

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЖИДКИХ СТЕКОЛ ДЛЯ СВАРОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ МЕТОДОМ ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А. Е. МАРЧЕНКО¹, Н. В. СКОРИНА¹, М. О. КИСЕЛЕВ¹, В. В. ТРАЧЕВСКИЙ²

¹ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины. 03680, Киев-150, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

²Технический центр НАН Украины. 04070, г. Киев, ул. Покровская 13. E-mail: trachev@imp.kiev.ua

С применением ядерной магнитной спектроскопии исследована структура кремнекислородных анионов в составе монощелочных (Li, Na, K) и бинарных (LiNa, LiK и NaK) жидких стекол. Установлено, что комбинации разных форм вязкости отражают структуру находящихся в растворе кремнекислородных анионов, определяющую изменение вязкости жидких стекол в зависимости от их химического состава. Структура ККА монощелочных жидких стекол определяется видом иона-модификатора. Чем больше его размер, тем меньшее деструктурирующее действие он оказывает на ККА, сохраняя большее число мостиковых связей, обеспечивающих более высокий уровень вязкости жидкого стекла. Бинарные смеси жидких стекол при определенных соотношениях долей щелочных оксидов проявляют синергизм вязкости. Доля мостиковых связей у таких стекол выше. Синергетическое повышение вязкости у LiK стекол выражено в большей мере, чем у LiNa и NaK аналогов, хотя вязкость монощелочных стекол, из которых готовились смеси, была одинаковой. Библиогр. 11, табл. 3, рис. 3.

Ключевые слова: дуговая сварка, сварочные электроды, технология изготовления, жидкое стекло, структура жидкого стекла, применение метода ЯМР спектроскопии

Современное производство сварных конструкций предъявляет все более высокие требования к металлургическим, технологическим, санитарно-гигиеническим, эксплуатационным характеристикам и качеству изготовления покрытых электродов. Многие из них напрямую связаны с видом и химическим составом жидких стекол, которые используются в качестве связующего электродных покрытий. Решение такой многовекторной задачи, как правило, является компромиссным. По этой причине в производстве электродов стали применять бинарные, к примеру, NaK жидкие стекла, благоприятно сочетающие в себе полезные характеристики их компонентов. При этом, к сожалению, часто ухудшаются другие свойства комбинированного связующего, важные для характеристик покрытий и сварочных электродов. К примеру, уменьшение водоудерживающей способности, гигроскопичности электродных покрытий и содержания водорода в наплавленном металле, сопровождается понижением прочности покрытий и ухудшением санитарно-гигиенических характеристик электродов. Хотя комбинированные жидкие стекла используют в отечественном и зарубежном производстве электродов давно, причина указанных особенностей не установлена. Разработчики электродов остро ощущают дефицит информации о структуре и свойствах жидких стекол, которая помогла бы решить эти проблемы.

Во многих силикатных технологиях структуру стекол вообще и жидких стекол в частности

изучают, используя комбинацию таких методов спектроскопии, как инфракрасная (ИК), комбинированного рассеяния света (КР), рентгеновскую дифракционную (XRD), рентгеноэмиссионную высокого разрешения (XES), рамановскую (Laser Raman), протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS) и рентгеновскую фотоэлектронную (XPS) [1].

В последние десятилетия они эффективно дополнены ядерной магнитной спектроскопией (ЯМРС) [2–6], которая рассматривает структуру жидких стекол с позиций соотношения долей мостикового и немостикового кислорода в составе кремнекислородных анионов (ККА).

В цитируемых литературных источниках ответов на интересующие нас вопросы не имеется. Многие используемые в них методы исследования нам не доступны.

Мы применили для исследования структуры монощелочных (Li, Na, K) и бинарных (LiNa, LiK и NaK) жидких стекол, которые используются для производства сварочных электродов, метод ЯМР²⁹Si.

В основе метода лежит явление резонансного поглощения электромагнитных волн атомными ядрами тестируемого вещества, помещенного во внешнее магнитное поле [7]. На примере ядра атома водорода принцип ЯМРС выглядит следующим образом. Протон имеет собственный спин и магнитный момент. Пространственная ориентация спина магнитного вектора протона может либо со-

Таблица 1. Виды связности, сочетающиеся в структуре ККА жидких стекол

Q^4	Q^3	Q^2	Q^1	Q^0
(O) Si	(O) Si	O ⁻	O ⁻	O ⁻
Si(O)-Si-(O)Si	Si(O)-Si-O ⁻	Si(O)-Si-O ⁻	Si(O)-Si-O ⁻	O-Si-O ⁻
(O)Si	(O)Si	(O)Si	O ⁻	O ⁻

впадать с направлением вектора напряженности постоянного внешнего магнитного поля, вокруг которого будет прецессировать μ , либо быть противоположной ему.

В первом из названных состояний энергия поля протона E больше, чем во втором. Если протону, оказавшемуся в этих состояниях, путем облучения соответствующими по частоте квантами переменного электромагнитного поля будет добавлена энергия, он перейдет за время действия импульса $2\mu s$ в состояние с большей энергией, а спин его будет направлен перпендикулярно вектору постоянного поля.

В образце, содержащем большое число подвижных протонов, наблюдается усредненная картина, отображающая поведение ансамбля резонирующих ядер.

На практике обычно используют фиксированную напряженность магнитного поля, а изменяют набор частот облучающего пакета. Тогда резонанс наступает при определенном их соотношении, которое регистрируют в шкале времен ЯМР при детектировании особенностей поглощения энергии и последующей релаксации при взаимодействии со средой.

При регистрации информации, выделяемой методом ЯМР, необходимо учитывать, что:

сигналы атомов, входящих в состав определенных функциональных групп, наблюдаются в строго определенных участках спектра;

интегральные интенсивности пиков, пропорциональны количеству резонирующих атомов разной природы;

ядра, лежащие на расстоянии через 1...4 связи друг от друга, способны обуславливать мультиплетность аналитических сигналов, в результате сверхтонких взаимодействий.

Положение сигнала в спектрах ЯМРС характеризуют величиной их химического сдвига относительно эталонного сигнала, сопряженной с электронным экранированием ЯМР. Единицей химического сдвига является миллионная доля (ppm,

по-русски — м.д.) частоты прибора. Если спектр вещества слишком сложен, для его интерпретирования используется квантовохимическое моделирование распределения электронной плотности между характеристичными фрагментами выделенной целостной структуры.

Атомы кислорода в тетраэдрах, разновидности которых, отличающиеся атомными соотношениями $Si:(O)_{4-x}:(OSi)_x$, являются основным структурным мотивом кремнекислородных анионов (ККА) в жидких стеклах и представляют фрагменты с мостиковой Si—O—Si (O_M) или немостиковой Si—O (O_K) связью. В последней из названных форм связи модификации кислорода являются концевыми и координируются катионами — модификаторами (Li, Na, K, Ca). В зависимости от соотношения O_K/O_M выделяют 5 типов тетраэдров SiO_4 , которые обозначаются символом Q^n , где n — степень связности, т.е. число мостиковых атомов кислорода, приходящихся на один атом кремния в ККА. В зависимости от типа катиона (Li, Na, K или их бинарные комбинации), модуля и концентрации растворенного силиката показатель n может изменяться от 0 до 4. Чем выше значение этого показателя, тем больше в структуре ККА мостиковых (связанных) атомов кислорода O_M (табл. 1).

Методика исследования, вещественные составы и свойства жидких стекол. Значения химического сдвига определены при комнатной температуре на ЯМР-спектрометре модели AVANSE 400 (фирма BRUKER, Германия). В качестве источников информации о структуре ККА жидких стекол служила интенсивность сигналов структурных групп Q_n в ЯМР²⁹Si первичных аналитических спектров. Поглощение, обусловленное материалом, оформляющим зону измерения, учитывалось в холостых измерениях. Расшифровку спектров ЯМР²⁹Si по степени связности Q_n , зарегистрированных от образцов жидкого стекла, проводили после предварительного вычленения указанного фона из спектра.

Таблица 2. Химический состав, плотность и вязкость монощелочных жидких стекол

Вид стекла	Модуль	Массовая доля, %				Свойства стекла	
		SiO ₂	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	ρ , кг·м ⁻³	η , мПа·с
Li	2,77	25,52	4,60	-	-	1313	325
Na	3,09	28,54	-	8,40	1,70	1433	325
K	3,67	26,37	-	1,66	8,93	1422	360

Химический состав, данные о плотности и вязкости монощелочных жидких стекол приведены в табл. 2. В табл. 3 сравнены показатели связности, найденные при тестировании монощелочных жидких стекол и составленных из них образцов двойных смесей. На рис. 1 такое сравнение показано в графическом виде (номера стекол те же, что и в табл. 3).

Как следует из приведенных данных, вязкость ряда исходных монощелочных жидких стекол была примерно одинакова (320...360 мПа·с). Бинарные их смеси из этих стекол, демонстрируют синергизм вязкости: после смешивания вязкость смеси повышается в сравнении с предполагаемым аддитивным значением. Чем больше различие размеров ионов-модификаторов в исходных стеклах, тем четче проявляется синергизм их вязкости в смеси.

Приведенные данные позволяют сделать следующие обобщения.

Структура ККА монощелочных жидких стекол определяется видом иона-модификатора. Чем больше его размер, тем меньшее разрушающее действие он оказывает на структуру ККА: сохраняется большее число мостиковых связей Q^4 .

В смесях жидких стекол, где проявилось наибольшее синергетическое повышение вязкости, доля мостиковых связей возрастает в сравнении

с долей соответствующих форм связности в монощелочных стеклах. Исключением являются NaK жидкие стекла, где начиная с небольших доз калиевая составляющая вызывает понижение выхода Q^4 , в том числе и у синергетической композиции.

Изменение связностей для LiNa-4 смеси в точности, а для LiK-5 с меньшей точностью подчиняется стехиометрии уравнения обменной реакции



Указанные стекла демонстрируют наибольшую степень синергизма вязкости.

Для NaK стекол синергетический эффект проявляется в наименьшей мере, и стехиометрия

Таблица 3. Химический состав, плотность и вязкость комбинированных жидких стекол

Номер п/п	Доля второго компонента, мас. %	Доля связностей, %			Вязкость, η, мПа·с
		Q^3	Q^4	$\Sigma Q^3 + Q^4$	
LiNa жидкие стекла					
1	0	38,3	26,5	64,8	325
2	16,3	43,5	23,4	66,9	770
3	33,3	43,4	22,7	66,1	795
4	50,0	36,9	30,8	67,7	815
5	66,7	41,1	21,0	62,1	620
6	83,7	37,8	18,4	56,2	435
7	100	38,1	16,0	54,1	325
LiK жидкие стекла					
1	0	38,5	26,5	65,0	325
2	16,3	37,8	25,0	62,8	1750
3	33,3	33,0	36,9	69,9	2115
4	50,0	38,4	26,9	65,3	6140
5	66,7	40,0	26,4	66,4	20800
6	83,7	40,5	27,4	67,9	1300
7	100	41,3	14,0	55,3	360
NaK жидкие стекла					
1	0	38,6	15,4	54,0	325
2	16,3	43,5	10,3	53,8	395
3	33,3	44,5	11,4	55,9	595
4	50,0	45,3	12,6	57,9	545
5	66,7	47,0	8,0	55,0	445
6	83,7	47,3	8,8	56,1	440
7	100	42,0	12,8	54,8	360

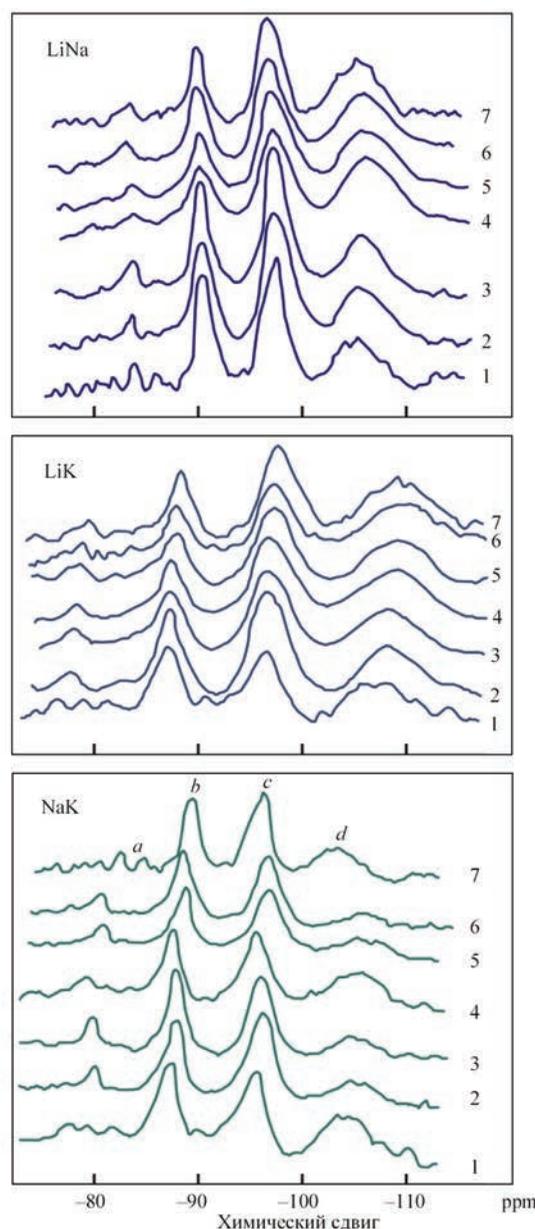


Рис. 1. Эволюция параметров ЯМР²⁹Si комбинированных NaK, LiK и LiNa жидких стекол в зависимости от соотношения входящих в их состав монощелочных компонентов; a, b, c, d — величины интегральных интенсивностей сигналов с характерными для Q^1 , Q^2 , Q^3 и Q^4 значениями химических сдвигов

форм не подчиняется уравнению (1). Сигналы форм с разной связностью различаются не только по интенсивности, но и по ширине, особенно Q^4 . Не исключено, что в них сочетается не один, а 2...3 вида связностей. Для корректного разделения суперпозиций на отдельные составляющие необходимо применение специальных методов.

Качественная связь между вязкостью и долей форм Q^4 в структуре стекол, ответственных за степень полимеризации ККА, иллюстрируется рис. 2. Более тонкую корреляцию между вязкостью и структурой ККА можно установить, если в качестве структурного показателя ориентироваться не на выход Q^4 , а на сумму $(Q^3 + Q^4)$. На рис. 3 такая взаимосвязь демонстрируется в графическом виде. Для LiNa и NaK жидких стекол с малым синергетическим эффектом использована натуральная шкала координат. Для LiK жидких стекол, у которых из-за большой разницы размеров катионов (и, следовательно, ККА) диапазон вязкостей, связанных с синергетическим эффектом расширился больше чем в 20 раз, использована логарифмическая шкала вязкостей.

Прямо пропорциональная зависимость между вязкостью LiNa, NaK стекол и суммарной долей форм связности $(Q^3 + Q^4)$ указывает на то, что обе формы ККА принимают участие в формировании вязкостного эффекта, конкурируя в структурообразовании. Разницей соотношений размеров ионов K и Na, большей, чем ионов Na и Li, можно

объяснить большую крутизну наклона на графике первой прямой, чем второй. Для бинарных LiK стекол с катионами, намного больше отличающихся друг от друга размерами, синергетический подъем вязкости проявляется в наибольшей мере.

Установленные закономерности позволяют более детально рассмотреть механизм синергетического эффекта на примере расплавов $(K_2O-Li_2O-SiO_2)$ [8]. Энергетическая стабильность Li_2O выше, чем K_2O . Из-за большей доли форм связности Q^4 система с оксидом лития характеризуется меньшей основностью, чем система с K_2O . Как катион слабого основания (в концентрированных водных растворах LiOH доминируют тетрамеры $(LiOH)_y(H_2O)_x$) Li^+ стремится координировать вокруг себя кремнекислородные структурные единицы со связностью Q^2 и Q^1 , выход которых в однокомпонентных литиевых стеклах незначителен. Эту способность литиевый катион в большей степени реализует в стеклах с двумя катионами, где он доминирует в конкуренции с ионами K.

В свою очередь окружение K^+ , составят кремнекислородные группы Q^3 и Q^4 . Обменная реакция, учитывающая конкурентную координацию и взаимопревращение форм Q^n , имеет вид

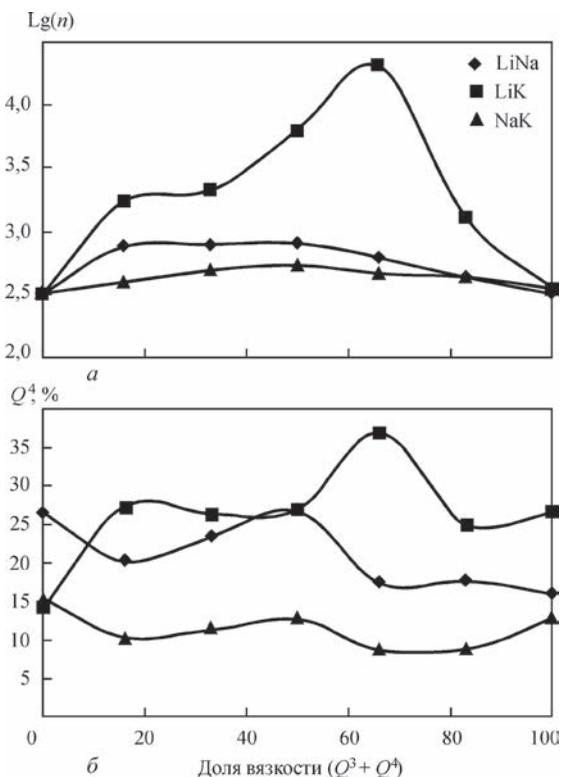


Рис. 2. Влияние концентрации 2-го компонента на вязкость смеси LiNa, LiK и NaK жидких стекол (а), а также на долю связностей Q^4 (б) в структуре ККА

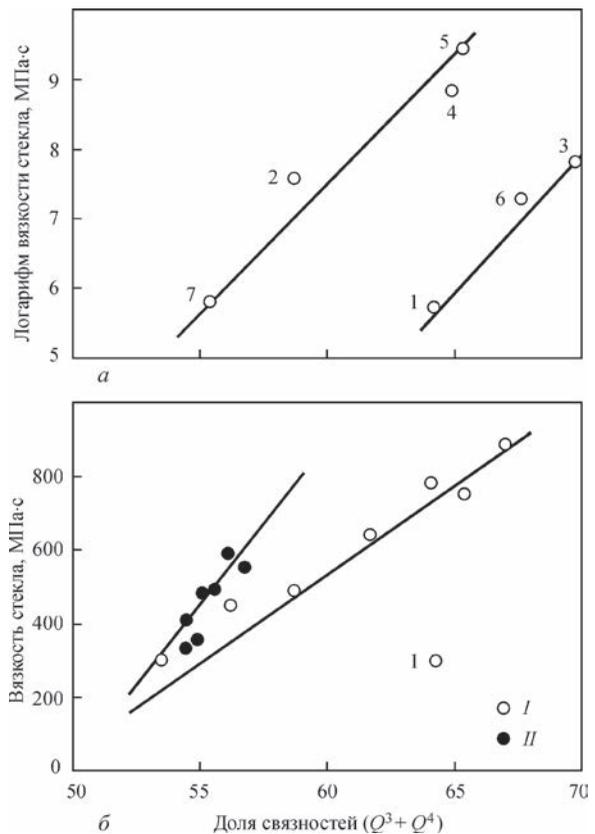


Рис. 3. Зависимость вязкости бинарных LiK (а), а также LiNa (б, I) и NaK (б, II) жидких стекол от суммарной доли форм связности $(Q^3 + Q^4)$. Цифрами возле точек обозначены номера образцов жидких стекол

В результате обмена кремнекислородными группировками литиевая составляющая смеси повысит, а калиевая понизит свой модуль. Наличие нескольких модификаций ККА, находящихся каждая в зоне влияния катиона, затрудняет их перераспределение при сдвиге, и это приводит к соответствующему увеличению вязкости.

Более слабое проявление синергизма вязкости в опытах с LiNa и NaK жидкими стеклами объясняется меньшим различием размеров и кислотно-основных характеристик сравниваемых щелочных катионов. При более высокой исходной вязкости монощелочных жидких стекол синергизм вязкости их смесей проявляется в значительной большей мере [9, 10].

Положение точек 1, 3 и 6, которое особенно заметно на приведенной логарифмической интерпретации изменения вязкости LiK смеси (рис. 3), тоже объясняется влиянием размеров и кислотно-основных характеристик ККА. Для этого нужно по данным ЯМР прецизионно идентифицировать не только формы с различным координационным окружением, но и их возможную изомеризацию. То, что вязкость смеси жидких стекол может иметь не только положительное, но часто и отрицательное отклонение от аддитивных значений, особенно, если для приготовления использованы растворы исходных составляющих с различными модулями, подтверждено экспериментом [9, 10].

Результаты исследований позволяют трактовать причины выявленных особенностей влияния жидких стекол на водоудерживающую способность покрытий, содержание водорода в металле, наплавленном низководородными электродами, и санитарно-гигиенические характеристики электродов для сварки высоколегированных хромоникелевых сталей, исходя из представлений о структурных изменениях жидких стекол, основанных на связностях в ККА [11].

Выводы

1. Комплексное исследование монощелочных (Li, Na, K) и бинарных (LiNa, LiK и NaK) жидких стекол с использованием методов получения разноуровневой информации о структурно-функциональных преобразованиях силикатов позволило выявить дискретную структуру щелочных жидких стекол. Размеры ККА определяются размерами катионов, ими инкапсулированными. Между структурообразующей способностью разных форм связности находящихся в структуре ККА и вязкостью образованных ими водных растворов имеется тесная взаимосвязь.

2. Структура ККА монощелочных жидких стекол определяется видом иона-модификатора. Чем больше его размер, тем меньше деструктурирующее дей-

ствие он оказывает на ККА, сохраняя большее число мостиковых связей Q^4 , обеспечивающих более высокий уровень вязкости жидкого стекла.

3. В бинарных смесях жидких стекол, проявляющих при определенных соотношениях щелочных оксидов синергизм вязкости, доля мостиковых связей выше, чем у монощелочных стекол. В наибольшей мере синергетическое повышение вязкости наблюдается у LiK стекол. Между вязкостью бинарных жидких стекол и суммарной долей форм связности ($Q^3 + Q^4$) имеется прямо пропорциональная зависимость: для LiNa и NaK стекол, проявляющих небольшой синергизм вязкости, в обычной, а для LiK, характеризующихся большим синергетическим эффектом — в логарифмической координатной сетке.

1. Uchino T. Interpretation of hydrated states of sodium silicate glasses by infrared and raman analysis / T. Uchino, T. Sakka, M. Iwasaki // J. Am. Ceram. Soc. – 1991. – V. 74, № 2. – P. 306–313.
2. Bukermann W. A. A Further ^{29}Si MAS NMR study on binary alkali silicate glasses / W. A. Bukermann, W. Mueller-Warmuth, G. H. Frichat // Glastechn. Ber. – 1992. – Bd 65, № V. – S. 18–21.
3. The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS – NMR / H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa // J. Non-Cryst. Sol. – 1991. – v. 127. –P. 53–64.
4. Брыков А. С. Состояние кремния в силикатных и кремне-содержащих растворах и их вяжущие свойства / А. С. Брыков, В. В. Данилов, Е. Ю. Алешунина // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т.81, Вып. 10. – С. 1589–1593.
5. Брыков А. С. Силикатные растворы и их применение / А. С. Брыков. – СПб.: 2009. – 54 с.
6. Малявский Н. И. Щелочносиликатные утеплители. Свойства и химические основы производства / Н. И. Малявский // Рос. хим. журнал (Ж. рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). –2003. – Т.XLVII. № 4. – С. 39–45.
7. Федотов М. А. ЯМР растворов неорганических соединений / М. А. Федотов. – Новосибирск, 2009. – 340 с.
8. Анфилогов В. Н. Силикатные расплавы / В. Н. Анфилогов, В. Н. Быков, Ф. Ф. Осипов. – М.: Наука, 2005. – 357 с.
9. Марченко А. Е. Жидкие стекла – структурированные жидкости / А. Е. Марченко, Н. В. Скорина // СЭВ. Координац. центр по пробл. «Развитие науч. основ...»: информ. материалы. – К.: Наукова думка, 1981. – Вып. 2. – С. 106–109.
10. Марченко А. Е. Комбинированные щелочные силикаты в производстве низководородных электродов / А. Е. Марченко, Н. В. Скорина // Металлургические и технологические проблемы электродов с основным покрытием: доклады II Междунар. школы стран-членов СЭВ (г. София, ноябрь 1989 г.). – К.: Наукова думка, 1989. – С. 123–130.
11. Марченко А. Е. Влияние технологических факторов изготовления низководородных электродов на содержание водорода в наплавленном металле / А. Е. Марченко, Н. В. Скорина // Автоматическая сварка. – 2013. – № 8. – С. 14–25.

А. Ю. Марченко¹, М. В. Скорина¹, М. О. Кисельов¹,
В. В. Трачевский²

¹ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України.
03680, Київ-150, вул. Казимира Малевича, 11.
E-mail: office@paton.kiev.ua

²Технічний центр НАН України. 04070, м. Київ,
вул. Покровська, 13. E-mail: trachev@imp.kiev.ua

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ РІДКИХ СТЕКОЛ
ДЛЯ ЗВАРЮВАЛЬНИХ ЕЛЕКТРОДІВ МЕТОДОМ
ЯДЕРНОЇ МАГНІТНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Із застосуванням ядерної магнітної спектроскопії досліджено структуру кремнекисневих аніонів в складі монолужних (Li, Na, K) та бінарних (LiNa, LiK і NaK) рідких стекел. Встановлено, що комбінації різних форм зв'язності відображають структуру кремнекисневих аніонів, що знаходяться в розчині та визначають зміну в'язкості рідких стекел в залежності від їх хімічного складу. Структура ККА монолужних рідких стекел визначається видом іона-модифікатора. Чим більше його розмір, тим меншу

деструктуючу дію він чинить на ККА, зберігаючи більшу кількість місткових зв'язків, що забезпечують більш високий рівень в'язкості рідкого скла. Бінарні суміші рідких стекел при певних співвідношеннях часток лужних оксидів проявляють синергізм в'язкості. Частка місткових зв'язків у таких стекел вище. Синергетичне підвищення в'язкості у LiK стекел виражено в більшій мірі, ніж у LiNa і NaK аналогів, хоча в'язкість монолужних стекел, з яких готувалися суміші, була однаковою. Бібліогр. 11, табл. 3, рис. 3.

Ключові слова: дугове зварювання, зварювальні електроди, технологія виготовлення, рідке скло, структура рідкого скла, застосування метода ЯМР спектроскопії

Поступила в редакцію 18.12.2016

Календарь выставок и конференций в 2017 г.

Дата	Место проведения	Название
24 января	Киев, Украина, ИЭС им. Е. О. Патона	Семинар «Сварочные материалы»
20–24 февраля	Свалява, Карпаты, Украина	17-й Международный научно-технический семинар «Современные проблемы производства и ремонта в промышленности и на транспорте»
22–24 марта	Львов, Украина	7-я специализированная выставка «Металл, оборудование, инструмент»
28–30 марта	Киев, Украина	9-я Международная специализированная выставка «Киевская техническая ярмарка»
4–7 апреля	Минск, Беларусь	17-я Международная специализированная выставка «Сварка и резка-2017»
апрель	С.-Петербург, Россия	19-я Международная научно-практическая конференция «Технология упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика»
25–28 апреля	С.-Петербург, Россия	18-я Международная выставка-конгресс по сварке, резке и родственными технологиям «Сварка/Welding-2017»
май	Киев, Украина ИЭС им. Е. О. Патона	Сессия научного совета по новым материалам МААН
23–25 мая	Запорожье, Украина	5-я Международная специализированная выставка «Машиностроение. Металлургия. Сварка»
23–26 мая	Киев, Украина, ИЭС им. Е. О. Патона	9-я Международная конференция молодых ученых «Сварка и родственные технологии»
23 мая–2 июня	Одесса, Украина	17-я Международная научно-техническая конференция «Инженерия поверхности и реновации изделий» с семинаром «Сварка, наплавка и другие реновационные технологии»
5–8 июня	Белгород, Россия	Международный научно-практический семинар «Совершенствование сварочных материалов и технологий их производства под прогнозируемые требования»
12–13 июня	Киев, Украина, ИЭС им. Е. О. Патона	Международная конференция «Роботизация и автоматизация сварочных процессов»
25–30 июня	Шанхай, Китай	70-я ассамблея Международного института сварки
11–15 сентября	Одесса, Украина	8-я Международная конференция «Лучевые технологии в сварке и обработке материалов»
25–29 сентября	Дюссельдорф, Германия	Международная эссенская выставка «Сварка и Резка-2017»
10–13 октября	Москва, Россия	17-я Международная выставка сварочных материалов, оборудования и технологий «Weldex/Россварка»
Ноябрь	Киев, Украина, ИЭС им. Е. О. Патона	12-я Международная научно-практическая конференция «Сварка и термическая обработка живых тканей. Теория. Практика. Перспективы»
21–24 ноября	Киев, Украина	16-й Международный промышленный форум-2017