

план) используется симплексный поиск или метод сопряженных градиентов. При оптимизации в булевом пространстве (дисперсионный план) реализуется обход вершин единичного куба и выбор вершины, соответствующей экстремальному значению функции качества. В случае ковариационной матрицы плана, используется комбинация этих стратегий, т. е. обход вершин гиперкуба, соответствующих строкам дисперсионной части ковариационного плана, и поиск экстремума в вещественном пространстве, соответствующем регрессионной части плана для соответствующей вершины.

Применение описанной процедуры для поиска оптимальных условий получения композитного резистивного материала [4] подтвердило высокую эффективность описанной технологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калинина Э.В., Лапига А.Г., Поляков В.В. и др. Оптимизация качества. Сложные процессы. – М.: Химия, 1989. -256с.
2. О.Н. Вылегжанин, В. П. Григорьев, П.С. Чубик, О.В. Доценко Информационная технология создания композитных материалов, обладающих свойствами, максимально близкими к заданным //Материалы III всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий», Томск, 2-4 сентября 2004г, с 265.
3. О.В. Доценко, О.Н. Вылегжанин Разработка программной оболочки для реализации информационной технологии создания композитных материалов. //Сборник трудов III всероссийской научно - практической конференции студентов «Молодежь и современные информационные технологии», Томск, 15-17 февраля 2005г, с 55-56.
4. Minakova N.n., Ushakov V.Ja., Vylegzhanin O.N. «Choice Method of Resistive Composite Materials

with the Specified Complex of Properties” 5-th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology, Tomsk, 2000, pp.215-217

5. Де Бор К. Практическое руководство по сплайнам. – М.: Радио и связь. – 1985. – 304с.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ МЕТАФОСФАТОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ СУЛЬФИДОВ

Зарецкая Г.Н.

СахГу,

Южно-Сахалинск

В настоящее время, в связи с поиском стеклообразных систем с различными видами носителей тока, большое внимание уделяется созданию стеклообразных композиций, содержащих серу. Так же предполагается, что стекла таких систем будут обладать высокой химической стойкостью к сере и её соединениям.

Для проверки данных предположений и более полного понимания влияния добавок сульфидов щелочных металлов на свойства легкоплавких щелочных фосфатных стекол нами были изучены электрические свойства стекол системы $MePO_3 - Me_2S$ ($Me - Na, K$).

В системе $NaPO_3-Na_2S$ стабильные стекла образуются в интервале составов (мол%): $Na_2S - 0-20$; $Na_2O - 40-50$; $P_2O_5 - 40-50$. В системе KPO_3-K_2S в интервале $K_2S - 0-15$; $K_2O - 42,5-50$; $P_2O_5 - 42,5-50$

В стеклах системы $NaPO_3-Na_2S$ с увеличением содержания сульфида натрия наблюдается повышение электропроводности и значительное понижение энергии активации при добавлении 5 мол.% Na_2S . При дальнейшем добавлении сульфида натрия энергия активации остается постоянной, имея тенденцию к повышению (табл.1).

Таблица 1. Электрические свойства стекол системы $NaPO_3-Na_2S$.

| Содержание, мол% $NaPO_3-Na_2S$ | $-lg\sigma_0$ | $-lg\sigma_{25}$ | Е σ , эВ | $\alpha \cdot 10^4$ |
|------------------------------------|---------------|------------------|-----------------|---------------------|
| 100 - | 2,3 | 8,9 | 1,40 | 1,05 |
| 95 5 | 2,0 | 7,8 | 1,00 | 3,13 |
| 90 10 | 1,8 | 7,5 | 1,10 | 3,88 |
| 85 15 | 1,3 | 7,3 | 1,14 | 11,85 |
| 80 20 | 0,96 | 7,1 | 1,20 | 25,11 |

На температурных зависимостях электропроводности стекол этой системы изломов не наблюдается, что позволяет утверждать, что в области температур от $25^{\circ}C$ до T_g , где $\sigma = f(1/T)$, сохраняется одинаковый механизм миграции и не происходит изменения типа носителей заряда. Введение сульфида натрия к метафосфату, вероятно, сопровождается обезвоживанием стекла и приводит к деполимеризации структуры метафосфата. При этом в структуре стекла появляются новые структурные единицы $\equiv P-S^- -Na^+$ которые взаимодействуя с другими полярными структурными единицами образуют фрагменты типа $\equiv P-S^- -Na^+$ (1), $\equiv P-S^- -Na^+$ (2)

$Na^+ -O^- -P \equiv Na^+ -S^- -P \equiv$ энергия диссоциации которых ниже энергии диссоциации фрагментов полиметафосфатного типа $\equiv P-O^- -Na^+$ (3) $Na^+ -O^- -P \equiv$, так

как ион S^{2-} , который больше и более поляризуем, чем O^{2-} ($\chi_O = 3,5$, $\chi_S = 2,5$), имеет более выраженную тенденцию к образованию ковалентных связей с фосфором, что ведет к ослаблению электростатического взаимодействия с ионами натрия. Поэтому следует ожидать увеличение электрической проводимости, что и наблюдается.

Исходя из данных хроматографического анализа (табл2) и в результате исследования ИК спектров стекол системы $NaPO_3-Na_2S$, можно сделать вывод о появлении большого количества полярных и неполярных структурных единиц типа $[P_2O_7]^{4-}$, $[P_3O_{10}]^{5-}$, $[P_3O_9]^{3-}$, $\equiv P-S^- \equiv P-O-S^-$ и др. Это, вероятно, приводит к блокированию ионов, участвующих в переносе электрического тока и, следовательно, определяет изменение энергии активации.

Таблица 2. Данные хроматографического анализа

| Состав стекла | Содержание фосфора $P_i/\Sigma P_i$. 100% | | | | | | |
|----------------|--|------|---------|-----------|---------|-----------|------|
| | пиро | орто | тримета | тетрамета | триполи | тетраполи | цепи |
| $NaPO_3$ | - | - | 6,2 | 3,3 | 5,3 | 7,4 | 77,5 |
| 20мол% Na_2S | 6,7 | 1,8 | 9,1 | 4,7 | 12,3 | 9,2 | 57,1 |

Расчет степени диссоциации полярных структурных единиц в стеклах системы $NaPO_3-Na_2S$ показал, что $\alpha \approx 10^{-3} - 10^{-4}$, и с увеличением содержания Na_2S увеличивается, примерно, на порядок. Очевидно, это является преобладающим из факторов, определяющих изменение проводимости стекол системы $NaPO_3-Na_2S$ с повышением содержания сульфида натрия. Сильное деполимеризующее действие Na_2S на фосфатные группировки может быть связано с образованием сульфидных цепочек $(S-S)_n^{2-}$. Наличие этих структур подтверждают полосы поглощения в области 630см^{-1}

и 530см^{-1} на ИК спектрах поглощения стекол системы $NaPO_3-Na_2S$.

Результаты измерения электропроводности стекол системы KPO_3-K_2S представлены в таблице 3. На кривых температурных зависимостей электропроводности $\lg\sigma=(f1/T)$ наблюдаются отчетливые изломы при температуре 100°C , появление которых может быть обусловлено либо сменой механизма миграции иона данного вида в различных по составу фрагментах структуры стекла, либо изменением природы носителя тока.

Таблица 3. Результаты измерения электропроводности стекол системы KPO_3-K_2S

| Состав стекла, мол% | $-\lg\sigma_0$ | $-\lg\sigma_{25}$ | $\lg\sigma_{100}$ | Ес, эВ | |
|---------------------|----------------|-------------------|-------------------|--------------|---------------|
| | | | | Низкотемпер. | Высокотемпер. |
| KPO_3 | 1,5 | 6,4 | 8,1 | 0,66 | 1,27 |
| 5% K_2S | 2,1 | 3,2 | 5,6 | 0,65 | 1,4 |
| 10% K_2S | 2,3 | 2,0 | 4,6 | 0,68 | 1,45 |
| 15% K_2S | 2,6 | 1,6 | 4,6 | 0,7 | 1,51 |

На кривых температурных зависимостей электропроводности $\lg\sigma=(f1/T)$ наблюдаются отчетливые изломы при температуре 100°C , появление которых может быть обусловлено либо сменой механизма миграции иона данного вида в различных по составу фрагментах структуры стекла, либо изменением природы носителя тока.

Величина энергии активации электропроводности в высокотемпературной области в 2 раза выше величины энергии активации в низкотемпературной области и повышается с увеличением содержания сульфида калия. Величина энергии активации в низкотемпературной области практически остается постоянной, а электропроводность меняется незначительно и падает по мере введения K_2S . Уменьшение электропроводности с добавлением сульфида калия в

низкотемпературной области можно рассматривать как результат поли-щелочного эффекта между ионами K^+ и H^+ . Увеличение энергии активации в высокотемпературной области с ростом содержания сульфида калия можно объяснить тем, что при добавлении K_2S возрастает количество различных структурных фрагментов, таких как $K^+-O-P_{3/2}$, $K^+-H^+-O_2-PO_{2/2}$, $H^+-S^+-P=$, $K+-S-P=$ и др, что приводит к блокированию ионов, участвующих в переносе электрического тока. Очевидно, что при добавлении K_2S к стеклообразному метафосфату калия происходят структурные преобразования, подобные наблюдаемым в натриевых стеклах. Но деполаризация в стеклах системы KPO_3-K_2S происходит в меньшей степени: ортофосфаты в стеклах состава $85KPO_3-15K_2S$ не обнаружены.

**Обработка материалов и поверхностей материалов,
технологии и оборудование, сварка, резка, металлообработка**

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ
НЕОДНОРОДНОСТИ РЕССОРНОЙ СТАЛИ
50ХГФА НА ЭКСПЛУАТАЦИОННУЮ
ДОЛГОВЕЧНОСТЬ**

Галкин В.В., Пачурин Г.В.
Нижегородский государственный
технический университет,
Нижний Новгород

Сложность прогнозирования поведения металлических материалов в конкретных изделиях при циклической нагрузке определяется многими факторами, которые можно разделить на два вида.

К первому можно отнести конкретную геометрию изделия, величину, условия и цикличность внешних нагрузок. В силу того, что процесс зарождения и распространения трещин локализован, это приводит к тому, что определяющим при усталостном разрушении являются не осредненные характеристики сопротивлению деформированию и разрушению, определяемые при статическом нагружении на образцах достаточно больших размеров, а локальные характеристики и их сочетания.

К основным факторам второго вида, влияющим на закономерность зарождения и распространение усталостных трещин, относится структурный, который зависит от структуры и фазового состава, хими-