрахунків роботи [3], уточнення її деталей. Для досягнення цієї мети було вирішені такі завдання:

1. Зіставлення та обговорення температурних залежностей, їх більш детальних відмінностей для енергій активації для процесів електропровідності в рамках моделі Б'єрруму та для течії води.

2. Обговорення змін для механізму генерації дефектів ВЗ внаслідок одночасного обертання двох молекул води, а не однієї, як в роботі [3].

3. Розгляд температурних особливостей енергій активації за іонним добутком чистої води та зіставлення їх з особливостями для енергій активації течії – для молекул, що входять та що не входять у склад водних кластерів.

Аналіз міжмолекулярних взаємодій у воді. Обговорення результатів.

Зміна знака енергії активації EIO та зменшення

іонного добутку майже на 40 порядків на лінії насичення вище критичної точки води для пари свідчить про те, що даний механізм іонізації спостерігається лише у рідкій фазі води та відсутній у газовій. Також він може свідчити про наявність якогось ефективного механізму нейтралізації зарядів L і D дефектів сітки ВЗ у воді при температурах поблизу і вище 250 °C.

Даний висновок вступає в серйозну суперечність з моделлю іонізації молекул води на іони гідронію OH^- і гідроксонію H_3O^+ (1), добуток величин концентрацій яких зі зростанням температури має тільки зростати, не мати максимуму при 250 °C, а тим більш подальшого зменшення іонності з нагріванням.

Однак цей максимум можна пояснити наявністю у воді структурних L і D дефектів, які почнуть швидше рекомбінувати у воді з нагріванням поблизу і вище 250 °C внаслідок зменшення їхнього часу життя, недостатнього для їхнього довгого існування, вільного переміщення цих дефектів та їх псевдозарядів у воді. Температуру, за якій енергія активації EI (3) лінійно обтулиться (рис. 2, крива 2), за даними [12], мабуть, можна пояснити зменшенням часу життя дефектів в інтервалі температур 0... 200 °C. А для цієї же температури для енергії активації EIO за даними [13] (рис. 2, крива 4), – з урахуванням, під час осереднення даних експериментів у більш широкому діапазоні температур, факту наявності максимуму іонності поблизу 250 °C та подальшого нелінійного зменшення іонності води з нагріванням. Відзначимо, що у випадку значних внутрішньомолекулярних сил збудження іонізації енергія активації іонізації повинна менше зменшуватися з ростом температури.

Згідно [13] зростання тиску збільшує температуру максимуму іонного добутку. Це можна пояснити зменшенням рухливості молекул із зростанням тиску, що веде до зменшення при цьому ймовірності рекомбінації дефектів. Але лише за тиску 200 МПа, що на порядок більше критичного тиску, максимум зміщується до критичної температури води. Це говорить про великі внутрішні сили, що задіяні у цьому процесі та які додатково зростають із ростом тиску.

Для випадку наявності L і D дефектів структури ВЗ, строго кажучи, треба говорити не про іонізацію молекул води, а про явище псевдоіонізації у воді та появу псевдоіонів. Також треба розрізняти явище та час генерації L і D дефектів та значно більший час існування (життя) і переміщення цих дефектів у об'ємі води. Відзначимо, що даний механізм електропровідності у воді має деяку якісну схожість з електронно-дірковою провідністю, що спостерігається в напівпровідниках.

Збудження під час такої псевдоіонізації буде передаватися по чергово від однієї молекули до нової, при можливості збереження основної енергії збудження однією з молекул. "Розмазування" заряду на кількох молекулах призведе до зменшення сил взаємодій та енергії переміщення заряду [2], тому збуджений стан, як квазічастинка, солітон може стати більш стійким і з більш довгим часом життя.

Енергія активації електропровідності E_I при утворенні нових дефектів структури ВЗ повинна кратно зростати порівняно з енергією активації течії у зв'язку з поворотом молекули навколо однієї з її осей ВЗ з одночасним розривом трьох інших зв'язків. У разі наявності L або D дефекту для обертання молекули потрібно розірвати лише два її зв'язка. При повороті молекули з'являються або зникають два або нуль структурних дефекта [1-4], та відбувається зміщення наявного дефекту. Для генерації дефектів потрібні значні енергія та час, тоді як для переміщення існуючих дефектів ВЗ, без генерації нових дефектів, необхідна лише наявність зовнішнього електричного поля.

При протилежних обертаннях двох сусідніх молекул відбувається значна компенсація сумарного моменту імпульсу цих молекул. Внаслідок непаралельності напрямків осей обертання молекул повна компенсація сумарного моменту імпульсу неможлива. При цьому з'являються або зникають 0, 2 або 4 структурних L і D дефекта ВЗ, а також відбувається переміщення існуючого дефекту та розривається чотири зв'язка. Генерація чотирьох структурних дефектів ВЗ вимагає вдвічі більшої енергії, ніж для двох, і тому такий варіант відпадає. Енергетично найімовірніша анігіляція дефектів, потім – переміщення наявного L або D дефекту, який після виникнення може досить довго подорожувати в об'ємі води до своєї анігіляції (рекомбінації). Оскільки після повороту молекули та зміщення дефекту загальна кількість дефектів та загальна енергія нового стану системи майже не зміниться, то дефект легко переміститься далі в об'єм води.

У процесі обертання одна з молекул, для якої умови (енергія, відстані, фази коливань) найбільш сприятливі, є якби лідером. Тому якщо обертання сусідньої молекули для даного дефекту енергетично не вигідно, може відбуватися обертання, будь-якої з трьох, іншої сусідньої молекули лідера, збудження якої вимагатиме меншої енергії. Зокрема, молекулу з водного кластера з більшою енергією на величині експоненційного вкладу (2) повернути буде менш вигідно. Для окремої молекули експоненційний вклад може бути ще більшим, оскільки він осереднений за всіма молекулами. Під час течії рух молекул йде відразу в усьому об'ємі, включаючи кластери, тоді як при русі L і D дефектів ВЗ обертаються окремі молекули. Їх рух йде часто по найслабшим зв'язкам, минаючи кластерні молекули з більш сильнішими зв'язками. Тому в енергії активації іонізації відбувається вклад не всієї величини енергії активації течії, а лише від її лінійного вкладу (2), без експоненційного вкладу, що відповідає додатковому внеску від молекул з водних кластерів.

Спрямовані зустрічні потоки L і D дефектів у електричному полі з нагрівом будуть частіше перетинатися та рекомбінувати. Це пов'язано з тим, що з нагріванням від 0 °C до 250 °C найголовнішим є зростання на чотири порядки іонного добутку [13] та, відповідно, зростання на два порядки кількості L і D дефектів у воді. Також відбувається зростання амплітуд коливань молекул внаслідок ослаблення зв'язків молекул, зростання їх рухливості при

значних діючих електростатичних силах тяжіння між псевдозарядами L і D дефектів.

Ці електричні сили тяжіння між псевдозарядами L і D дефектів ведуть до зростання ймовірності рекомбінації дефектів та зменшення часу їхнього життя відносно моделі Арреніуса - Френкеля. У результаті це буде вести до зменшення кількості L і D дефектів у воді, що веде при розрахунках до зменшення величини енергії активації іонізації та, у кінцевому результаті цього – до зменшення температури, за якої ця енергія активації повинна лінійно обнулитися. Саме це пояснює причину наявності максимуму іонності у воді при 250 °C. Аналогічна модель рекомбінації можлива також для протону та гідронію (гідроксилу), але в цій моделі буде значно більшою енергія активізації іонізації.

В випадку руху існуючого дефекту ВЗ під дією зовнішнього електричного поля енергія збудження буде малою або нульовою, тому швидкість передачі іонного збудження через ланцюжки ВЗ молекул може бути досить великою. Можна припустити, що неповна компенсація моменту імпульсу при переміщеннях дефектів може навіть іноді сприяти більш легкому переміщенню дефекту та його псевдозаряду під дією зовнішнього електричного поля далі до наступної молекули по ланцюжку ВЗ.

Поверхневий шар води завжди має збільшену енергію молекул [2, 4], в ньому можна очікувати більшої іонізації, а також в ньому активно руйнуються кластери. Електропровідність у цьому шарі води може зрости навіть на декілька порядків із зростанням площі поверхні, що спостерігали на поверхні дрібних зерен кристалів алмазів, пропорційно їх площі поверхні [14]. Тому на електричних контактах є можливим перехід механізму електропровідності через L і D дефекти в об'ємі води на механізм внутрішньомолекулярної іонізації молекул в поверхневому шарі. Однак можливість для дії такого механізму зміни іонізації теж потребує обговорення та розрахунків.

Можна припустити наступний механізм електропровідності молекул в поверхневому шарі води. Внаслідок наявності сильних зв'язків у воді, у молекули в поверхневому шарі, швидше за все, буде задіяно три зв'язки і лише один розірваний. Під дією зовнішнього електричного поля молекула може іонізуватися, але вона також може повернутися, що потребує меншої енергії активізації. При цьому повороті вона генерує і переносить L і D дефекти з їх псевдозарядами в об'єм води. Її незкомпенсований момент імпульсу змушує обертатися сусідню молекулу, що переносить дефекти ВЗ далі в об'єм води. Усього розривається до чотирьох зв'язків цих молекул. Далі йде передача дефектів та їх псевдозарядів під впливом зовнішнього електричного поля по ланцюжкам зв'язків.

Для випадку генерації L і D дефектів в об'ємі води маємо: молекула - лідер розриває 3 зв'язки, друга молекула – ще два зв'язки та разом – п'ять зв'язків. Тому генерація L і D дефектів на існуючому дефекті з розривом чотирьох зв'язків є енергетично більш вигідною та більш ймовірною. Таким чином, в нас в енергії активації іонізації буде внесок від

розриву чотирьох зв'язків молекул, що не входять у водні кластери.

Проведення лінійної екстраполяції, типу (3), розрахункових точок енергії активації іонізації води до критичної температури показує, що для найкращого проходження цієї апроксимуючої кривої через точки за даними [12] (рис. 2, крива 1) в інтервалі температур 15...85 °C замість множника $4 \cdot E_{a.lin} = 61,0$ кДж/моль по (2) [6] отримаємо величину $4 \cdot E_{a.lin}^* = 58,5$ кДж/моль (рис. 2, крива 5). Це зменшення можна пояснити, зокрема, наявністю надлишку енергії в дефектів. Перевищення перших точок (поблизу 0 °C) над лінією цієї апроксимації та над $4 \cdot E_{a.lin}$ дає можливість припустити наявність малого за величиною експоненційного вкладу,

величиною 5...10% енергії активації іонізації води. Однак у разі лінійної апроксимації з повним множником $4 \cdot E_{a.lin}$ (2) похибки розрахунку зростають, аналогічно як для апроксимації (3) (рис. 2, криві 1 і 2), але величину експоненційного вкладу в енергію активації іонізації тоді можна очікувати близької до нуля. Це збігається з тим, що молекули з водних кластерів не дають внесок у енергію активації іонізації. Апроксимація для E_{IO} (рис. 2, крива 4) дає величину множника близькою за величиною (61,5 кДж/моль). Це дозволяє вважати величину енергії активації іонізації при температурі 0 °C та множника для її лінійної апроксимації $4 \cdot E_{a.lin} = 61,0$ кДж/моль досить надійною величиною.

E_l , кДж/моль

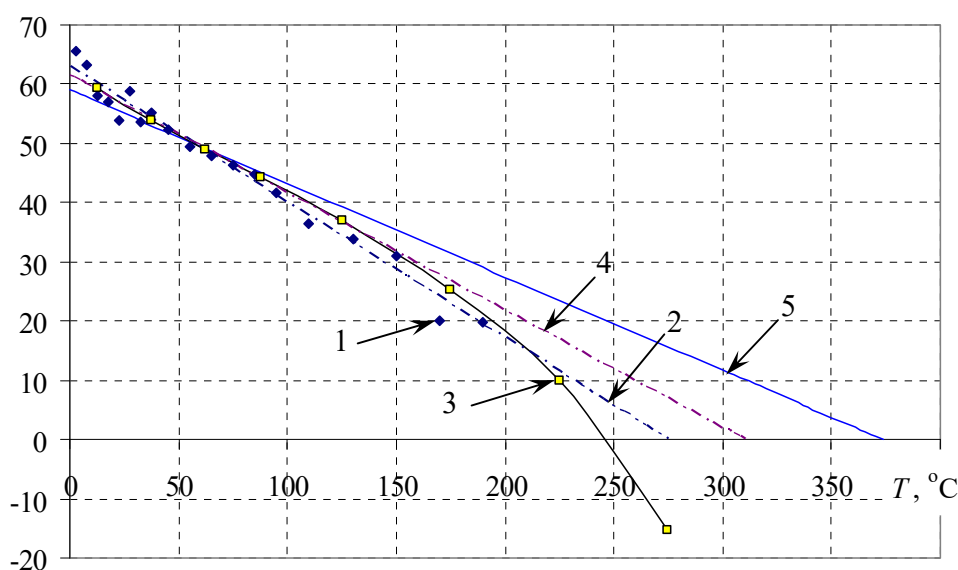


Рис. 2. Температурні залежності енергії активації за іонним добутком у воді та для течії. Криві: 1 – E_l по [12], 2 – апроксимація E_l (3) по [12], 3 – E_{IO} по [13], 4 – апроксимація E_{IO}^* по [13], 5 – лінійний вклад для течії (2) $4 \cdot E_{a.lin}^*$.

Можна вважати доведеним, що в процесі електропровідності та іонізації молекул води задіяні не внутрішньомолекулярні сили іонізації гідроксонію і протону, а міжмолекулярні сили. Даний механізм, відомий для льоду, як модель Б'єррума, у рідкій фазі води замаскований високою електропровідністю через іони солей та, можливо, через більш легшу іонізацією молекул у поверхневому шарі. При цьому в об'ємі води, швидше за все, переміщуються не реальні протони з великою енергією іонізації, а фіктивні псевдозаряди L і D дефектів ВЗ з меншою енергією псевдоіонізації.

Оскільки величина іонного добутку корелює з величиною рН, то може виникнути необхідність уточнення теорії рН-метрії, яка визначається взаємодіями всіх молекул та іонів у водних розчинах, у тому числі й наявністю в них псевдоіонів L і D дефектів ВЗ та їх роллю у всіх фізико-хімічних процесах у воді.

Висновки.

1. У механізмі псевдоіонізації води задіяні, швидше за все, не великі внутрішньомолекулярні сили із збудженням і рухом протонів, а більш слабкі міжмолекулярні сили. Електропровідність чистої води обумовлена наявністю в ній L і D дефектів ВЗ та переміщенням подвійних локальних псевдозарядів дефектів структури ВЗ води величиною $\pm(0,6...1)e$ у зовнішньому електричному полі.

2. Для мінімізації сумарного моменту імпульсів молекул при генерації L і D дефектів ВЗ є необхідним поворот на 120° двох молекул води щодо сусідів при їх близько протилежних напрямках обертань навколо власних осей зв'язків з одночасним розривом чотирьох інших ВЗ цих молекул. Тому енергія активації електропровідності дорівнює чотирьом величинам лінійного вкладу енергії активації течії від молекул води, що не входять у водні кластери.

3. Експоненційний внесок в енергію активації електропровідності води відсутній або малий,

оскільки L і D дефекти структури ВЗ під час їх генерації не можуть пройти через кластери, не зруйнувавши їх, та маючи можливість реалізувати поворот другої найближчої до них молекули за енергетично більш легшим шляхом.

4. Наявність максимуму іонного добутку води поблизу 250 °С зумовлена швидким зменшенням часу життя L і D дефектів ВЗ внаслідок зростання кількості цих дефектів та їх псевдозарядів з нагріванням та росту ймовірності їх рекомбінації. Це веде до додаткового зменшення для всіх значень енергії активації електропровідності води та, у тому числі й для температури, за якою чекаємо її лінійного обнулення. У випадку внутрішньомолекулярних сил збудження іонів енергія активації іонізації повинна менше зменшуватися з ростом температури.

Таким чином, особливості іонного добутку води – наявність його максимуму, відповідність величини енергії активації іонізації до кратної котирьом величинам лінійних вкладів енергії активації течії – свідчать про високу ймовірність пояснення природи механізму електропровідності чистої води як наслідок наявності в ній структурних L і D дефектів ВЗ моделі Б'єррума.

Список літератури

1. Bjerrum N.K. Structure and properties of the ice / Science, 1952, V. 115, N 2989, P.385-390.
2. Антонченко В.Я., Булавін Л.А та ін. Моделювання характеристик водних систем / Укр. фіз. журн., Огляди, 2012. Т. 7, №2, С. 100-175.
3. Малафаєв Н.Т. Применение модели Б'єррума к электропроводности чистой воды / ScienceRise", Харьков, 2019. – № 11 (64) – С. 43–48 (DOI: 10.15587/2313-8416.2019.188649).
4. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды – пер. с англ. — Л.: Гидрометеоиздат, 1975. — 280 с.
5. Берсукер И. Б. Эффект Яна — Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. — М.: Наука, 1987. — 344 с.
6. Малафаєв Н.Т. О взаимодействиях и динамике молекул в чистой воде //ЕЕJET, Східно- європейський журнал передових технологій, Харків, 2011. №4/8(52). С.48-58. (<http://journals.uran.ua/eejet/article/view/1465/1363>).
7. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.. Теория абсолютных скоростей реакций — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1948. — 584 с.
8. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей – Изд-во АН СССР, М.-Л.: 1959. – 253 с.
9. Ривкин С. А., Александров А. А. Теплофизические свойства воды и водяного пара — 2-е изд., М.: Энергия, 1980. — 422 с.
10. Малафаєв М.Т., Воронцова Ж.В. Кластери у воді // Вісник НТУ «ХП», 36. наук. праць. Тематичний вип. «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків: НТУ «ХП»– 2011. – № 43. – С. 3-7.
11. Малафаєв М.Т., Гапонова О. О., Школьнікова Т.В. Порівняння температурних залежностей енергії активації для течії та дифузії у чистій воді // Вісник НТУ «ХП», Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія – Харків: НТУ «ХП» – №1(7), 2022. – С. 14-21. (DOI: <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2022.02>).
12. Гоноровский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник химика – Киев: Наук. Думка, 1987,– 830 с.
13. Revised Release on the Ionization Constant of H2O, 2019. <http://www.iapws.org/relguide/Ionization.pdf>
14. V. G. Artemov, E. Uykur et al. Anomalous high proton conduction of interfacial water // J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 9, 3623–3628. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c00910>

References (transliterated)

1. Bjerrum N.K. Structure and properties of the ice / Science, 1952, V. 115, N 2989, P.385-390.
2. Antonchenko V.Ya., Bulavin L.A., et al. Modelyuvannya kharakterystyk vodnykh sistem [Model of characteristics of water systems] / Ukr. fiz. Zh., Ogladi, 2012. V. 7, No. 2, S. 100-175.
3. N. Malafayev Primeniye modeli B'yerruma k elektroprovodnosti chistoy vody [Application of the Bjerrum model to pure water electric conductivity] / ScienceRise", Kharkiv, 2019. - No. 11 (64) - P. 43–48 (DOI: 10.15587/2313-8416.2019.188649).
4. Eisenberg, D., Kauzmann, W. (2005). The structure and properties of water. Oxford University press, 308.
5. Bersuker, I. (1984). The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry. Plenum. New York, 319.
6. Malafayev, N. T. (2011). O vzaimodeistviyakh i dinamike molekul v chistoy vode. Vostochno – evropeyskiy zhurnal peredovyh tehnologiy. 52, №4/8, 48–58. Available at: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/1465/1363>
7. Glaeston S. Theory of absolute reaction rates / S. Glaeston, K. Leidler, G. Eyring. - M.: Publishing house of foreign countries. literature, 1948. -- 584 p.
8. Frenkel Ya.I. Kineticheskaya teoriya zhidkostey [Kinetic theory of liquids] - Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, M.-L. : 1959. - 253 p.
9. Rivkin S. A., Alexandrov A. A. Teplofizicheskiye svoystva vody i vodyanogo para [Thermophysical properties of water and water vapor] - 2nd ed., M.: Energy, 1980. -- 422 p.
10. Malafayev M.T., Vorontsova Zh.V. Klasteriy u vodi [Clusters near the water] // Bulletin of NTU "KhPI", Zb. Sciences. prats. Thematic issue. "New solutions in modern technologies". - Kharkiv: NTU "KhPI" - 2011. - No. 43. - P. 3-7.
11. Malafayev M.T., Gaponova O. O., Shkolnikova T.V. Porivnyannya temperaturnykh zalezhnostey enerhiy aktyvatsiyi dlya techiyi ta dyfuziyi u chystiy vodi [Balance of temperature deposits of energy activation for flow and diffusion in clean water] // Bulletin of NTU "KhPI", Series: Chemistry, chemical technology and ecology - Kharkiv: NTU "KhPI" - No. 1 (7), 2022. - P. 14-21 . (DOI: 10.20998/2079-0821.2022.02).
12. Gonorovsky I.T., Nazarenko Yu.P., Nekryach E.F. Kratkyy spravochnik khimika [Quick reference chemist] - Kiev: Nauk. Dumka., 1987, - 830 s.
13. Revised Release on the Ionization Constant of H2O. 2019. <http://www.iapws.org/relguide/Ionization.pdf>
14. V. G. Artemov, E. Uykur et al. Anomalous high proton conduction of interfacial water J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 9, 3623–3628. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c00910>

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Малафаєв Микола Тимофійович (Malafayev Nikolay) – кандидат фізико-математичних наук – доцент кафедри енергетики і фізики, Харківський державний університет харчування та торгівлі – м. Харків – Україна – Телефон: (050) 967-03-94 – ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1829-089X> – e-mail: mn949@gmail.com

Гапонова Олена Олександрівна (Gaponova Olena) – кандидат технічних наук, доцент. Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів,, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8695-251X>; e-mail: gaponova.czn@gmail.com

Школьнікова Тетяна Василівна (Shkolnikova Tetiana) – кандидат технічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3803-4156>; e-mail: shkvtv192@gmail.com

Надійшла (received) 10.09.2023

R. MYGUSHCHENKO, M. VOLOBUYEV, I. ASIEIEVA, O. KROPACHEK, V. BALIEV

METROLOGICAL STUDY OF THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE DISSOCIATION OF ACETIC ACID

This article is devoted to the study of the dissociation reaction of acetic acid at a temperature change in the range from room (20 °C) to 75 °C. In the course of research, the methods were considered, the classification of the considered methods was carried out, and the methodology of the experiments was formulated. The selected technique reflects the express measurement of the hydrogen *pH* indicator using a portable *pH*-meter. Experiments were carried out in laboratory conditions – Lincoln Park, Chicago, USA. Acetic acid with a concentration of 6 mol/l was chosen as the basis. By adding a distilled water, a base concentration of 1 mol/l was obtained. Nodal temperature points were selected for measurements (four points in the temperature range of 20 °C – 75 °C); five experimental samples of acetic acid (1 mol/l) were formed; the analysis of the measurement results at nodal points was carried out for the accuracy of the measurement results of five test samples of acetic acid using first- and second-order statistical moments (mathematical expectation and variance); accuracy characteristics of experimental data (instrumental and methodical errors) were estimated. Research samples (acetic acid samples) were brought to the nodal points with a positive temperature gradient using a steam bath. The measurement error estimate was determined by the accuracy class of the device and was 0.1%. The obtained *pH* values were converted to the number of hydrogen cations, followed by the determination of the degree of dissociation and the dissociation constant. These determinations were carried out under the condition of ensuring chemical equilibrium. The nature of the behavior of the degree and constant of dissociation when the temperature of the test samples changes is clearly non-linear. In the course of research, the main measurement errors were established, the main of which is the nonlinearity of the transformation. Quantitative values of nonlinearity errors were determined by the method of measurements with multiple observations using the Student's correction factor. The article provides conclusions based on the results of research and presents the prospects for temperature correction of *pH*-meters to eliminate the temperature component of the error of *pH*-meters.

Keywords: acetic acid, concentration, *pH*-meter, dissociation, degree of dissociation, dissociation coefficient, temperature, nonlinearity, error, accuracy class

Р.П. МИГУЩЕНКО, М.М. ВОЛОБУЄВ, І.В. АСЄЄВА, О.Ю. КРОПАЧЕК, В.М. БАЛЄВ

МЕТРОЛОГІЧНЕ ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРИ НА ДИСОЦІАЦІЮ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Дана стаття присвячена дослідженню реакції дисоціації оцтової кислоти при зміні температури в діапазоні від кімнатної (20 °C) до 75 °C. У ході досліджень було розглянуто методи, виконано класифікацію розглянутих методів та сформульовано методику реалізації експериментів. Вибрана методика відображає експрес-вимірювання водневого показника *pH* за допомогою портативного *pH*-метра. Досліди здійснювались в лабораторних умовах – Лінкольн Парк, Чикаго, США. За основу була обрана оцтова кислота концентрації 6 моль/л. Шляхом додавання дистильованої води отримано базову концентрацію 1 моль/л. Для проведення вимірювань було відібрано вузлові температурні точки (чотири точки в діапазоні температур 20 °C – 75 °C); було сформовано п'ять дослідних зразків оцтової кислоти (1 моль/л); проведено аналіз результатів вимірювання у вузлових точках на предмет кучності результатів вимірювання п'ятих дослідних зразків оцтової кислоти з використанням статистичних моментів першого та другого порядку (математичне очікування та дисперсія); оцінено точнісні характеристики експериментальних даних (інструментальні та методичні похибки). Виведення на вузлові точки зразків дослідження (зразків оцтової кислоти) здійснювались з додатним градієнтом по температурі за допомогою парової бані. Оцінка похибки вимірювань визначалась класом точності приладу і становила 0.1 %. Отримані значення *pH*, перетворені на кількість катіонів водню, з подальшим визначенням ступеня дисоціації та константи дисоціації. Дані визначення здійснювались із умови забезпечення хімічної рівноваги. Характер поведінки ступеня та константи дисоціації при зміні температури дослідних зразків має явно нелінійний характер. У ході досліджень встановлені основні похибки вимірювань, основним з яких є похибка нелінійності перетворення. Кількісні значення похибок нелінійності визначалися методом вимірювань із багаторазовими спостереженнями з використанням поправного коефіцієнта Стьюдента. У статті наведено висновки за результатами досліджень та подано перспективи температурної корекції *pH*-метрів для усунення температурної складової похибки роботи *pH*-метрів.

Ключові слова: оцтова кислота, концентрація, *pH*-метр, дисоціація, ступінь дисоціації, константа дисоціації, температура, нелінійність, похибка, клас точності

Р.П. МИГУЩЕНКО, М.Н. ВОЛОБУЕВ, И.В. АСЄЄВА, О.Ю. КРОПАЧЕК, В.Н. БАЛЕВ

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДИССОЦИАЦИЮ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Данная статья посвящена исследованию реакции диссоциации уксусной кислоты при изменении температуры в диапазоне от комнатной (20°C) до 75°C. В ходе исследований были рассмотрены методы, выполнена классификация рассмотренных методов и сформулирована методика реализации экспериментов. Выбранная методика отражает экспресс-измерение водородного показателя *pH* с помощью портативного *pH*-метра. опыты проводились в лабораторных условиях – Линкольн Парк, Чикаго, США. За основание была выбрана уксусная кислота концентрации 6 моль/л. Путем добавления дистиллированной воды получена базовая концентрация 1 моль/л. Для проведения измерений были отобраны узловые температурные точки (четыре точки в диапазоне температур 20 – 75 °C); было сформировано пять опытных образцов уксусной кислоты (1 моль/л); проведен анализ результатов измерения в узловых точках на предмет кучности результатов измерения пяти опытных образцов уксусной кислоты с использованием статистических моментов первого и второго порядка (математическое ожидание и дисперсия); оценены точные характеристики экспериментальных данных (инструментальные и методические погрешности). Выводы на узловые точки образцов исследования (образцов уксусной кислоты) осуществлялись с положительным градиентом по температуре с помощью паровой бани. Оценка погрешности измерений определялась классом точности и составляла 0.1 %. Получены значения *pH*, превращенные в количество катионов водорода, с последующим определением степени диссоциации и константы диссоциации. Данные определения осуществлялись из условия обеспечения химического равновесия. Характер поведения степени и константы диссоциации при изменении температуры опытных образцов носит явно нелинейный характер. В ходе исследований установлены основные погрешности измерений, основным из которых является погрешность нелинейности превращения. Количественные значения погрешностей нелинейности определялись методом измерений с многократными наблюдениями с использованием поправочного коэффициента Стьюдента. В статье приведены выводы по результатам исследований и представлены перспективы температурной коррекции *pH*-метров для устранения температурной составляющей погрешности *pH*-метров.

Ключевые слова: уксусная кислота, концентрация, *pH*-метр, диссоциация, степень диссоциации, константа диссоциации, температура, нелинейность, погрешность, класс точности

The aim and objectives of the study. Acetic acid is one of the most common in production and at home [1]. The use of this acid is very diverse. In the chemical industry, it is used to produce plastics, dyes, medicines, artificial fiber, etc. In the food industry, acetic acid is a preservative, acidity regulator and food additive. Salts of acetic acid are used for primary etching when dyeing fabrics. Acetic acid is widely used as a solvent.

The wide distribution of acetic acid in production (for various industries) and in everyday life determines the external conditions for the presence of this acid. External conditions of stay are, first of all, characterized by environmental parameters.

One of the most common environmental parameters is temperature [2]. Assessing the effect of temperature on the concentration of acetic acid CH_3COOH in mol/l is quite relevant. Moreover, studies on this issue have not been identified in the reference literature. It was only possible to determine that CH_3COOH , acetic acid bacteria, acetic acid and foreign microorganisms die when acetic acid is heated to critical temperatures (110°C).

The purpose of these studies is to determine the effect of temperature changes on the concentration of acetic acid CH_3COOH in mol/l .

To achieve this goal, it is necessary to set and solve a number of tasks. In particular:

- formulate the initial parameters (concentration) of acetic acid;
- determine the temperature range for research;
- set the number of temperature points to measure the concentration of acetic acid in the selected temperature range;
- formulate requirements for the laboratory where research will be carried out;
- select basic methods for determining the concentration of acetic acid;
- determine the basic and auxiliary equipment when carrying out measurements;
- develop methods for determining the concentration of acetic acid; methods should be based on the selected basic methods;
- conduct experiments to determine the concentration of acetic acid;
- process the obtained experimental data;
- formulate conclusions and prospects for further research.

These and other problems need to be solved during research.

Methods and equipment. Successful solution of set goals and objectives requires analysis of possible methods, selection of equipment and development of experimental techniques.

The variety of methods of analysis and synthesis that are used in chemical research can be reduced to some basic ones. These basic methods need to be considered for the further construction of methods that will help solve the problems.

The implementation of methods, as a rule, occurs in laboratory conditions using specialized equipment [3].

The main positions regarding equipment also require detailed consideration.

The main methods used in experimental studies are the following:

1) Titration method, which is based on the expression:

$$C_{\kappa} \cdot V_{\kappa} = C_{\text{ш}} \cdot V_{\text{ш}}, \quad (1)$$

where C_{κ} – acid concentration;

V_{κ} – acid volume;

$C_{\text{ш}}$ – alkali concentration;

$V_{\text{ш}}$ – alkali volume.

Formula (1) determines the equilibrium of the concentration of hydrogen cations $C[\text{H}^+]$ when mixing acid and alkali.

2) A method for producing acid solutions with different mass fractions is necessary to obtain acid solutions of different concentrations by mixing with a neutral liquid. Distilled water is used to change the concentration of acetic acid. The direct proportions of the components – acetic acid and distilled water are determined by the formula:

$$\frac{\text{Acid}}{\text{Water}} = \frac{Z2}{Y2}, \quad (2)$$

where $Y2$ – water percentage;

$Z2$ – percentage of concentrated acid

3) Method for determining the pH value using a pH -meter.

The concentration of acid solution is closely related to such parameter as the pH value [4], which is a measure of the acidity of solutions. The pH parameter itself is a way of expressing the activity of hydrogen cations $C[\text{H}^+]$ in solutions and is uniquely related, under equilibrium conditions, to the acid concentration.

The analysis of the presented methods clearly identified the experiment using a pH -meter as basic.

A portable pH -meter is used to study the effect of temperature on the pH value (which often occurs in field conditions), [5]. The type of portable pH -meter used is shown in Fig. 1. The research itself took place at the Lincoln Park Chemical Laboratory, Chicago, USA.



Fig. 1. Portable pH meter

Experimental results. The experiment, carried out at the Lincoln Park laboratory, implements a rapid measurement process and is based on the determination of *pH* values. *pH* values indirectly characterize the concentration of acetic acid, and express measurements using a *pH*-meter allow you to expand the temperature range of CH_3COOH and eliminate the increased value of methodological error in measurement. The hardware error of the *pH* meter needs to be studied.

The results of determining the *pH* values of acetic acid at temperatures of 20 °C, 35 °C, 50 °C, 75 °C are summarized in Table 1.

The experiment used a measurement method through multiple observations. The sample of values consisted of five observations, which is sufficient to make a decision.

For the experiment, a solution of acetic acid with a concentration of 1 mol/l was used, obtained by mixing the original acetic acid with a concentration of 6 mol/l (10 ml) and distilled water (50 ml) (2).

Table 1

Results of determining the *pH* values of CH_3COOH at different temperatures CH_3COOH

Test	$T_1, ^\circ\text{C}$ (20 °C)	$T_2, ^\circ\text{C}$ (35 °C)	$T_3, ^\circ\text{C}$ (50 °C)	$T_4, ^\circ\text{C}$ (75 °C)
1	2.1	2.1	1.8	1.6
2	2.0	1.8	1.7	1.3
3	2.1	1.9	1.8	1.1
4	2.0	1.9	1.7	1.1
5	2.1	1.8	1.5	1.0

The results are presented in Table 1 look quite densely. But the assessment of the instrumental measurement error requires some statistical processing.

Analysis of experimental results. The obtained experimental results require certain processing. This is necessary to obtain reliable assessments of the results, correct interpretation, drawing conclusions and formulating ways for further research.

Definition of statistical moments of the 1st and 2nd order. Characteristics that demonstrate the behavior of the *pH* value when the temperature changes in the range of 20 °C – 75 °C are set based on the data in Table 1. Experiments were carried out for five samples with a concentration of $C_k = 1 \text{ mol/l}$.

Based on the data from the same Table 1, a range of characteristics is constructed that demonstrates the behavior of the *pH* value with temperature changes. The range of characteristics itself is shown in Fig. 2.

The presence of Table 1 data and the range of characteristics (Fig. 1) allows to determine the statistical moments of the 1st and 2nd order – mathematical expectation (*M*), dispersion (*D*), standard deviation (*SD*) [6]. The indicated statistical points are presented in Table 2.

Fig. 3 shows a graphical dependence identifying the change in the mathematical expectation of the *pH* value as a function of temperature. Fig. 4 shows a graphical dependence identifying the change in the dispersion of the *pH* value as a function of temperature. Data for graphical dependencies are obtained from Table 2.

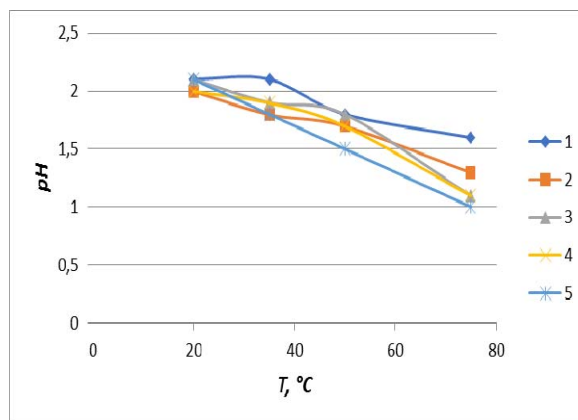


Fig. 2. Range of characteristics $pH = f(T)$:

1 – test 1; 2 – test 2; 3 – test 3;
4 – test 4; 5 – test 5.

Table 2

Table of mathematical expectation, dispersion, standard deviation

<i>T</i>	<i>M</i>	<i>D</i>	<i>SD</i>
20 °C	2.06	0.003	0.012
35 °C	1.90	0.015	0.060
50 °C	1.70	0.015	0.060
75 °C	1.22	0.057	0.228

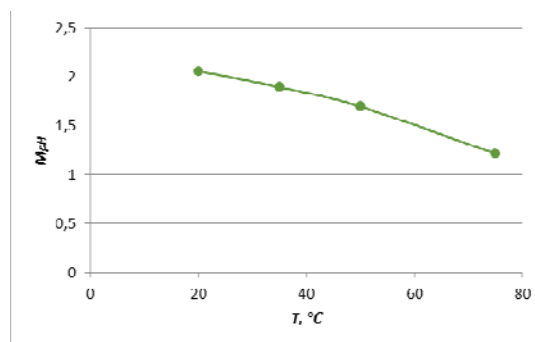


Fig. 3. Dependence $M_{pH} = f(T, ^\circ\text{C})$

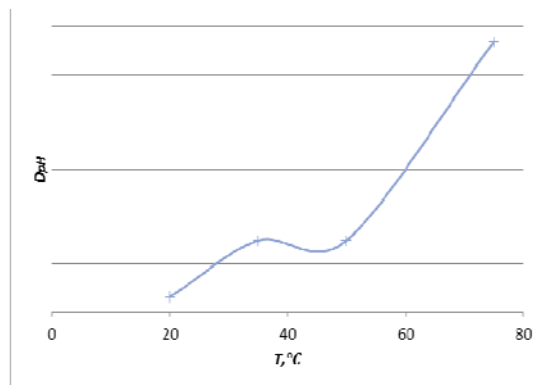


Fig. 4. Dependence $D_{pH} = f(T, ^\circ\text{C})$

According to Fig. 4 it is obvious that the spread of characteristics at a temperature of 75°C (dispersion and standard deviation data) is an order of magnitude higher than at temperatures of 20°C, 35°C, 50°C. This indicates

either a methodological error (inaccurate measurement) or an instrumental error (the normal operation of a pH meter is limited to a certain temperature range, the pH meter does not work well at high temperatures).

Definition of dissociation parameters. Dissociation parameters are important components when analyzing the behavior of an acid under conditions of temperature change. The main dissociation parameters include [7]:

- degree of dissociation α ;
- dissociation constant K_a .

Conversion of molar concentration to mass concentration is determined from the formula:

$$\omega = \frac{C_M \cdot M}{10 \cdot \rho}, \quad (3)$$

where C_M – molar concentration (1 mol/l) of solution;

ω – mass fraction of acid (%) in solution;

ρ – density of acetic acid solution (g/cm^3). For a solution of acetic acid with $C_M = 1 \text{ mol/l}$ – the density $\rho = 1.0 \text{ g/cm}^3$ (For a solution of acetic acid);

M – molar mass of acetic acid (g/mol).

From (3) the mass fraction of acetic acid in the solution is determined:

$$\omega = \frac{1 \text{ mol/l} \cdot 60 \text{ g/mol}}{10 \cdot 1 \text{ g/cm}^3} = 6\% .$$

The result obtained determines that the 1 mol/l acetic acid solution used in the research is equivalent to table edible vinegar. Working with such a solution of acetic acid does not require any special precautions.

As for the molar concentration of acetic acid C_M , it determines the concentration of hydrogen cations $C[H^+]$ under equilibrium conditions [8].

The transition from pH number to $C[H^+]$ is carried out according to the formula:

$$pH = -\lg(C[H^+]). \quad (4)$$

From formula (4) it follows:

$$C[H^+] = 10^{-pH}. \quad (5)$$

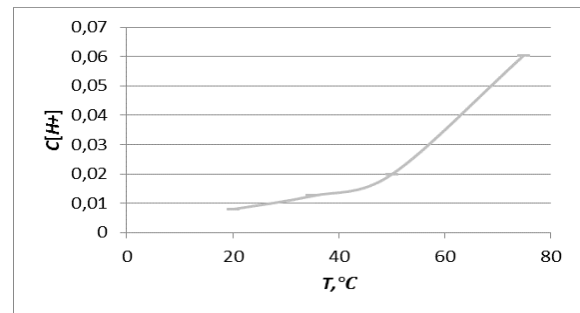
Based on (4) and (5), the Table 3 was formed.

Table 3

The data pH and $C[H^+]$ for temperatures 20°C, 35°C, 50°C, 75°C

$T, ^\circ C$	20	35	50	75
pH (averaged)	2.09	1.90	1.70	1.22
$C[H^+]$	0.0081	0.0126	0.0199	0.0603

Dependence $C[H^+] = f(T, ^\circ C)$ for the experiment according to the data in Table 3 is shown in Fig. 5.

Fig. 5. Dependence $C[H^+] = f(T, ^\circ C)$

The degree of dissociation α at temperatures of 20 °C, 35 °C, 50 °C, 75 °C is determined by the formula:

$$\alpha = \frac{n}{N} = \frac{C[H^+]}{C_M} = \frac{10^{-pH}}{1.0}. \quad (6)$$

As $C_M = 1.0$, then, based on (6):

$$\alpha = C[H^+] = 10^{-pH}. \quad (7)$$

Dissociation constant K_a at temperatures of 20 °C, 35 °C, 50 °C, 75 °C is determined by the formula [9]:

$$K_a = \frac{C[H^+] \cdot C[CH_3COO^-]}{C[CH_3COOH]} .$$

This formula, subject to equilibrium, is presented as follows:

$$K_a = \frac{10^{-pH}}{C_M - 10^{-pH}} \quad (8)$$

The calculated data for the degree of dissociation α (7) and dissociation constant K_a (8) are summarized in Table 4.

Table 4

The data α and K_a for the temperatures 20 °C, 35°C, 50°C, 75°C

$T, ^\circ C$	20	35	50	75
α	0.0081	0.0126	0.0199	0.0603
K_a	0.00007	0.00016	0.00041	0.00386

When making calculations to determine the dissociation constant K_a in Table 4, an intermediate table has been formed Table 5.

Table 5

Intermediate table by definition K_a for the temperatures 20°C, 35°C, 50°C, 75°C

$T, ^\circ C$	20	35	50	75
10^{-2pH}	0.0000	0.0001	0.0004	0.0036
10^{-pH}	0.0081	0.0125	0.0199	0.0602
$C_M - 10^{-pH}$	0.9918	0.9874	0.9800	0.9397

Based on the data in Table 4, graphical dependencies $\alpha = f(T_i)$ (7) and $K_a = f(T_i)$ (8) are built, respectively.

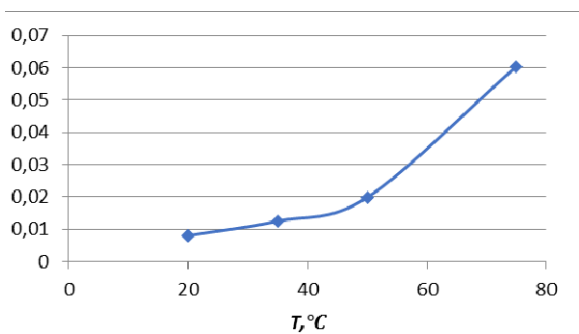


Fig. 6. Dependence $\alpha = f(T_i)$

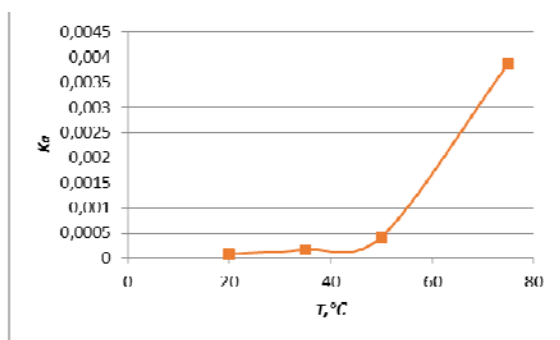


Fig. 7. Dependence $K_a = f(T_i)$

Dependence approximation of the dissociation constant on temperature. The resulting calculated-experimental dependence $K_a = f(T_i)$ is easily approximated by computer means. The approximation itself is shown in Fig. 8.

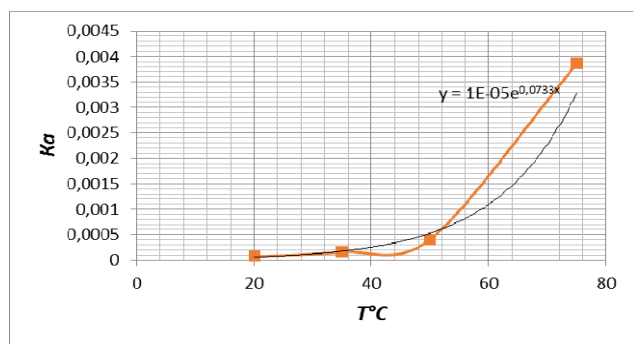


Fig. 8. Dependence approximation $K_a = f(T_i)$

According to the data in Fig. 8, the dissociation constant K_a varies exponentially and can be approximated by the equation:

$$K_a = 1 \cdot 10^{-5} \cdot e^{0.0733 \cdot T, \text{ } ^\circ\text{C}} \quad (9)$$

Based on (9), it is obvious that the change in dissociation parameters (degree of dissociation and dissociation constant K_a) has a clearly expressed nonlinear character and can be described by an exponential dependence. The well-known equation of the

approximating curve makes it possible to carry out circuit-technical temperature correction in the measuring pH meter [10].

Calculation of measurement errors. The true value of the acetic acid concentration is found as the arithmetic mean of the data for all five samples at each specific temperature in the Table 1:

$$C_{\kappa T} = \frac{C_{\kappa 1} + C_{\kappa 2} + C_{\kappa 3} + C_{\kappa 4} + C_{\kappa 5}}{5} \quad (10)$$

Temperatures of Table 1 are nodal points for calculating errors.

The results of calculations using formula (10) are summarized in Table 6 and reflect the true values of the measurement results. For the experiment, the parameter pH to be considered the true measurement result.

To determine the error in the result of measurements and according to measurements theory, it is necessary to determine the maximum random measurement error $t\sigma_{C_\kappa}$ [11]. Then the measurements result is written in the form:

$$C_\kappa = C_{\kappa T} \pm t\sigma_{C_\kappa}, \quad (11)$$

where t – Student's t-test, which is determined from normative tables based on confidence probability $P_{\text{Д}}$ and number of observations n ;

σ_{C_κ} – standard deviation of the measurement result.

The standard deviation of the measurement result is determined based on the expression:

$$\sigma_{C_\kappa} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}, \quad (12)$$

where σ – standard deviation of a number of observations;

$n = 5$ – number of observations in the experiment.

The standard deviation of a number of observations σ is determined by the formula:

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum \rho^2}{n-1}}, \quad (13)$$

where ρ – residual observation error, equal to the difference between the observation result and the measurement result:

$$\rho = C_{\kappa i} - C_{\kappa T} \quad (14)$$

Data on the residual error of the experiment at nodal temperature points are also summarized in Table 6.

The initial data for calculating errors are the data in Table 6.

Table 6

Data pH, σ , σ_{pH} of acetic acid at different temperatures

	20°C	35°C	50°C	75°C
pH	2.06	1.90	1.70	1.22
σ	0.0548	0.1225	0.1225	0.2387
σ_{pH}	0.0245	0.1104	0.1104	0.2151

Based on the data in Table 6 and expressions (11) – (14), measuring results of the parameter at nodal temperature points are written as follows:

- at $T = 20^{\circ}\text{C}$ $C_{\kappa} = 2.06 \pm 0.05$;
- at $T = 35^{\circ}\text{C}$ $C_{\kappa} = 1.90 \pm 0.11$;
- at $T = 50^{\circ}\text{C}$ $C_{\kappa} = 1.70 \pm 0.11$;
- at $T = 75^{\circ}\text{C}$ $C_{\kappa} = 1.22 \pm 0.21$.

Conclusions. The rapid method selected for experimentation in the study relies on a technique that has been carefully reviewed in these researches. The technique that implements the rapid method involves recalculating the pH value into the real concentration of acetic acid C_M according to formula (5) using the equilibrium condition.

The presented method implements indirect measurements, which is not very good from the point of view of reducing measurement errors. However, indirect measurements, which are carried out in this case, are automated by a pH meter with minimal time expenditure and minimal subjective destabilizing factors introduced by the operator.

Other important conclusions from the studies are:

1. The change in dissociation parameters (degree of dissociation and dissociation constant K_a) has a clearly expressed nonlinear character and can be described by an exponential dependence.
2. The values of the parameters (degree of dissociation α and dissociation constant K_a) increase with increasing temperature for a solution of acetic acid CH_3COOH .
3. Based on the behavior of the dissociation constant K_a , it can be argued that with increasing temperature, the acid CH_3COOH becomes more aggressive (strong).

Prospects for further research. The preferable use of a portable pH -meter to determine the effect of temperature on the concentration of acetic acid was clearly demonstrated by the studies, which is shown in the conclusions. However, the obtained experimental results and the corresponding statistical processing of the results determined further approaches to improving pH -meters.

During the experiment, it was determined that the spread of characteristics at a temperature of 75°C (dispersion and standard deviation data) is an order of magnitude higher than at temperatures of 20°C , 35°C , 50°C . This indicates either a methodological error (inaccurate measurement) or an instrumental error (the normal operation of a pH meter is limited to a certain temperature range; the pH meter does not work well at high temperatures).

Elimination of the specified instrumental error of the device (expanding the temperature range of the pH -meter without losing the accuracy class of the device) is possible using the following approaches [12]:

- linearization of characteristics;
- piecewise linear approximation;
- introduction of additive amendments due to the use of a Table with corresponding amendments;
- end-to-end approximation of the characteristic.

Each of the presented methods has its own advantages and disadvantages. Each of the presented methods has found wide application in practice.

The presence of a microprocessor unit, as well as hardware and software in a portable pH -meter, is the most appropriate approach to compensate for temperature errors and, accordingly, expand the temperature range of the normal operation of the device and to use the compilation of correction tables. The resulting correction tables are easily entered into the ROM memory [13] of the device. Such recommendations will somewhat reduce the time parameters of the measurement process, but will significantly expand the technical and accuracy parameters of the pH -meter.

Список літератури

1. Ластов'як Я. В. Отцова кислота. Властивості, використання, виробництво: Моногр. / Я. В. Ластов'як, Н. С. Караман, М. С. Полугаренко, Ю. А. Паздерський; Нац. ун-т «Львів. Політехніка». – Львів: Вид-во Нац. ун-ту «Львів. Політехніка», 2004. – 166 с.
2. Левшина Е. С. Электрические измерения физических величин / Е. С. Левшина, П. В. Новицкий. – Л.: Энергоатомиздат, 1983. – 320 с.
3. Bell J. L. The dissociation quotients of formic acid in sodium chloride solutions to 200°C / J. L. Bell, D. J. Wesolowski, D. A. Palmer // Journal of Solution Chemistry. – 1993, Vol. 22. P. 125 – 136.
4. Kipp J. E. Computer simulation of the effect of temperature on pH / J. E. Kipp, D. F. Schuck // Journal of pharmaceutical sciences, 84(11), 1995. – P. 1347 – 1352.
5. <https://www.flinnsci.com/flinn-ph-meter/ap8673/>.
6. Метрологічне забезпечення інформаційно-вимірювальних систем : навч. посіб. для студ. спец. 152 «Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка» / Н. М. Защепкіна, О. В. Шульга, О. А. Наконечний – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 176 с.
7. Housecroft C., Sharpe A. Inorganic Chemistry (5-th ed.). // Pearson Education Limited, 2018. – 1252 p.
8. Anderson M. E. Interaction of Concentration and Temperature of Acetic Acid Solution on Reduction of Various Species of Microorganisms on Beef Surfaces / M. E. Anderson, R. T. Marshall // Journal of food protection, 52(5), 1989. – P. 312 – 315.
9. Jankovic M. Liquid-Liquid Equilibrium Constant for Acetic Acid in an Epoxidized Soybean Oil-Acetic Acid-Water System / M. Jankovic, S. Sinadinovic-Fisher, M. Lamshoef // Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS), 87(5), 2010. – P. 591 – 600.
10. Amador C. Work-in-Progress – Titration Experiment: Virtual Reality Chemistry Lab with Haptic Burette / C. Amador, F. Liu, M. Johnson-Glenberg, R. LiKamWa // 6th International Conference of the Immersive Learning Research Network, 2020. – P. 363-365
11. Руденко В. М. Математична статистика. Навч. посіб. – К.: Центр учбової літератури, 2022. – 304 с.
12. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование: Пер. с англ. – М.: Мир, 1975. – 534с.
13. Сташин В. В. Проектирование цифровых устройств на однокристалльных микроконтроллерах / В. В. Сташин, А. В. Урусов, О. Ф. Мологонцева. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 224 с.

References (transliterated)

1. Lastoviak Ya. V. Otstova kyslota. Vlastyosti, vykorystannia, vyrobnytstvo: Monohr. / Ya. V. Lastoviak, N. S. Karaman, M. S. Polutarenko, Yu. A. Pazderskyi; Nats. un-t «Lviv. Politekhnik». – Lviv: Vyd-vo Nats. un-tu «Lviv. Politekhnik», 2004. – 166 с.
2. Levshyna E. S. Elektricheskiye izmereniya fizycheskykh velychyn / E. S. Levshyna, P. V. Novytskyi. – L.: Enerhoatomyzdat, 1983. – 320 s.
3. Bell J. L. The dissociation quotients of formic acid in sodium chloride solutions to 200°C / J. L. Bell, D. J. Wesolowski, D. A. Palmer // Journal of Solution Chemistry. – 1993, Vol. 22. P. 125 – 136.
4. Kipp J. E. Computer simulation of the effect of temperature on pH /

- J. E. Kipp, D. F. Schuck // Journal of pharmaceutical sciences, 84(11), 1995. – P. 1347 – 1352.
5. <https://www.flinnsci.com/flinn-ph-meter/ap8673/>.
 6. Metrolohichne zabezpechennia informatsiino-vymiriuvalnykh system: navch. posib. dlia stud. spets. 152 «Metrolohiia ta informatsiino-vymiriuvalna tekhnika» / N. M. Zashchepkina, O. V. Shulha, O. A. Nakonechnyi – Kyiv: KPI im. Ihorii Sikorskoho, 2021. – 176 s.
 7. Housecroft C., Sharpe A. Inorganic Chemistry (5-th ed.). // Pearson Education Limited, 2018. – 1252 p.
 8. Anderson M. E. Interaction of Concentration and Temperature of Acetic Acid Solution on Reduction of Various Species of Microorganisms on Beef Surfaces / M. E. Anderson, R. T. Marshall // Journal of food protection, 52(5), 1989. – P. 312 – 315.
 9. Jankovic M. Liquid-Liquid Equilibrium Constant for Acetic Acid in an Epoxidized Soybean Oil-Acetic Acid-Water System / M. Jankovic, S. Sinadinovic-Fisher, M. Lamshoeft // Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS), 87(5), 2010. – P. 591 – 600.
 10. Amador C. Work-in-Progress – Titration Experiment: Virtual Reality Chemistry Lab with Haptic Burette / C. Amador, F. Liu, M. Johnson-Glenberg, R. LiKamWa // 6th International Conference of the Immersive Learning Research Network, 2020. – P. 363-365
 11. Rudenko V. M. Matematychna statystyka. Navch. posib. – K.: Tsentr uchbovoi literatury, 2022. – 304 s.
 12. Khymmelblau D. Prykladnoe nelyneinoe prohrammyrovanye: Per. s anhl. – M.: Mir, 1975. – 534s.
 13. Stashyn V. V. Proektyrovanye tsyfrovyykh ustroystv na odnokrystalnykh mykrokontrollerakh / V. V. Stashyn, A. V. Urusov, O. F. Molohontseva. – M.: Enerhoatomizdat, 1990. – 224 s.

Відомості про авторів / About the Authors

Мигущенко Руслан Павлович (Mygushchenko Ruslan) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», проректор з науково-педагогічної роботи; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-3287-9772; e-mail: mrpl@ukr.net.

Волобуєв Максим Миколайович (Volobuyev Maksym) – кандидат хімічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри «Загальна та неорганічна хімія», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-9779-1176; e-mail: vmn2007@ukr.net

Ассєва Ірина Володимирівна (Asieieva Iryna) – кандидат педагогічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри «Загальна та неорганічна хімія», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-9678-2681; e-mail: iren_asya@ukr.net.

Кропачек Ольга Юрїївна (Kropachek Olga) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри «Теоретичні основи електротехніки»; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-5899-0252; e-mail: kropachek@ukr.net.

Балєв Володимир Миколайович (Baliev Volodymyr) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри «Інформаційно-вимірювальні технології та системи», м. Харків, Україна; ORCID 0000-0002-6803-4739; e-mail: bvnbvn@ukr.net

Надійшла (received) 25.09.2023

М.В. ЛУБКОВ, К.О. МОСІЙЧУК

ПІДТРИМАННЯ ГАЗОВІДДАЧІ У СЛАБОПРОНИКНИХ ПЛАСТАХ

Мета даної роботи була спрямована на забезпечення ефективного видобутку газу в слабопроникних і неоднорідних пластах було проведено чисельне моделювання розподілу падіння пластового тиску навколо видобувних та нагнітальних свердловин. Для дослідження цієї мети було використано моделювання, яке базувалося на комбінованому скінчено-елементно-різницевому методі для нестационарних задач п'єзопровідності Лейбензона. Метод оснований на поєднанні елементів уже відомих методів кінцевих різниць та кінцевих елементів для нестационарної задачі п'єзопровідності.

В ході дослідження виявлено, що існує багато факторів, які впливають на процес підтримання газовіддачі в слабопроникних ділянках газозносного пласта. Серед них, перш за все, після збільшення проникнення відповідної ділянки пласта, де видобуток створюється. Також важливим фактором для підтримки газовіддачі є можливість природної або штучної підтримки інфільтрації газової фази в межах відбитої ділянки пласта. Цей аспект особливо важливий для забезпечення стабільної газовіддачі протягом тривалого періоду експлуатації.

Під час інтенсивної та тривалої експлуатації робочої ділянки газозносного пласта, щоб уникнути його виснаження, було встановлено додаткові нагнітальні свердловини в комплексі добувних свердловин. Важливо зауважити, що забезпечується при високому рівні проникнення газової фази на початку експлуатації родовища, інші фактори виробничого процесу, такі як додаткові видобувні свердловини та інфільтрація в межах робочої ділянки, мають менший вплив на загальний розподіл тиску в цій ділянці.

Отже, дослідження показано, що з плінним часом і тривалою експлуатацією робочої ділянки пласта зменшується вплив її проникнення, але збільшується важливість введених речовин в експлуатацію нагнітальних свердловин та інфільтрації газової фази в межах цієї ділянки пласта.

Ключові слова: комп'ютерне моделювання; процес підтримки газовіддачі; слабопроникні газозносні пласти; нафтовіддача пластів, нагнітальні свердловини; комбінований метод; метод кінцевих різниць; метод кінцевих елементів.

LUBKOV M.V., MOSIICHUK K.A.

MAINTAINING GAS RECOVERY IN LOW-PERMEABILITY FORMATIONS

The purpose of this work was to ensure efficient gas production in low-permeability and heterogeneous formations by numerically modeling the distribution of reservoir pressure drop around production and injection wells. To investigate this goal, we used a simulation based on the combined finite-element-difference method for nonstationary Leibenson piezoelectric conductivity problems. The method is based on the combination of elements of the already known finite difference and finite element methods for the nonstationary piezoelectric conductivity problem.

The study found that there are many factors that affect the process of maintaining gas production in poorly permeable areas of a gas-bearing formation. Among them, first of all, after increasing the permeability of the corresponding section of the reservoir where production is created. Another important factor for maintaining gas recovery is the ability to naturally or artificially maintain gas phase infiltration within the affected reservoir area. This aspect is especially important for ensuring stable gas recovery over a long period of operation.

During the intensive and long-term operation of the working area of the gas-bearing formation, additional injection wells were installed in the complex of production wells to avoid its depletion. It is important to note that provided a high level of gas phase penetration at the beginning of field operation, other factors of the production process, such as additional production wells and infiltration within the working area, have a lesser impact on the overall pressure distribution in this area.

Thus, the study shows that with the passage of time and prolonged operation of the working section of the reservoir, the influence of its penetration decreases, but the importance of injected substances in the injection wells and gas phase infiltration within this section of the reservoir increases.

Keywords: computer modelling; gas recovery support process; weakly permeable gas-bearing formations; oil recovery; injection wells, combined method; finite difference method; finite element method.

М.В. ЛУБКОВ, К.А. МОСІЙЧУК

ПОДДЕРЖАНИЕ ГАЗООТДАЧИ В СЛАБОПРОНИЦАЕМЫХ ПЛАСТАХ

Цель данной работы была направлена на обеспечение эффективной добычи газа в слабопроницаемых и неоднородных пластах было проведено численное моделирование распределения падения пластового давления вокруг добывающих и нагнетательных скважин. Для исследования этой цели было использовано моделирование, которое базировалось на комбинированном конечно-элементно-разностном методе для нестационарных задач пьезопроводности Лейбензона. Метод основан на сочетании элементов уже известных методов конечных разностей и конечных элементов для нестационарной задачи пьезопроводности.

В ходе исследования выявлено, что существует много факторов, влияющих на процесс поддержания газотдачи в слабопроницаемых участках газозносного пласта. Среди них, прежде всего, после увеличения проникновения соответствующего участка пласта, где добыча создается. Также важным фактором для поддержания газотдачи является возможность естественной или искусственной поддержки инфильтрации газовой фазы в пределах отбитого участка пласта. Этот аспект особенно важен для обеспечения стабильной газотдачи в течение длительного периода эксплуатации.

Во время интенсивной и длительной эксплуатации рабочего участка газозносного пласта, чтобы избежать его истощения, были установлены дополнительные нагнетательные скважины в комплексе добывающих скважин. Важно заметить, что обеспечивается при высоком уровне проникновения газовой фазы в начале эксплуатации месторождения, другие факторы производственного процесса, такие как дополнительные добывающие скважины и инфильтрация в пределах рабочего участка, имеют меньшее влияние на общее распределение давления в этом участке.

Таким образом, исследования показали, что с течением времени и длительной эксплуатацией рабочего участка пласта уменьшается влияние его проникновения, но увеличивается важность введенных веществ в эксплуатацию нагнетательных скважин и инфильтрации газовой фазы в пределах этого участка пласта.

Ключевые слова: компьютерное моделирование; процесс поддержания газотдачи; слабопроницаемые газозносные пласти, нефтеотдача пластов; нагнетательные скважины; комбинированный метод; метод конечных разностей; метод конечных элементов.

Вступ. На сьогоднішній день проблеми, пов'язані з ефективною підтримкою газоконденсатних родовищ, залишаються актуальними і вимагають системних рішень [3-9]. Ці проблеми включають в себе завдання підтримання газовіддачі у слабопроникних пластах та в застійних зонах, а також досягнення економічно обґрунтованих методів раціонального використання газоконденсатних покладів.

У таких умовах методи комп'ютерного моделювання для неоднорідних газоконденсатних пластів є дієвими і обґрунтованими, тому вони дають можливість системно відслідковувати стан довколишнього середовища дію газодобувних та нагнітальних свердловин. У цих моделях не вдалося збирати необхідну інформацію для ефективної підтримки стабільного видобутку газоконденсатних ресурсів.

Основні методи застосування комп'ютерного моделювання включають:

- Визначення особливостей фільтрації газової фази при комбінації різних технологічних впливів на пласт.
- Вибір найефективніших методів експлуатації системи газоконденсатних свердловин.
- Підтримання оптимальних рівнів видобутку газоконденсатної сировини на розчині ділянки пласта.
- Визначення остаточних запасів та стійких зон у продуктивних газоконденсатних пластах, а також раціональних методів їх використання.
- Дослідження, аналіз і зниження ризиків, пов'язаних із розробкою та забезпеченням стабільної та тривалої експлуатації систем газодобувних свердловин.

Ці методи дозволяють раціонально керувати процесами отримання газоконденсатної сировини, забезпечуючи ефективну та безпечну експлуатацію газодобувних свердловин, а також отримати невизначеність, що отримує через обмежену інформацію про властивості пласта поза межами діючих свердловин.

У сучасних умовах країни певні виклики та проблеми, пов'язані з точністю та адекватністю моделювання неоднорідних газоконденсатних пластів під час реального використання газодобувних свердловин. Однією з актуальних проблем є забезпечення ефективного регулювання фільтраційного процесу з підвищення газовіддачі окремих ділянок пласта з забезпечення тривалого та стабільного видобутку газоконденсатної сировини навколо свердловин.

У цьому контексті в даній роботі запропонований комбінований скінчено-елементно-різницевий методом розв'язання нестационарної задачі п'єзопровідності для фази (задача Лейбензона), з урахуванням неоднорідного розподілу фільтраційних параметрів у вигляді газоконденсатного газу та параметрів інфільтрації

на його межах. Цей метод відзначається доброю збіжністю та стійкістю розв'язків задачі, що дозволяє точно та адекватно розрахувати розподіл пластового тиску газу в реальних умовах використання газодобувних свердловин. Це дає додаткові переваги в порівнянні з іншими методами розрахунку і сприяє більш точному моделюванню процесів газодобутку.

Постановка і метод розв'язання задачі. У подальшому ми будемо досліджувати неоднорідні газоносні пласти, де можемо не отримати недостатньої фази (наприклад, недостатньої нафти). Ми будемо вважати, що середня товщина газоносного продуктивного пласта значно менше його горизонтальних розмірів. Для математичного моделювання таких пластів ми використовуємо двовимірну ізотропну нестационарну модель п'єзопровідності, яка відповідає задачі Лейбензона. У цьому випадку загальна установка задачі п'єзопровідності в декартовій системі координат буде мати такий вигляд [1, 4, 12]:

$$\frac{\partial P^2}{\partial t} = \chi \left(\frac{\partial^2 P^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P^2}{\partial y^2} \right) + \gamma, \quad (1)$$

$$P(t=0) = P_0, \quad (2)$$

$$k_m \text{grad} P^2 = \alpha_m (P^2 - P_m^2). \quad (3)$$

(1) – рівняння п'єзопровідності Лейбензона;

(2) – початкова умова;

(3) – гранична умова інфільтрації газової фази на межах розглянутої ділянки;

$P(x, y, t)$ – тиск, як функція координат і часу; $\chi = \frac{kP_0}{\eta m}$ – коефіцієнт п'єзопровідності

Лейбензона; k – проникність газової фази пласта;

k_m – проникність газової фази на межах пласта;

η – динамічна в'язкість газу;

m – пористість газоконденсатного пласта;

γ – параметр стоку в свердловині;

P_0 – початковий тиск у пласті;

α_m – коефіцієнт інфільтрації газової фази на межах розглянутої ділянки пласта;

P_m – тиск на межах ділянки пласта.

Для розв'язання нестационарної задачі п'єзопровідності (1) – (3) застосовується варіаційний скінчено-елементний метод [7, 13], який дає розв'язок варіаційного рівняння за допомогою функціоналу п'єзопровідності. Цей функціонал представляє собою функцію площі та довжини контуру досліджуваної області.

При розв'язанні цього варіаційного рівня використовується спеціальний скінчений елемент - восьмивузловий ізопараметричний чотирикутний елемент. Глобальна система координат, де об'єднуються всі такі скінченні елементи, які поділені на площу S , відбувається як декартова система координат (x, y) .

Однак для роботи всередині самого скінченого елемента, де застосовуються функції апроксимації

на основі квадратичних поліномів і шляхом чисельного та інтегрованого використання іншої системи координат, яка використовується нормалізованою системою координат (ξ, η) [7, 12]. Важливо зазначити, що використання ізопараметричного скінченного елемента на основі квадратичної апроксимації є ефективним для отримання точних і стійких розв'язок для цієї задачі.

У даній системі величини координат, такі як координати точок, тиск, початковий тиск у пластині, тиск у межах області, коефіцієнт інфільтрації нафти на границях області, і похідний тиск відносно координати [10], апроксимуються відомим способом у системі диференціальних рівнів для кожного вузла (точки) n -го скінченного елемента p -го порядку.

Для вирішення систем лінійних диференціальних рівнів першим способом з використанням початкових умов використовуйте метод скінченного різниці. В цій методиці апроксимація похідної за часом створення за допомогою неявної різницевої схеми. Основна ідея досягається в тому, що величина майбутніх кроків обчислюється з урахуванням значень на поточному кроці часу та на попередніх кроках часу. Цей підхід дозволяє надійно та ефективно розв'язувати системи диференціальних рівнів, особливо коли вони стоять складними чи чисто обчислювально вимогливими. Роблячи додавання рівнянь по всім скінченим елементам, отримуємо глобальну систему лінійних алгебраїчних рівнянь, що дозволяє визначати невідомі значення тиску в момент часу $t + \Delta t$ через їх значення в попередній момент часу t . Розв'язання глобальної системи рівнянь здійснюється на основі чисельного методу Гауса без вибору головного елемента [7, 12]. В результаті розв'язання, тиск визначається в усіх вузлових точках скінчено-елементної сітки. По знайденим вузловим значенням тиск визначається у довільній точці газоносного пласта, що розглядається, в заданий момент часу.

Моделювання газовіддачі у слабопроникних пластах. Розглянемо процеси фільтрації продуктивного газоносного пласта навколо видобувних свердловин з окремою потужністю 24840 м³ на добу.

Таблиця 1 – Вихідні дані для моделювання газовіддачі у слабопроникних пластах

Назва, позначення	Значення	Одиниці виміру
Площа нафтоносного пласта S	900×900	м ²
Коефіцієнт проникності k	$0,12 \cdot 10^{-14}$	м ²
Коефіцієнт пористості m	0,15	–
Коефіцієнт		

динамічної в'язкості нафти η	$0,18 \cdot 10^{-4}$	Па·с
Початковий пластовий тиск P_0	10	МПа
Коефіцієнт п'єзопровідності пласта χ	$0,45 \cdot 10^{-2}$	м ² /с

На рис. 1 а, б – представлений розподіл тиску навколо розосередженої системи газовидобувних свердловин (три полоси по 4 свердловини, на відстані 100 м між ними, також розташовані на відстані 100 м одна від іншої) при коефіцієнті інфільтрації на межах розглянутої ділянки $\alpha_m = 10^{-8}$ м та при низьких коефіцієнтах проникності пласта через 250 діб неперервної дії. На цьому рисунку ми бачимо, наскільки суттєво при однакових умовах експлуатації на виснаження розглянутої ділянки пласта впливає його низька проникність (рис. 1а). По мірі збільшення проникності пласта у 10 разів (рис. 1б), рівень тиску в межах розглянутої ділянки значно зростає. Таким чином, для підтримки газовіддачі розглянутої ділянки слабопроникного пласта, у першу чергу необхідно забезпечити збільшення проникності газової фази цієї ділянки.

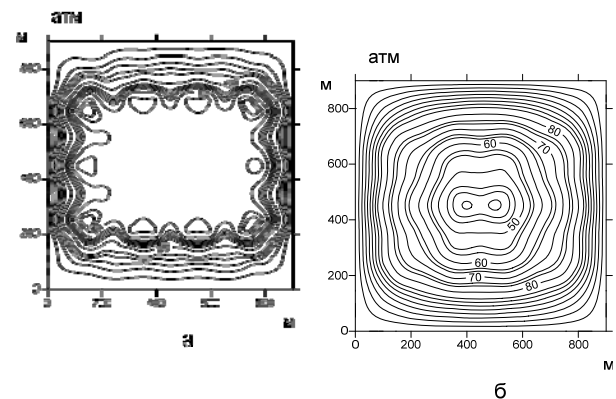


Рис. 1 а, б – Розподіли тиску навколо системи 12 газовидобувних свердловин при заданих вище параметрах, коефіцієнті інфільтрації газу $\alpha_m = 10^{-8}$ м та різних коефіцієнтах проникності пласта через 250 діб неперервної дії: а) $k = 0,0012D$; б) $k = 0,012D$

На рис. 2 а, б, в, г – розглянуто випадки розподілу тиску навколо системи газовидобувних свердловин в середньопроникному пласті ($k = 0,12D$) при різних умовах експлуатації. Ми бачимо, що при забезпеченні достатнього рівня проникності газової фази робочої ділянки пласта інші чинники щодо експлуатації, це стосується додаткової кількості видобувних свердловин, протягу експлуатації в часі та величини інфільтрації на межах розглянутої ділянки, не оказують помітного впливу на загальний розподіл тиску.

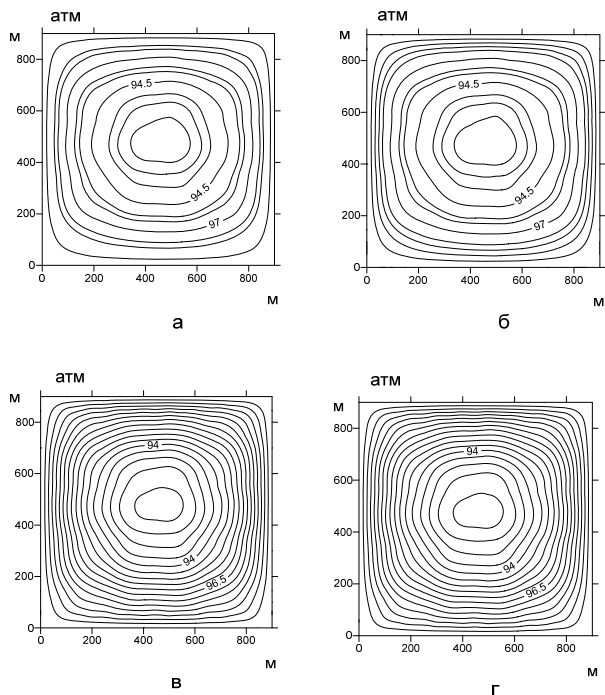


Рис. 2 а, б, в, г – Розподіли тиску навколо систем газовидобувних свердловин в середньопроникному пласті ($k = 0,12 D$) при різних умовах експлуатації:

- а) 12 свердловин, 150 діб, $\alpha_m = 10^{-8} m$;
- б) 12 свердловин, 250 діб, $\alpha_m = 10^{-8} m$;
- в) 20 свердловин, 150 діб, $\alpha_m = 10^{-8} m$;
- г) 20 свердловин, 250 діб, $\alpha_m = 10^{-12} m$.

На рис. 3 а, б, в, г – розглянуто випадки розподілу тиску навколо системи 20 газовидобувних свердловин в слабопроникних пластах при різних умовах експлуатації. На рис. 3 а, б – розглянуто випадки експлуатації слабопроникних ділянок пластів із низькою інфільтрацією газової фази на межах цих ділянок. Ми знову бачимо помітний контраст у розподілах тиску для випадків критично низької та помірно низької проникностей газової фази.

На рис. 3 в, г – приведено випадки критично низької проникності пласта ($k=0,0012D$) при зростанні величини інфільтрації на межах розглянутої ділянки. Ми бачимо, що картина розподілу тиску при цьому практично незмінна.

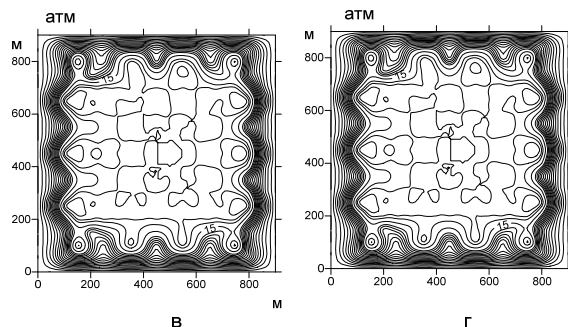
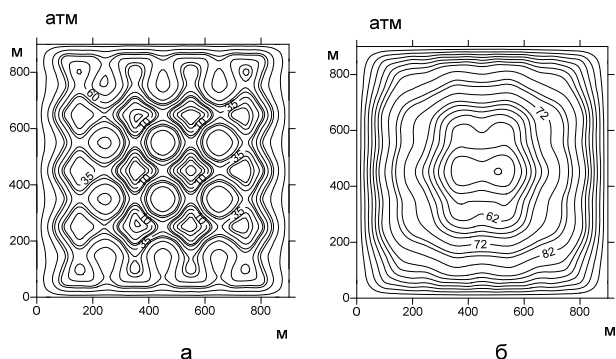
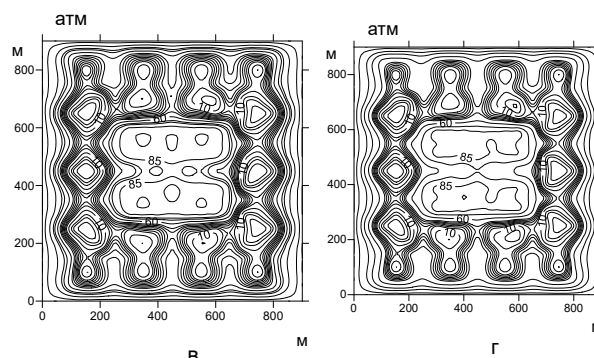


Рис. 3 а, б, в, г – Розподіли тиску навколо системи 20 газовидобувних свердловин в слабопроникних пластах при різних умовах експлуатації:

- а) $k = 0,0012D$, 150 діб, $\alpha_m = 10^{-12} m$;
- б) $k = 0,012D$, 150 діб, $\alpha_m = 10^{-12} m$;
- в) $k = 0,0012D$, 250 діб, $\alpha_m = 10^{-10} m$;
- г) $k = 0,0012D$, 250 діб, $\alpha_m = 10^{-8} m$.

На рис. 4 а, б, в, г – розглянуто розподіли тиску навколо системи 20 газовидобувних та декількох нагнітальних свердловин, при достатньо великій величині інфільтрації на межах розглянутої ділянки ($\alpha_m = 10^{-8} m$), через 250 діб при різних умовах експлуатації. У цих випадках демонструється доцільність підтримки робочого тиску у виснаженій ділянці пласта, що експлуатується на протязі тривалого часу, за допомогою нагнітальних свердловин. Так на рис. 4 а, б – розглянуто введення в експлуатацію 2 та 4 нагнітальних свердловин у випадках критично низької проникності пласта. Ми бачимо, що введення 4 нагнітальних свердловин достатньо для підтримки робочого режиму експлуатації розглянутої ділянки (рис. 4б).

На рис. 4 в, г – представлено варіанти введення в експлуатацію 4 нагнітальних свердловин при поступовому збільшенні величини проникності розглянутого пласта. При цьому ми не фіксуємо помітної різниці у картинах розподілу робочого тиску на розглянутих ділянках.



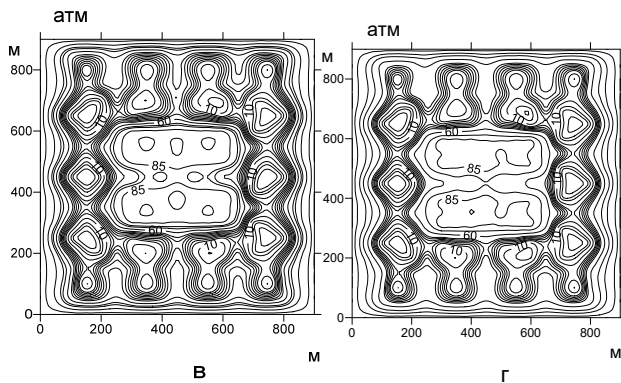


Рис. 4 а, б, в, г – Розподіли тиску навколо системи 20 газовидобувних та декількох нагнітальних свердловин, при $\alpha_m = 10^{-8}$ м, через 250 дб:

- а) $k = 0,0012D$, 2 нагнітальні свердловини (н.с.);
 б) $k = 0,0012D$, 4 н.с.;
 в) $k = 0,012D$, 4 н.с.;
 г) $k = 0,12D$, 4 н.с.

Таким чином, можна зробити висновок, що при довготривалій експлуатації газоносної ділянки пласта зменшується вплив її проникності та в той же час підвищується вплив кількості введених в експлуатацію нагнітальних свердловин, а також величина інфільтрації газової фази на межах розглянутої ділянки пласта.

Висновок. Розроблений метод розв'язання задачі п'єзопровідності Лейбензона в неоднорідних газоносних пластах дозволяє ефективно моделювати розподіл тиску в пласті, особливо навколо добувних свердловин, в реальних умовах експлуатації. Цей метод застосовується для прийняття відповідної проблеми підвищення та підтримання витрат газу у слабопроникних і застійних приміщеннях газоносного пласта під час промислової експлуатації.

З результатів моделювання видно, що на процес підтримання витрат газу у слабопроникних ділянках пласт впливає на багато факторів. Перш за все, важливо підвищити проникнення газової фази, особливо на ділянках пласта, де вона дуже низька. Це може бути досягнуто за допомогою методів, таких як гідророзрив або використання активних хімічних речовин [3, 5, 6, 8, 9].

Іншим чинником для підвищення витрат газу є контроль над інфільтрацією газової фази в межах відміченої ділянки пласта. Це особливо важливо під час тривалої експлуатації, коли пласт може виснажитися з часом. Для запобігання цього важливо вживати заходи на початку видобутку, такі як підтримка високої проникності газової фази та використання нагнітальних свердловин всередині цієї ділянки пласта.

Дослідження показало, що величина інфільтрації в межах робочої ділянки пласта на

початку експлуатації відпрацьованого родовища є важливою для інших факторів, таких як кількість видобувних свердловин або тривалість видобутку. Після тривалої експлуатації вплив проникності пласта зменшується, але збільшується вплив багатьох нагнітальних свердловин та величини інфільтрації в межах цієї ділянки пласта.

Представлений метод чисельного моделювання є ефективним і може бути застосований на практиці для вирішення практичних завдань зі збільшенням підтримання витрат газу у забрудненому газоносному пласті.

Список літератури

1. Азиз Х., Сеттари Э. Математическое моделирование пластовых систем. М.: Ин-т компьютер. исслед., 2004. 416 с.
2. Басниев К. С., Дмитриев Н. М., Розенберг Г. Д. Нефтегазовая гидромеханика: учебное пособие для вузов. М.: Ин-т компьютер. исслед., 2003. 479 с.
3. Єгер Д. О. Упорядковане використання методів дії на привибійну зону пластів у процесах нафто газовидобутку. Київ: Техніка, 2003. 162 с.
4. Кондрат Р. М., Кондрат О. Р., Дремлюх Н. С. Розробка та експлуатація газових та газоконденсатних родовищ: навч. посіб. Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2013. 282 с.
5. Кочмар Ю. Д., Світлицький В. М., Синюк Б. Б., Яремійчук Р. С. Інтенсифікація припливу вуглеводнів у свердловину. Львів: Центр Європи – книга 2, 2004. 352 с.
6. Лубков М. В. Моделювання процесів фільтрації на межах газоконденсатних родовищ // Збірник наукових праць X-Міжнародної науково-практичної конференції “Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки.” Полтава-2017. С. 167-173.
7. Тер-Саркисов Р. М. Разработка месторождений природных газов. М.: Недра, 1999. 659 с.
8. Яскин С. А., Мухаметшин В. В., Андреев В. Е., Дубинский Г. С. Геолого-технологический скрининг методов воздействия на пласты. Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2018. N 2. С. 49 – 55.
9. Chen Z., Huan G., Ma Y. Computational methods for multiphase flows in porous media. Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2006. 521p.
10. Ertekin T., Abou-Kassem J. H., King G. R. Basic applied reservoir simulation. Texas: Richardson, 2001. 421p.
11. Lubkov M. Estimation of filling processes in the gas cap of geosoliton field / M. Lubkov // Вісник КНУ сер. геологія – 2019. – N 2(85). – С. 82 – 85.
12. Wu Y.S., & Pruess K. (1988). A multiple-porosity method for simulation of naturally fractured petroleum reservoirs. SPE Reservoir Engineering, 3(01), 327–336.
13. Lubkov M, Mosiichuk K. Modeling of the reservoirs heating with the aim of oil recovery increasing // TECHNOLOGY AUDIT AND PRODUCTION RESERVES — № 1/1(63), 2022

References (transliterated)

1. Aziz H., Settari E. Mathematical modeling of reservoir systems. Moscow: Institute of Computer Research, 2004. 416 с.

2. Basniev K.S., Dmitriev N.M., Rosenberg G.D. Oil and gas hydromechanics: a textbook for universities. Moscow: Institute of Computer Research, 2003. 479 c.
3. Orderly use of methods of action on the bottomhole zone of formations in the processes of oil and gas production. Kyiv: Technika, 2003. 162 c.
4. Kondrat R. M., Kondrat O. R., Dremlukh N. S. Development and operation of gas and gas condensate fields: a textbook. Ivano-Frankivsk: IFNTUOG, 2013. 282 c.
5. Kochmar Y. D., Svitlytskyi V. M., Sinyuk B. B., Yaremychuk R. S. Intensification of hydrocarbon inflow into the well. Lviv: Center of Europe - Book 2, 2004. 352 c.
6. Lubkov M. V. Modeling of filtration processes at the boundaries of gas condensate fields // Proceedings of the X International Scientific and Practical Conference "Problems and Prospects for the Development of Academic and University Science". Poltava-2017. С. 167-173.
7. Ter-Sarkisov R.M. Development of natural gas deposits. Moscow: Nedra, 1999. 659 c.
8. Yaskin S.A., Mukhametshin V.V., Andreev V.E., Dubinsky G.S. Geological and technological screening of methods of impact on the layers. Geology, geophysics and development of oil and gas fields. 2018. N 2. С. 49 - 55.
9. Shen Z., Huan G., Ma Y. Computational methods for multiphase flows in porous media. Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2006. 521p.
10. Ertekin T., Abou-Kassem J. H., King G.R. Basic applied reservoir simulation. Texas: Richardson, 2001. 421p.
11. Lubkov M. Estimation of filling processes in the gas cap of geosoliton field / M. Lubkov // KNU Bulletin ser. geology - 2019. - N 2(85). - P. 82 - 85.
12. Wu Y.S., & Pruess K. (1988). A multiple-porosity method for simulation of naturally fractured petroleum reservoirs. SPE Reservoir Engineering, 3(01), 327-336.
13. Lubkov M, Mosiichuk K. Modeling of the reservoirs heating with the aim of oil recovery increasing // TECHNOLOGY AUDIT AND PRODUCTION RESERVES — № 1/1(63), 2022

Надійшла (received) 05.10.2023

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Лубков Михайло Валерійович (Лубков Михаил Валерьевич, Lubkov Michail Valeryevich) – Доктор фіз.-мат. наук, професор, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», професор кафедри нафтогазової інженерії та технологій, м. Полтава, Україна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2680-9508>, E-mail: mikhail.lubkov@ukr.net

Мосійчук Катерина Олександрівна (Мосийчук Екатерина Александровна, Mosiichuk Kateryna Alexandrovna) – Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», аспірант, м. Полтава, Україна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6704-4652>, E-mail: karoleana2004@gmail.com

Т.О. НЕНАСТИНА, М.Д. САХНЕНКО, А.В. ДЖЕНЮК

ВПЛИВ УМОВ ЕЛЕКТРОЛІЗУ НА СКЛАД ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ КОБАЛЬТУ

Електроосадження композитів та покриттів тугоплавкими металами з кобальтом дозволяє отримувати покриття з унікальним поєднанням фізико-хімічних властивостей, недосяжних при використанні інших методів нанесення. Однією з причин обмеженого використання електролітичного способу нанесення покриттів такими композитами є складність керування процесом. Властивості композитів і сплавів металів підгрупи заліза з тугоплавкими металами залежать не тільки від хімічного складу, тобто вмісту тугоплавкого компонента, але і умов осадження. Варіюванням складу електроліту в гальваностатичному режимі не вдається отримати якісні композиційні покриття з високим вмістом тугоплавких компонентів та виходом за струмом. Як альтернативу запропоновано використання імпульсного режиму електролізу, що дозволяє вдосконалити технологічний процес отримання композиційних покриттів та осаджувати покриття різного складу, а відповідно, і різних функціональних властивостей. Досліджено процес формування композиційних електролітичних покриттів на основі кобальту Co-W-ZrO₂ в імпульсному режимі з дифосфатно-цитратного електроліту. Вивчено вплив густини струму, тривалості імпульсу та частоти на склад, морфологію поверхні та вихід за струмом композитів. Підвищення робочих густин струму приводить до зменшення вмісту тугоплавких металів в композиційних електролітичних покриттях та збільшення вмісту кисню. Отримані покриття вирізняються рівномірно розвиненою поверхнею без тріщин, що забезпечує високу адгезію. Встановлено, що розміри глобул на поверхні сплаву зменшуються зі збільшенням густини струму до 10 А/дм². Управління складом гальванічних сплавів Co-W-ZrO₂ в широкому діапазоні концентрацій сплавотвірних компонентів досягається варіюванням параметрів імпульсного електролізу, що дозволяє адаптувати технологію нанесення до потреб сучасного ринку.

Ключові слова: кобальт; композиційне електролітичне покриття; електрохімічний синтез; тугоплавкі метали; частота; імпульсний режим; густина струму; вихід за струмом.

T.O. NENASTINA, M.D. SAKHNENKO, A.V. DJENYUK

INFLUENCE OF ELECTROLYSIS CONDITIONS ON THE COMPOSITION OF ELECTROLYTIC COMPOSITE COATINGS BASED ON COBALT

The composite coatings electrodeposition with the refractory metals with cobalt makes it possible to obtain a coating with a unique combination of physicochemical properties that are unattainable when using other application methods. One of the reasons for the limited use of the electrolytic method of coating with such composites is the difficulty of controlling the process. The properties of alloys of the iron subgroup with refractory metals and composites depend not only on the chemical composition (the content of the refractory component) but also on the deposition conditions. By varying the composition of the electrolyte in galvanostatic mode it is impossible to obtain high-quality composite coatings with a high content of refractory components and current efficiency. As an alternative, it was suggested the use of pulsed electrolysis mode that allows to improve the producing of composite coatings. The process of formation of composite electrolytic coatings based on cobalt Co-W-ZrO₂ on a copper substrate in pulse mode with a diphosphate-citrate electrolyte was investigated. The effect of current density, pulse duration and frequency on the coating composition, surface morphology, and current efficiency of compositional electrolytic coatings based on cobalt with refractory metals. An increase in current density causes a decrease in the content of refractory metals in compositional electrolytic coatings and an increase in oxygen content. The resulting coatings differ in a uniformly developed surface without cracks, which provides a sufficiently high adhesion. It is established that the size of the globe on the surface of the alloy decreases with increasing current density to 10 A/dm². The control of the composition of Co-W-ZrO₂ galvanic alloys in a quite wide range of alloying components concentrations is being achieved by varying the parameters of the pulse electrolysis, which allows adapting of the deposition technology to the needs of the modern market.

Keywords: cobalt; compositional electrolytic coating; electrochemical synthesis; refractory metals; frequency; pulse mode; current density, current efficiency.

T.A. НЕНАСТИНА, Н.Д. САХНЕНКО, А.В. ДЖЕНЮК

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА СОСТАВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

Электроосаждение композитов и покрытий тугоплавкими металлами с кобальтом позволяет получать покрытия с уникальным сочетанием физико-химических свойств, недостижимых при использовании других методов. Использование импульсного электролиза позволило усовершенствовать технологический процесс и осаждают покрытия разного состава и функциональных свойств. Исследован процесс формирования покрытий Co-W-ZrO₂ из дифосфатно-цитратного электролита, изучено влияние плотности тока, длительности импульса и частоты на состав, морфологию и выход по току. Покрытия имеют равномерно развитую поверхность и высокую адгезию, размеры глобул уменьшаются с ростом плотности тока до 10 А/дм². Управление составом сплавов в широком диапазоне концентраций сплавообразующих компонентов достигается варьированием параметров импульсного электролиза, что позволяет адаптировать технологию нанесения к потребностям современного рынка.

Ключевые слова: кобальт; композиционное электролитическое покрытие; электрохимический синтез; тугоплавкие металлы; частота; импульсный режим; плотность тока; выход по току.

Вступ. Унікальні фізико-хімічні властивості тугоплавких металів та сплавів забезпечують їх застосування у найважливіших галузях сучасної техніки. Ці метали як елементи перехідних груп мають найсильніший міжатомний зв'язок внаслідок незаповненості внутрішніх електронних оболонок. Це зумовлює їх високу тугоплавкість, міцність і твердість, підвищений опір впливу навантажень за високих температур. Цінними якостями цих металів є також їхня висока корозійна стійкість у сильних кислотах і рідких лужних металах та їх специфічні фізичні властивості. Через дефіцит вольфраму і молібдену в природі перевага надається покриттям сплавами, які за деякими параметрами перевершують чисті метали.

Введення тугоплавких металів у покриття сплавами тріади заліза дозволяє суттєво покращити властивості одержуваних покриттів, підвищити їх твердість, корозійну стійкість та жаростійкість [1, 2]. Електроосадженню сплавів вольфраму з такими металами присвячено ряд публікацій [3-5]. Встановлено, що сплави, які містять тугоплавкі метали, отримані гальванічним способом, за корозійною тривкістю перевершують чисті метали тріади заліза внаслідок інертності, а також через нижчу поруватість покриттів. За механічною міцністю молібден трохи поступається вольфраму, але, в той же час, має кращу електропровідність. Переважна більшість робіт стосується вивчення закономірностей осадження бінарних сплавів нікель-вольфрам, залізо-вольфрам, кобальт-вольфрам та кобальт-молібден [3, 6, 7].

З метою розширення областей застосування бінарних сплавів створюють потрібні сплави та композити на їх основі, фізико-механічні та хімічні властивості яких, як правило, перевершують властивості подвійних. Електрохімічні системи, до складу яких входить цирконій, цікавлять дослідників як перспективні гетерогенні каталізатори в процесах органічного синтезу [3, 8, 9], а також термостійкі носії та композиційні матеріали [10]. Незважаючи на унікальні властивості цирконіймісних композиційних покриттів [11-12], досліджень, присвячених отриманню катодних покриттів, що містять цирконій, досить мало. Існуючі погляди щодо механізму співосадження вольфраму з металами тріади заліза різноманітні і суперечливі, і досі немає єдиного погляду чи теорії, пояснюють механізм цього процесу. Принциповою особливістю формування таких сплавів більшість авторів вважають індукване співосадження [13-14], під яким розуміють не суміщене, а пов'язане відновлення компонентів сплав. Тим більше немає чітких уявлень про механізм інкорпорації цирконію до складу катодних опадів,

оскільки відомо, що з водних розчинів він практично не відновлюється. На жаль, жодна із запропонованих в даний час теорій не дозволяє прогнозувати склад, а, отже, і властивості одержуваних покриттів. Не позначені чітко шляхи керування параметрами, які зазвичай використовуються при електрохімічному осадженні покриттів, а саме складом електролітів, режимами електролізу для отримання покриттів заданого складу та властивостей. Усі перелічені причини диктують необхідність проведення експериментальних досліджень з електроосадження сплавів Co-W-ZrO₂.

Мета роботи. Метою роботи було вивчення впливу параметрів електролізу на хімічний склад, структуру, морфологію поверхні композиційних покриттів та вихід за струмом електроліту.

Методика експерименту. Електрохімічне осадження композиційних покриттів на основі кобальту з вольфрамом і цирконієм проводили з полілігандного цитратно-дифосфатних електроліту [15, 16] в імпульсному режимі поляризації при варіюванні густині струму в інтервалі $i = 1-10$ А/дм², а також тривалості імпульсів t_i і паузи t_n . Імпульсні режими електроосадження задавали за допомогою потенціостату ПІ-50-1.1 та програматора ПР-8.

В ролі анодів використовували копланарні пластини з кобальту або нержавіючої сталі. Електроліт для осадження композиційних покриттів готували з аналітично чистих реактивів, які розчиняли в невеликій кількості дистильованої води, після чого розчин змішували в певній послідовності, ґрунтуючись на результатах дослідження іонних рівноваг [17]. Покриття композиційними покриттями наносили на підкладки з міді М0.

Вихід сплаву за струмом (BC) визначали гравіметричним методом за приростом маси катодів, який реєстрували електронними лабораторними вагами AXIS AD 100 за ДСТУ 7270:2012, виходячи з тривалості осадження і враховуючи електрохімічний еквівалент сплаву. Передбачали, що на повне відновлення кобальту витрачається 2 електрони, вольфраму – по 6, а цирконій включається в сплав у вигляді оксиду і практично не відновлюється, тим більше, що його вміст мінімальний, тому його електрохімічним еквівалентом можна знехтувати. Вміст вольфраму визначали з розрахунку тільки на металеву частину покриття.

Хімічний склад покриттів визначали рентгенофлуоресцентним методом з використанням портативного спектрометра «СПРУТ» [3]. Аналіз проводили мінімум в 3 точках з подальшим усередненням отриманих значень. Елементний склад і

морфологію поверхні покриттів аналізували на сканівному електронному мікроскопі (СЕМ) ZEISS EVO 40XVP. Зображення отримували за допомогою реєстрації вторинних електронів шляхом сканування електронним пучком, що дало змогу дослідити топографію з високою роздільною здатністю і контрастністю [16]. Похибка вимірювання вмісту компонентів становила ± 1 мас. %.

Обговорення результатів. Використання гальваностатичного режиму для осадження композиційних електролітичних покриттів Co-W-ZrO₂, як і варіювання складу електролітів, не дозволяють отримати якісні композиційні покриття з вмістом Zr більше 0,7 мас. % [18]. Для подолання цих проблем був використаний імпульсний електроліз, який дозволяє вдосконалювати технологічний процес без зміни складу електроліту.

Для визначення ефективності процесу встановлено вплив густини струму на склад покриттів (табл. 1) і вихід за струмом ВС (рис. 1).

Таблиця 1. Вплив густини струму на склад КЕП Co-W-ZrO₂, осаджених в імпульсному режимі при $t_i = 2$ мс, $t_n = 10$ мс. Температура $T = 25$ °C, pH = 8

j , A/дм ²	Склад, мас. %			
	Co	W	Zr	O
4	72,0	21,3	1,0	5,7
6	81,1	8,5	2,1	8,3
10	82,2	4,3	2,6	10,9

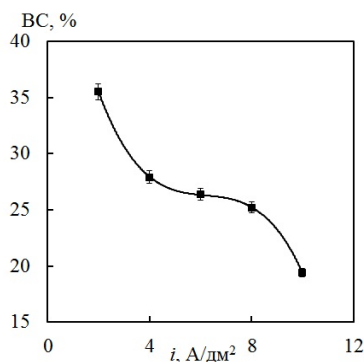


Рисунок 1 – Вплив густини струму на ВС КЕП Co-W-ZrO₂, осаджених в імпульсному режимі при $t_i = 2$ мс, $t_n = 10$ мс. Температура $T = 25$ °C, pH = 8

За густини струму 4 A/дм² отримано покриття із вмістом вольфраму 22 мас.%. При подальшому підвищенні амплітуди імпульсного струму спостерігається зменшення вмісту вольфраму у КЕП Co-W-ZrO₂, а вміст цирконію, навпаки, зростає і сягає 3,6 мас.% при 10 A/дм². Покриття Co-W-ZrO₂ містять

неметалеві домішки, зокрема кисень і вуглець, що пов'язано з присутністю в електроліті цитратів, а також включенням не повністю відновлених оксидів тугоплавких металів в матрицю композиційного покриття. Вміст вуглецю у складі покриттів Co-W-ZrO₂ практично не залежить від густини струму і коливається в межах 3,5–3,7 мас.%. В той же час, вміст кисню з густиною струму зростає з 5,7 до 10,9 мас.%, а відсоток вольфраму зменшується на відміну від двокомпонентних сплавів Co-W.

Таким чином, на підставі аналізу експериментальних результатів встановлено, що для осадження якісних композиційних покриттів Co-W-ZrO₂ оптимальним є інтервал амплітуд імпульсного струму від 4 до 8 A/дм².

Для визначення ефективності процесу досліджено вплив густини струму на вихід сплавів за струмом ВС встановлено, що вихід за струмом композиційного покриття Co-W-ZrO₂ (рис.1). має невелике значення.

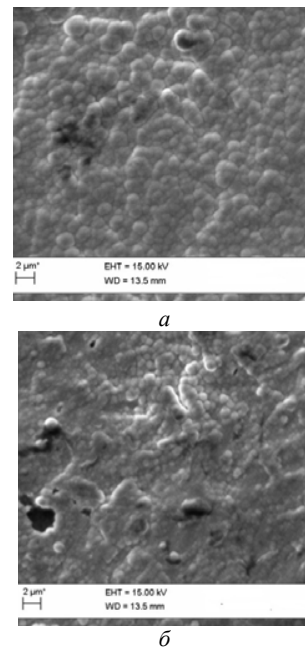


Рисунок 2 – Вплив густини струму на морфологію покриттів Co-W-ZrO₂, осаджених імпульсним струмом густиною, A/дм²: 4 (а), 10 (б) при $t_i = 2$ мс, $t_n = 10$ мс. Температура $T = 25$ °C, pH = 8

Особливості формування структури покриттів безпосередньо впливають на морфологію поверхні, причому найбільш суттєво впливає густина катодного струму. Так, з підвищенням густини струму швидкість зародження центрів кристалізації зростає в більшому ступені порівняно зі швидкістю росту кристалів, отже, розміри зерен зменшуються, і КЕП стають дрібнозернистими (рис. 2). Збільшення

концентрації кисню в складі композиційного покриття призводить до зменшення вмісту кристалічної фази твердих розчинів і збільшення відсотку аморфної складової осадів (рис. 2).

Підвищення катодної густини струму i понад 10 А/дм^2 призводить до утворення пухких покриттів Co-W-ZrO_2 через посилення впливу дифузійних ускладнень порівняно зі стадією переносу заряду. Крім того, відбувається залуження прикатодного шару і підвищується ймовірність утворення гідроксидів кобальту, які включаються до складу покриттів і погіршують їх якість.

Аналіз впливу тривалості імпульсів на склад покриттів Co-W-ZrO_2 (табл. 2) дозволяє констатувати зростання вмісту цирконію і кобальту та зменшення відсотку вольфраму з підвищенням часу поляризації.

Таблиця 2. Вплив тривалості імпульсу на склад КЕП Co-W-ZrO_2 , осаджених імпульсним струмом 6 А/дм^2 при $t_{\text{п}} = 10$ мс. Температура $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$

t_i , мс	Склад, мас. %			
	Co	W	Zr	O
1	74,4	19,6	0,6	5,4
2	81,1	8,5	2,1	8,3
5	81,6	7,2	2,3	9,3
10	81,3	5,4	2,4	10,9

Водночас вихід за струмом зменшується (рис.3) при подовженні часу імпульсу. Таку поведінку можна пояснити інтенсифікацією суміщеної катодної реакції відновлення водню при зростанні часу поляризації.

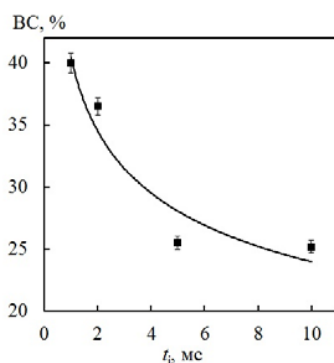


Рисунок 3 – Вплив тривалості імпульсу на BC КЕП Co-W-ZrO_2 , осаджених імпульсним струмом 6 А/дм^2 при $t_{\text{п}} = 10$ мс. Температура $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$

Вплив частоти імпульсів на склад покриттів (рис. 4, а) відбиває загальну тенденцію щодо зростання вмісту вольфраму і зменшення відсотку цирконію у КЕП Co-W-ZrO_2 , що цілком корелює із впливом часу імпульсу.

Оптимальний вміст тугоплавких металів у складі композиційного покриття Co-W-ZrO_2 спостерігається при частотах $70\text{--}90 \text{ Гц}$ ($t_i = 2\text{--}5$ мс, $t_{\text{п}} = 10$ мс), а при подальшому підвищенні частоти імпульсів масова частка Zr в складі композиційних матеріалів зменшується, а вольфраму зростає. BC композиційних покриттів Co-W-ZrO_2 збільшується з підвищенням частоти імпульсів з 30 до 90 Гц (рис. 4, б) на відміну від КЕП Co-Mo-WO_x і Co-Mo-ZrO_2 [19].

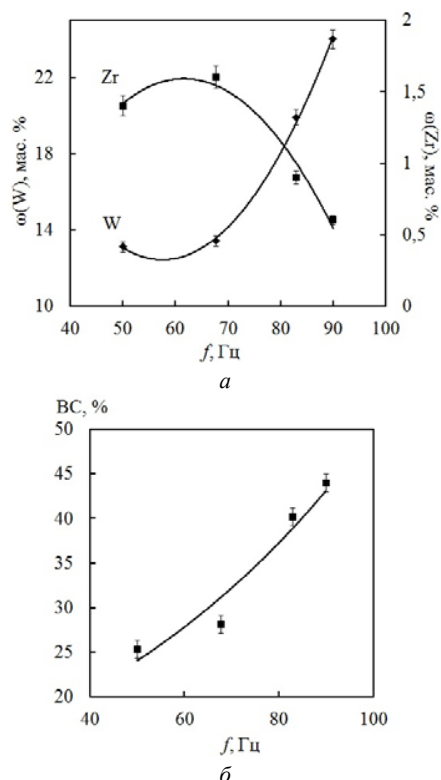


Рисунок 4 – Вплив частоти імпульсу на склад (а) і BC (б) композиційних покриттів Co-W-ZrO_2 , осаджених імпульсним струмом 4 А/дм^2 , $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 9$

Висновки. Таким чином, проведений аналіз свідчить, що керування складом покриттів, зокрема вмістом Co і сполук тугоплавких металів W, Zr можна здійснювати шляхом варіювання густини струму електролізу. На підставі отриманих результатів можна констатувати, що вольфрам і цирконій конкурують з кобальтом при осадженні композиційних електролітичних покриттів Co-W-ZrO_2 . Отже час електролізу, а відповідно, і товщина покриттів стає важелем керування складом поверхневих шарів, а відтак і галузями їх застосування.

Список літератури

1. Syntsar N., Dikumar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova Zh., Sidel'nikova S., Belevskii S., Yarpontseva Yu., Bersirova O., Kublanovskii V. Tribological and corrosive

characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys // Powder Metall. Met. Ceram. 2009. Vol. 48. No. 7–8. P. 419–428. doi:10.1007/s11106-009-9150-7.

2. Sun S., Bairachna T., Podlaha E. J. Induced Codeposition Behavior of Electrodeposited NiMoW Alloys // J. Electrochem. Soc. 2013. Vol. 160. No. 10. P. 434–440.

3. Yapontseva Y. S., Dikumar A. I., Kyblanovskii V.S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co-W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte // J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2014. No. 50. P. 330–336. doi:10.3103/S1068375514040139.

4. Silkin S., Gotelyak A., Tsyntsaru N., Dikumar A. Size effect of microhardness of nanocrystalline Co-W coatings produced from citrate and gluconate solutions // J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2015. Vol. 51. P. 228–234. doi:10.3103/S106837551503014X

5. Tsyntsaru, N., Cesiulis, H., Donten, M. Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals // J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2012. Vol. 48. P. 491–520. doi.org/10.3103/S1068375512060038

6. Cheng Wang, Hubert K. Bilan, Elizabeth J. Podlaha Electrodeposited Co-Mo-TiO₂ Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction // J. Electrochem. Soc. 2019.166 (10) F661-F669

7. Belevskii, S.S., Yushchenko, S.P. & Dikumar, A.I. Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under conditions of controlled hydrodynamics: Part 1 Co electrodeposition // Surf. Engin. Appl. Electrochem. 2009. 45. P 446–454. <https://doi.org/10.3103/S1068375509060027>

8. M.E. Elba, E.M. Abdel Rehim, R.A. Ashery. Synthesis and characterization of alkyd resin based on soybean oil and glycerin using zirconium octoate as catalyst // Int. J. Chem. Technol. 2018. 2 (1). P.34-43

9. Zeng J., Lee J. Y. Effects of preparation conditions on performance of carbon-supported nanosize Pt-Co catalysts for methanol electro-oxidation under acidic conditions // J. Power Sources. 2005. 140 (2), P. 268–273. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.08.022>

10. Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit // Surf. Coat. Technol. 2006. Vol.201. P.371-383.

11. Danilov F. I., Sknar Yu. E., Amirulloeva N. V., Sknar I. V. Kinetics of electrodeposition of Ni-ZrO₂ nanocomposite coatings from methanesulfonate electrolytes. Journal of Electrochemistry. 2016. Vol. 52. P. 494–499. DOI:10.1134/S1023193516050037.

12. Huang J. M., Li Y., Zhang G. F., Hou X. D., Deng D. W. Electroplating of Ni-ZrO₂ nanocomposite coatings on 40CrNiMo7 alloy // Surface Engineering. 2013. Vol. 29. P. 194–199. <https://doi.org/10.1179/1743294412Y.0000000108>.

13. Yang F.Z., Ma Z.H., Huang L. *et al.* Electrodeposition and Properties of Amorphous Ni-W-B Alloy before and after Heat Treatment // Chinese Journal of Chem. 2006. 24(1). P. 114–118.

14. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals // Mod Aspect Electrochem. 2008. 42. P. 191–30.

15. Esther P., Kennady J., Saravanan P., Venkatachalam T. Structural and Magnetic Properties of Electrodeposited Ni-Fe-W Thin Films // Journal of Non-Oxide Glasses. 2009. №3. P. 301 – 309.

16. Nenastina, T.O., Ved, M.V., Sakhnenko, M.D. V. O. Proskurina, S. I. Zyubanova Corrosion Resistance of Composite Coatings Based on the Alloys of Cobalt With Refractory Metals // Materials Science. 2021. Vol. 57. No.1. P. 634-641. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00475-9>

17. Nenastina T. A., Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Proskurina V. O. Effect of Electrolysis Conditions on the Composition and Microhardness of Ternary Cobalt Alloy Coatings. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2021. Vol. 57. P. 59–66. <https://doi.org/10.3103/S1068375521010099>

18. Yar-Mukhamedova G., Sakhnenko N., Nenastina T. Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten. *Applied Surface Science*. 2018. № 445 P. 298 – 307. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.171>.

19. Ненастіна Т. О., Ведь М. В., Сахненко М. Д., Проскуріна В. О. Електрохімічне формування композиційних покриттів сплавами кобальту в імпульсному режимі // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Серія: Нові рішення в сучасних технологія. 2020. № 1(3). С.84–94.

References (transliterated)

1. Syntsaru N., Dikumar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova Zh., Sidel'nikova S., Belevskii S., Yapontseva Yu., Bersirova O., Kublanovskii V. Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys // Powder Metall. Met. Ceram. 2009. Vol. 48. No. 7–8. P. 419–428. doi:10.1007/s11106-009-9150-7.

2. Sun S., Bairachna T., Podlaha E. J. Induced Codeposition Behavior of Electrodeposited NiMoW Alloys // J. Electrochem. Soc. 2013. Vol. 160. No. 10. P. 434–440.

3. Yapontseva Y. S., Dikumar A. I., Kyblanovskii V.S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co-W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte // J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2014. No. 50. P. 330–336. doi:10.3103/S1068375514040139.

4. Silkin S., Gotelyak A., Tsyntsaru N., Dikumar A. Size effect of microhardness of nanocrystalline Co-W coatings produced from citrate and gluconate solutions // J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2015. Vol. 51. P. 228–234. doi:10.3103/S106837551503014X

5. Tsyntsaru, N., Cesiulis, H., Donten, M. Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals // J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2012. Vol. 48. P. 491–520. doi.org/10.3103/S1068375512060038

6. Cheng Wang, Hubert K. Bilan, Elizabeth J. Podlaha Electrodeposited Co-Mo-TiO₂ Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction // J. Electrochem. Soc. 2019.166 (10) F661-F669

7. Belevskii, S.S., Yushchenko, S.P. & Dikumar, A.I. Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate

- electrolytes under conditions of controlled hydrodynamics: Part 1 Co electrodeposition // *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 2009. 45. P. 446–454. <https://doi.org/10.3103/S1068375509060027>
8. M.E. Elba, E.M. Abdel Rehim, R.A. Ashery. Synthesis and characterization of alkyd resin based on soybean oil and glycerin using zirconium octoate as catalyst // *Int. J. Chem. Technol.* 2018. 2 (1). P.34-43
9. Zeng J., Lee J. Y. Effects of preparation conditions on performance of carbon-supported nanosize Pt-Co catalysts for methanol electro-oxidation under acidic conditions // *J. Pover Sources.* 2005. 140 (2), 268–273. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.08.022>
10. Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit // *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol.201. P.371-383.
11. Danilov F. I., Sknar Yu. E., Amirulloeva N. V., Sknar I. V. Kinetics of electrodeposition of Ni-ZrO₂ nanocomposite coatings from methanesulfonate electrolytes // *Journal of Electrochemistry.* 2016. Vol. 52. P. 494–499. DOI:10.1134/S1023193516050037.
12. Huang J. M., Li Y., Zhang G. F., Hou X. D., Deng D. W. Electroplating of Ni-ZrO₂ nanocomposite coatings on 40CrNiMo7 alloy // *Surface Engineering.* 2013. Vol. 29. P. 194–199. <https://doi.org/10.1179/1743294412Y.0000000108>
13. Yang F.Z., Ma Z.H., Huang L. *et al.* Electrodeposition and Properties of Amorphous Ni-W-B Alloy before and after Heat Treatment // *Chinese Journal of Chem.* 2006. 24(1). P. 114–118.
14. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals // *Mod. Aspect Electroc.* 2008. 42. P. 191–30.
15. Esther P., Kennady J., Saravanan P., Venkatachalam T. Structural and Magnetic Properties of Electrodeposited Ni-Fe-W Thin Films // *Journal of Non-Oxide Glasses.* 2009. №3. P. 301 – 309.
16. Nenastina, T.O., Ved, M.V., Sakhnenko, M.D. V. O. Proskurina, S. I. Zyubanova Corrosion Resistance of Composite Coatings Based on the Alloys of Cobalt With Refractory Metals // *Materials Science.* 2021. Vol. 57. No.1. P. 634-641. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00475-9>
17. Nenastina T. A., Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Proskurina V. O. Effect of Electrolysis Conditions on the Composition and Microhardness of Ternary Cobalt Alloy Coatings // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2021. Vol. 57. P. 59–66. <https://doi.org/10.3103/S1068375521010099>
18. Yar-Mukhamedova G., Sakhnenko N., Nenastina T. Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten // *Applied Surface Science.* 2018. № 445 P. 298 – 307. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.171>.
19. Nenastina T. O., Ved M. V., Sahnenko M. D., Proskurina V. O. Elektrohimične formuvannya kompozitsiy nih pokrittiv splavami kobaltu v impuisnomu rezhimi // *Visnik Natsionalnogo tehničnogo universitetu "HPI". Seriya: Novi rishennya v suchasni h tehnologiya.* 2020. No 1(3). S.84–94.

Відомості про авторів (About authors)

Ненастіна Тетяна Олександрівна (Nenastina Tetiana) – доктор технічних наук, доцент, Харківський національний автомобільно-дорожній університет, завідувач кафедри хімії та хімічної технології; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-6108-4023; e-mail: nenastina@ukr.net.

Сахненко Микола Дмитрович (Sakhnenko Mykola) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-5525-9525; e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

Дженюк Анатолій Володимирович (Djenyk Anatoly) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри фізичної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-6360-9425 e-mail: gene220453@gmail.com.

Надійшла (received) 18.09.2023

С.О. РЯБІНІН, А.В. ЗАХАРОВ, МАЙЗЕЛІС А.О., ПРИТИЧЕНКО Г.В.

ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРСПЕКТИВНИХ НАПРЯМКІВ ВДОСКОНАЛЕННЯ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ІНДИВІДУАЛЬНОГО БРОНЕЗАХИСТУ

Проведено аналіз світового досвіду у напрямку сучасних розробок високоміцних алюмосилікатних склокристалічних матеріалів, зокрема, при створенні полегшеної броні. Визначені тенденції та сучасний стан ринку склокераміки з 2019 до 2023 роки та встановлено збільшення попиту на склокристалічні матеріали технічного призначення. Визначено, що спрямованість світового ринку склокераміки до фрагментації дозволить вітчизняним виробникам зменшити імпортозалежність та підвищити конкурентоспроможність вітчизняних склокерамічних матеріалів на світовому ринку. Встановлено перспективність використання високоміцних алюмосилікатних склокристалічних матеріалів як основи при одержанні елементів бронезахисту. Обрано критерії синтезу високоміцних бронеситалів. Обґрунтовано вибір оксидних систем для одержання захисних склокристалічних матеріалів, синтезовано модельні стекла та визначено технологічні параметри одержання ударостійких ситалів, які включають варку, формування, відпал та термічну обробку. Синтезовано модельні стекла та досліджено їх структуру в умовах термічної обробки у взаємозв'язку з фізико-хімічними властивостями матеріалів на їх основі. Встановлено, що розроблені склокристалічні матеріали на основі дисилікату літію характеризуються високими експлуатаційними властивостями і можуть бути використані при створенні сучасної броні. Встановлено, що розроблені високоміцні сподуменові склокристалічні матеріали в умовах низькотемпературної двостадійної термічної обробки характеризуються високими експлуатаційними властивостями та можуть бути використані як основа при розробці композиційного елемента індивідуального бронезахисту. Порівняльна оцінка експлуатаційних властивостей та техніко-економічних показників відомих керамічних та склокерамічних матеріалів для бронезахисту дозволила встановити конкурентоспроможність розроблених вітчизняних сподуменвмісних матеріалів як елементів індивідуального захисту.

Ключові слова: алюмосилікатні склокристалічні матеріали, бронеелемент, ударостійкість, швидкість розповсюдження хвилі, фізико-хімічні властивості.

S.O. RIABININ, A.V. ZAKHAROV, A.O. MAIZELIS, H.V. PRITYCHENKO.

DETERMINATION OF PROSPECTIVE DIRECTIONS FOR THE IMPROVEMENT OF MATERIALS FOR INDIVIDUAL ARMOR PROTECTION

An analysis of world experience in the direction of modern developments of high-strength aluminosilicate glass-crystalline materials, in particular, in the creation of lightweight armor, was carried out. The trends and current state of the glass-ceramics market from 2019 to 2023 have been determined, and an increase in demand for glass-crystalline materials for technical purposes has been established. It was determined that the orientation of the global glass-ceramic market towards fragmentation will allow domestic manufacturers to reduce import dependence and increase the competitiveness of domestic glass-ceramic materials on the world market. The prospect of using high-strength aluminosilicate glass-crystalline materials as a basis for the production of armor protection elements has been established. The criteria for the synthesis of high-strength armored steels have been selected. The choice of oxide systems for the production of protective glass-crystalline materials is substantiated, model glasses are synthesized and the technological parameters of production of impact-resistant sitals, which include cooking, forming, annealing and heat treatment, are determined. Model glasses were synthesized and their structure under thermal treatment conditions was investigated in relation to the physical and chemical properties of the materials based on them. It was established that the developed glass-crystalline materials based on lithium disilicate are characterized by high operational properties and can be used in the creation of modern armor. It was established that the developed high-strength spodumene glass-crystalline materials under the conditions of low-temperature two-stage heat treatment are characterized by high operational properties and can be used as a basis for the development of a composite element of individual armor protection. A comparative assessment of the operational properties and technical and economic indicators of known ceramic and glass-ceramic materials for armor protection made it possible to establish the competitiveness of the developed domestic spodumene-containing materials as elements of individual protection.

Keywords: aluminosilicate glass-crystalline materials, armor element, impact resistance, speed of wave propagation, physical and chemical properties.

S.A. РЯБІНІН, А.В. ЗАХАРОВ, МАЙЗЕЛІС А.А., ПРИТИЧЕНКО А.В.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИНДИВІДУАЛЬНОЙ БРОНЕЗАЩИТЫ

Проведен анализ мирового опыта в направлении современных разработок высокопрочных алюмосиликатных стеклокристаллических материалов, в частности при создании облегченной брони. Определены тенденции и современное состояние рынка стеклокерамики с 2019 по 2023 годы и установлено увеличение спроса на стеклокристаллические материалы технического назначения. Определено, что направленность мирового рынка стеклокерамики к фрагментации позволит отечественным производителям

уменьшить импортозависимость и повысить конкурентоспособность отечественных стеклокерамических материалов на мировом рынке. Установлена перспективность использования высокопрочных алюмосиликатных стеклокристаллических материалов в качестве основы при получении элементов бронезащиты. Избраны критерии синтеза высокопрочных бронеситалов. Обоснован выбор оксидных систем для получения защитных стеклокристаллических материалов, синтезированы модельные стекла и определены технологические параметры получения ударопрочных ситалов, включающих варку, формовку, отжиг и термическую обработку. Синтезированы модельные стекла и исследована их структура в условиях термической обработки во взаимосвязи с физико-химическими свойствами материалов на их основе. Установлено, что разработанные стеклокристаллические материалы на основе дисиликата лития характеризуются высокими эксплуатационными свойствами и могут использоваться при создании современной брони. Установлено, что разработанные высокопрочные сдвоенные стеклокристаллические материалы в условиях низкотемпературной двухстадийной термической обработки характеризуются высокими эксплуатационными свойствами и могут быть использованы в качестве основы при разработке композиционного элемента индивидуальной бронезащиты.

Ключевые слова: алюмосиликатные стеклокристаллические материалы, бронезащита, ударопрочность, скорость распространения волн, физико-химические свойства.

Вступ. Зі збільшенням військових конфліктів, що супроводжуються масовими кульовими, вогневими та осколковими пораненнями, а також враховуючи стрімкий розвиток у галузі вибухових речовин, боєприпасів, стрілецької зброї збільшується балістична загроза внаслідок недостатнього ступеня захисту військового контингенту та цивільного населення, через занадто вартісні матеріали для існуючих бронезащит. Тому виникає нагальна потреба у створенні більш дешевих новітніх видів високоміцних вогнетривких матеріалів, які забезпечать високий рівень бронестійкості елементів для засобів індивідуального захисту та захисту наземної і авіаційної техніки.

В теперішній час для виготовлення елементів бронезащити використовуються металеві сплави, керамічні матеріали, полімерні композити, які, поряд з їх функціональною ефективністю, характеризуються значними недоліками, зокрема, високою вартістю, значною вагою конструкції та складністю технологічного процесу виробництва.

Поряд з цим більшість відомих матеріалів для бронезащити належить закордонним виробникам з США, Німеччини, Ізраєлю та ін. На сьогодні в Україні технологічні розробки щодо елементів бронезащити при наявності вагомих наукових розробок з матеріалознавства та у військовій галузі, сировинної бази та існуючих підприємств проводяться в недостатньому об'ємі та не впроваджуються в практику при проведенні бойових операцій.

Широкого використання набувають високоміцні склокристалічні матеріали, які використовуються у авіа- та ракетобудуванні (обтікачі антенних апаратів), в машинобудуванні (термостійкі деталі), для виготовлення теплообмінників, обігрівачів, панелей нагрівальних пристроїв, конструкційних елементів високотемпературних агрегатів, лабораторного та кухонного посуду. Високі термічні, механічні властивості та низька щільність таких матеріалів дозволяють використовувати їх як елементи індивідуального бронезащити. Саме одержання високоміцних склокристалічних матеріалів з підвищеним рівнем термічних, механічних

властивостей та бронестійкості є пріоритетним напрямком для оборонного комплексу України.

Літературний огляд.

Для індивідуального та локального бронезащити від впливу куль стрілецької зброї і високошвидкісних уламків використовується широке коло захисних протикульових і протиосколкових броньових структур з поверхневою щільністю, що не перевищує 50–80 кг/м². Дуже часто такий броньовий захист називають легкою бронєю. Легка броня застосовується в засобах індивідуального бронезащити – бронезащитах, бронещитах і бронешоломах, для локального бронювання автомобілів, літаків й вертольотів. Вимога мінімальності маси захисту призводить до використання в якості броні незвичних матеріалів[1].

Засоби індивідуального бронезащити (ЗІБ) в різних країнах класифікують залежно від захисних властивостей броні. Клас захисту бронезащити – є показником стійкості захисної структури бронезащити до дії конкретного засобу ураження, в різних країнах перебиваються, тому можна провести їх зіставлення з деякою мірою наближення (табл. 1.1). Балістичну загрозу несуть кулі та уламки снарядів. Кулі можуть мати найрізноманітнішу конструкцію, форму і матеріал [6].

Таблиця 1.1– Класи бронезащити за Українськими та європейськими стандартами.

ДСТУ 8782:2018 (Україна)[2]	NIJ Standard– 0101.04 (США)[3]	DIN (Німеччина) [4]	CEN (Європа)[5]
1	I	L	BR1
2	II – IIIA	I	BR2, BR3
2a	–	II	SG1, SG2
3	–	II	BR4
4	III	III	BR5
5	–	–	BR6
6	IV	IV	BR7

Бронежилети згідно з конструктивним виконанням діляться на три типи:

ТИП А – м'які (гнучкі) бронежилети із захисною структурою на основі спеціальних тканин.

ТИП Б – напівтверді бронежилети диференціального класу захисту з базовою захисною структурою на основі спеціальних тканин і додатковими жорсткими захисними елементами.

ТИП В – жорсткі (або напівтверді) бронежилети із захисною структурою на основі жорстких захисних та амортизуючих елементів[2].

Конструктивно сам бронеелемент основного захисту, згідно з [7], може складатися з наступних частин (рис. 1.1).

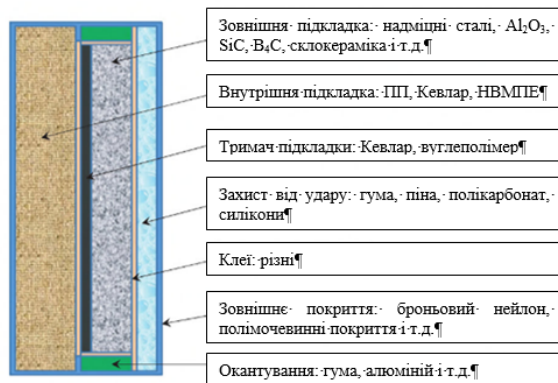


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення поперечного перерізу броньової плити

На рис. 1.1 проілюстрована багатошаровість броні, кожен шар якої несе певне функціональне навантаження [8]. В цій конструкції балістичний захист досягається в основному за рахунок керамічної плитки та композитної основи.

На захисні властивості (протикольова стійкість) комбінованої броні позитивний вплив надають такі характеристики керамічного матеріалу:

- низькі значення масової густини кераміки – визначає масові характеристики бронезахисту;
- твердість – визначає ефективність руйнування броньового сердечника при взаємодії з керамікою. В цілому бажано, щоб твердість керамічного матеріалу була вищою за твердість броньового сердечника, а імпеданс (або акустичний опір) був максимальним;
- міцність на стиск – впливає на живучість броні при обстрілі;
- модуль пружності – визначає хвильову картину, швидкість поширення хвиль напружень в перешкоді;
- в'язкість руйнування - визначає живучість броні при обстрілі і її експлуатаційну живучість;
- характер руйнування кераміки (інтеркристалітний або транскристалітний) – визначає можливість енергопоглинання.

З точки зору захисних властивостей і маси на одиницю площі композитна броня, тобто зовнішній керамічний матеріал на міцній, але гнучкій підкладці, перевершує сталь і інші метали.

Підвищення якості керамічної броні вкрай важливо для використання в захисних засобах особового складу, авіаційної і ракетної техніки, транспортних засобів. Захист особового складу або персоналу служб безпеки, а також їх транспортних засобів та устаткування від ушкодження кулями, шрапнеллю або іншими видами снарядів - складне технічне завдання. Крім балістичних властивостей, тобто здатності зупиняти кулі і шрапнель, броня повинна бути максимально легкою, мати певну гнучкість. Крім того, важлива якомога нижча собівартість.

Мета та завдання роботи.

Метою роботи є визначення перспективних матеріалів для елементів бронезахисту шляхом порівняння та визначенні необхідних параметрів існуючих розробок. Для досягнення цієї мети було вирішені такі завдання:

1. Аналіз світового досвіду застосування броньової кераміки.
2. Порівняння вітчизняних розробок зі світовими аналогами.
3. Визначення можливості використання та перспективності використання сучасних розробок склокристалічних матеріалів (ситалів) в якості бронеелементів із зменшеною вагою та збільшеною міцністю.

Аналіз світового досвіду застосування броньової кераміки.

Основні виробники. Загально відомо, що озброєння і матеріали для бронезахисту знаходяться в постійному протиборстві. На початок конфлікту в Іраку військовий персонал США використовував броньові керамічні пластини для захисту від стрілецької зброї (англ.: small arms protective inserts, SAPI) в складі броні *Interceptor*. У травні 2005 року, через високі втрати 2004 року, командування ВС США зажадало заміни броні SAPI на більш ефективну. Посилені плитки (англ.: Enhanced SAPI, ESAPI) мають підвищену товщину і масу (табл. 1.5). Середня маса однієї плитки становить близько 2,5 кг. Плитки ESAPI захищають від шрапнелі, куль калібром 9 мм та іншого великокаліберного озброєння, в т.ч. броньобійних (англ.: armor-piercing, AP) сердечників. Серед інших елементів захисту можна назвати захист для горла, комірцевої області і паху, дельтовидних м'язів і допоміжні елементи. У табл. 1.2 наведені розміри і маса керамічних пластин ESAPI[9].

Таблиця 1.2 – Розміри і маса пластин ESAPI [9]

Типорозмір	Габарити, см (товщина 8 мм)	Маса, кг
Екстрадрібний (Extra small)	18,4 × 29,2	1,70
Дрібний (Small)	22,2 × 29,8	2,08
Середній (Medium)	24,1 × 31,8	2,50
Великий (Large)	26,0 × 33,7	2,85
Екстракрупний (Extra large)	28,0 × 35,6	3,25
Бічні плитки (Side plate)	15,0 × 20,0	1,00

В 2007 р. рівень стандартів бронезилетів був знову підвищено до рівня X-SAPI (підвищений рівень захисту від куль з твердосплавним сердечником). Маса плит X-SAPI на 10 % вище, ніж у ESAPI, а рівень балістичного захисту та інших властивостей вище, при збереженні колишньої собівартості. Типова товщина керамічної плитки для захисту від різних видів озброєнь становить: 4 мм для пістолет-кулеметів і пістолетів; 5,5 мм для дрібнокаліберних гвинтівок; 6 - 7 мм для АК 47 та інших автоматів, і 8 - 10 мм для різних бронейних снарядів (NATO 7,62 мм і ін.) [9].

У ряді оптимальних сучасних керамічних бронесистем плитка з SiC або B₄C товщиною 6,5 мм на підкладці з кевларового композиту тієї ж товщини здатна зупинити бронейний снаряд калібру 7,6 мм при пострілі з близької відстані з початковою швидкістю 800 м/с. Якщо використовувати замість кераміки сталь, то було б потрібно шар товщиною 10 мм, маса якого втричі більше. Плитка з Al₂O₃ товщиною 6,0 мм на відповідній підкладці може витримати кулю калібру НАТО 5,56 мм при пострілі з близької відстані з початковою швидкістю понад 1000 м/с. В цьому випадку при використанні сталі потрібна була б плитка товщиною 10 мм. Оптимальним матеріалом для плиток X-SAPI є гарячепресований карбід кремнію.

Випробування броні X-SAPI були призначені на 2008 р. з запуском у виробництво на початку 2009 р., проте, в процесі виробництва відзначалися значні затримки. ВС США замовили броню ESAPI і X-SAPI (без обмежень за термінами та обсягами) на загальну суму 6 млрд. доларів. Ця сума розподілилася на трьох постачальників: BAE Systems (2,8 млрд. дол.), Ceradyne (2,4 млрд. дол.) і Protective Group (1,2 млрд. дол.). Початкові замовлення постачальникам становили по 500 комплектів плиток X-SAPI і ESAPI. Передбачається, що ВС США можуть придбати 1 млн. плиток X-SAPI протягом 5 років. Компанія Ceradyne планувала поставити для ЗС США X-SAPI до кінця 2009 р в кількості 120 000 наборів. На даний момент у ЗС США є в запасі 2 млн. плиток ESAPI, вироблених 12 різними компаніями. При цьому ресурс таких плиток до потреби в заміні становить близько 4 років. Крім Ceradyne і BAE, існує безліч інших потенційних виробників: Superior Graphite, Morgan, CeramTec ETEC, MCubed Technologies, Schunk, Saint-Gobain, CoorsTek, і ін. можна тільки здогадуватися, які компанії будуть здійснювати поставки кераміки групам The Protective Group, Schunk, 66 MCubed Technologies і Saint-Gobain, які виробляють броню з реакційноспеченого карбиду кремнію і бору.

Компанія Armour Works висловлювала побоювання, що більші й повільні снаряди зможуть пробивати сучасну керамічну броню. Якщо оцінювати за масою (з урахуванням броні для транспорту), то на ринку керамічної броні і раніше переважає оксид алюмінію, а за вартістю панування належить карбід кремнію. Попит в США на броню з спеченого і гарячепресованого SiC в 2008 р. оцінювався приблизно в 150-200 млн. дол., (в т.ч. броня для особового складу і для транспорту), а основними постачальниками є Ceradyne, BAE Systems, Saint-Gobain, CoorsTek і Morgan. У

масовому вираженні це відповідає близько 1200 т / рік. Приблизно дві третини припадає на броню для транспорту, третина - на бронезилети. Зростання зазначеної суми важко прогнозувати - він залежить від політичних чинників. Зазначене особливо вірно для плиток X-SAPI для бронезилетів.

Броня збирається з пластин правильної форми: шестигранників або квадратів. Дрібні елементи дозволяють уникнути поширення ушкоджень на велику площу; при цьому важливо, що зруйновані фрагменти залишаються зафіксованими на підкладці. У штурмових шоломах ВС США сучасній конструкції часто використовуються захисні елементи з карбиду бору. Керамічна броня також іноді застосовується для захисту від ножових поранень - для цього достатньо плиток товщиною 2 мм.

Броню з карбиду бору можна виготовляти шляхом гарячого пресування або спікання; спікання набагато дешевше: ціна становить 60-70% від вартості гарячепресованих виробів, але максимальний розмір таких виробів обмежений: лише до 100 × 100 мм. Гарячепресовані плитки можуть мати розмір 300 × 300 мм і більше. Крім того, ряд компаній і наукових центрів отримували карбід бору методом вільного спікання, однак, для цього необхідні дуже вартісні, тонко подрібнені, порошки. При їх ущільненні і спіканні відбувається сильна усадка, що обмежує розміри і ускладнює контроль форми виробів. Вчені з Технічного університету шт. Джорджія (США) розробили метод вільного спікання карбиду бору. Для експлуатації нової технології створена компанія Verco Materials. Основна перевага методу - можливість отримання виробів складної форми шляхом компресійного спікання (sinter / HIP), що дозволяє досить дешево отримувати броню для захисту рук і ніг. На ці розробки в області нанопорошків карбиду бору адміністрація DARPA виділила грант в 885 тис. дол. США строком на 4 роки. При виготовленні бронезилетів керамічні плитки кріпляться на підкладку з просоченого смолою волокнистого композиту. Вміст смоли невеликий, щоб підвищити схильність матеріалу до розшарування, і тим самим, поліпшити розсіювання енергії при попаданні снаряда. Спектр використовуваних смол і волокон досить широкий: скловолокно, Kevlar, Dyneema, Twaron або поліетиленові волокна; основний критерій - міцність на одиницю маси. Іноді кераміку кріплять на сталеву або алюмінієву пластину, але при цьому найчастіше використовують гнучкий проміжний шар композиту, пом'якшувачий удари. Металева підкладка істотно покращує захист при багаторазових влучаннях, але при цьому, вона важить набагато більше. Там, де потрібна мінімальна маса, наприклад, в сфері броні для вертольотів, частіше використовуються карбід бору і карбід кремнію.

Карбід кремнію коштує дешевше, ніж гарячепресований карбід бору, але у SiC вище щільність, і іноді - слабкіші захисні властивості. В бронюванні літаків з постійною геометрією крила необхідно захищати великі площі, тому там часто використовується SiC через його відносну дешевизну в порівнянні з B₄C. Нещодавно виявлені проблеми у броні з B₄C при попаданні снарядів з високою енергією. Зниження очікуваної захисної дії

пояснюється утворенням шарів аморфного матеріалу в точці потрапляння (близько 2 нм), що полегшує розвиток великих тріщин. Подальші дослідження показали, що проблему можна вирішити, змінивши склад або розмір зерна бронематеріалу. Фінансована армією США робота показала, що насичені бором гарячепресовані карбідні композиції (в порівнянні з V_4C_3), наприклад, при мольному співвідношенні B:C = 7:1, мають істотно більш високу тріщиностійкість і твердість.

Компанія *MCubed Technologies* запатентувала легкі бронематеріали на основі реакційноспеченого SiC (RBSC). Він коштує дешевше і має щільність нижче, ніж у гарячепресованих SiC. Та ж компанія виробляє і реакційноспечений карбід бору (RBBC) з щільністю 2,57 г / см³, що на 15 % нижче, ніж у спеченого SiC. Компанія *MCubed Technologies* заявляє, що RBBC не поступається за захисними властивостями гарячепресованих карбідів бору. *MCubed Technologies* також характеризується технологічною ліцензією від компанії *Lanxide* на різні метало-керамічні композиції з просоченням, а також розробила різні способи синтезу на базі НВЧ-нагрівання [10]. Інші оригінальні поєднання твердих фаз пропонує компанія *BAE Systems Advanced Ceramics*, яка описує свій матеріал як поєднання карбиду кремнію і бору [11].

Надшвидке зростання попиту на керамічну броню для військ США, практично в шість разів за 2004–2007 рр, не зміг зберегтися на тому ж рівні і зменшився в 2008-2009 рр. Висока собівартість і велика маса існуючих на сьогоднішній день матеріалів - серйозний недолік. Повний бронекорпус важить понад 12 кг. Згідно з прогнозами, застосування спечених матеріалів, таких як Si-SiC, в найближчі кілька років буде зростати швидше, ніж гарячепресованих. Плитки для бронезилетів нового покоління, X-SAPI, проектується для захисту від куль високої швидкості з вольфрамовим сердечником. При цьому плита із спеченого карбиду кремнію збереже практично ту ж товщину (8 мм), що і у E-SAPI і považає але лише на 10%.

Порівняння вітчизняних розробок.

Серед робіт, що присвячені проблемам синтезу високоміцних керамічних матеріалів для засобів індивідуального захисту, поряд з іноземними, вагомими в Україні є праці науковців Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» (НТУУ «КПІ») [12], Інституту проблем матеріалознавства НАН України [13], «Керамтех ЛТД», Українського державного університету залізничного транспорту, Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАНУ [14], Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» (НТУ «ХПІ») [15, 16, 28, 29].

Викликає зацікавленість розроблена спільно з ІЕЗ ім. С. О. Патона в НТУУ «КПІ» технологія виробництва металокерамічних матеріалів з матрицею із титану, армованою керамічними волокнами з бориду титану, що мають міцність 890 МПа під час розтягування та пластичність більше 15 %, та встановлена можливість одержання нового покоління надміцної надтвердої армованої кераміки різноманітного застосування не нижче 6 класу

захисту, яка є високотехнологічною і високоліквідною продукцією в нинішніх умовах [12]. Значний внесок при проектуванні, створенні технології і налагодженні виробництва броньованих кераміко-полімерних конструкцій належить НАН України. Так, в ІПМ НАН України вперше в Україні створено виробничу дільницю з випуску кераміко-полімерних броньованих плит мозаїчної структури з використанням методу реакційного спікання керамік з карбиду кремнію [13].

Науковцями ТОВ «Керамтех ЛТД» (Україна) на основі багаторічного досвіду вже розпочато виготовлення дослідних зразків бронеплит із використанням ефективного високощільного композиційного матеріалу, що має високі характеристики міцності на основі порошків тугоплавких оксидів та карбідів у процесі електроконсолідації [14].

Проведені роботи в НТУ «ХПІ» дозволили значно підвищити тактико-технічні характеристики та надійність бронетанкових і авіаційних виробів за рахунок використання в якості матеріалів для елементів військової техніки вентильних металів після МДО-обробки, які також можуть слугувати ефективним засобом індивідуального захисту [16].

Аналіз представлених на даний час матеріалів, що використовуються в якості захисних елементів у бронезилетах, за експлуатаційними та вартісними показниками дозволив виявити переваги та недоліки кожного з них.

Використання броньованих сталей обмежується їх значною вагою, а титанові сплави внаслідок їх низької теплопровідності при інтенсивному динамічному навантаженні мають схильність до локалізації зсувних пластичних деформацій.

Що стосується керамічних матеріалів, то поряд з їх функціональною ефективністю, вони або характеризуються відносно невисокою вартістю при високій щільності (корундова кераміка Al_2O_3), або високою вартістю при низькій щільності (кераміка на основі V_4C_3) та складністю технологічного процесу виробництва.

Поряд з цим, більшість вітчизняних розробок бронеелементів відносяться до матеріалів для індивідуального бронезахисту. У разі використання згаданих матеріалів для бронелістів силового корпусу їх ресурс від дії динамічних навантажень буде незначним. З врахуванням неможливості заміни при пошкодженні засобом ураження або відновлення при локальному руйнуванні, матеріали для індивідуального бронезахисту не можуть бути використані як конструкційні [17].

Тому на сьогодні в Україні питання з технологічних розробок відносно полегшених елементів бронезахисту на основі високоміцних низьковартісних матеріалів є відкритим.

Склокристалічні бронематеріали.

На сьогоднішній день для вирішення задач підвищення захищеності людського ресурсу зброєних сил є застосування полегшених нависних бронеелементів. Найбільш перспективними є варіанти установки додаткових пластин з композитної броні з підвищеною ударною в'язкістю. Це дасть змогу повністю вирішити проблему захищеності від кінетичних способів ураження,

зокрема, заброневої поразки вторинними осколками [18].

Вирішенням цієї проблеми є використання склокристалічних матеріалів, які можуть одночасно виконувати роль енергоруїнуючого та енергопоглинаючого шару та можуть бути застосовані як елементи сучасної композиційної навісної броні.

Тому на сьогодні в Україні питання з технологічних розробок відносно полегшених навісних композиційних елементів бронезахисту для індивідуального бронезахисту на основі високоміцних низьковартісних склокристалічних матеріалів є актуальним та потребує подальших досліджень. Останні досягнення при розробці нових склокристалічних матеріалів на основі магнійаломосилікатних стекел стосуються, зокрема, створення високоміцних ситалів для захисту від високоенергетичних засобів ураження. Розробка високоефективної прозорої броні на основі шпінелі з високою механічною міцністю, яка застосовується для оскльвання оглядових вікон транспортних засобів проводиться провідними науковцями компанії *Surmet Corp. (Burlington, Mass.)* [19]. Кордієритові склокристалічні матеріали, розроблені вченими компанії *Ceramic Developments, Ltd.*, як елементи композиції є ефективним захистом від високоенергетичних засобів ураження з високою проникаючою здатністю [20, 21].

Відомий метод захисту від кінетичних факторів засобів ураження з використанням аоритової склокераміки складу (мас. %): SiO_2 15,0 – 46,0; CaO 7,0 – 22,0; Al_2O_3 13,0 – 40,0; TiO_2 0,3 – 10,0. Забезпечення таких властивостей як модуль пружності $E = 100$ ГПа, твердість по Віккерсу 9,3 – 10,0 ГПа дозволяє їх використовувати як захисні композиційні елементи, які поглинають кінетичну енергію балістичного снаряду, що діє на броню [2]. Однак висока щільність розробленого склокристалічного матеріалу $\rho = 2,7$ кг / м³ не дозволяє його використовувати як захисний бронеелемент при одержанні засобів індивідуального захисту.

Найбільш близьким за технічною сутністю є склад високоміцної склокераміки поліфункціонального призначення, яка вміщує 30 – 65 мас. % дисилікату літію та 20 – 60 мас. % β -сподумену. Хімічний склад склокераміки представлений в мас. %: SiO_2 68,0 – 82,0; Al_2O_3 5,0 – 12,5; Li_2O 8,0 – 15,0; K_2O 0,0 – 5,0; Na_2O 0,0 – 5,0; $\Sigma\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 0,0 – 5,0; P_2O_5 0,0 – 4,0; ZrO_2 0,0 – 10,0; TiO_2 0,0 – 4,0; V_2O_5 2,5 – 7,5; ZnO 0,0 – 2,2. Для надання забарвлення матеріалу до складу вихідних стекел додатково вводили V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , CuO . Розроблена склокераміка завдяки особливостям структури характеризується низькими показниками щільності та в'язкості руйнування. Однак значення показників твердості за Кнупом = 680 та ТКЛР $\alpha \cdot 10^{-7} = 65,0$ – 80,0 град⁻¹ не дозволяє використовувати вказані матеріали як високоміцні та вогнестійкі для елементів бронезахисту.

Відомий склокерамічний матеріал, що характеризується високими характеристиками міцності [21]. Ситал містить наступні інгредієнти, мас. %: SiO_2 57,0÷70,0, Li_2O 12,7÷19,0;

NaPO_3 2,0÷4,0; K_2O 1,7÷2,5; CaF_2 0,9÷1,2; LiF 4,0÷8,0; CeO_2 0,1÷1,0; TiO_2 0,1÷9,0; CaO 0,1÷4,0; MnO/MnO_2 0,1÷4,0; Al_2O_3 0,1÷ 4,0. Високоміцний ситал варять з літєво-силікатного скла при 1300 ÷ 1350 ° С, формування зразків проводять в холодну форму від температури 1300 ÷ 1350 ° С, відпал при температурі 400 ÷ 420 ° С, а термообробку після відпалу здійснюють за двоступінчастим режимом: підйом температури до 480 ÷ 520 ° С, витримка в 2-3 годин, підйом температури до 680 ÷ 720 ° С зі швидкістю 1 ÷ 4 градуси за хвилину, витримка при вказаній температурі 1 ÷ 2 години і далі природне охолодження до кімнатної температури. Отриманий легкоплавкий ситал характеризується високими характеристиками міцності – межа міцності на вигин 372 ÷ 392 МПа у поєднанні з низькою щільністю 2,39 ÷ 2,45 г / см³ забезпечує його застосування в умовах екстремальних навантажень. Гідралітична стійкість відповідає I класу. Балістичні випробування показали, що межа тильної міцності зразків на основі розробленого ситалу на 5÷7 % вище, ніж зразків з карбиду бору. Однак термічний коефіцієнт лінійного розширення ситалу в межах $\alpha = (106 \div 114) \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ не дозволяє забезпечити термостабільність основних властивостей і лінійних розмірів матеріалу при зміні температури.

Відомий склад прозорої склокерамічної броні з високою механічною міцністю для оглядових вікон, транспортних засобів, вітрового оскльвання гелікоптерів [22]. Для отримання високої щільності центрів кристалізації $> 10^{20}$ на метр кубічний термообробку вихідного скла на стадії зародкоутворення переважно проводять в інтервалі 520–580 ° С впродовж 10–170 год. Потім проводять кристалізацію при 710–770 ° С впродовж від 15 хв. до 2 годин. До температури кристалізації матеріал нагрівають зі швидкістю 3 °С/хв. Склокераміка містить (мас. %): SiO_2 – 67,0–75,0; Li_2O – 9,0–14,0; ZrO_2 – 6,0–12,0; P_2O_5 – 1,0–3,0 та ін. оксиди. Наведемо конкретний склад (%): SiO_2 – 71,8; Al_2O_3 – 4,5; P_2O_5 – 2,0; Li_2O – 11,0; ZnO – 0,5; ZrO_2 – 8,0; K_2O – 2,2 [23]. Однак розроблений матеріал характеризується достатньо тривалими строками стадій термічної обробки на етапі зародкоутворення кристалів, що позначається на їх технологічності та вартості.

Співробітниками НТУ «ХПІ» були проведені дослідження, та запропоновані деякі системи ситалів, які відрізняються підвищеною міцністю та ударостійкістю. Що відбувається зарахунок формування ситалізованої структури з наявністю тонкодисперсних кристалів дисилікату літію, β -сподумену, шпінелі та α -кордієрту, які рівномірно розподілені у об'ємі дослідних склокристалічних матеріалів у кількості 50÷55 об. % позначається на значеннях мікротвердості $H=7800\div9400$ МПа та показнику тріщиностійкості $K_{IC} = 2,4\div3,5$ МПа·м^{0,5}, що є важливим фактором при поглинанні енергії удару кулі без утворення тріщин і руйнування [24,25].

Висновки.

1. Провідні виробники матеріалів для бронезахисту в усьому світі змагаються у вдосконаленні існуючих матеріалів та у пошуку більш міцних, ударостійких та легких композитів. Найбільш перспективними матеріалами для

бронезахисту високих класів на даний час є кераміка з Al_2O_3 , B_4C , Si-SiC. Але дана кераміка є досить дороговартісною та складною в виробництві, за рахунок високоенергетичних виробництв.

2. Вітчизняні дослідження здебільшого направлені на здешевшення, та підвищення стійкості існуючих матеріалів, що в свою чергу дозволить підняти конкурентоспроможність Українського виробництва на світовому ринку. На сьогодні в Україні питання з технологічних розробок відносно полегшених елементів бронезахисту на основі високоміцних низьковартісних матеріалів є відкритим.

3. Найбільш перспективними є варіанти встановлення додаткових пластин з склокристалічних матеріалів в плити броні з підвищеною ударною в'язкістю.

4. Проведено аналіз накопиченого світового досвіду у напрямку сучасних розробок високоміцних алюмосилікатних склокристалічних матеріалів, зокрема, при створенні полегшеної броні. Обрано критерії синтезу високоміцних бронеситалів. Обгрунтовано вибір оксидних систем для одержання захисних склокристалічних матеріалів, синтезовано модельні стекла та визначено технологічні параметри одержання ударостійких ситалів, які включають варку, формування, відпал та термічну обробку. Встановлено механізм фазоутворення в модельних стеклах, який полягає у формуванні високоміцної ситалізованої структури з об'ємною тонкодисперсною кристалізацією дисилікату літію або β -сподумену шляхом керованого регулювання їх нано- та мікроструктури при термічній обробці. Розробка в умовах низькотемпературної термічної обробки склокристалічного матеріалу на основі дисилікату літію дозволяє одержати на його основі бронеелемент з одночасно високими значеннями в'язкості руйнування при низьких значеннях щільності та модуля пружності. Впровадження розробленого склокристалічного матеріалу дозволить підвищити конкурентоспроможність вітчизняних бронематеріалів та забезпечити показники їх властивостей на рівні світових аналогів.

Список літератури

- Григорян В. А. Матеріали та захисні структури для локального та індивідуального бронювання / В. А. Григорян, И. Ф. Кобылкин, В. М. Маринин, Е. Н. Чистяков; под ред. В. А. Григоряна. – М.: Изд. РадиоСофт, 2008. – 406 с.
- ДСТУ 8782:2018 Засоби індивідуального захисту. Бронезилети. Класифікація. Загальні технічні умови / Технічний комітет стандартизації «Продукція спеціального призначення» 2018.
- Ballistic Resistance of Personal Body Armor: NIJ Standard–2001.01.04 -Revision A – June 2001.
- Стандарт Німеччини «Бронезилети», (Technische Richtlinie «Ballistische Schutzklassen», Revisionen: Oktober 2008).
- Стандарт Великобританії на засоби індивідуального захисту для поліції, («PSDB Body Armour Standards For UK Police», редакція 7/03, 2003 р.)
- Легкие баллистические материалы / Под ред. А. Бхатнагара; пер. с. англ. под общ. ред. С. Л. Баженова. – М.: Техносфера, 2011. – 392 с.
- The Science of Armour Materials / Edited by Ian G. Crouch. – Duxford: Woodhead Publishing, 2016. – 754 p.
- Opportunities in Protection Materials Science and Technology for Future Army Applications / [E. L. Thomas, M. F. McGrath, R. C. Buchanan et al.]. – Washington: National Academies Press, 2011. – 176 p.
- An Overview of Ceramic Armor Applications / William A. Gooch Jr. 6th technical conference idee 2004 Trenčín, Slovakia 6-7 may 2004.
https://www.researchgate.net/publication/292398604_An_Overview_of_Ceramic_Armor_Applications
- David N. V. Ballistic resistant body armor: contemporary and prospective materials and related protection mechanisms / N. V. David, X.-L. Gao, J. Q. Zheng // Applied Mechanics Reviews. – 2009. – Vol. 62, № 5. – 20 p.
- Vargas-Gonzalez L., F. Speyer R., Campbell J. Flexural Strength, Fracture Toughness, and Hardness of Silicon Carbide and Boron Carbide Armor Ceramics // Applied Ceramic Technology. – 2010. –Vol. 7, № 5. – P. 643-651.
- Loboda P. I. Structure and properties of superhard materials based on boride pseudobinary systems produced by the zone melting method / P. I. Loboda, Yu. I. Bogomol, M. O. Sysyov, G. P. Kysla // Journal of Superhard Materials. – 2006.
- Вплив конструктивно-технологічних факторів на ефективність бронеелементів на основі кераміки / Л. Р. Вишняков, О. В. Мазна, О. В. Нешпор та ін. // Проблемы прочности. – 2004. – № 6. – С. 128–135.
- Анализ материалов и их свойств, применяемых для средств индивидуальной бронезащиты / В. В. Мильников, А. А. Абросимов, И. Д. Романов, А. Д. Романов // Успехи современного естествознания. – Технические науки. – 2014. – № 9. – С. 143–147.
- David N. V. Ballistic resistant body armor: contemporary and prospective materials and related protection mechanisms / N. V. David, X.-L. Gao, J. Q. Zheng // Applied Mechanics Reviews. – 2009. – Vol. 62, № 5. – 20 p.
- Частные вопросы конечной баллистики / Под ред. С. А. Григоряна. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Е. Баумана, 2006. – 592 с.
- Грищенко Г. Д. Захист легкоброньованої техніки: проблеми та перспективи підвищення бронезахисту / Г. Д. Грищенко, С. С. Степанов, О. І. Слюсаренко [та ін.] // Вісник НТУ "ХПИ". – Харьков: НТУ "ХПИ", 2007. – Вип. 4. – С.44–54.
- Бусяк Ю. М. Общие подходы к оценке и обеспечению защищенности бронекорпусов легких по массе машин / Бусяк Ю. М., Ткачук Н. А., Васильев А. Ю. [и др.] // Интегрированные технологии та энергосбережения. – Харьков: НТУ "ХПИ", 2014. – Вип. 3. – С.154–163.
- Ramisetty Mohan. Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend / Mohan Ramisetty, Suri Sastri, Uday Kshahlikar, Lee M. Goldman [et.al] // American Ceramic Society Bulletin. – 2013. – Vol. 92, № 2. – P 20–25.
- Pat. 5060553, USA. Armor materials / Ronald W. Jones; Ceramic Developments (Midlands), Ltd. – 1991.
- Перспективи науково-технологічного забезпечення оборонно-промислового комплексу України: Інформаційно-комунікативний захід (Київ, 22-23 вересня 2015) / відп. ред. В. С. Шовкалюк. – К.: ТОВ «Міжнародний виставковий центр», 2015. – 248 с.
- Pat. US 2005/0119104 A1, IPC7 B32B 9/00. Protection from kinetic threats using glass-ceramic material / R. Alexander, A. Nachumi, S. Raichel. – № 10/928,723; filed 30.08.2004; date of patent 02.06.2005. – 15 p.
- Pat. US 2015/0274581 A1, C03C 10/0027, C03C 2204/00. High strength glass-ceramics having lithium disilicate and beta-spodumene structures / G. H. Beall, Qiang Fu, L.A. Moore, L. R. Pinckney, Ch. M. Smith – № 14/474,78; filed 02.09.2014; date of patent 01.10.2015. – 10 p.
- Savvova O.V., Fesenko O.I., Voronov H.K., Riabinin S.O. Features of the formation of nanostructure in lithium-aluminium-silicate glass-ceramic materials at the initial stages of nucleation // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotechnologii. – 2020. – Vol. 18, № 4. – P. 889–902.
- Savvova O., Voronov H., Fesenko O., Riabinin S., Tymofiev V. High-strength glass-ceramic material with low temperature formation // Chemistry and Chemical Technology. – 2022. – Vol. 16, № 2. – P. 337–344

References (transliterated)

1. Grigorjan V. A., Kobylkin I. F., Marinin V. M., Chistjakov E. N. Materialy i zashhitnye struktury dlja lokal'nogo i individual'nogo bronirovaniya [Materials and protective structures for local and individual armor] / pod red. V. A. Grigorjana. – M.: Izd. RadioSoft, 2008. – 406 P.
2. DSTU 8782:2018 Zasoby individualnoho zakhystu. Bronezhylety. Klasyfikatsiia. Zahalni tekhnichni umovy./ Tekhnichniy komitet standartyzatsii «Produktsiia spetsialnoho pryznachennia» 2018.
3. Ballistic Resistance of Personal Body Armor: NIJ Standard–2001.01.04 -Revision A – June 2001.
4. Technische Richtlinie «Ballistische Schutzklassen», Revisionen: Oktober 2008
5. «PSDB Body Armour Standards For UK Police», редакція 7/03, 2003 p.)
6. Legkie ballisticheskie materialy [lightweight ballistic materials] / Pod red. A. Bhatnagara; per. s. angl. pod obshh. red. S. L. Bazhenova. – M.: Tehnosfera, 2011. – 392 p.
7. The Science of Armour Materials / Edited by Ian G. Crouch. – Duxford: Woodhead Publishing, 2016. – 754 p.
8. Opportunities in Protection Materials Science and Technology for Future Army Applications / [E. L. Thomas, M. F. McGrath, R. C. Buchanan et al.]. – Washington: National Academies Press, 2011. – 176 p.
9. An Overview of Ceramic Armor Applications / William A. Gooch Jr. 6th technical conference idee 2004 Trenčín, Slovakia 6-7 may 2004. https://www.researchgate.net/publication/292398604_An_Overview_of_Ceramic_Armor_Applications
10. David N. V. Ballistic resistant body armor: contemporary and prospective materials and related protection mechanisms / N. V. David, X.-L. Gao, J. Q. Zheng // Applied Mechanics Reviews. – 2009. – Vol. 62, № 5. – 20 p.
11. Vargas-Gonzalez L., F. Speyer R., Campbell J. Flexural Strength, Fracture Toughness, and Hardness of Silicon Carbide and Boron Carbide Armor Ceramics // Applied Ceramic Technology. – 2010. –Vol. 7, № 5. – P. 643-651.
12. Loboda P. I. Structure and properties of superhard materials based on boride pseudobinary systems produced by the zone melting method / P. I. Loboda, Yu. I. Bogomol, M. O. Sysoev, G. P. Kysla // Journal of Superhard Materials. – 2006.
13. Vyshniakov L. R., Mazna O. V., Neshpor O. V. et al. Vplyv konstruktivno-tehnologichnykh faktoriv na efektyvnist broneelementiv na osnovi keramiky [Influence of design and technological factors on the effectiveness of ceramic-based armor elements] // Problem prochnosti. – 2004. – № 6. – S. 128–135.
14. Myl'nikov V. V., Abrosimov A. A., Romanov I. D., Romanov A. D. Analiz materialov i ih svoystv, primenjaemyh dlja sredstv individual'noj bronezashchity [Analysis of materials and their properties used for personal armor protection] // Uspeli sovremennogo estestvoznaniya. – Tehnicheskie nauki. – 2014. – № 9. – S. 143–147.
15. David N. V. Ballistic resistant body armor: contemporary and prospective materials and related protection mechanisms / N. V. David, X.-L. Gao, J. Q. Zheng // Applied Mechanics Reviews. – 2009. – Vol. 62, № 5. – 20 p.
16. Chastnye voprosy konechnoj ballistiki [Particular issues of finite ballistics] / Pod red. S. A. Grigorjana. – M.: Izd-vo MGTU im. N.E. Bauman, 2006. – 592 p.
17. Hrytsenko H. D., Stepanov S. S., Sliusarenko O. I. [et al.]. Zakhyst lehkobronovanoi tekhniki: problemy ta perspektyvy pidvyshchennia bronezakhystu [Protection of lightly armored vehicles: problems and prospects for increasing armor protection] // Visnyk NTU "KhPI". – Kharkov: NTU "KhPY", 2007. – Vyp. 4. – P.44–54.
18. Busjak Ju. M., Tkachuk N. A., Vasil'ev A. Ju. [et al.]. Obshhie podhody k ocenke i obespecheniju zashhishhennosti bronekorpusev legkih po masse mashin [General approaches to assessing and ensuring the protection of light armored hulls based on the mass of vehicles] // Integrovani tehnologii ta energoberezhennja. – Harkiv: NTU "HPI", 2014. – Vip. 3. – S.154–163.
19. Ramisetty Mohan. Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend / Mohan Ramisetty, Suri Sastri, Uday Kashalikar, Lee M. Goldman [et.al] // American Ceramic Society Bulletin. – 2013. – Vol. 92, № 2. – P 20–25.
20. Pat. 5060553, USA. Armor materials / Ronald W. Jones; Ceramic Developments (Midlands), Ltd. – 1991.
21. Perspektyvy naukovo-tehnologichnoho zabezpechennia oboronno-promyslovoho kompleksu Ukrainy: Informatsiino-komunikativnyi zakhid (Kyiv, 22-23 veresnia 2015) [Prospects of scientific and technological support of the defense-industrial complex of Ukraine: Information and communication event (Kyiv, September 22-23, 2015)] / vidp. red. V. S. Shovkaliuk. – K.: TOV «Mizhnarodnyi vystavkovyi tsentr», 2015. – 248 p.
22. Pat. US 2005/0119104 A1, IPC7 B32B 9/00. Protection from kinetic threats using glass-ceramic material / R. Alexander, A. Nachumi, S. Raichel. – № 10/928,723; filed 30.08.2004; date of patent 02.06.2005. – 15 p.
23. Pat. US 2015/0274581 A1, C03C 10/0027, C03C 2204/00. High strength glass-ceramics having lithium disilicate and beta-spodumene structures / G. H. Beall, Qiang Fu, L.A. Moore, L. R. Pinckney, Ch. M. Smith – № 14/474,78; filed 02.09.2014; date of patent 01.10.2015. – 10 p.
24. Savvova O.V., Fesenko O.I., Voronov H.K., Riabinin S.O. Features of the formation of nanostructure in lithium-aluminium-silicate glass-ceramic materials at the initial stages of nucleation // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. – 2020. – Vol. 18, № 4. – P. 889–902.
25. Savvova O., Voronov H., Fesenko O., Riabinin S., Tymofiev V. High-strength glass-ceramic material with low temperature formation // Chemistry and Chemical Technology. – 2022, Vol. 16, № 2. – P. 337–344.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Рябінін Святослав Олександрович (Riabinin Sviatoslav) – доктор філософії, науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2972-8540>; e-mail: riabinin_svytoslav@hotmail.com

Захаров Артем Вячеславович (Zakharov Artem) – кандидат технічних наук – заступник завідувача науково-дослідної частини НТУ «ХПІ» – м. Харків – Україна – Телефон: (099) 944-55-89 – ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0120-8263> – e-mail: artem.zakharov@khp.edu.ua

Маїзеліс Антоніна Олександрівна (Maizelis Antonina) – доктор технічних наук – старший дослідник – Доцент кафедри технічної електрохімії НТУ «ХПІ» – м. Харків – Україна – Телефон: (066) 939-89-01 – ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5296-9636> – e-mail: antonina.maizelis@khp.edu.ua

Прийтиченко Ганна Вікторівна (Prutychenko Hanna) – методист освітнього центру "Німецький технічний факультет" НТУ «ХПІ» – м. Харків – Україна – Телефон: (066) 967-77-15 – ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2214-8009> – e-mail: hanna.prutychenko@khp.edu.ua

Надійшла (received) 08.10.2023

О.В. САВВА, О.Г. ТУР, Г.К. ВОРОНОВ, О.І. ФЕСЕНКО, О.В. БАБИЧ, Ю.О. СМІРНОВА
ПЕРСПЕКТИВНІ ЛІТІЙАЛОМОСИЛКАТНІ СКЛОКРИСТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ
ІМПУЛЬСНОЇ ДАЛЬНОМЕТРІЇ

Встановлена актуальність створення імпульсних наносекундних лазерних приладів поліфункціонального призначення з довжиною хвилі генерації, що лежить в умовно безпечній для зору області спектру $1,5\div 1,6$ мкм. Визначено перспективність використання режиму пасивної модуляції добротності при отриманні потужних наносекундних лазерних імпульсів з розбіжністю випромінювання, близькою до дифракційної. Проаналізовано матеріали для затворів, які функціонують у режимі пасивної модуляції добротності: твердотільні нелінійно-оптичні матеріали на основі монокристалів ітрієво-алюмінієвого гранату легованого катіонами неодиму, хрому, ванадію та інших Nd- або Yb-легованих кристалів в діапазоні довжин хвилі $0,8 - 1,2$ мкм. Підтверджена перспективність використання оксидних монокристалів, що активовані іонами Co^{2+} у чотирьох координованих киснем позиціях для MgAl_2O_4 , LiGa_5O_8 , $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$. Визначена доцільність розробки прозорої склокераміки на основі алюмомагнієвої та літєвогалієвої шпінелі для імпульсної дальнометрії, зважаючи на її комерційну доступність, простоту технології виробництва, а також однорідність розподілу активатора у об'ємі. Визначена доцільність створення нового типу нелінійно-оптичних матеріалів на основі наноструктурованої термостійкої літійалюмосилкатної склокераміки з нанокристаллами шпінелі, які активовані іонами Co^{2+} в умовах низькотемпературної термічної обробки. Сформульовано мету та завдання роботи, які полягають у обґрунтуванні вибору системи та складів стекол для одержання склокристалічних матеріалів як пасивного лазерного затвору для потужних лазерів, які функціонують на довжині хвилі $1,54$ мкм та відрізняються високою термостійкістю. Обґрунтовано вибір літійалюмосилкатної системи $\text{R}_2\text{O} - \text{RO} - \text{RO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ на основі фазоутворюючих SiO_2 , Al_2O_3 , Li_2O , модифікуючих K_2O ; $\text{RO} - \text{MgO}$, ZnO , CaO , SrO , BaO компонентів та комплексного каталізатору кристалізації P_2O_5 , CeO_2 , TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 та ZnO , сформульовано структурні критерії до скломатриці. Спроектовано склади модельних стекол з урахуванням розрахованих показників $f_{\text{Si}} > 0,22$, $K_{\text{кр}} \geq 3,5$, $K_{\text{пр}} \geq 2,1$ та встановлена вірогідність одержання на їх основі прозорих склокристалічних матеріалів із ситалізованою структурою для імпульсної дальнометрії.

Ключові слова: літійалюмосилкатні стекла; склокристалічні матеріали; наноструктура; шпінель; затвори; пасивна модуляція добротності

O.V. SAVVA, O.H. TUR, H.K. VORONOV, O.I. FESENKO, O.V. BABICH, Yu.O. SMYRNOVA
PROSPECTIVE LITHIUM ALUMINOSILICATE GLASS-CERAMIC MATERIALS FOR PULSE
RANGEFINDERS

The relevance of creating multi-functional nanosecond pulsed laser devices with a generation wavelength that lies in the conditionally eye-safe region of the spectrum of $1.5\div 1.6$ μm has been established. The prospects of using the mode of passive Q-switching when receiving powerful nanosecond laser pulses with a radiation divergence close to the diffraction one have been determined. Materials for shutters that function in the mode of passive Q-switching were analyzed: solid-state nonlinear optical materials based on single crystals of yttrium-aluminum garnet doped with cations of neodymium, chromium, vanadium and other Nd- or Yb-doped crystals in the wavelength range of $0.8-1.2$ μm . The promising use of oxide single crystals activated by Co^{2+} ions in four-coordinated oxygen positions for MgAl_2O_4 , LiGa_5O_8 , $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ has been confirmed. The feasibility of developing transparent glass-ceramics based on aluminomagnesium and lithium gallium spinel for pulsed ranging was determined, taking into account its commercial availability, the simplicity of the production technology, as well as the homogeneity of the distribution of the activator in the volume. The feasibility of creating a new type of nonlinear optical materials based on nanostructured heat-resistant lithium aluminosilicate glass ceramics with spinel nanocrystals activated by Co^{2+} ions under low-temperature heat treatment conditions, has been determined. The purpose and tasks of the work are formulated, which consist in justifying the choice of the system and compositions of glasses for obtaining glass-ceramic materials as a passive laser shutter for powerful lasers that operate at a wavelength of 1.54 μm and are characterized by high heat resistance. The choice of the lithium aluminosilicate system $\text{R}_2\text{O} - \text{RO} - \text{RO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ based on phase-forming SiO_2 , Al_2O_3 , Li_2O , modifying K_2O is substantiated; $\text{RO} - \text{MgO}$, ZnO , CaO , SrO , BaO components and a complex crystallization catalyst of P_2O_5 , CeO_2 , TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 and ZnO . The structural criteria for the glass matrix were formulated. Compositions of model glasses were designed taking into account the calculated parameters $f_{\text{Si}} > 0.22$, $K_{\text{cr}} \geq 3.5$, $K_{\text{pr}} \geq 2.1$, and the probability of obtaining transparent glass-ceramic materials with a sitalized structure for pulse rangefinders was established on their basis.

Keywords: lithium aluminosilicate glasses; glass-ceramic materials; nanostructure; spinel; shutter; passive Q-switching

О.В. САВВА, О.Г. ТУР, Г.К. ВОРОНОВ, А.И. ФЕСЕНКО, Е.В. БАБИЧ, Ю.О. СМІРНОВА
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЛИТИЙАЛОМОСИЛКАТНЫЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИМПУЛЬСНОЙ ДАЛЬНОМЕТРИИ

Установлена актуальность создания импульсных наносекундных лазерных приборов полифункционального назначения с длиной генерации волны, лежащей в условно безопасной для зрения области спектра $1,5\div 1,6$ мкм. Определена перспективность использования режима пассивной модуляции добротности при получении мощных наносекундных лазерных импульсов с расхождением излучения, близким к дифракционному. Проанализированы материалы для затворов, функционирующих в режиме пассивной модуляции добротности: твердотельные нелинейно-оптические материалы на основе монокристаллов итрієво-алюмінієвого граната легированного катіонами неодима, хрома, ванадія і других Nd- или Yb-легируемых кристаллов в диапазоне длин волн $0,8 - 1,2$ мкм. Определена актуальность разработки прозрачной стеклокерамики на основе алюмомагнієвої і літєвогалієвої шпінелі для імпульсної дальнометрії, учитывая ее коммерческую доступность, простоту технологии производства, а также однородность распределения активатора в объеме. Определена целесообразность создания нового типа нелинейно-оптических материалов на основе термостойкой наноструктурированной литийалюмосилкатной стеклокерамики с нанокристаллами шпінелі, которые активированы ионами Co^{2+} в условиях низкотемпературной термической обработки. Обоснован выбор системы, модифицирующих компонентов и комплексного катализатора кристаллизации и сформулированы структурные критерии к скломатрице. Спроектированы составы модельных стекол с учетом рассчитанных показателей $f_{\text{Si}} > 0,22$, $K_{\text{кр}} \geq 3,5$, $K_{\text{пр}} \geq 2,1$ и установлена вероятность получения на их основе прозрачных стеклокристаллических материалов с ситализованной структурой для импульсной дальнометрии.

Ключевые слова: литийалюмосилкатные стекла; стеклокристаллические материалы; наноструктура; шпінель; затвори; пассивная модуляция добротности

Introduction. Today, nanosecond pulsed laser devices are widely used in machine vision systems, virtual reality, geodesy, environmental monitoring systems, spacecraft landing systems, laser surgery, and distance measurement [1]. There is a particularly great need for the creation of radiation sources with a generation wavelength that lies in the conditionally eye-safe range of the spectrum (1.5–1.6 μm), which is extremely important in connection with the risk of interaction of radiation with people. This feature of lasers in the eye-safe spectrum region allows to work with radiation energies of lasers of nanosecond duration three orders of magnitude higher than for lasers with a radiation wavelength in the range of 1 μm . An additional advantage of such lasers is the availability of photodetectors for a wavelength of 1.5–1.6 μm with maximum sensitivity at room temperature, as well as the fact that this spectral range is in the window of atmospheric transparency.

Laser ranging is one of the first areas of practical application of lasers in the military field. Currently, laser rangefinders are used in military equipment (artillery, tank), in aviation (rangefinders, altimeters, target pointers), in the navy. To ensure high peak power, it is necessary to use lasers operating in Q-switching mode. Currently, rangefinders mainly use cumbersome and expensive active Q-switching of radiation, which have a weak effect on spatial characteristics and require additional power supply and control. An alternative and most promising method of obtaining powerful nanosecond laser pulses with a radiation divergence close to the diffraction one is the use of the passive Q-switching mode. This mode is carried out using passive shutters (PS) based on solid-state nonlinear optical materials - saturable absorbers, the transmittance of which depends nonlinearly on the radiation energy density. The use of PS miniature that does not require external control provides the Q-switching mode of lasers with a radiation divergence close to the diffraction one. In addition, the use of PS allows to minimize the dimensions and energy consumption of lasers that are developed for pulse rangefinders, which corresponds to the trends in the development of technology. All this determines the urgency of creating a new type of technological materials for passive Q-switchings. This will ensure the high functionality of military equipment and machinery, especially in the conditions of hostilities.

Literature review. Lasers based on Yb:Er phosphate glass, which is currently the most effective and available active medium for obtaining high energies of nanosecond duration, have become widely used in pulsed ranging in the eye-safe range [2]. In order to create compact and reliable lasers in the eye-safe spectrum region, it is necessary to ensure the simplicity of their implementation. The use of affordable, compact and reliable semiconductor laser pumping diodes with a generation wavelength in the range of 940–980 nm allows

efficient pumping of Yb³⁺ ions into the 2F7/2 \rightarrow 2F5/2 transition with subsequent non-radiative energy transfer to Er³⁺ ions in Yb:Er glass.

The yttrium-aluminum garnet crystal doped with trivalent vanadium V³⁺ in the tetrahedral position is a relatively new material for passive Q-switching (PQS). The V:YAG crystal works as an effective Q-switching for lasers operating in the 1.0–1.5 μm region by the 3A2 \rightarrow 3T2 transition of the V³⁺ ion into the tetrahedral position of the garnet lattice. The concentration of V³⁺ in the tetrahedral position is controlled by growth and annealing conditions [3]. One of the notable features of Cr⁴⁺:YAG is the high threshold of MW/cm² damage [4].

Single crystals based on Nd:YAG, Nd:LuAG and other Nd- or Yb-doped crystals in the wavelength range of 0.8–1.2 μm are an effective material for shutters that function in the mode of passive Q-switching [5]. Efficient Q-switching of lasers operating at both 1.064 and 1.3 microns has been achieved with a range of active media such as Nd:YAG, Nd:YVO₄, Nd:KGd(WO₄)₂ under flash and pump laser diode [6].

Wide use of polycrystalline magnesium aluminate (MgAl₂O₄) in science and technology is explained by a unique combination of chemical, mechanical and optical properties [7]. To date, the effectiveness of its use as UV lenses for lithography, electrical insulation and for protective windows in the range of IR radiation, in the development of armor materials [8], Al- and Mg-ion batteries [9], and pigments for glazes in the ceramic industry has been confirmed [10].

Spinel crystals have attracted a lot of attention during the last decade due to the rapid development of the telecommunications industry. They are effectively used for manufacturing passive shutters of Q-switching lasers or decoupling systems of multi-cascade generators [11, 12]. Materials based on Co²⁺ ions are the most effective and common among nonlinear absorbers in lasers in the eye-safe range. Tetracoordinated Co²⁺ ions are widely used as an impurity material for the illuminating medium in lasers of the eye-safe spectrum.

In general, the creation of materials for nonlinear optical absorbers of laser radiation at a wavelength of about 1.5 μm is promising based on oxide single crystals activated by Co²⁺ ions in four-coordinated oxygen positions (Co²⁺: MgAl₂O₄, Co²⁺: LiGa₅O₈, Co²⁺: LaMgAl₁₁O₁₉). Their spectroscopic parameters satisfy the conditions for ensuring an effective PQS mode of laser operation, which is confirmed by works on obtaining a PQS mode based on them with high energies and short pulse durations.

But the synthesis of oxide single crystals is complicated by the need to use expensive equipment and equipment under conditions of high temperatures (melting temperature \approx 2273 K), the need to observe the homogeneity of the distribution of the activator in the volume, and low optical quality. For crystals of aluminomagnesium spinel and lithium gallium spinel, which are activated by tetrahedrally coordinated divalent

cobalt ions, cobalt ions have an absorption band in the region of 1.3-1.6 μm , the absorption cross section in which is significantly higher than the cross section of the stimulated emission of erbium ions in active elements based on phosphate glasses. Therefore, the use of such passive shutters is possible without additional focusing of extraction inside the laser resonator. The disadvantages of such materials are their low commercial availability, complex and expensive production technology, as well as the heterogeneity of the distribution of the activator in the volume.

Obtaining composite materials based on optical glass-ceramics with oxide nanocrystals activated by Co^{2+} ions will create a scientific and technological basis for the development of materials production technology for passive q-switching of the radiation of Yb-Er lasers (1.5 μm), which is an indispensable stage in the development of compact pulsed lasers of eye-safe range of wavelengths. It is the nanophase glass-ceramic materials that make it possible to provide a set of the necessary nonlinear optical, spectroscopic properties and operational characteristics for the effective use of these materials in lasers in the eye-safe spectral region.

Alternative glass-ceramic materials containing the spinel crystal phase $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [12] $\text{Co}^{2+}:\gamma\text{-Ga}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ [13] are known. For transparent glass-ceramics based on $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ for elements of passive Q-switching in the Er:glass laser at 1.534 μm , the fundamental properties of the samples important for the internal cavity operation of the laser were determined: thermo-optical coefficient $dn/dT = (-3.8 \pm 1) \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, thermal lensing factor $L\text{-}1d(nL)/dT = 2.59 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, thermal polarization coefficient $\phi = (7.2 \pm 2.2) \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ and the damage threshold $\sim 6.5 \text{ J/cm}^2$, coefficient of linear thermal expansion $\alpha = (3.9 \pm 0.6) \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [12]. The disadvantage of the material is that it contains only one crystalline phase – normal spinel with $\alpha = (50\text{-}70) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, which makes it impossible to use it for the manufacture of passive Q-switching of powerful lasers, i.e. such material is characterized by low heat resistance. This problem can be solved by creating a new type of nonlinear optical materials based on nanostructured heat-resistant glass-ceramics with nanocrystals that are activated by Co^{2+} ions for lasers that emit in the eye-safe range.

The purpose of the work. The purpose of this work is to substantiate the choice of the system and composition of glasses for obtaining glass-ceramic materials as a passive laser shutter for powerful lasers that operate at a wavelength of 1.54 μm and are characterized by high thermal resistance

To achieve this purpose, the following tasks were set:

- analysis of the current state of development of materials for laser rangefinding;
- rationale for choosing a system for obtaining optical glass-ceramic materials;

- design of glass compositions for obtaining glass-ceramic materials for a passive laser shutter;

- calculation of structural coefficients of model glasses, selection of the area of compositions for synthesis of glasses.

The experimental results and their discussion.

Most of the development of glass-ceramic materials for this purpose refers to the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (M-A-S) systems, which differ in the content of spinel with a coefficient of linear thermal expansion of $(50\text{-}70) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. This limits their use for the manufacture of passive Q-factor modulators of powerful lasers, since such material is not characterized by high thermal resistance. Also, for glasses of the M-A-S system, melting is carried out at temperatures of 1853-1923 K followed by annealing at 913 K, the nucleation stage takes place at 1023 K for 6 hours, and the crystallization stage at 1073-1323 K for 6 hours. Such multi-stage, high temperatures and duration complicate the technological process and increase the cost of materials.

The high demand for the production of transparent glass-ceramics with high heat resistance and saturated absorption determines the need to create new types of technological nanostructured glass-ceramics. The choice of the lithium aluminosilicate system (L-A-S) in the creation of glass-ceramic materials for passive laser shutters in the wavelength range of 1.2-1.6 μm is determined not only by the low absorption saturation intensity at this wavelength, the low value of coefficient of linear thermal expansion, but also by the possibility of forming a nanostructure with spinel content under conditions of short-term (2 h) low-temperature heat treatment (at the first stage 953-1023 K, at the second stage 1023-1073 K) to ensure high physico-chemical properties. To solve this problem, it is necessary to develop a new material for passive laser shutters - transparent glass-ceramics based on the lithium aluminum silicate system, which contains crystalline phases of normal spinel, which is modified by Co^{2+} ions in tetrahedral coordination in a concentration from 0.02 to 0.2 wt.% and β -quartz solid solution. The crystalline phase of traditional spinel, which is modified with cobalt ions, provides saturated absorption in the wavelength range of 1.2-1.6 μm , and the lithium aluminosilicate crystalline phase with a β -quartz structure - the coefficient of linear thermal expansion of the resulting material is close to zero. Broadband absorption in the range (for Co:AS) is due to the transition $4A_2(4F) \rightarrow 4T_1(4F)$ of Co^{2+} ions having tetrahedral coordination in the corresponding nanocrystals [14-15].

Achieving high transparency in the visible part of the spectrum, intense saturated absorption in the wavelength range of 1.2-1.6 μm , and thermal strength of lithium aluminosilicate glass-ceramic materials is expedient to implement by ensuring nano-scale fine-dispersed volumetric crystallization of the initial glass by the mechanism of phase separation with the formation of crystalline phases of cobalt aluminates and lithium aluminosilicates by directed low-temperature

crystallization of glass under the conditions of two-stage short-term heat treatment.

To solve this problem, the compositions of glasses in the L-A-S system in the area of crystallization of normal spinel and β -eucryptite or α -spodumene with a specific content of phase-forming components and modifying additives and crystallization catalysts were chosen. In order to obtain glass-ceramic materials with an adjustable content of crystalline phases, the content of phase-forming components is chosen in a wide range, mass. %: SiO₂ 45-60, Al₂O₃ 20-36, Li₂O 4.0-6.5.

A complex crystallization catalyst containing Σ TiO₂, ZrO₂, SnO₂, ZnO, P₂O₅ and CeO₂ with a content of 2.5 to 6.5 wt. % was chosen to ensure the formation of a self-organized dissipative structure of glasses after melting and heat treatment. The introduction of P₂O₅ in the range of 2.0-3.0 wt. % into the composition of materials allows for the processes of nanostructuring of glass at the initial stages of nucleation, and, together with the presence of ZnO (up to 2.0 wt. %) and CeO₂ (0.1-0.5 wt. %), will contribute to the formation of a thin crystalline interlocked structure by the mechanism of spinodal phase separation in the range of low temperatures. The introduction of ZnO also makes it possible to significantly reduce scattering. However, the content of ZnO should be at least 1.0 wt. % for the need to initialize nucleation and shift the nucleation interval to the range of lower temperatures to obtain a nanoscale structure.

The efficiency of intensive heterogeneous nucleation and reduction of the time of sinterization is ensured by the introduction of TiO₂ and ZrO₂ in the amount of 1.0 to 1.5 wt.% each and SnO₂ from 0.1 to 2.5 wt.%. Addition of ZrO₂ will also provide the correspondence of the refractive indices of the amorphous and crystalline phases in the structure, which will have a positive effect on the light transmission, chemical resistance, strength and heat resistance of the material. The sum of TiO₂ + ZrO₂ + SnO₂ nucleating agents should be from 2.1 to 5.5 wt.%, the minimum content is necessary for fast enough nucleation, the upper limit of up to 5 wt.% follows from the requirements for devitrification resistance. Exceeding the TiO₂ content above 2.5 wt. % is unfavorable for ensuring the optical transparency of the material, as the formation of the coloring complex SnO₂/TiO₂ can be observed. Therefore, the content of SnO₂ should be \geq 0.1 wt.% to ensure a sufficient lighting effect. Physical depigmentation agent Nd₂O₃ was introduced in the amount of 0.01 to 0.03 wt.% to reduce coloration based on coloring complexes SnO₂/TiO₂. Exceeding the content of the specified crystallization catalysts can negatively affect the melting behavior of the batch and affect the intensive growth of crystals during heat treatment, which will lead to a loss of transparency and strength of the glass-ceramic material. Important for the crystallization process is the presence of MgO, ZnO, CaO, SrO and BaO divalent components, which can be effectively added in the amount of 1.5-5.0 wt. %. Alkaline earth metals CaO, SrO, and BaO increase the resistance of glass to uncontrolled devitrification by Zr-containing crystals,

such as baddeleyite or zirconium silicate, which will negatively affect the transparency and ability to form glass-ceramic material in a short time during low-temperature heat treatment. It is the shortening of the crystallization time that allows to minimize the dispersion of the material and ensure the formation of a self-organized, high-strength sinterized structure. The introduction of MgO into the composition in the amount of 0.2 to 1.0 wt.% affects the reduction of the viscosity of the glass melt at high temperature. Importantly, the introduction of BaO will increase the refractive index of the glass, which is necessary to balance the refractive index of the residual glass and the crystalline phase. Too high content negatively affects the crystallization process during the formation of glass-ceramic material. In addition, a high content of alkaline earth metals can significantly reduce the heat resistance of products. Therefore, the total content of CaO and SrO alkaline earth oxides should be up to 1.5 wt.%, and the content of BaO is from 0.05 to 1.5 wt.% [15].

The technical difficulties of obtaining transparent sinterals are related to two factors: firstly, due to the high viscosity of the melt, the glass melting temperature is above 1873 K. Secondly, as a result of heat treatment, the residual glass phase is characterized by a positive, and the crystalline phase (β -quartz solid solutions) by a negative CLTE, which leads to cracking. Lowering the melting temperature is possible due to the introduction of impurities into the glass composition, which reduce the viscosity of the melt and, accordingly, the melting temperature and refining of the glass mass. At the same time, the type and size of crystals released during the heat treatment of glasses should ensure optical transparency \leq 40 μ m and a low coefficient of linear expansion of sinteral in the temperature range of its operation $(15-25) \cdot 10^{-7}$ 1/°C. In order to reduce the melting temperature and ensure the transparency of the glass [16], B₂O₃ was added to the composition of glasses in the amount of 3.0 to 5.0 wt.%. Stibium oxide in the amount of 1.0 wt.% was added to the composition of glasses to simultaneously reduce the viscosity of the melt and improve the refining conditions of the glass mass. For developed glass-ceramic materials with a degree of crystallinity of at least 50 vol. %, taking into account the high tendency of stibium oxide to glass formation, the structure of the residual glass phase will be formed with the participation of oxides of silicon, phosphorus, stibium and boron. Since the strength of the Sb—O bonds is significantly lower than the bond strength of other glass formers, the elastic properties of the residual glass phase decrease, and the formed nanocrystals are located in a more plastic matrix. This determines the significant stability of CLTE of sinterals in a wide range of temperatures and a decrease in the glass melting temperature. Increasing the content of K₂O alkaline oxide more than 2.0 wt. % can lead to an increase in the coefficient of linear thermal expansion of glass-ceramics and an increase in scattering, which is unacceptable when obtaining optically transparent thermally stable materials. Therefore, the K₂O content was 0.5-1.5 wt.%.

The simultaneous introduction of B_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 will make it possible to form a strong aluminoborosilicate frame of glass, and with the same time introduction of ZrO_2 , MgO , increase the impact toughness of glasses and crack resistance of glasses, which creates favorable conditions for their use under significant thermal loads in powerful lasers. To establish the area of initial glasses, the $R_2O - RO - RO_2 - P_2O_5 - R_2O_3 - SiO_2$ system was chosen where, $R_2O - Li_2O, K_2O; RO - MgO, ZnO, CaO,$

$SrO, BaO; RO_2 - TiO_2, ZrO_2, CeO_2, SnO_2; R_2O_3 - Al_2O_3, B_2O_3, Sb_2O_3, Nd_2O_3,$ and compositions of lithium aluminosilicate glasses with ShLSK marking were selected (Table 1).

When designing compositions of model glasses, the determining factor is ensuring the strength of the f_{Si} silica framework and the required degree of crystallinity when forming an optically transparent structure (Table 2).

Table 1. – Chemical content of oxides in the composition of glasses

Oxides	Glass marking									
	ShLSK-1	ShLSK-2	ShLSK-3	ShLSK-4	ShLSK-5	ShLSK-6	ShLSK-7	ShLSK-8	ShLSK-9	ShLSK-10
	Differences in chemical composition, wt. %									
SiO_2	45	48	49	50	52	53	55	56	58	60
Al_2O_3	36	34	35	28	22	26	25	27	26	20
R_2O	7.0	6.19	5.3	6.0	7.0	4.5	5.8	5.0	4.5	7.0
RO	2.0	2.5	1.6	3.0	5.0	5.5	3.0	2.2	2.0	2.0
RO_2	2.48	2.1	2.6	5.0	5.5	2.98	3.2	2.28	3.49	4.48
P_2O_5	2.5	3.0	2.0	3.0	2.49	3.0	3.0	2.5	2.0	2.5
R_2O_3	5.0	4.2	4.48	4.98	6.0	5.0	4.98	5.0	4.0	4.0
CoO	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02

Table 2. – Calculated values of structural coefficients for model glass

Calculated coefficients	Glass marking									
	ShLSK-1	ShLSK-2	ShLSK-3	ShLSK-4	ShLSK-5	ShLSK-6	ShLSK-7	ShLSK-8	ShLSK-9	ShLSK-10
Coefficient of silicon-oxygen framework bonding, f_{Si}	0.331	0.331	0.322	0.253	0.309	0.245	0.277	0.256	0.261	0.273
Structural factor, $\Psi_{A/B}$	-	-	-	-2.04	-	-2.46	-12.19	-14.25	-	-1.61
Transparency coefficient, K_{tr}	2.11	2.15	2.17	2.14	2.20	2.01	2.03	2.00	2.15	2.09
Crystallinity coefficient, K_{cr}	19.74	10.23	12.15	6.01	9.26	5.42	11.02	10.61	13.92	8.22

All experimental glasses are structurally strong, as they are characterized by $f_{Si} > 0.22$ and the $\Psi_{A/B}$ ratio, whose numerical values for all compositions are greater than unity, indicating the predominant presence of $[BO_4]$ and $[AlO_4]$ tetrahedra in the glass structure. The value of the crystallinity coefficient $K_{cr} > 3.5$ indicates that the total content of modifier oxides in the composition of the melt is sufficient for the formation of structurally formed sybotaxic groups, which are the nuclei of the crystalline phase, the value of the transparency coefficient $K_{tr} > 2.1$ indicates favorable conditions for nucleation during cooling and growth of crystals during heat treatment. The presence of a complex crystallization catalyst of $P_2O_5, CeO_2, TiO_2, SnO_2, ZrO_2$ and ZnO will allow the formation of nuclei by the phase separation mechanism and ensure nanostructuring during sinterization. The theoretical justification of the choice of the system and the value of the calculation criteria make it possible to choose the range of composition of model glasses for obtaining glass-ceramic materials, for shutters that function in the mode of passive Q-switching.

Conclusions. The choice of the lithium aluminosilicate system with the content of the $MgO, ZnO,$

CaO, SrO, BaO modifying components, the $P_2O_5, CeO_2, TiO_2, SnO_2, ZrO_2$ and ZnO complex catalyst of crystallization is substantiated for the production of glass-ceramic materials for passive laser shutters which operate in the mode of passive Q-switching. The influence of the chemical composition on the structure and properties of glass-ceramic materials based on them was analyzed. The structural criteria for the glass matrix were formulated and the compositions of model glasses were designed for the synthesis of heat resistance glass-ceramic materials, which are characterized by $f_{Si} > 0.22, K_{cr} \geq 3.5, K_{tr} \geq 2.1$.

It has been established that intense saturated absorption in the wavelength range of 1.2-1.6 μm and heat resistance can be realized by ensuring nanoscale fine-dispersed volume crystallization of the initial glass by the phase separation mechanism with the formation of crystalline phases of aluminomagnesium spinel activated by Co^{2+} ions and lithium aluminosilicates by directed low-temperature crystallization of glass under conditions of two-stage short-term heat treatment. The theoretical justification of the choice of the system and composition of model glasses will allow the synthesis of glass-ceramic materials with a defined structure and properties, taking into account modern requirements for the development of new materials for pulse rangefinders.

References:

1. Kaushal H., Kaddoum G. Applications of Lasers for Tactical Military Operations. *IEEE Access*. 2017. 5. P. 20736-20753. DOI 10.1109/ACCESS.2017.2755678.
2. Pugliese D., Boetti N., Janner D. High Concentration Yb-Er Co-Doped Multi-Component Phosphate Glasses for Compact Eye-Safe Optical Amplifiers. 22nd International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), 2020. DOI:10.1109/ICTON51198.2020.9203163.
3. Titov A. N., Ivanov V. N., Vetrov V. N., Ignatenkov B. A., Krutova L. I., Dukel'skiĭ K. V., Storoshchuk O. B., Medovolkina V. V., Urbanovich E. V., Ivanov D. V. Mechanism for clarifying YAG:V³⁺ passive laser shutters accompanying SRS conversion in KGW:Nd³⁺ crystals. *Journal of Optical Technology*. 2008. 75. 1. P. 38-40. doi.org/10.1364/JOT.75.000038.
4. Tao Chen, Xin Chen, Chenglin Zhou, Ming Li, Rong Shu. Single-longitudinal-mode-operated, passively Q-switched Nd:YAG/Cr⁴⁺:YAG microchip laser with >100 kHz repetition rate and <400 ps pulse width. *Appl Opt*. 2020. 1. 59(13). P. 4191-4197. doi: 10.1364/AO.59.004191.
5. Xinxing Lei, Xing Fu Qiang Liu. Hybrid Nd:YAG/Nd:LuAG Nanosecond Laser Oscillator and Amplifier. *Front. Phys.* 2022. 10. https://doi.org/10.3389/fphy.2022.922651.
6. Kifle E., Loiko P., Romero C., Rodríguez Vázquez de Aldana J., Ródenas A., Zakharov V., Veniaminov A., Aguiló M., Díaz F., Griebner U., Petrov V., Mateos X. Femtosecond-laser-written Ho:KGd(WO₄)₂ waveguide laser at 2.1 μm. *Opt. Lett*. 2019. 44. P.1738-1741. doi: 10.1364/OL.44.001738.
7. Sokol M., Ratzker B., Kalabukhov S., Dariel M. P., Galun E., Frage N. Transparent Polycrystalline Magnesium Aluminate Spinel Fabricated by Spark Plasma Sintering. *Special Issue: Materials Research in Israel*, 2018. V. 30. Iss. 41. DOI: 10.1002/adma.201706283.
8. Helden, S., Krüger M., Malzbender J. Strength of transparent ceramic composites with spinel. *Journal of Materials Science*. 2019. Vol. 54. p. 14666–14676. DOI: 10.1007/s10853-019-03982-y.
9. Kulish V., Koch D., Manzhos S. Aluminium and magnesium insertion in sulfur-based spinels: a first-principles study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19, 6076-6081. https://doi.org/10.1039/C6CP08284J.
10. Filatova N. V., Bushkova T. M., Kosenko N. F. Synthesis of Cobalt Spinel: Effect of Mechanical Activation and Magnesium/Zinc Ion Doping. *Glass and Ceramics*. 2019. V. 76. p.311–314. DOI:10.1007/s10717-019-00190-7.
11. Sha Su, Qiang Liu, Jiangxu Li. A simple way to prepare Co:MgAl₂O₄ transparent ceramics for saturable absorber. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V. 797. P. 1288-1294. DOI:10.1016/J.JALLCOM.2019.04.322.
12. Jing Yanqiu, L. Qiang, Li Jiang. Fabrication of Highly Transparent Co:MgAl₂O₄ Ceramic Saturable Absorber for Passive Q-switching in 1.5 μm. *Journal of Inorganic Materials*, 2021. DOI:10.15541/jim20200679.
13. Shirakov A., Burshtein Z., Goldstein A., Frumker E. Use of Co²⁺:MgAl₂O₄ transparent ceramic in passive Q-switching of Er:Glass laser at 1534 μm. *Optics Express*, 2020. 28(15). DOI:10.1364/OE.398246.
14. Dymshits O., Vitkin V., Loiko P. Transparent glass-ceramics based on Co²⁺-doped γ-GaxAl_{2-x}O₃ spinel nanocrystals for passive Q-switching of Er lasers. *Journal of Luminescence*, 2021. 234(A):117993. DOI:10.1016/j.jlum.2021.117993.
15. Dymshits O.S., Zhilin A.A., Shashkin A.V., Malyarevich A.M., Denisov I.A., Volk Y.V., Yumashev K.V. Nanosized glass-ceramics doped with CoO: nonlinear spectroscopy and possible laser applications. *CIMTEC 2002 Proceedings* (July 14-18, 2002) Florence, Italy: Techna Sri, Faenza, Italy). V. D. P. 927-934.
16. Зинина Э. М., Савинков В. И., Клименко Н. Н., Иванова Е. Д., Брусенцева А. Л., Бузов А. А., Чуев В. П., Сигаев В. Н. Влияние оксида бора на технологические свойства стронциевоалюмосиликатных стекол для стоматологии. *Стекло и керамика*. 2022. Т. 95. № 11. С. 03 – 08. DOI: 10.14489/glc.2022.11.pp.003-008

References (transliterated)

1. Kaushal H., Kaddoum G. Applications of Lasers for Tactical Military Operations. *IEEE Access*. 2017, 5, P. 20736-20753. DOI 10.1109/ACCESS.2017.2755678.
2. Pugliese D., Boetti N., Janner D. High Concentration Yb-Er Co-Doped Multi-Component Phosphate Glasses for Compact Eye-Safe Optical Amplifiers. 22nd International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), 2020. DOI:10.1109/ICTON51198.2020.9203163.
3. Titov A. N., Ivanov V. N., Vetrov V. N., Ignatenkov B. A., Krutova L. I., Dukel'skiĭ K. V., Storoshchuk O. B., Medovolkina V. V., Urbanovich E. V., Ivanov D. V. Mechanism for clarifying YAG:V³⁺ passive laser shutters accompanying SRS conversion in KGW:Nd³⁺ crystals. *Journal of Optical Technology*. 2008, 75, 1, P. 38-40. doi.org/10.1364/JOT.75.000038.
4. Tao Chen, Xin Chen, Chenglin Zhou, Ming Li, Rong Shu. Single-longitudinal-mode-operated, passively Q-switched Nd:YAG/Cr⁴⁺:YAG microchip laser with >100 kHz repetition rate and <400 ps pulse width. *Appl Opt*. 2020, 1, 59(13). P. 4191-4197. doi: 10.1364/AO.59.004191.
5. Xinxing Lei, Xing Fu Qiang Liu. Hybrid Nd:YAG/Nd:LuAG Nanosecond Laser Oscillator and Amplifier. *Front. Phys.* 2022, 10. https://doi.org/10.3389/fphy.2022.922651.
6. Kifle E., Loiko P., Romero C., Rodríguez Vázquez de Aldana J., Ródenas A., Zakharov V., Veniaminov A., Aguiló M., Díaz F., Griebner U., Petrov V., Mateos X. Femtosecond-laser-written Ho:KGd(WO₄)₂ waveguide laser at 2.1 μm. *Opt. Lett*. 2019, 44, P.1738-1741. doi: 10.1364/OL.44.001738.
7. Sokol M., Ratzker B., Kalabukhov S., Dariel M. P., Galun E., Frage N. Transparent Polycrystalline Magnesium Aluminate Spinel Fabricated by Spark Plasma Sintering. *Special Issue: Materials Research in Israel*, 2018, V. 30, Iss. 41. DOI: 10.1002/adma.201706283.
8. Helden, S., Krüger M., Malzbender J. Strength of transparent ceramic composites with spinel. *Journal of Materials Science*. 2019, Vol. 54, p. 14666–14676. DOI: 10.1007/s10853-019-03982-y.
9. Kulish V., Koch D., Manzhos S. Aluminium and magnesium insertion in sulfur-based spinels: a first-principles study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19, 6076-6081. https://doi.org/10.1039/C6CP08284J.
10. Filatova N. V., Bushkova T. M., Kosenko N. F. Synthesis of Cobalt Spinel: Effect of Mechanical Activation and Magnesium/Zinc Ion Doping. *Glass and Ceramics*. 2019, V. 76, p.311–314. DOI:10.1007/s10717-019-00190-7.
11. Sha Su, Qiang Liu, Jiangxu Li. A simple way to prepare Co:MgAl₂O₄ transparent ceramics for saturable absorber. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019, V. 797, P. 1288-1294. DOI:10.1016/J.JALLCOM.2019.04.322.
12. Jing Yanqiu, L. Qiang, Li Jiang. Fabrication of Highly Transparent Co:MgAl₂O₄ Ceramic Saturable Absorber for Passive Q-switching in 1.5 μm. *Journal of Inorganic Materials*, 2021. DOI:10.15541/jim20200679.
13. Shirakov A., Burshtein Z., Goldstein A., Frumker E. Use of Co²⁺:MgAl₂O₄ transparent ceramic in passive Q-switching of

Er:Glass laser at 1534 μm . Optics Express, 2020, 28(15). DOI:10.1364/OE.398246.

14. Dymshits O., Vitkin V., Loiko P. Transparent glass-ceramics based on Co^{2+} -doped $\gamma\text{-GaAl}_2\text{-xO}_3$ spinel nanocrystals for passive Q-switching of Er lasers. Journal of Luminescence, 2021, 234(A):117993. DOI:10.1016/j.jlum.2021.117993.

15. Dymshits O.S., Zhilin A.A., Shashkin A.V., Malyarevich A.M., Denisov I.A., Volk Y.V., Yumashev K.V. Nanosized glass-ceramics doped with CoO : nonlinear spectroscopy and possible laser applications. CIMTEC 2002 Proceedings (July

14-18, 2002) Florence, Italy: Techna Sri, Faenza, Italy). V. D. P. 927-934.

16. Зинина Э. М., Савинков В. И., Клименко Н. Н., Иванова Е. Д., Брусенцева А. Л., Бузов А. А., Чуев В. П., Сигаев В. Н. Влияние оксида бора на технологические свойства стронциевоалюмосиликатных стекол для стоматологии [Influence of boron oxide on the technological properties of strontium aluminosilicate glasses for dentistry. Glass and ceramics.]. Steklo i keramika. 2022, T. 95, № 11, S. 03 – 08. DOI: 10.14489/glc.2022.11.pp.003-008

About authors

Саввова Оксана Вікторівна (Savvova Oksana) – доктор технічних наук, професор, професор кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, м.Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-1205-8608; e-mail: savvova_oksana@ukr.net

Тур Олег Георгійович (Tur Oleh) – аспірант кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, м.Харків, Україна; ORCID: 0009-0000-3438-0820; e-mail: oleh.tur@kname.edu.ua

Воронов Геннадій Костянтинович (Voronov Hennadii) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, м.Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-1205-8608; e-mail: voronov1976@ukr.net.

Фесенко Олексій Ігорович (Fesenko Oleksii) – кандидат технічних наук, старший викладач кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, м.Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-3888-9493; e-mail: fisdets@gmail.com

Бабіч Олена Вікторівна (Babich Olena) – кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник лабораторії міських і промислових стічних вод НДУ «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-0821-1585; e-mail: lenysjababich@gmail.com

Смирнова Юлія Олегівна (Smirnova Yuliia) – кандидат технічних наук, старший викладач кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-1927-2714; e-mail: ulya-sobol@ukr.net

Надійшла (received) 08.09.2023

ЗМІСТ

<i>І.І. Степанова, М.Д. Сахненко, Н.Б. Маркова, А.М. Корогодська, Г.В. Каракуркчі, С.М. Індіков</i> Дослідження впливу параметрів плазмо-електролітного оксидування на функціональні властивості гетерооксидних покриттів.....	3
<i>В.І. Булавін, І.М. В'юник, А.В. Крамаренко, О.І. Русинов</i> Термодинаміка конверсії іонних пар у спиртових розчинах гідрогенгалогенів.....	9
<i>В.М. Гунька, М.М. Братичак, Ю.М. Гринчук, Ю.В. Присяжний, Ю.В. Сідун, Ю.Я Демчук</i> Хімічне модифікування дорожніх нафтових бітумів малеїновим ангідридом і поліетиленгліколями.....	15
<i>В.М. Гунька, Ю.М. Гринчук, Ю.В. Присяжний, Ю.В. Сідун, Ю.Я Демчук, М.Ю. Волинець</i> Асфальтобетонні суміші та асфальтобетони із використанням нафтових залишків і бітумів, модифікованих малеїновим ангідридом та поліетиленгліколями.....	21
<i>М.Т. Малафаєв, О.О. Гапонова, Т.В. Школьнікова</i> Обговорення механізму електропровідності чистої води в рамках моделі б'єрруму.....	27
<i>Р.П. Мигущенко, М.М. Волобуєв, І.В. Асєєва, О.Ю. Кропачек, В.М. Балєв</i> Метрологічне вивчення впливу температури на дисоціацію оцтової кислоти.....	34
<i>М.В. Лубков, К.О. Мосійчук</i> Підтримання газовіддачі у слабопроникних пластах.....	41
<i>Т.О. Ненастіна, М.Д. Сахненко, А.В. Дженюк</i> Вплив умов електролізу на склад електролітичних композиційних покриттів на основі кобальту.....	47
<i>С.О. Рябінін, А.В. Захаров, А.О. Майзеліс, Г.В. Притиченко</i> Визначення перспективних напрямків вдосконалення матеріалів для індивідуального бронезахисту.....	53
<i>О.В. Саввова, О.Г. Тур, Г.К. Воронов, О.І. Фесенко, О.В. Бабіч, Ю.О. Смирнова</i> Перспективні літійалюмосилікатні склокристалічні матеріали для імпульсної дальнометрії.....	61

ABSTRACT

- I. I. Stepanova, M. D. Sakhnenko, N. B. Markova, A. M. Korohodska, H. V. Karakurkchi, S. M. Indykov** Study of the influence of plasma-electrolytic oxidation parameters on the functional properties of heteroxide coatings.....3
- V.I. Bulavin, I.N. Vyunnik, A.V. Kramarenko, A.I. Rusinov** Ion-pair conversion thermodynamics in alcohol solutions of hydrogen halides.....9
- V.M. Gunka, M.M. Bratychak, Yu.M. Hrynychuk, Yu.V. Prysiazhnyi, Iu.V. Sidun, Yu.Ia. Demchuk** Chemical modification of road petroleum bitumen with maleic anhydride and polyethylene glycols15
- Y.V. M. Gunka, Yu.M. Hrynychuk, Yu.V. Prysiazhnyi, Iu.V. Sidun, Yu.Y. Demchuk, M.Y. Volynets** Asphalt mixtures and asphalt concrete using oil residues and bitumen modified with maleic anhydride and polyethylene glycols.....21
- N.T. Malafayev, O.O. Gaponova, T.V. Shkolnikova** Discussion of the mechanism of the electrical conductivity of pure water in the framework of the bjerrum model27
- R. Mygushchenko, M. Volobuyev, I. Asieieva, O. Kropachek, V. Baliev** Metrological study of the effect of temperature on the dissociation of acetic acid34
- M.V. Lubkov, K.A.Mosiichuk** Maintaining gas recovery in low-permeability formations.....41
- T.O. Nenastina, M.D. Sakhnenko, A.V. Djenyuk** Influence of electrolysis conditions on the composition of electrolytic composite coatings based on cobalt47
- S.O. Riabinin, A.V. Zakharov, A.O. Maizelis, H.V. Pritychenko** Determination of prospective directions for the improvement of materials for individual armor protection.....53
- O.V. Savvova, O.H. Tur, H.K. Voronov, O.I. Fesenko, O.V. Babich, Yu.O. Smyrnova** Prospective lithium aluminosilicate glass-ceramic materials for pulse rangefinders.....61

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК НАЦІОНАЛЬНОГО ПОЛІТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ».

СЕРІЯ: ХІМІЯ, ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ТА ЕКОЛОГІЯ

Збірник наукових праць

№ 2(10)'2023

Науковий редактор: д-р техн. наук, проф. І. М. Рищенко, НТУ «ХПІ», Україна.

Відповідальний редактор: канд. техн. наук, доц. О. О. Гапонова, НТУ «ХПІ», Україна.

Відповідальний за випуск В. П. Шайда, канд. техн. наук

Адреса редакції та видавництва: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2, НТУ «ХПІ»
Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії (ННІ ХТІ)
Тел.. (057)707-60-96, e-mail: redaktor.cte.0821@gmail.com.

Підп. до друку 08.11.2023. Формат 60×80 1/8. Папір офсетний.
Друк офсетний. Гарнітура Times. Умов. друк. арк. 5,83. Облік.-вид. арк. 8,4
Тираж 100 прим. Зам. №69. Ціна договірна.

Друк ФОП Шейніна О.В., м. Харків, вул. Плеханівська, 16
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготовників та розповсюджувачів
видавничої продукції ДК № 2779 від 28.02.2007р.