



(51) МПК
G01N 17/00 (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01)
C01F 11/46 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G01N 17/004 (2019.02); *C09C 1/027* (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2018124927, 06.07.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 06.07.2018

Дата регистрации:
 22.05.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 06.07.2018

(45) Опубликовано: 22.05.2019 Бюл. № 15

Адрес для переписки:
 634050, г. Томск, пр. Ленина, 40, ТУСУР,
 патентно-информационный отдел

(72) Автор(ы):

Михайлов Михаил Михайлович (RU),
 Юрьев Семен Александрович (RU),
 Ловицкий Алексей Александрович (RU),
 Ващенко Илья Сергеевич (RU),
 Елизарова Юлия Александровна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Томский государственный
 университет систем управления и
 радиоэлектроники" (ТУСУР) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 1770903 C, 23.10.1992; BY 13703
 C1, 30.10.2010; RU 2527262 C2, 20.04.2014; RU
 2554183 C1, 27.06.2015; RU 2606174 C1,
 10.01.2017; RU 2555484 C2,
 10.07.2015; Михайлов М.М. О возможности
 повышения радиационной стойкости
 порошков TiO₂ (рутил) прогревом в
 кислороде.-Поверхность. Рентгеновские,
 синхротронные, нейтронные исследования,
 2007, н. 7, с. 1-5.

(54) СПОСОБ ОТБОРОЧНЫХ ИСПЫТАНИЙ НА РАДИАЦИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ПИГМЕНТОВ
 BaSO₄

(57) Реферат:

Изобретение относится к пигментам для терморегулирующих покрытий класса «солнечные оптические отражатели». Описывается способ отборочных испытаний на радиационную стойкость пигментов - порошков сульфата бария для терморегулирующих покрытий класса «солнечные оптические отражатели». Способ заключается в регистрации коэффициента диффузного отражения различных порошков сульфата бария на длине волны 350 нм и оценке их радиационной стойкости по величине

коэффициента отражения: чем больше значение коэффициента отражения, тем выше радиационная стойкость порошка. Изобретение обеспечивает выбор пигментов сульфата бария с наибольшей радиационной стойкостью без выполнения дорогостоящих операций облучения всех порошков и последующего измерения их спектров отражения в вакууме для определения наилучшего по радиационной стойкости порошка. 1 табл., 6 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
G01N 17/00 (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01)
C01F 11/46 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
G01N 17/004 (2019.02); *C09C 1/027* (2019.02)

(21)(22) Application: **2018124927, 06.07.2018**

(24) Effective date for property rights:
06.07.2018

Registration date:
22.05.2019

Priority:

(22) Date of filing: **06.07.2018**

(45) Date of publication: **22.05.2019** Bull. № 15

Mail address:
**634050, g. Tomsk, pr. Lenina, 40, TUSUR,
patentno-informatsionnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Mikhajlov Mikhail Mikhajlovich (RU),
Yurev Semen Aleksandrovich (RU),
Lovitskij Aleksej Aleksandrovich (RU),
Vashchenkov Ilya Sergeevich (RU),
Elizarova Yuliya Aleksandrovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Tomskij gosudarstvennyj
universitet sistem upravleniya i radioelektroniki"
(TUSUR) (RU)**

(54) **METHOD FOR BaSO₄ PIGMENTS RADIATION RESISTANCE TEST**

(57) Abstract:

FIELD: test technology.

SUBSTANCE: invention relates to pigments for temperature-regulating coatings of class "solar optical reflectors". Described is a method of selecting radiation resistance tests of pigments – barium sulphate powders for thermal control coatings of the class "solar optical reflectors". Method involves recording the coefficient of diffuse reflection of various powders of barium sulphate at wavelength 350 nm and evaluating their radiation resistance from the reflection coefficient: the

higher the reflection coefficient, the higher the radiation resistance of the powder.

EFFECT: invention provides selection of barium sulphate pigments with maximum radiation resistance without performing expensive irradiation of all powders and subsequent measurement of their reflection spectra in a vacuum to determine the best radiation resistance of the powder.

1 cl, 1 tbl, 6 ex

RU 2 688 766 C 1

RU 2 688 766 C 1

Изобретение относится к пигментам для терморегулирующих покрытий, предназначенным для поддержания температуры объектов, на которые они нанесены, в том числе для терморегулирующих покрытий, используемых в области пассивных методов регулирования температуры, а именно для терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Изобретение может быть использовано, помимо космической техники, в строительной индустрии, в химической, пищевой, легкой и других отраслях промышленности для терморегулирования устройств или технологических объектов.

Порошки сульфата бария относятся к пигментам, которые перспективны для приготовления терморегулирующих покрытий (ТРП), так как обладает большой шириной запрещенной зоны, что обеспечивает малое значение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения (a_s). В сочетании с большой интегральной полусферической излучательной способностью (ϵ) они обеспечивают малое значение отношения a_s/ϵ , что позволяет отнести их к перспективным пигментам для ТРП класса «оптические солнечные отражатели».

Кроме того, порошки этого соединения обладают относительно высокой радиационной стойкостью, что позволяет использовать их в качестве пигментов ТРП, работающих в условиях действия заряженных частиц космического пространства (КП). Например, на основе пигмента BaSO₄ разработано терморегулирующее покрытие класса "солнечные отражатели" [Терморегулирующее покрытие // Патент России №2524384 от 27.07.2014. / Страполова В.Н., Киселева Л.В., Токарь С.В. и др.], предназначенное для использования в системах пассивного или активного терморегулирования внешней поверхности космических аппаратов.

Под действием излучений космического пространства (КП) в сульфате бария образуются радиационные дефекты, что приводит к появлению полос поглощения, обусловленных этими дефектами, уменьшению коэффициента отражения, увеличению коэффициента поглощения a_s , увеличению доли поглощаемой энергии. Температура космических аппаратов при этом будет повышаться, будет нарушаться тепловые режимы работы приборов и устройств, что приведет к сокращению сроков их активного существования. Для повышения устойчивости порошков сульфата бария к действию излучений КП могут быть применены различные способы.

Для определения пригодности порошков с целью их использования в качестве пигментов терморегулирующих покрытий КА проводят их отборочные испытания. Существует несколько способов отборочных испытаний пигментов для терморегулирующих покрытий КА.

Способ №1

Этот способ является наиболее распространенным. Радиационную стойкость определяют путем облучения нескольких порошков различных соединений, или порошков одного соединения, но различных производителей, или порошков одного соединения, одного производителя, но различной степени чистоты, или полученных по различным технологиям, или полученных из различного сырья. Для этого регистрируют в вакууме спектры диффузного отражения до облучения ($\rho_{\lambda 0}$), осуществляют облучение каким-либо ионизирующим излучением в одинаковых условиях, регистрируют спектры диффузного отражения после облучения ($\rho_{\lambda \phi}$) в вакууме на месте облучения (in situ). По полученным спектрам рассчитывают значения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения до (a_{s0}) и после ($a_{s\phi}$) облучения. По ним определяют наиболее стойкий к действию излучений порошок по наименьшему значению изменений интегрального коэффициента поглощения, рассчитанного по

разности значений: $\Delta a_s = a_{s0} - a_{sf}$. Данный способ используется практически на всех предприятиях и лабораториях различных стран, занимающихся разработкой пигментов для ТРП и созданием самих ТРП для КА.

Но существуют и альтернативные способы определения радиационной стойкости различных пигментов и материалов, или способы других характеристик, или способы определения концентрации материалов в смесях порошков, основанные на их индивидуальных свойствах.

Способ №2

Известен способ определения радиационной стойкости по величине размеров частиц порошков ZnS, активированных серебром, используемых в качестве люминофоров для цветного телевидения частиц [Михайлов М.М, Владимиров В.М., Власов В.А. Влияние гранулометрического состава на оптические свойства порошков ZnS // Известия вузов. Физика, 1999, №7, с. 92-95; Михайлов М.М., Владимиров В.М., Власов В.А. Способ получения пигмента для люминофорных покрытий на основе сульфида цинка // Патент РФ №2182162 от 10.05.2002]. В нем радиационную стойкость определяют по величине размеров зерен и удельной поверхности порошков. Выбор основан на общеизвестных данных о том, что исходные оптические свойства порошков пигментов зависят не только от их фазового и химического состава, но и от гранулометрического состава: размеров и формы зерен, гранул и агломератов. Так, интенсивность свечения люминофора может значительно меняться в зависимости от толщины, покрытия и размеров гранул [Иванов А.П., Предко К.Г. Оптика люминесцентного экрана. Минск.: Наука и техника, 1984, 271 с.]. Радиационная стойкость белых пигментов также зависит от размеров зерен [Мироненко В.М., Подлужный В.В. Современное состояние и перспективы разработки люминофоров для цветного телевидения. // Физика, химия и технология люминофоров, 1990, вып. 38, с. 7-20].

Способ основан на том, что удельная поверхность и размеры частиц могут оказывать влияние на радиационную стойкость. При увеличении удельной поверхности увеличивается концентрация вакансий и междоузельных атомов. С другой стороны, увеличение удельной поверхности приводит к уменьшению размеров частиц и уменьшению концентрации наведенных дефектов за счет их более быстрой миграции на поверхность и к микродобавкам, на которых происходит их релаксация. В люминофорах такими микродобавками являются атомы активаторов.

Экспериментально установлены следующие значения изменений коэффициента отражения $\Delta\rho$ - интенсивности основной полосы поглощения в области 400-440 нм при облучении люминофоров ZnS с различными размерами частиц электронами с энергией 24 кэВ, флюенсом $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$: для неразделенного порошка - 21,6%, для порошка фракции со средним размером 10 мкм - 10%, для фракции 18 мкм - 34,9%. Оптимальным размером частиц для порошков этого люминофора является диапазон 5-14 мкм со средним значением 10 мкм. Отработка технологии получения порошков с такими размерами позволяет увеличить радиационную стойкость более, чем в 2 раза по сравнению с неразделенным порошком промышленного производства и более, чем в 3 раза по сравнению с порошком крупной фракции - более 18 мкм.

Таким образом, по размерам частиц порошка люминофора ZnS, активированного атомами Ag, можно определять радиационную стойкость согласно установленной зависимости.

Способ №3

Радиационную стойкость порошков- пигментов терморегулирующих покрытий космических аппаратов диоксида титана определяли по величине удельной поверхности

[Михайлов М. М. Зависимость оптических свойств от удельной поверхности и размеров зерен порошка диоксида титана. // Журнал Прикладной спектроскопии, 2006, Т73, №1, с. 73-77]. В работе исследовали зависимость интенсивности полос катодолюминесценции до и после облучения электронами с энергией 30 кэВ флюенсом $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ порошков промышленного производства марок P2, R10, P1 и P02 с удельной поверхностью 3.2-3.4, 7.6, 8.7 и 8.8 м²/г соответственно. Регистрировали спектры катодолюминесценции, анализировали параметры полос при 450 и 790 нм.

Установлено, что интенсивность обеих уменьшается с увеличением удельной поверхности этих порошков полос. Такая корреляция обусловлена тем, что с увеличением удельной поверхности увеличивается концентрация дефектов кристаллической решетки, определяемая ненасыщенными связями и осажденными (физически и химически связанных с поверхностью) на поверхности газами.

Изменения интенсивности полос катодолюминесценции пропорционально изменениям спектров диффузного отражения и интегрального коэффициента поглощения пигментов. Поэтому изменение интенсивности полос катодолюминесценции может быть мерой радиационной стойкости таких порошков. Экспериментально установлено, что с увеличением удельной поверхности возрастают изменения интенсивности полос катодолюминесценции при облучении этих порошков.

Таким образом, для проведения отборочных испытаний на радиационную стойкость порошков диоксида титана различных марок достаточно измерить их удельную поверхность и по полученным данным определить ряд радиационной стойкости: чем меньше удельная поверхность, тем ни выше радиационная стойкость. Такой способ позволяет избежать дорогостоящих операций по облучению таких порошков, по регистрации спектров отражения до и после облучения и по расчетам интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения по этим спектрами.

Способ №4

Известен способ определения концентрации манганитов редкоземельных элементов в смесях синтезированных порошков из различных исходных составляющих, заключающийся в определении их коэффициента отражения в видимой области на длине волны 546 нм и нахождении по его величине значение концентрации для каждого конкретного порошка [Михайлов М.М. Способ определения концентрации манганитов редкоземельных элементов // Патент на изобретение №2617804 от 26. 04. 2017].

Поскольку радиационная стойкость синтезируемых порошков, состоящих из смеси фаз Mn_3O_4 , SrCO_3 , La_2O_3 и LaSrMnO_3 , пропорциональна концентрации металлической фазы LaSrMnO_3 , определяемой по значению интенсивности полосы поглощения при 546 нм, регистрируемой в спектрах диффузного отражения необлученных порошков, то данный способ позволяет также определять ее по значению интенсивности этой полосы поглощения. Радиационная стойкость металлической фазы всегда выше радиационной стойкости диэлектрических фаз, к которым относятся имеющиеся в смесях синтезированных порошков соединения Mn_3O_4 , SrCO_3 и La_2O_3 . С увеличением интенсивности полосы при 546 нм концентрация металлической фазы LaSrMnO_3 увеличивается, будет увеличиваться и радиационная стойкость. На этом основан способ проведения отборочных испытаний на радиационную стойкость пигментов LaSrMnO_3 для терморегулирующих покрытий [M. Mikhailov, V. Vlasov, A. Sokolovskiy, A. Smolin The properties of LaSrMnO_3 powders synthesized at various regimes // Physica B Condensed Matter 521 (2017), 49-55].

Способ №5

Известен способ определения радиационной стойкости порошков диоксида циркония, используемых в качестве пигмента для терморегулирующих покрытий космических аппаратов [Михайлов М.М., Рябчикова Л.Е., Кузнецов Н.Я. Способ отборочных испытаний порошков двуокиси циркония. // Авторское свидетельство №1152358 от 22 декабря 1984 г.]

Способ основан на том, что в спектрах диффузного отражения порошков диоксида циркония регистрируется полоса поглощения в области 290 нм. Эта полоса обусловлена междоузельными ионами циркония Zr^{3+} , существующими в кристаллической решетке порошков ZrO_2 . Такие ионы являются дефектами решетки. Их концентрация пропорциональна общей концентрации дефектов, она характеризует степень несовершенства решетки и определяет отклонение от стехиометрии соединений Zr^{3+} .

При действии излучений существующие дефекты превращаются в центры окраски (ЦО). Концентрация ЦО будет пропорциональна концентрации дефектов. Кроме того, эффективность образования новых фото - или радиационных дефектов при действии ионизирующих излучений будет определяться энергией кристаллической решетки и степенью ее совершенства.

Поэтому существует пропорциональная зависимость между интенсивностью полосы поглощения при 390 нм в спектрах исходных порошков диоксида циркония и концентрацией междоузельных ионов Zr^{3+} с одной стороны и радиационной стойкостью этих порошков с другой стороны. Такая зависимость позволяет по интенсивности полосы поглощения при 390 нм, регистрируемой в спектрах диффузного отражения порошков Zr^{3+} до облучения, определять относительную радиационную стойкость этих порошков при выполнении отборочных испытаний.

Данный способ выбран в качестве прототипа.

В предлагаемом изобретении с целью проведения отборочных испытаний на радиационную стойкости порошков пигментов $BaSO_4$ производят регистрацию их коэффициента отражения на длине волны 350 нм и по его величине определяют относительную радиационную стойкость тестируемых порошков.

Пример 1

К порошку $BaSO_4$ добавляют дистиллированную воду, перемешивают в магнитной мешалке в течение 10-12 час, выпаривают в сушильном шкафу при температуре $150^{\circ}C$, охлаждают до комнатной температуры, перетирают в фарфоровой чашке, запрессовывают ручным прессом в металлические подложки при малом давлении, $P=1$ МПа.

Пример 2

К порошку $BaSO_4$ добавляют наночастицы SiO_2 в количестве 1 масс. % и дистиллированную воду. Приготовленную смесь перемешивают в магнитной мешалке в течение 10-12 час, выпаривают в сушильном шкафу при температуре $150^{\circ}C$, охлаждают до комнатной температуры, перетирают в фарфоровой чашке, запрессовывают ручным прессом в металлические подложки при малом давлении, $P=1$ МПа.

Пример 3

К порошку $BaSO_4$ добавляют наночастицы SiO_2 в количестве 3 масс. % и дистиллированную воду. Приготовленную смесь перемешивают в магнитной мешалке в течение 10-12 час, выпаривают в сушильном шкафу при температуре $150^{\circ}C$, охлаждают до комнатной температуры, перетирают в фарфоровой чашке, запрессовывают ручным

прессом в металлические подложки при малом давлении, $P=1$ МПа.

Пример 4

К порошку $BaSO_4$ добавляют наночастицы SiO_2 в количестве 5 масс. % и дистиллированную воду. Приготовленную смесь перемешивают в магнитной мешалке в течение 10-12 час, выпаривают в сушильном шкафу при температуре $150^\circ C$, охлаждают до комнатной температуры, перетирают в фарфоровой чашке, запрессовывают ручным прессом в металлические подложки при малом давлении, $P=1$ МПа.

Пример 5

К порошку $BaSO_4$ добавляют наночастицы SiO_2 в количестве 7 масс. % и дистиллированную воду. Приготовленную смесь перемешивают в магнитной мешалке в течение 10-12 час, выпаривают в сушильном шкафу при температуре $150^\circ C$, охлаждают до комнатной температуры, перетирают в фарфоровой чашке, запрессовывают ручным прессом в металлические подложки при малом давлении, $P=1$ МПа.

Пример 6

К порошку $BaSO_4$ добавляют наночастицы SiO_2 в количестве 10 масс. % и дистиллированную воду. Приготовленную смесь перемешивают в магнитной мешалке в течение 10-12 час, выпаривают в сушильном шкафу при температуре $150^\circ C$, охлаждают до комнатной температуры, перетирают в фарфоровой чашке, запрессовывают ручным прессом в металлические подложки при малом давлении, $P=1$ МПа.

Полученные в примерах 1-6 образцы устанавливают на предметном столике установки - имитатора условий КП «Спектр», в установке получают вакуум $P \leq 10^{-6}$ тор, измеряют спектры диффузного отражения в солнечном диапазоне - от 0,2 до 2,5 мкм в исходном состоянии $\rho_{\lambda 0}$. Затем все образцы последовательно облучают электронами с энергией 30 кэВ флюенсом $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и после облучения измеряют спектры облученных образцов $\rho_{\lambda \Phi}$ в вакууме на месте облучения (in situ). По полученным спектрам $\rho_{\lambda 0}$ рассчитывают интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения до облучения a_{s0} и после облучения $a_{s\Phi}$ каждого порошка. Коэффициент поглощения a_s рассчитывают по формуле:

$$a_s = 1 - R_s = 1 - \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_\lambda \rho_\lambda d\lambda / \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_\lambda d\lambda = 1 - \sum_{i=1}^n$$

где R_s - среднеарифметическое значение коэффициента диффузного отражения, рассчитанное по 24 точкам на длинах волн, соответствующих равноэнергетическим участкам спектра излучения Солнца; I_λ - спектральная интенсивность излучения солнца; $(\lambda_1 - \lambda_2)$ - спектральный диапазон излучения Солнца; n - число точек на шкале длин волн, в которых рассчитывали значения коэффициента диффузного отражения

Изменение коэффициент поглощения a_s после облучения определяют по разности его значений до a_{s0} и после $a_{s\Phi}$ облучения: $\Delta a_s = a_{s0} - a_{s\Phi}$.

Для получения отличающихся по радиационной стойкости порошков $BaSO_4$ их модифицировали наночастицами SiO_2 различной концентрации: 1, 3, 5, 7 и 10 масс. $\rho_{\lambda 0}$. Регистрировали спектры диффузного отражения необлученных порошков $\rho_{\lambda 0}$ в вакууме. По ним рассчитывали значения интегрального коэффициента поглощения до облучения a_{s0} . Затем эти порошки облучали электронами с энергией 30 кэВ флюенсом $\Phi = 1 \cdot 10^{16}$

см⁻² и регистрировали спектры диффузного отражения облученных порошков $\rho_{\lambda\phi}$ в вакууме *in situ*. По ним рассчитывали значения интегрального коэффициента поглощения после облучения $a_{s\phi}$. По значениям a_{s0} и $a_{s\phi}$ рассчитывали изменение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения после облучения: $\Delta a_s = a_{s\phi} - a_{s0}$.

Результаты экспериментальных измерений коэффициента отражения на длине волны 400 нм и расчетов изменений интегрального коэффициента поглощения после облучения образцов сульфата бария не модифицированного и модифицированных наночастицами диоксида кремния при различной его концентрации представлены в таблице.

Таблица

| № порошка | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| С, масс.% | 0 | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| ρ_{350} | 88 | 92 | 92 | 90 | 88 | 86 |
| Δa_s | 0,034 | 0,011 | 0,010 | 0,0135 | 0,0153 | 0,0164 |

Из таблицы следует, что коэффициент отражения на длине волны 350 нм при модифицировании изменяются с изменением концентрации наночастиц диоксида кремния таким образом, что существует минимальное значение, соответствующее концентрации 3 масс. %. При этом изменения интегрального коэффициента поглощения Δa_s этих порошков $BaSO_4$ при одинаковых значениях флюенса электронов таковы, что наибольшей радиационной стойкостью обладает порошок, модифицированный наночастицами SiO_2 с концентрацией 3 масс. %. Установленная корреляция в значениях коэффициента отражения на длине волны 350 нм порошков сульфата бария до облучения и значениях изменений интегрального коэффициента поглощения после облучения Δa_s позволяет выбрать порошок с наибольшей радиационной стойкостью без выполнения дорогостоящих операций:

- регистрации спектров диффузного отражения в широком солнечном диапазоне от 0,2 до 2,5 мкм до облучения;
- облучения порошков ускоренными электронами;
- регистрации спектров диффузного отражения в широком солнечном диапазоне от 0,2 до 2,5 мкм после облучения;
- проведения расчетов интегрального коэффициента поглощения до облучения a_{s0} ;
- проведения расчетов интегрального коэффициента поглощения после облучения $a_{s\phi}$;
- проведения расчетов изменений интегрального коэффициента поглощения в результате облучения Δa_s .

Предлагаемый способ позволяет значительно сократить число технологических операций, экономить время и средства при определении радиационной стойкости порошков сульфата бария для терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Способ не требует дорогостоящего, технически сложного оборудования, которое необходимо для определения радиационной стойкости пигментов и терморегулирующих покрытий космических аппаратов другими методами.

(57) Формула изобретения

Способ отборочных испытаний на радиационную стойкость пигментов порошков сульфата бария для терморегулирующих покрытий класса «солнечные оптические отражатели», заключающийся в регистрации коэффициента отражения, отличающийся тем, что радиационную стойкость различных порошков оценивают по величине коэффициента отражения на длине волны 350 нм: чем больше значение коэффициента отражения, тем выше радиационная стойкость порошка.

10

15

20

25

30

35

40

45